



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106904604 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201510961329.9

(22)申请日 2015.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106904604 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 孙公权 戚甫来 王素力 夏章讯

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

C01B 32/194(2017.01)

(56)对比文件

CN 104437279 A,2015.03.25,

CN 104245578 A,2014.12.24,

CN 102874796 A,2013.01.16,

WO 2004/009673 A1,2004.01.29,

EP 2687483 A1,2014.01.22,

审查员 卫立现

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种碳气凝胶及其制备方法

(57)摘要

一种碳气凝胶,所述碳气凝胶中含有N元素,同时还含有异质元素P、S、B中的一种或两种以上。所述碳气凝胶中N元素的含量以及所述异质元素P、S、B中的一种或两种以上的总的质量含量分别为2%-7%。与现有技术相比,本发明具有如下优点:制备过程中原材料价格低廉、制备工艺简单、无需冷冻干燥等苛刻的制备条件,适于大规模生产。同时制备的碳气凝胶具有较大的表面积,良好的孔结构,使其在能量的转换与存储、吸附、传感器以及绝热保温等领域均有良好的应用前景。

1. 一种碳气凝胶的制备方法,其特征在于:所述碳气凝胶中含有N元素,同时还含有异质元素P、S、B中的一种或两种以上,包括以下步骤,

(1) 碳气凝胶前体的制备:将多元醇和无机酸搅拌均匀并加热抽真空使其发生酯化反应,反应完毕将含氨基化合物的分散液加入所得反应产物中,再次混合均匀并加热使其发生成盐反应,得碳气凝胶前体;

(2) 碳气凝胶的制备:将步骤(1)所得碳气凝胶前体在氮气气氛中高温碳化处理,得碳气凝胶。

2. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:所述碳气凝胶中N元素的质量含量为1%-7%,所述异质元素P、S、B中的一种或两种以上的总的质量含量为1%-5%。

3. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:所述碳气凝胶由多孔的石墨片层交联而成,含有微孔、介孔和大孔结构;所述大孔由石墨片层堆叠而成,所述介孔分布于石墨片层上,所述微孔存在于石墨片层的介孔壁上。

4. 如权利要求3所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:所述碳气凝胶的总孔容为 $1.5-3 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$;所述微孔孔容占总孔容的40%-90%,大孔和介孔孔容占总孔容的10%-60%。

5. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述多元醇与无机酸的物质的量的比为2:1-1:8;所述无机酸与氨基化合物的物质的量的比为5:1-1:5。

6. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(1)中溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇或两种及两种以上的混合液;所述多元醇为季戊四醇、木糖醇、山梨醇中一种或两种以上;所述无机酸为硼酸、磷酸或硫酸中一种或两种以上;所述氨基化合物为尿素、三聚氰胺、氰胺、氨基酸中一种或两种以上;分散液的溶剂为甲醇、乙醇或乙二醇中的一种或两种及以上的混合液。

7. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述酯化反应的条件为于70-200℃下反应0.5-5h;真空度为0.03-0.2Mpa,所述成盐反应条件为30-150℃温度下反应2-24h。

8. 如权利要求1所述碳气凝胶的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述碳化处理条件为以升温速率为2-10℃/min,从室温升温至300-600℃并保持0.5-3h,再次以升温速率为2-10℃/min升高温度至700-1100℃,保持此温度0.5-3h,冷却至室温。

一种碳气凝胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳材料制备领域,具体涉及一种碳气凝胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳气凝胶,作为一种新型的碳材料,具有质量轻、比表面积大、孔体积大的、热导率低等特点,在吸附、能量的转化与储存、传感器以及绝热保温材料等领域具有广泛的应用。

[0003] 碳气凝胶的制备一般采用溶胶凝胶法或模板导向法,然而前者一般要用到冷冻干燥来去除凝胶中的溶剂来保持骨架结构,制备条件苛刻;后者依赖于模板的精细结构和尺寸,难以大批量制备,简单的可批量化的碳气凝胶制备方法依然是材料合成领域的重大挑战,受到科研机构及企业的广泛关注。

发明内容

[0004] 本发明针对碳气凝胶现有制备技术的不足,提出了一种简单的碳气凝胶材料的制备方法,本发明采用以下具体方案实现的:

[0005] 一种碳气凝胶,所述碳气凝胶中含有N元素,同时还含有异质元素P、S、B中的一种或两种以上。

[0006] 所述碳气凝胶中N元素的质量含量为1%-7%,所述异质元素P、S、B中的一种或两种以上的总的质量含量为1%-5%。

[0007] 所述碳气凝胶为由多孔的石墨片层交联成的结构,含有微孔、介孔和大孔;所述大孔由石墨片层堆叠而成,所述介孔分布于石墨片层上,所述微孔存在于石墨片层的介孔壁上。

