



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109928384 A

(43)申请公布日 2019.06.25

(21)申请号 201910339122.6

(22)申请日 2019.04.25

(71)申请人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路66号

(72)发明人 李绍周 王锐 金津吟

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限
公司 32243

代理人 王素琴

(51)Int.Cl.

C01B 32/05(2017.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

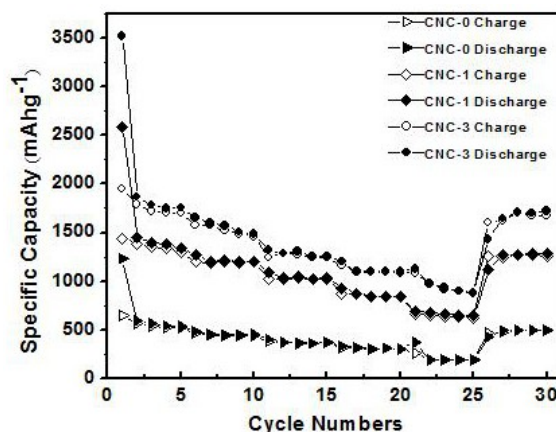
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法。通过高温烧结碳氮混合前驱物,实现碳材料中氮掺杂比例和形态的控制,并通过混合可分解金属盐实现碳材料的结晶性能的控制。该方法在操作时简便安全,制得的氮掺杂碳复合材料适合作为锂离子电极材料且生产成本低,产率高,基本无副产物。



1. 一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1、室温下,将葡萄糖,三聚氰胺,金属盐溶解在去离子水中搅拌混合2-4 h,形成配合物沉淀,然后进行干燥即得炭化前驱体,并放入干燥箱中烘干过夜;

步骤2、将步骤1得到的物质经研磨后放入管式炉中,通入惰性气体,在600-800℃下进行炭化,冷却后取出;

步骤3,将含有金属离子的氮掺杂碳材料先用酸洗涤,再用乙醇和去离子水洗,过滤,真空干燥得到氮掺杂多孔碳材料。

2. 如权利要求1所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤1中干燥箱的设定温度为100℃。

3. 如权利要求1所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤1中的金属盐包括 ZnCl_2 和 FeCl_2 。

4. 如权利要求1所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤2中在管式炉中进行高温炭化时的升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升至炭化温度后保温0.5-3 h。

5. 如权利要求1所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤3中进行酸洗的酸包括盐酸、硫酸或硝酸中的一种或几种。

6. 如权利要求1所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法合成的氮掺杂碳材料,其特征在于,该材料中N含量达到26.56 wt%,该材料中的N-掺杂键合构型有三种,即石墨-N,吡咯-N和吡啶-N,石墨-N位于石墨烯层的基面上,而吡咯-N和吡啶-N位于层边缘或孔边缘。

7. 如权利要求6所述的一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法合成的氮掺杂碳材料,其特征在于,合成的氮掺杂碳材料中的吡咯-N 与吡啶-N的比例可通过改变初始金属盐含量来调节。

一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源及材料技术领域，具体是涉及一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法。

背景技术

[0002] 社会经济快速发展的同时伴随着地球能源的大量消耗，能源匮乏和环境生态问题成为制约各国可持续发展的一道屏障。碳材料是目前应用最广的一种无机非金属材料，其具有优良的储能、吸附、负载和催化等性能。其中，石墨烯和碳纳米管等新型碳材料更是因为拥有良好的电化学性能和超高的比表面积而备受关注，但是此类碳材料在实际应用时受到价格较高的限制，阻碍了它们的进一步发展应用。

[0003] 多孔碳材料由于具有表面化学惰性、高机械稳定性、良好的导电性以及大的比表面积和孔体积等特点，在 CO_2 吸附、催化、储氢以及电化学双电层电容器和燃料电池等领域显示出巨大的应用潜力。

[0004] 为了进一步扩大碳材料的应用范围，提高碳材料的性能，进而减少原材料的消耗，近年来，相关人员对碳材料进行了杂原子掺杂改性的研究。将杂原子掺杂在碳材料中，可以极大地改变碳材料性能，如改变其表面结构、改善其电子传输速率、调变其孔道结构、增强其亲水性、增大其比表面积等，从而扩大其在燃料电池、二次电池、超级电容器、多相催化等领域的应用范围。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法，其作为一种高度致密的碳负极材料，表现出优异的容量密度，该材料用于锂离子电池中表现出优异的电化学性能。

