



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106450397 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201610834291.3

H01M 4/88(2006.01)

(22)申请日 2016.09.20

H01M 4/90(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106450397 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 福建农林大学

地址 350002 福建省福州市仓山区上下店路15号

(72)发明人 唐家桓 陈姗姗 周顺桂

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 胡辉

(51)Int.Cl.

H01M 8/16(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

(56)对比文件

CN 102465309 A,2012.05.23,

CN 102034975 A,2011.04.27,

CN 103818895 A,2014.05.28,

CN 104229781 A,2014.12.24,

CN 105655154 A,2016.06.08,

JP 特开2014-188496 A,2014.10.06,

审查员 陈晨

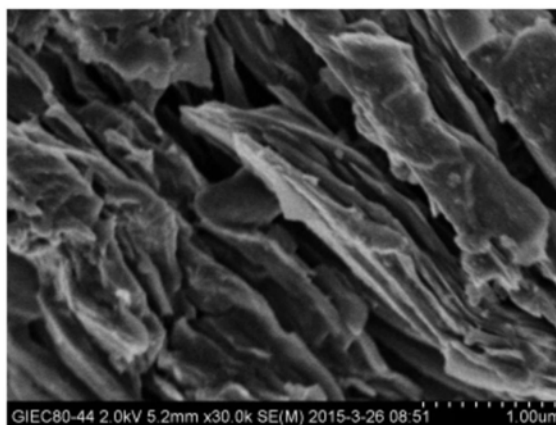
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法。包括下列步骤:1)以碳基材料为基底;2)将碳基材料置于水中,在正负极间施加电流进行电解;3)电解完毕后,将碳基材料浸入含氮化合物溶液中进行浸泡;4)取出碳基材料,干燥,在厌氧条件下碳化获得氮掺杂石墨烯电极。本发明方法以常规的水为电解液,无需高锰酸钾、硫酸、过氧化氢等毒性较大的化学药剂;利用交流电代替原来的直流电,可以获得空隙均匀的碳基材料;利用炭化将N元素沉积在电极表面,制备得到氮掺杂石墨烯电极。本发明方法的制备过程简单、快捷,所得电极输出功率更好,长期运行稳定性较好,是一种可持续发展的原位制备氮掺杂石墨烯电极方法。



1. 一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法, 其特征在于, 包括下列步骤:

- 1) 以碳基材料为基底, 用酸溶液或碱溶液处理, 去离子水清洗;
- 2) 将碳基材料置于水中, 在正负极间施加电流进行电解;
- 3) 电解完毕后, 将碳基材料浸入含氮化合物溶液中进行浸泡;
- 4) 取出碳基材料, 干燥, 在厌氧条件下碳化获得氮掺杂石墨烯电极材料;

其中, 步骤2) 中, 在正负极间施加交流电进行电解, 交流电的电压为10-24V, 电解时间为5-30min。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤1) 中碳基材料包括碳纸、碳纤维、碳布、碳毡或石墨材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于: 步骤1) 中石墨材料包括石墨片、石墨棒、石墨板。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤2) 中交流电的电压为10-15V, 电解时间为8-20min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤3) 中, 含氮化合物溶液选自多巴胺盐酸盐溶液、苯胺溶液、鸡蛋清溶液。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于: 步骤3) 中, 多巴胺盐酸盐溶液浓度为8-15mM, pH为6.5-7.5。

7. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于: 步骤3) 中, 浸泡温度为室温, 时间为20-40分钟。

8. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤4) 中炭化温度为800-1000℃, 炭化时间为10-30分钟。