[0008] 所述微孔尺寸分布在0.5nm-2nm之间,介孔尺寸分布在3nm-10nm之间,大孔尺寸分布在50nm-100nm之间;

[0009] 所述碳气凝胶的比表面积为1200-2000m²g⁻¹;所述碳气凝胶中微孔的比表面积占总比表面积的50%-80%。

[0010] 所述碳气凝胶的总孔容为1.5-3m³g⁻¹;所述微孔孔容占总孔容的40%-90%,大孔和介孔孔容占总孔容的10%-60%。

[0011] 所述碳气凝胶的制备方法,包括以下步骤,

[0012] (1) 碳气凝胶前体的制备:将多元醇和无机酸搅拌均匀后并加热抽真空使其发生酯化反应,将含氨基化合物的分散液加入所得反应产物中,再次混合均匀后加热使其发生成盐反应,得碳气凝胶前体;

[0013] (2) 碳气凝胶的制备:将步骤(1)所得碳气凝胶前体在于惰性气氛中高温碳化处理,得碳气凝胶。

[0014] 步骤(1)中所述多元醇与无机酸的物质的量的比为2:1-1:8;所述无机酸与氨基化合物的物质的量的比为5:1-1:5。

[0015] 步骤(1)中所述所述多元醇为季戊四醇、木糖醇、山梨醇中一种或两种以上;所述

无机酸为硼酸、磷酸、硫酸、硝酸中一种或两种以上；所述氨基化合物为尿素、三聚氰胺、氰胺中一种或两种以上；溶剂为甲醇、乙醇和乙二醇或两种及两种以上混合液。

[0016] 步骤(1)中所述酯化反应的条件为于70-200℃下反应0.5-5h,真空度为0.03-0.2Mpa;所述成盐反应条件为30-150℃温度下反应2-24h。

[0017] 步骤(2)中所述碳化处理条件为以升温速率为2-10℃/min,升温至300-600℃并保持0.5-3h,再次以升温速率为2-10℃/min升高温度至700-1100℃,保持此温度0.5-3h,冷却至室温。

[0018] 步骤(2)中所述惰性气体为氮气、氩气中一种或两种的混合气。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:制备过程中原材料价格低廉、制备工艺简单、无需冷冻干燥等苛刻的制备条件,食欲大规模生产。同时制备的碳气凝胶具有较大的表面积,良好的孔结构,使其在吸附与能量的转换与存储领域均有较大的潜在应用前景。

附图说明

[0020] 图1:实施例1中的碳气凝胶的数码照片;

[0021] 图2:实施例1中的碳气凝胶的SEM照片;

[0022] 图3:实施例1中的碳气凝胶的TEM照片;

[0023] 图4:实施例2中的碳气凝胶的SEM照片;

[0024] 图5:实施例3中的碳气凝胶的物理吸附曲线;

[0025] 图6:实施例3中的碳气凝胶的孔径分布曲线。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 称取6.8g季戊四醇于烧瓶中,加入29.40g磷酸,搅拌减压(真空度为0.1MPa),加热至120℃,保温1.5h,得到淡黄色透明粘稠状季戊四醇磷酸酯液体。在另一圆底烧瓶中加入120mL乙醇和16.38g三聚氰胺,充分搅拌1.5h,将上步中合成得到的季戊四醇磷酸酯倒入装有乙醇分散剂的三聚氰胺中,加热至80℃,搅拌回流6h,得到白色乳浊液,旋转蒸发的大白色固体,将白色固体,放于石英舟,在氮气氛围下,5℃/min的升温速率升温至350℃,保持0.5h,继续以5℃/min的升温速率升温至900℃,保持2h,冷却至室温取出。其外观形貌的数码照片见附图1,微观形貌SEM照片见附图2,透射电镜照片见附图3。从图中可知,外观为泡沫状的固体,质量非常轻,SEM显示微观结构为石墨片层堆叠而成,TEM显示石墨片层上存在大量介孔,且介孔相互连接。