[0006] 本发明的技术方案为：一种氮掺杂多孔碳材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤1、室温下，将葡萄糖，三聚氰胺，金属盐溶解在去离子水中搅拌混合2-4 h，形成配合物沉淀，然后进行干燥即得炭化前驱体，并放入干燥箱中烘干过夜；

步骤2、将步骤1得到的物质经研磨后放入管式炉中，通入惰性气体，在600-800℃下进行炭化，冷却后取出；

步骤3，将含有金属离子的氮掺杂碳材料先用酸洗涤，再用乙醇和去离子水洗，过滤，真空干燥得到氮掺杂多孔碳材料。

[0007] 进一步地，步骤1中干燥箱的温度为100℃。

[0008] 进一步地，步骤1中的金属盐包括 ZnCl_2 和 FeCl_2 。

[0009] 进一步地，步骤2中在管式炉中进行高温炭化时的升温速率为1~10℃/min，升至炭化温度时保温0.5-3 h。

[0010] 进一步地，步骤3中进行酸洗的酸包括盐酸、硫酸或硝酸中的一种或几种。

[0011] 利用上述方法合成的氮掺杂碳材料，具有高的N含量，达到了26.56 wt%，该材料

中的N-掺杂采用三种键合构型,即石墨-N,吡咯-N和吡啶-N,石墨-N位于石墨烯层的基面上,而吡咯-N和吡啶-N位于层边缘或孔边缘。石墨-N在锂化过程中是不稳定的,因此对于材料作为负极是不利的,相反,吡咯-N和吡啶-N则能够提升化学材料在电化学应用中的稳定性,尤其是吡咯-N。

[0012] 进一步地,合成的氮掺杂碳材料中的吡咯-N 与吡啶-N的比例可通过改变初始金属盐含量来调节。

[0013] 本发明的有益效果为:本发明公开的制备方法通过高温烧结碳氮混合前驱物,实现碳材料中氮掺杂比例和形态的控制,并通过混合可分解金属盐实现碳材料的结晶性能的控制。该方法的操作简便安全,制得的氮掺杂碳复合材料适合作为锂离子电极材料,生产成本低,产率高且基本无副产物。

附图说明

[0014] 图1为实施例1、3制备的氮掺杂碳材料的SEM图和TEM图,其中,图1(a)为实施例3制备的CNC-0的SEM图,图1(b)为实施例1制备的CNC-3的SEM图,图1(c)和图1(d)为实施例1制备的CNC-3的TEM图;

图2(a)为在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下CNC-3的CV曲线图;

图2(b)为CNC-0在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充放电下初始三圈的充放电曲线;

图2(c)为CNC-1在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充放电下初始三圈的充放电曲线;

图2(d)为CNC-3在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充放电下初始三圈的充放电曲线;

图3为CNC-0、CNC-1和CNC-3三种样品在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,在0.01-3 V的电压区间内的恒流充放电循环图;

图4为CNC-0、CNC-1、CNC-3三种样品在不同电流密度下的倍率性能图。

具体实施方式

[0015] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。

[0016] 实施例1:氮掺杂碳材料的制备

步骤1、室温下,将4 g葡萄糖,5 g三聚氰胺,3 g氯化锌溶解在去离子水中搅拌混合3 h,形成配合物沉淀,然后进行干燥即得炭化前驱体,并放入 100°C 干燥箱中烘干过夜;

步骤2、将步骤1得到的物质经研磨后放入管式炉中,通入惰性气体,在升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下,升温至 700°C 并保温2 h进行炭化,冷却后取出;

步骤3、将含有金属离子的氮掺杂碳材料先用盐酸洗涤,再用乙醇和去离子水洗,过滤,真空干燥得到氮掺杂多孔碳材料CNC-3。

[0017] 实施例2:氮掺杂碳材料的制备

步骤1、室温下,将4g葡萄糖,5g三聚氰胺,1g氯化锌溶解在去离子水中搅拌混合3 h,形成配合物沉淀,然后进行干燥即得炭化前驱体,并放入 100°C 干燥箱中烘干过夜;