9. 权利要求1~8任一项所制备的氮掺杂石墨烯电极材料在电容器或燃料电池中的应用。

一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] MFC是利用电活性微生物氧化有机物产生电能的一种装置,由于它能处理污水又能产生电能,被认为是绿色能源技术,是未来最有潜力的污水处理新技术。然而,目前该技术输出功率不高,限制了其在生产中的应用。提高其功率的方法主要有以下几种:①高效的阳极材料;②高效的阴极催化剂;③反应器构型设计;④运行工况最优化。较大的比表面积和良好的生物相容性是选择阳极载体首选的因素。阳极表面修饰纳米材料和导电聚合物是获得大比表面积阳极的首选方法。除此之外,载体表面的基团(如:氨基团),由于静电作用,使得带负电的电活性微生物更容易吸附在载体表面,因此可提高MFC的输出功率密度。例如:成少安等人利用氨气处理阳极,可提高MFC的功率密度。

[0003] 石墨烯是单分子层石墨片,由于其独特的特征(巨大的比表面积、较高导电性能、良好的生物相容性等),从它的发现和分离以来,就被广泛应用于各个领域。石墨烯修饰电极常常被应用于各种生物能源设备中。Liu等人通过电化学沉积法,将石墨烯修饰在碳布电极上,以此作为阳极,在以*Pseudomonas-aeruginosa*为产电菌的MFC中,其功率密度比单纯碳布阳极高2.7倍。Xiao等人以不同结构的石墨烯修饰阳极,结果表明, MFC的功率密度与石墨烯的表面积呈线性关系。然而,修饰电极的生产过程中,通常需要使用粘合剂,如:Nafion、polytetrafluoroethylene (PTFE)等。这些粘合剂的使用增加表面积的同时,也间接增加了接触电阻,从而降低了输出功率。为了消除接触电阻而导致的功率消耗,原位形成石墨烯是制备MFC阳极的一个很好方法。例如,雍阳春等研究表明,电活性微生物*Shewanella oneidensis* MR-1可原位还原氧化石墨烯,当以此作为MFC阳极时,获得 $843 \pm 31 \text{ mW/m}^2$ 功率密度,是未经石墨烯修饰阳极的22倍。然而,微生物原位还原石墨烯所采用的氧化石墨烯需要通过化学方法或其它方法合成,这些合成方法所采用的试剂具有较大的毒性,合成工艺过程会产生不同的副产物,这些物质的排放必然会污染环境。

[0004] 为了解决以上问题,电极的制备过程应使用低毒性的试剂,其制备过程产生的中间产物应不会污染环境。本实验室曾采用低毒性的硫酸铵溶液为电解液,对石墨板施加低直流电压进行电解,制备了石墨烯结构的三维电极,以此作为电活性微生物的载体。此方法简捷、环保。但是,存在电极长期运行不稳定的缺点。

发明内容

[0005] 为克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种长期运行稳定,且更为环保的石墨烯的制备方法。

[0006] 本发明所采取的技术方案是:

[0007] 一种氮掺杂石墨烯电极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0008] 1) 以碳基材料为基底,用酸溶液或碱溶液处理,去离子水清洗;