[0028] 实施例2

[0029] 称取13.6g季戊四醇于烧瓶中,加入29.40g磷酸,搅拌减压(真空度为0.1MPa),加热至120℃,保温1.5h,得到淡黄色透明粘稠状季戊四醇磷酸酯液体。在另一圆底烧瓶中加入120mL乙醇和16.38g三聚氰胺,充分搅拌1.5h,将上步中合成得到的季戊四醇磷酸酯倒入装有乙醇分散剂的三聚氰胺中,加热至80℃,搅拌回流6h,得到白色乳浊液,旋转蒸发的大白色固体,将白色固体,放于石英舟,在氮气氛围下,5℃/min的升温速率升温至350℃,保持0.5h,继续以5℃/min的升温速率升温至900℃,保持2h,冷却至室温取出。其微观形貌SEM见附图4。从图中可知,SEM显示微观形貌为石墨片层结构,石墨片层厚度为300-400nm左右。

[0030] 实施例3

[0031] 称取6.8g季戊四醇于烧瓶中,加入29.40g磷酸,搅拌减压(真空度为0.1MPa),加热至120℃,保温1.5h,得到淡黄色透明粘稠状季戊四醇磷酸酯液体。在另一圆底烧瓶中加入120mL乙醇和16.38g三聚氰胺,充分搅拌1.5h,将上步中合成得到的季戊四醇磷酸酯倒入装有乙醇分散剂的三聚氰胺中,加热至80℃,搅拌回流6h,得到白色乳浊液,旋转蒸发的大白色固体,将白色固体,放于石英舟,在氮气氛围下,5℃/min的升温速率升温至350℃,保持0.5h,继续以5℃/min的升温速率升温至1000℃,保持2h,冷却至室温取出。其物理吸附曲线见附图5,孔径分布曲线见附图6。从图中可知,物理吸附曲线中存在回滞环,表明有介孔的存在,由此计算出比表面积为1717m²/g,对其孔径分布通过DFT进行模拟,其孔径存在两个孔径范围的集中分布,一个为小于两个纳米的微孔,另一个为3-8纳米的介孔。