步骤2、将步骤1得到的物质经研磨后放入管式炉中,通入惰性气体,在升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下,升温至 700°C 并保温2 h进行炭化,冷却后取出;

步骤3,将含有金属离子的氮掺杂碳材料先用盐酸洗涤,再用乙醇和去离子水洗,过滤,真空干燥得到氮掺杂多孔碳材料CNC-1。

[0018] 实施例3:氮掺杂碳材料的制备

步骤1、室温下,将4g葡萄糖,5g三聚氰胺溶解在去离子水中搅拌混合3 h,形成配合物沉淀,然后进行干燥即得炭化前驱体,并放入100℃干燥箱中烘干过夜;

步骤2、将步骤1得到的物质经研磨后放入管式炉中,通入惰性气体,在升温速率为5℃/min的条件下,升温至700℃并保温2 h进行炭化,冷却后取出;

步骤3,将含有金属离子的氮掺杂碳材料先用盐酸洗涤,再用乙醇和去离子水洗,过滤,真空干燥得到氮掺杂多孔碳材料CNC-0。

[0019] 图1(a)(b)分别为CNC-0和CNC-3的扫描电镜图,从图1(a)中可以看出,当没有加氯化锌时,CNC材料呈不规则的颗粒状。随着氯化锌的加入,CNC-3的表面变得粗糙,颗粒大小基本不变,颗粒大小在10-20 μm之间。

[0020] 为了进一步研究CNC-3的形貌结构,我们对CNC-3材料进行了TEM分析,从图1(c)和1(d)可以看出样品具有片层结构,石墨层不连续且呈呈涡轮状的褶皱。

[0021] 实施例4

锂离子负极材料性能表征通过纽扣式半电池进行封装和测试,负极为氮掺杂碳材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(质量比为8:1:1)混合物,对电极为金属锂片,电解质为六氟磷酸锂溶液的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯溶液。

[0022] 循环伏安性能分析

如图2(a)展示了在0.1 mVs⁻¹的扫描速率下CNC-3的CV曲线。在0.3-0.7 V位置有一个不太明显的还原峰出现在首次放电过程中,并且在第二圈和第三圈消失,表明了电解液的分解和电极上固体电解质界面(SEI)膜初步形成,这导致了碳材料中大量储锂位点的不可逆损失。但是后期可以通过预锂化和表面改性这两种途径,通过抑制活性物质和电解质之间的不可逆副反应从而提高首圈库伦效率。第二圈和第三圈的CV曲线几乎重叠,这表明了Li⁺插入/脱出过程具有极好的可逆性。此外,对于含氮量较高的样品,其循环伏安曲线具有更高的电流密度,这可能是由于含量较高的吡啶氮和吡咯氮造成了更多的活性位点,从而提高了电流密度。

[0023] 图2(b)、2(c)、2(d)分别为CNC-0、CNC-1、CNC-3在0.1A·g⁻¹恒流充放电下初始三圈的充放电曲线。CNC-0、CNC-1、CNC-3样品在0-3 V具有相似的电压分布,放电平台主要集中在0.005-0.9 V,充电平台主要集中在0.005-1.5 V,这主要是由于碳材料中含有吡咯氮和吡啶氮的缘故。CNC-0、CNC-1、CNC-3在第一圈循环时,首次的放电比容量与充电比容量分别是1675/763.7mAh·g⁻¹、2298/1153mAh·g⁻¹、1953/3520mAh·g⁻¹。三种样品的首圈库伦效率都不高是因为首次循环时会产生一些不可逆容量,主要是电极材料表面形成SEI膜需要消耗一部分锂离子。此外,在第一个放电周期的时候在0.75 V位置都有一个明显的转折点,但是在第二个放电周期消失了,这说明在第一圈充放电过程中形成了稳定的SEI膜,这与CV曲线的结论相印证。虽然SEI膜的生成会降低首次库伦效率,但是稳定的SEI膜会在电极材料外面形成一层稳定的保护层,提高材料的循环稳定性。