- [0009] 2) 将碳基材料置于水中,在正负极间施加电流进行电解;
- [0010] 3) 电解完毕后,将碳基材料浸入含氮化合物溶液中进行浸泡;
- [0011] 4) 取出碳基材料,干燥,在厌氧条件下碳化获得氮掺杂石墨烯电极材料。
- [0012] 优选的,步骤1)中以碳基材料为基底,用稀酸溶液处理,去离子水清洗;再用稀碱溶液处理,去离子水清洗。
- [0013] 优选的,步骤1)中碳基材料包括碳纸、碳纤维、碳布、碳毡或石墨材料。
- [0014] 优选的,步骤1)中碳基材料包括碳纸或石墨材料。
- [0015] 优选的,步骤1)中石墨材料包括石墨片、石墨棒、石墨板。
- [0016] 石墨材料和碳纸中,对石墨材料施加的电解时间长一些,碳纸的电解时间短一些,可以达到良好的效果。石墨材料和碳纸的电解效果优于碳纤维、碳布、碳毡。
- [0017] 优选的,步骤2)中将碳基材料置于水中,碳基材料作为至少一端的电极。
- [0018] 优选的,步骤2)中,在正负极间施加交流电进行电解,交流电的电压为10-24V,电解时间为5-30min。
- [0019] 优选的,步骤2)中交流电的电压为10-15 V,电解时间为8-20min。
- [0020] 现有技术中常采用直流电。而直流电比较容易实现,仪器简单。由于直流电在电解时候,对于同一区域来说,电解所产生的气泡对电极的冲击力相对恒定,因此,各个点之间的均匀性不太好。而本发明采用交流电就能很好解决均匀性的问题。在交流电的电解过程中,通过两级产生的气体的打击作用,使得碳基材料形成均匀的多空隙结构。
- [0021] 市面上的低压交流电,常规的为6v,9v,12v,15v,24v等(也有0-9v的,12-24v,但是不太稳定),本发明研发中发现,9v,12v都是可以的。6v产生的气泡较小,25v及以上的电压,产生的气泡太大,电解的时间不好控制。24v以内是安全电压,20v以内是优选的,稍微调节两个电极之间的距离即可。
- [0022] 电极表面积大小与电解的电流密度有关,表面积小,电流密度要强一些,电解时间就要短一些;表面积大,电流密度要小,因此,电解的时间要相对长一些。如果电解时间过长,碳基材料容易断裂;电解时间短,碳基材料产生的空隙太少。
- [0023] 本发明优选电极规格为 $(1.5-3) \times (1.5-3) \times (0.5-1.5)$ cm,电解过程中,两个电极间的距离为4-7cm,以 $(1.5-3) \times (1.5-3)$ 一面正对。
- [0024] 本发明实施例优选电极规格为 $2 \times 2 \times (0.5-1)$ cm,电解过程中,两个电极间的距离为5-6cm,以 2×2 cm一面正对。
- [0025] 优选的,步骤3)中,含氮化合物溶液选自多巴胺盐酸盐溶液、苯胺溶液、鸡蛋清溶液。
- [0026] 优选的,步骤3)中,多巴胺盐酸盐溶液浓度为8-15 mM,pH为6.5-7.5。
- [0027] 更优选的,步骤3)中,多巴胺盐酸盐溶液浓度为10 mM,pH为7.0。
- [0028] 在多巴胺盐酸盐缓冲液中自聚合反应,多巴胺盐酸盐含有丰富的N元素。利用该有机物碳化后,沉积在电极表面,增加电极的韧性,修饰N基团。
- [0029] 优选的,鸡蛋清溶液为每100 mL水中添加4-8 mL蛋清得到的溶液。
- [0030] 优选的,鸡蛋清溶液为每100 mL水中添加5 mL蛋清得到的溶液。
- [0031] 优选的,苯胺溶液的浓度为0.01~0.03mol/L。
- [0032] 优选的,步骤3)中,浸泡的温度为室温,时间为20-40分钟。

[0033] 优选的,步骤4)中炭化温度为800-1000℃,炭化时间为10-30分钟。

[0034] 优选的,步骤4)中炭化温度为850-950℃,炭化时间为12-20分钟。

[0035] 炭化的目的,除了将N元素沉积在电极表面,增加电极的韧性,修饰N基团;同时也可以减少修饰电阻。

[0036] 上述任一项所制备的氮掺杂石墨烯电极材料在电容器或燃料电池中的应用。

[0037] 本发明的有益效果是:

[0038] 本发明方法以常规的水为电解液,无需高锰酸钾、硫酸、过氧化氢等毒性较大的化学药剂;利用交流电代替原来的直流电,可以获得空隙均匀的碳基材料;利用炭化将N元素沉积在电极表面,制备得到氮掺杂石墨烯电极。本发明方法的制备过程简单、快捷,所得电极输出功率更好,长期运行稳定性较好,是一种可持续发展的原位制备氮掺杂石墨烯电极方法。本发明所制备的石墨烯电极在能源、材料等领域具有广泛的用途。