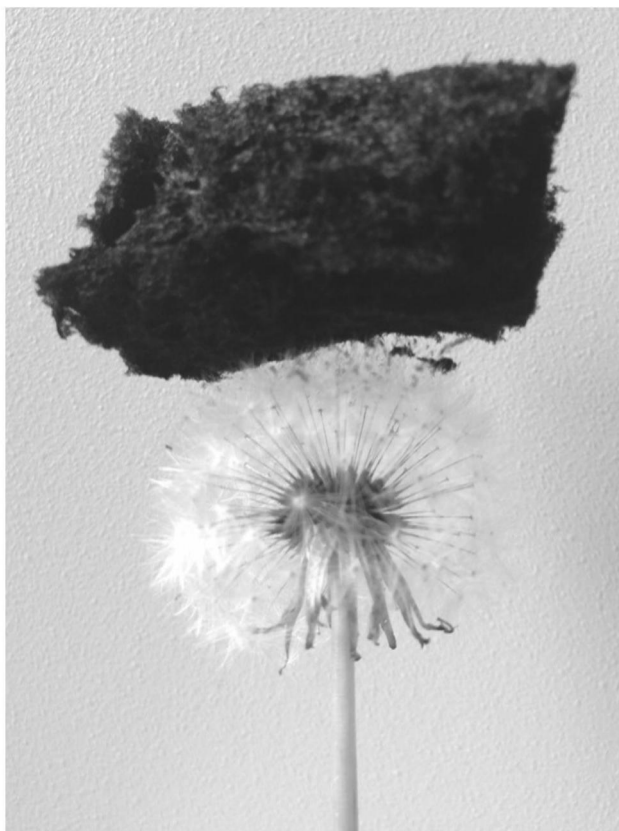


图1

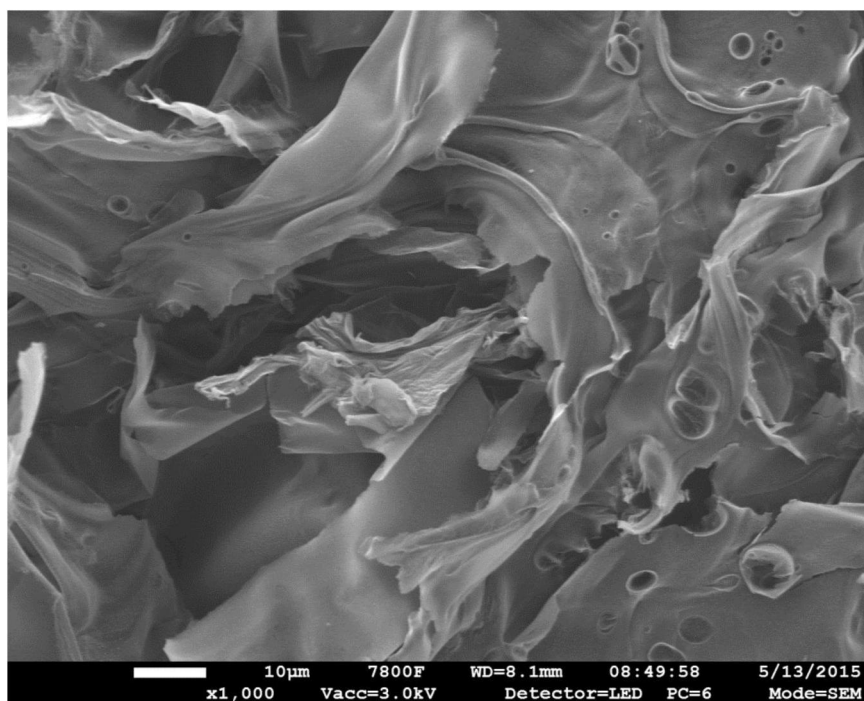


图2

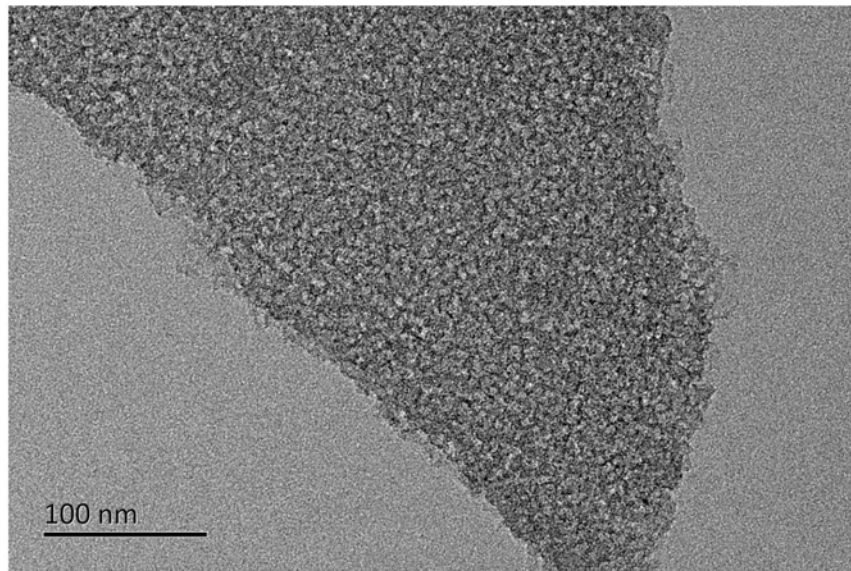


图3