[0024] 电化学性能测试分析

CNC-0、CNC-1、CNC-3的循环稳定性和倍率性能分析

为了验证材料的循环稳定性,本专利将材料进行了充放电测试,如图3为CNC-0、CNC-1和CNC-3三种样品在 1Ag^{-1} 的电流密度下,在0.01-3 V的电压区间内的恒流充放电循环图。明显可以看出CNC-0、CNC-1和CNC-3样品的放电比容量从开始就呈现下降的趋势。CNC-0、CNC-1和CNC-3的首圈放电比容量分别为 $1064\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1543\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2831\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在循环50圈后CNC-3仍然可以保持 $1180\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,而CNC-0和CNC-1的比容量分别为 $318\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $445\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与未加入氯化锌的CNC-0相比,加入氯化锌的CNC-1和CNC-3的可逆比容量有了明显的增加,这主要是由于吡啶氮和吡咯氮的增加产生更多的活性位点。此外,循环50圈后CNC-3的可逆比容量远高于CNC-1的可逆比容量,表明吡咯氮的含量越高,材料的可逆比容量越大。

[0025] 图4是CNC-0、CNC-1和CNC-3三种材料分别在 $0.1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的倍率性能。从图中可以看出CNC-0、CNC-1、CNC-3三种材料的比容量在初始阶段都呈现下降的趋势,这是因为电解液的分解和电极上形成固体电解质界面(SEI)膜。在 $0.1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,CNC-0和CNC-3电极的放电比容量分别为 $1238\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $490.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $407\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $336.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $370.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2924\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $570.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $379.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $235\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $115.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这是因为随着氯化锌的加入,CNC-3和CNC-1比CNC-0具有更多的吡咯氮和吡啶氮。同时,CNC-3和CNC-1的倍率性能展现出与恒流充放电相似的趋势,尤其是高倍率充放电性能。从图中可以看到随着电流的不断变大容量缓慢有规则降低但仍保持稳定。然而当倍率回到初始的 $0.1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,CNC-0电极在循环30圈后具有 $426.80.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,而CNC-1和CNC-3具有 $1283\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1722\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。因此,所有样品的倍率性能也证明了石墨氮对容量的负面影响以及吡啶氮和吡咯氮对容量的正面影响。此外,经过30圈循环后,CNC-3的比容量由于CNC-1的比容量,说明吡咯氮的含量越高,材料的电化学性能越优异。

[0026] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征及优点。但是以上所述仅为本发明的具体实施例,本发明的技术特征并不局限于此,任何本领域的技术人员在不脱离本发明的技术方案下得出的其他实施方式均应涵盖在本发明的专利范围之内。