附图说明

[0039] 图1碳纸电解前后电镜图;

[0040] 图2 电解后煅烧沉积N电镜图;

[0041] 图3电极XPS能谱图(C键);

[0042] 图4电极XPS能谱图(N键);

[0043] 图5对比例中电极的功率密度曲线;

[0044] 图6以制备电极作为MFC阳极的功率密度图;

[0045] 图7以制备电极作为MFC阳极输出电压图。

具体实施方式

[0046] 多巴胺盐酸盐溶液:浓度为10 mM,pH为7.0。

[0047] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明,但并不局限于此。

[0048] 实施例1

[0049] 以碳纸(2 *2*1cm)为基底,将碳纸在1.0 M的HCl溶液中清洗,泡浸5分钟,除去杂质,去离子水清洗;继续用1.0 M的NaOH清洗,去离子水清洗。接着,将碳纸在水中进行电解;分别以两块碳纸为正负极,在正负极间施加15 V的交流电,电解时间8分钟。其中,碳纸电极规格为2*2*1cm,电解过程中,两个电极间的距离为6 cm,以2*2cm一面正对。电解完毕后,将碳纸浸入10 mM多巴胺盐酸盐缓冲液(pH为7.0)中进行自聚合反应,室温下反应30分钟。取出电解后得到的碳纸,干燥后,在氮气保护下,950℃煅烧12分钟,获得氮掺杂石墨烯电极。

[0050] 本实施例制备过程中,碳纸电解电镜图见图 1,显示了其在电解状态下的变化过程。反应前光滑平整的碳纸见图1a;碳纸在电流的电解作用下,碳纸的表面发生氧化还原反应。反应过程中,连绵不断地产生微小的气泡;气泡对作为电极的碳纸产生了冲击作用,从而导致碳纸表面形成很多的空隙(见图1b)。孔隙增多后,使得电极的表面积增大,可以增加吸附的微生物,提高输出功率。

[0051] 图2为电解后煅烧沉积N电镜图。从图2中可看出。电解后的碳纸在煅烧的作用下,空隙进一步扩大、均匀化。同时,表面褶皱,使其表面积更大。

[0052] 实施例2

[0053] 以碳纸(2 *2*0.5cm)为基底,将碳纸在1.0 M的HCl溶液中清洗,除去杂质,泡浸5分钟,去离子水清洗,继续用1.0 M的NaOH 溶液清洗,去离子水清洗。接着,将碳纸在水中进行电解;分别以两块碳纸为正负极,在正负极间施加12 V的交流电,电解时间10分钟。其中,碳纸电极规格为2*2*0.5cm,电解过程中,两个电极间的距离为5cm,以2*2cm一面正对。电解完毕后,将碳纸浸入10 mM多巴胺盐酸盐的缓冲液(pH为7.0的)中进行自聚合反应,反应30分钟。取出碳纸,干燥后,在氮气保护下,900℃煅烧15分钟,获得氮掺杂石墨烯电极。

[0054] 将本实施例制备的氮掺杂石墨烯电极材料与购买的石墨板材料进行比表面积测定,测定条件为 300℃高温,以及充气 8h,测得本发明的氮掺杂石墨烯电极材料的比表面积为409.622m²/g,而石墨板的比表面积只有 5.869 m²/g。可见,本发明制备的氮掺杂石墨烯电极材料的比表面积远远大于石墨板。

[0055] 实施例2所获得的电极XPS能谱图见图3和图4。其中图3为电极XPS能谱图(C键),结果表明,C键以C-C、C=N、C-OH等形式存在。图4为电极XPS能谱图(N键),结果表明,N键以氧化N、石墨烯N、吡咯N等形式存在。由于微生物表面的电荷容易与这些N基团形成类似氢键的化学键,从而使得本发明电极表面可以吸附更多的微生物,因此可获得更高的电流输出。