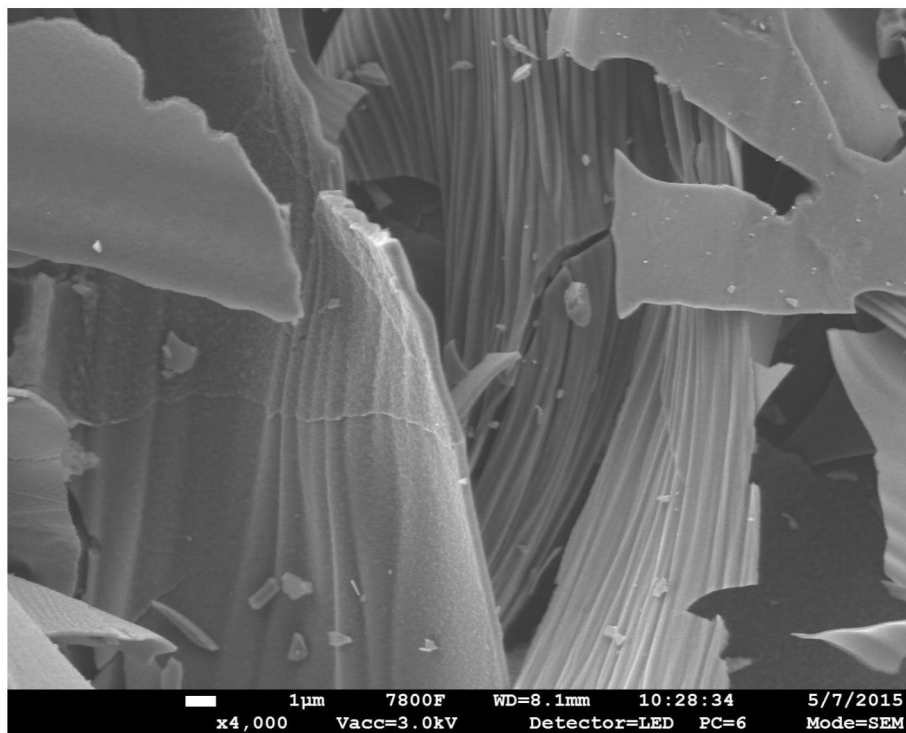


图4

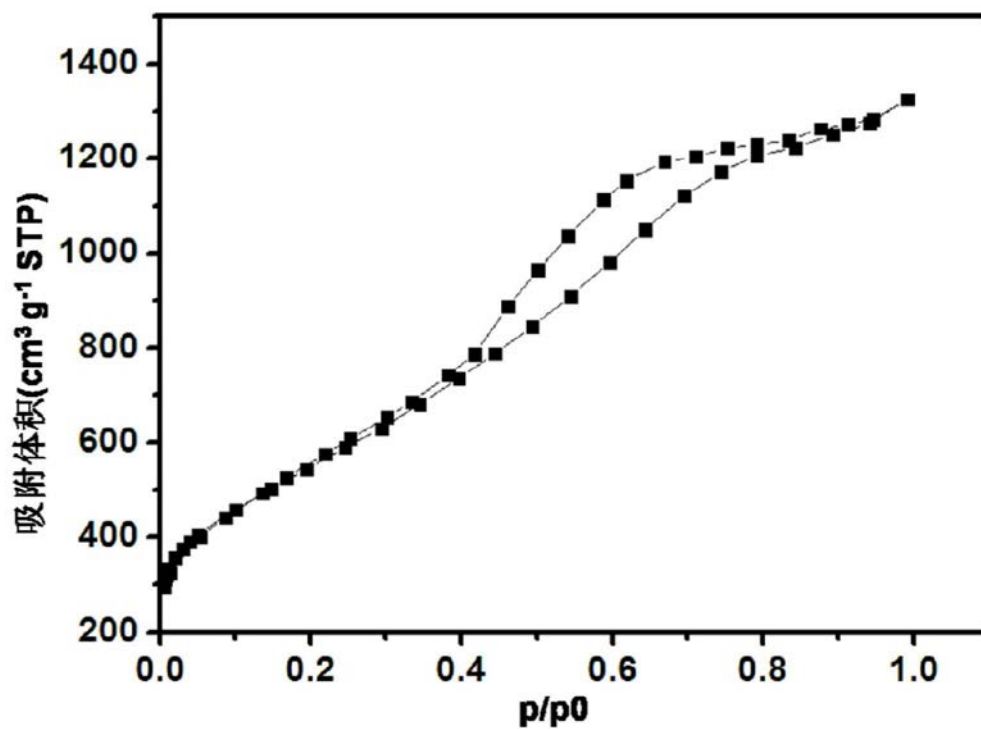


图5

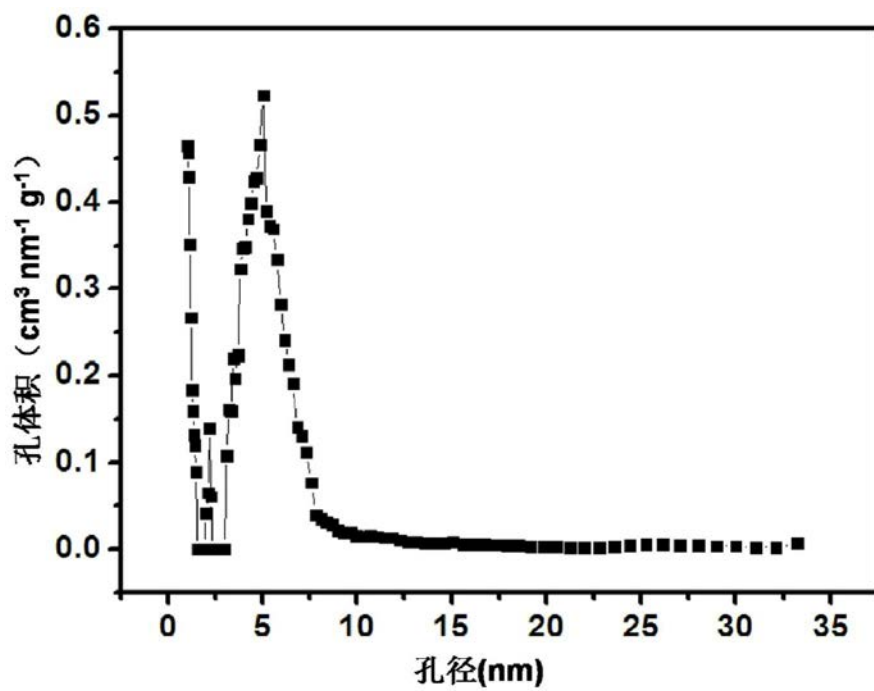


图6