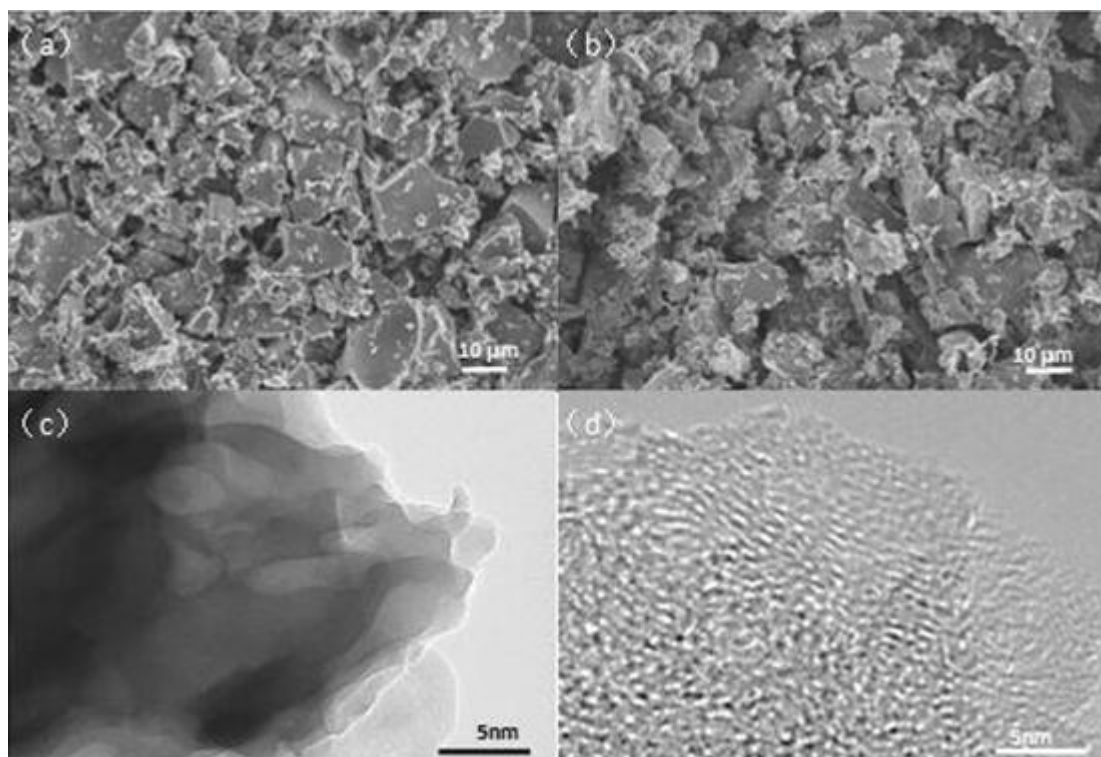


图1

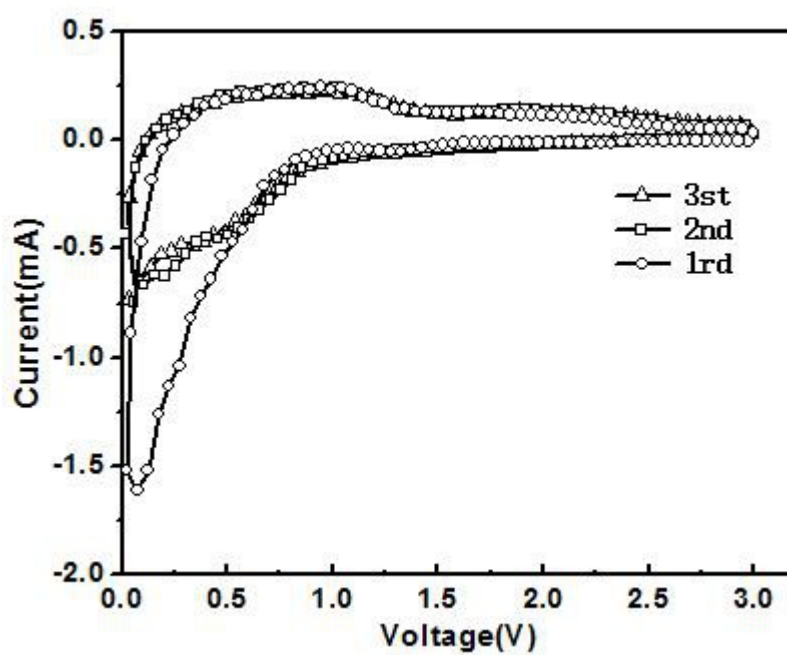


图2 (a)