[0056] 实施例3

[0057] 以石墨板(2 *2*0.5cm)为基底,将碳纸在1.0 M的HCl溶液中清洗,除去杂质,用HCl溶液泡浸5分钟,去离子水清洗;继续用1.0 M的NaOH溶液清洗,去离子水清洗;接着,将石墨板在水溶液中进行电解。分别以两块石墨板为正负极。在正负极间施加10 V的交流电,电解时间20分钟。其中,碳纸电极规格为2*2*0.5cm,电解过程中,两个电极间的距离为5cm,以2*2cm一面正对。电解完毕后,将碳纸浸入鸡蛋清溶液(5 mL蛋清/100 mL水)中浸泡30分钟。取出石墨板,干燥后,在氮气保护下,850℃煅烧20分钟,获得氮掺杂石墨烯电极。

[0058] 对比例:原电解法

[0059] 以石墨板(2×2×0.5 cm)为基底,将石墨板在以下溶液中清洗除杂;1.0 M HCl的溶液泡浸5分钟,去离子水清洗,1.0 M的NaOH溶液清洗,去离子水清洗。

[0060] 采用二电极体系,以0.1 M的(NH₄)₂SO₄ 溶液为电解液,石墨板为正极,铂网为负极,正负电极间施加10 V直流电,对石墨板进行电解。根据电解时间的长短,各个电极分别记名为:石墨板(GP), 电解时间5分钟(GL/GP-5),电解时间15分钟(GL/GP-15),电解时间40分钟(GL/GP-40)(见图5)。

[0061] 由图5可知:石墨板经过电解处理后,获得的功率密度都较未经处理石墨板的要高。其中, GL/GP-15电极获得的功率密度为:2.36 ± 0.12 W/m²,是石墨板电极的1.75倍。而GL/GP-40电极的功率密度为:2.25 ± 0.11 W/m²,比GL/GP-15电极的要低,这是因为,当电解时间达到40分钟,电极表面部分石墨烯片开始断裂,导致表面积下降,因此功率密度有所下降。

[0062] 用原电解法中最优选的GL/GP-15和本发明的电极进行对比。

[0063] 本发明氮掺杂石墨烯电极材料在微生物燃料电池中的应用:

[0064] 微生物燃料电池(MFC)的构建与运行:

[0065] 按照传统的方法构建微生物单室空气阴极燃料电池:以亚克力板材作为电池外壳的原材料,构建外形为长方形状的微生物燃料电池(简称:MFC),其内部是一个长为 4.0,直径 3.0cm 的圆柱体,阴阳两极置于圆柱体内。

[0066] 制作阴极片：阴极碳布一面以聚四氟乙烯制作防水层，另外一面均匀涂抹 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 Pt 催化剂 (20% Pt/C)。待以上准备工作就绪，组装MFC装置，置入准备好的阳极材料(实施例2 制备的氮掺杂石墨烯电极)，组装阴极碳布时要注意：涂有催化剂的一面要置于MFC内，防水层暴露在空气中。然后用塞子密封电池顶端开口，并用钛丝作为导线连接电池两极，内部有效容积为 28ml。

[0067] 安装好的 MFC 接种 2.0ml 厌氧污泥(中国广州猎德污水处理厂)和 26ml 乙酸钠($1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 基底溶液，启动运行。乙酸钠基底溶液成分组成： $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2.77\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($11.40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 NH_4Cl ($0.31\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 KCl ($0.13\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、维生素溶液($12.5\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)和微量元素溶液($12.5\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)。将 MFC置于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温生化培养箱中培养，采用多通道数据采集器采集MFC的输出电压。在电池达到稳定阶段后，改变电池外阻100、200、300、500、750、1000、2000、3000 Ω ，每一个外电阻下，电池都运行一个完整周期，然后得到相对应电压，绘制功率密度。长期运行，超过120天，记录在外阻1000欧姆下的输出电压。