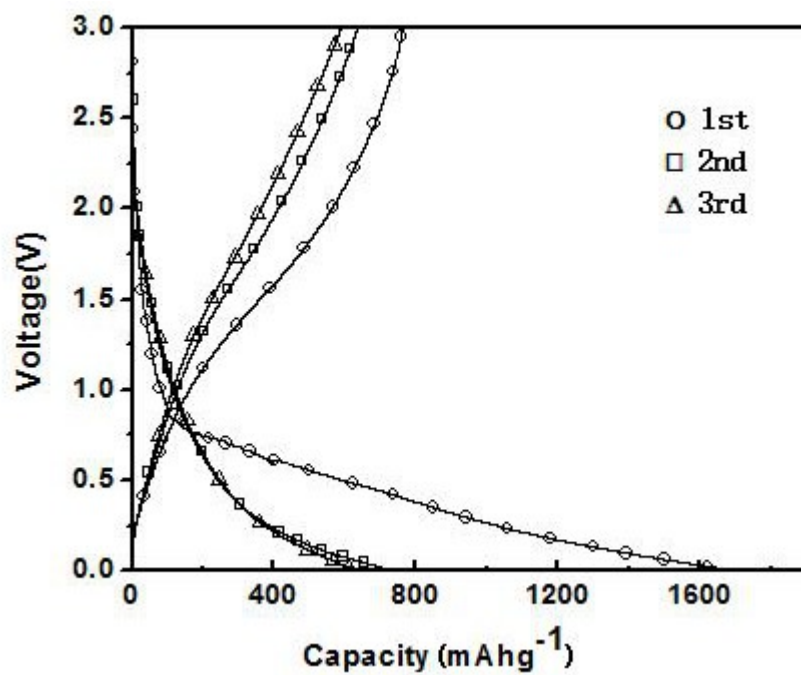


图2 (b)

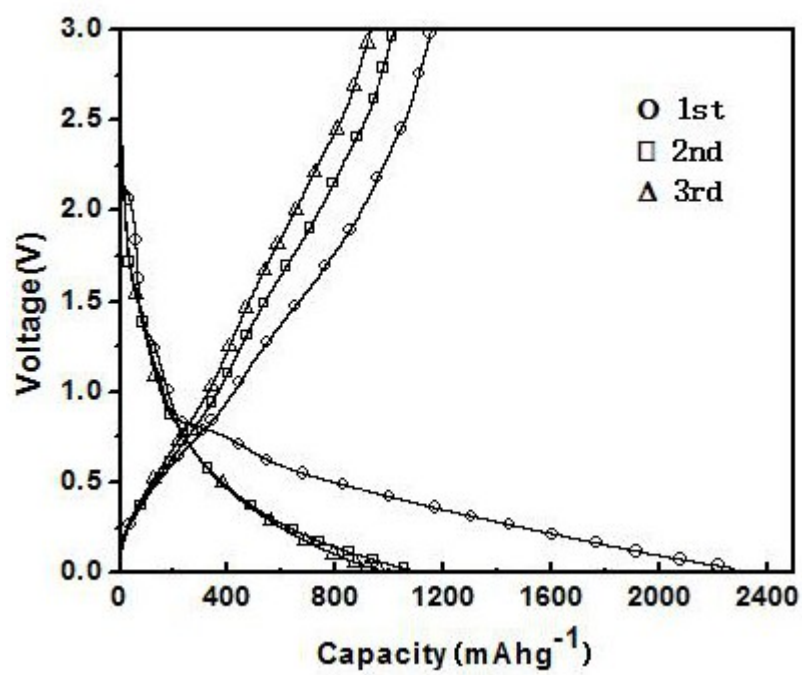


图2 (c)

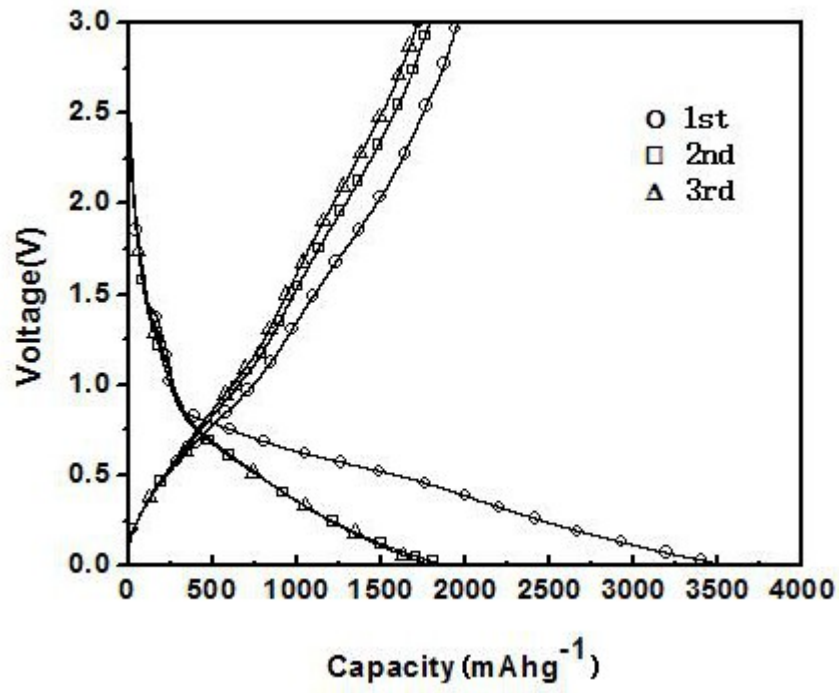


图2 (d)