[0068] 将实施例2中所制备的电极作为微生物燃料电池的阳极，对其效果进行测试。对比例原电解法(GL/GP-15)制备的电极以及石墨板制备的电极做对照。结果表明，本方法所制备的电极，具有较高的输出功率密度(图6)。从图可看出，原电解法输出功率密度为 $0.677 \pm 0.034\text{W}/\text{m}^2$ ，本方法制备电极的输出功率为 $0.81 \pm 0.041\text{W}/\text{m}^2$ ，是原电解法的1.2倍。长期运行试验表明：该电极稳定运行较好(图7)，经过120天的运行测试，在1000欧姆的外阻下，其输出电压基本没有下降。

[0069] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

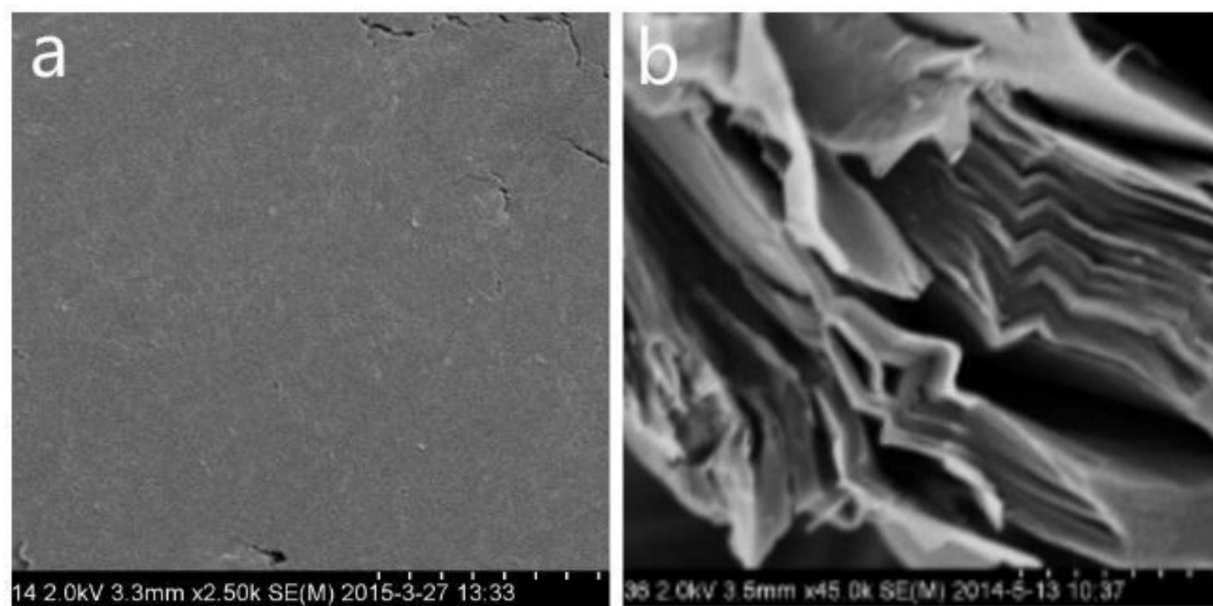


图1

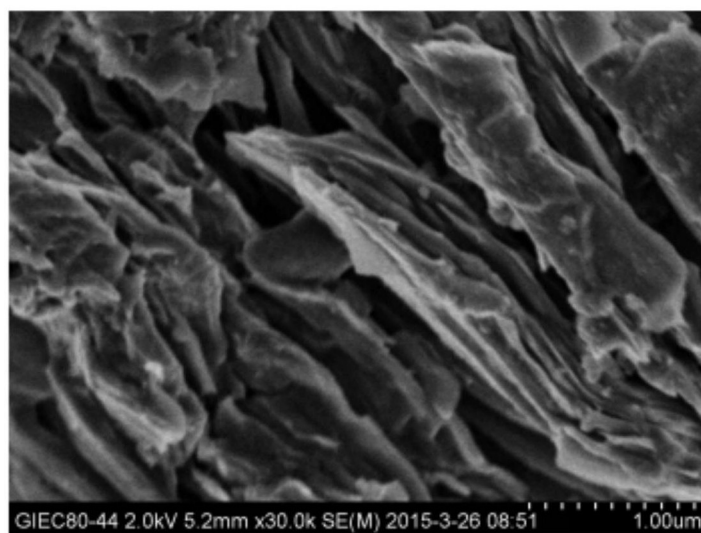


图2

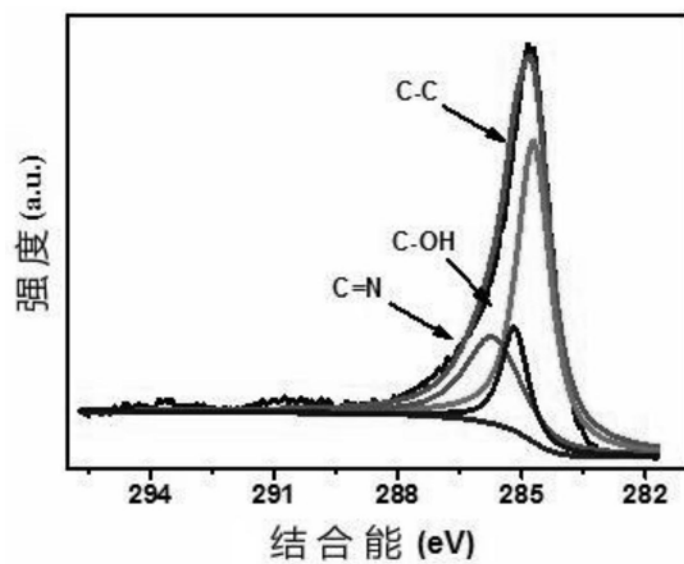


图3

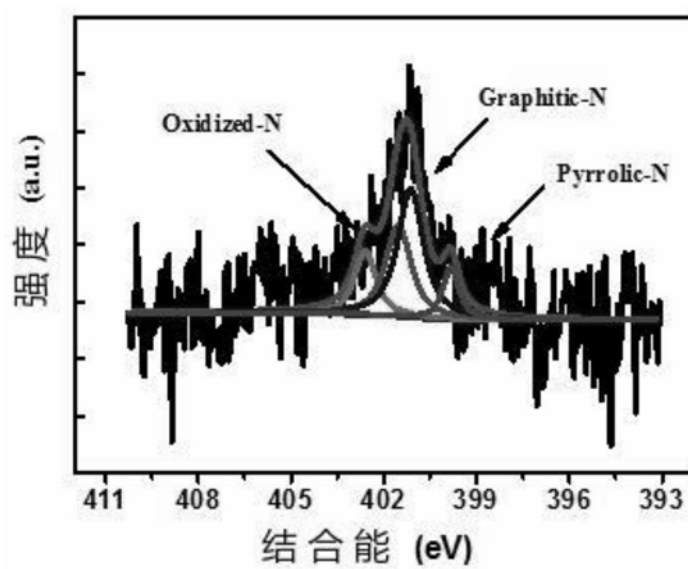


图4

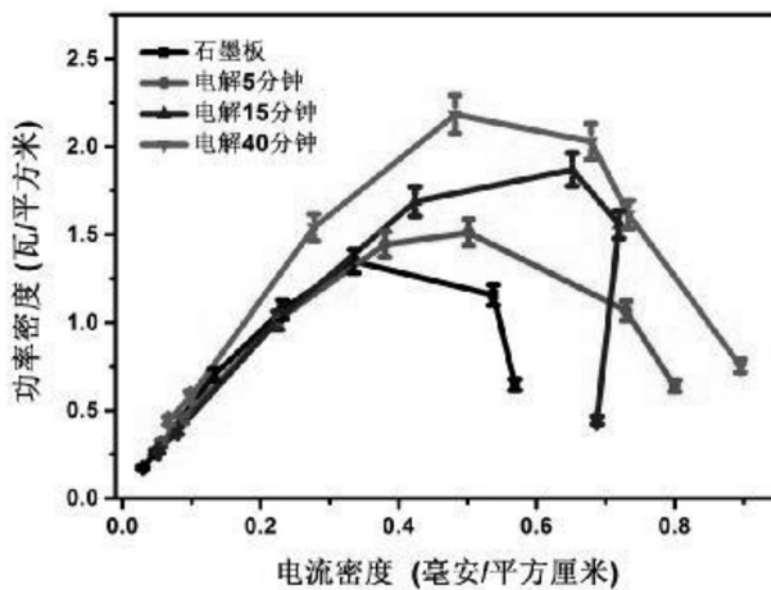


图5

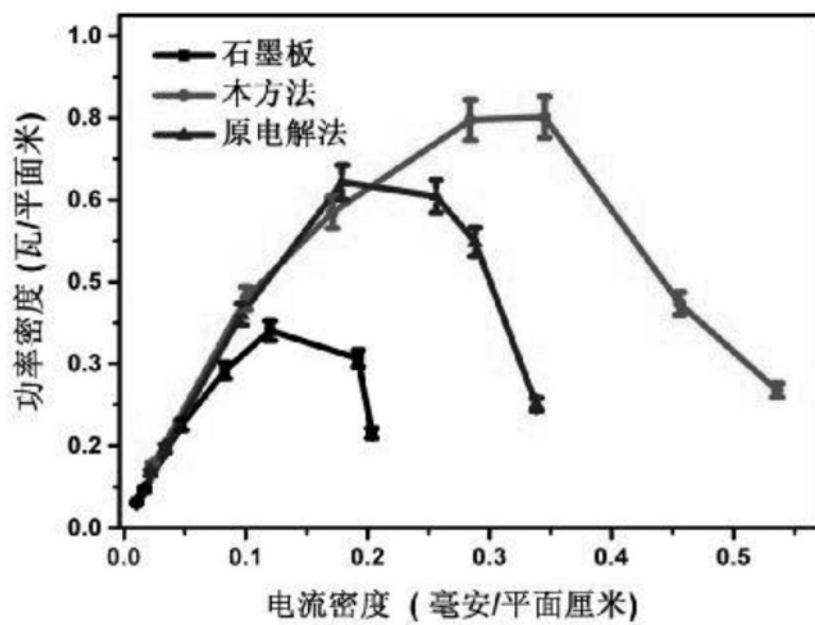


图6

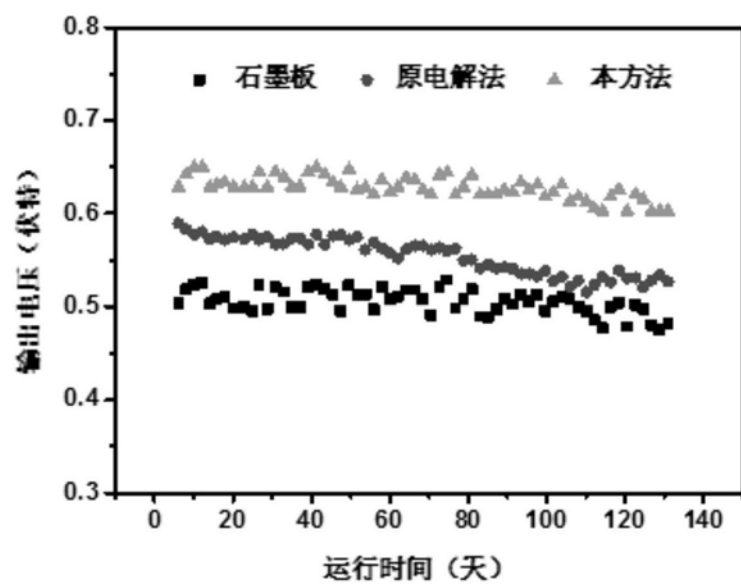


图7