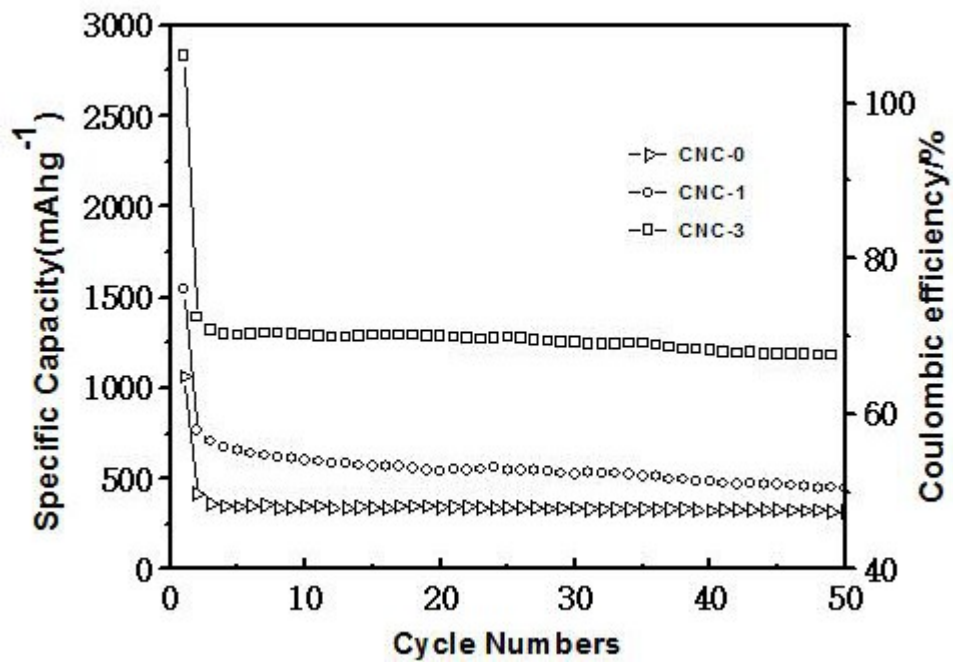


图3

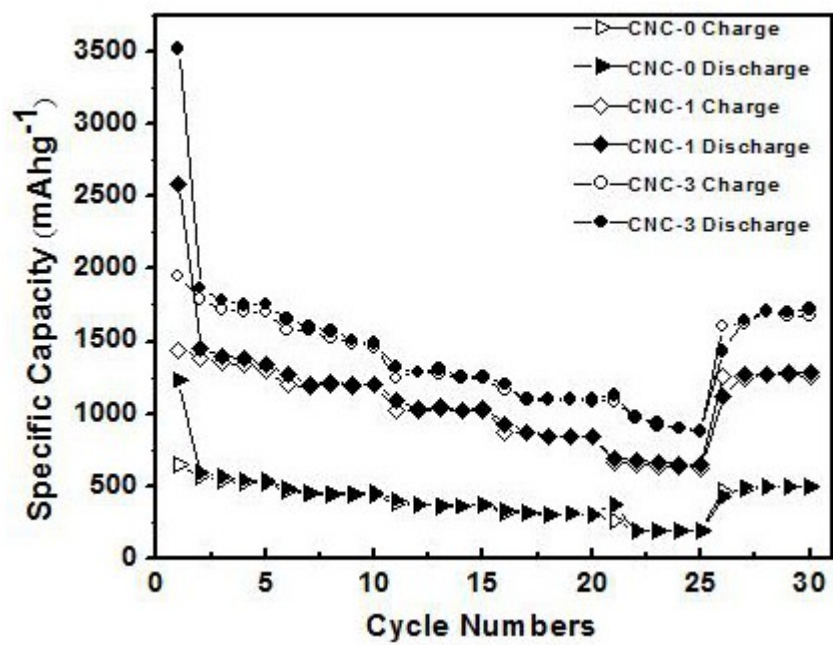


图4