



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111137887 A

(43)申请公布日 2020.05.12

(21)申请号 202010045552.X

(22)申请日 2020.01.16

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72)发明人 魏献军 魏济时 李苞

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51) Int. Cl.

C01B 32/324(2017.01)

C01B 32/348(2017.01)

H01G 11/34(2013.01)

H01G 11/44(2013.01)

H01G 11/24(2013.01)

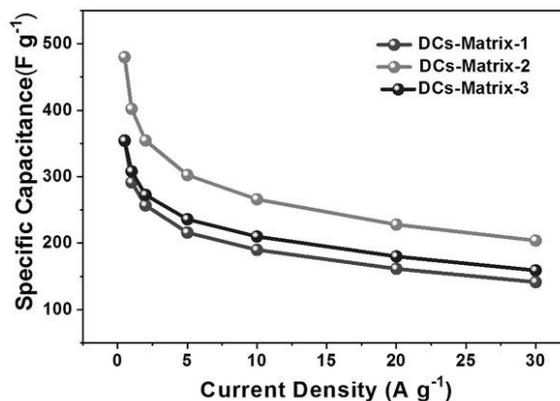
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超
级电容器电极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种生物质碳点纳米阵列嵌
入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,将
废弃的大豆渣在600℃惰性气体保护下恒温热解
处理2h,自然降温至室温制得生物质碳化物;将
碳化物与固体KOH在容器中混合,加水充分浸泡,
烘干得到碳化物/KOH混合物;在600~800℃惰性
气体保护下活化2h,自然降温至室温制得粗产
品;将粗产品投入到盛有盐酸溶液的容器中浸
泡,用去离子水洗涤至滤液呈中性,于80℃干燥
24h制得生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超
级电容器电极材料。本发明制得的超级电容器电
极材料具有碳点纳米阵列微观结构、微孔-介孔-大
孔多级孔分布,用于超级电容器电极材料具有较
好的电化学性能。



1. 一种生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于具体过程为:

步骤S1:将自然晾干后废弃的大豆渣置于鼓风干燥箱中于60℃干燥24h去除样品的水分,烘干后的生物质用粉碎机粉碎成生物质粉末待用;

步骤S2:将步骤S1得到的生物质粉末置于管式炉中在惰性气体保护下以5℃/min的升温速率从室温升温至600℃恒温热解2h,再自然降温至室温得到生物质碳化物;

步骤S3:将步骤S2得到的生物质碳化物与活化剂氢氧化钾按照质量比1:3~5的比例混合,加水浸泡后置于鼓风干燥箱中干燥,再将混合物置于管式炉中在惰性气体保护下以5℃/min的升温速率从室温升温至600~800℃恒温活化处理2h,然后自然冷却至室温得到粗产物;

步骤S4:将步骤S3得到的粗产物浸于2mol/L的盐酸溶液中浸泡,再用去离子水冲洗至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中干燥得到生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,该生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料具有碳点纳米阵列微观结构、微孔-介孔-大孔多级孔分布,比表面积为1749~3434m²/g,总孔体积为0.79~1.73cm³/g。

2. 根据权利要求1所述的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S2及步骤S3中所述惰性气体为氮气或氩气。

3. 根据权利要求1所述的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S3中所述生物质碳化物与活化剂氢氧化钾的质量比为1:4。

4. 根据权利要求1所述的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S3中所述恒温活化处理温度为700℃。

5. 根据权利要求1所述的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将自然晾干后废弃的大豆渣置于鼓风干燥箱中于60℃干燥24h去除样品的水分,烘干后的生物质用粉碎机粉碎成生物质粉末待用;

步骤S2:将8g步骤S1得到的生物质粉末置于管式炉中在惰性气体保护下以5℃/min的升温速率从室温升温至600℃恒温热解2h,再自然降温至室温得到生物质碳化物;

步骤S3:将1g步骤S2得到的生物质碳化物与4g活化剂氢氧化钾混合,加水10mL浸泡24h后置于鼓风干燥箱中于120℃干燥,再将混合物置于管式炉中在惰性气体保护下以5℃/min的升温速率从室温升温至700℃恒温活化处理2h,然后自然冷却至室温得到粗产物;

步骤S4:将步骤S3得到的粗产物浸于2mol/L的盐酸溶液中浸泡12h,再用去离子水冲洗至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中于80℃干燥得到生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,同时形成碳点和碳的连续相,其中碳点以阵列的形式嵌入在碳的连续相中;

该生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的比表面积高达2902m²/g,在恒流充放电测试中,1A/g的恒电流密度下的比电容为500F/g,在电流密度为30A/g时经10000次循环后比电容保持率达到将近100%。

一种生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器电极材料的制备技术领域,具体涉及一种生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 超级电容器是一种具有比传统电容器高的能量密度同时比电池高的功率密度,兼备电容和电池特性的新型储能元件,在混合动力电动车、脉冲及应急电源系统等领域具有广泛的应用前景。电极材料是决定超级电容器性能最为关键的因素之一,其中碳材料因其原材料来源广泛而廉价,其结构和组成具有较高的可设计性,同时具有较高的导电性和热稳定性,已成为超级电容器电极材料的研究热点和商用化目标。在众多碳纳米材料中,碳量子点因具有特殊的性质而备受瞩目。碳点是一种尺寸小于10nm的分散的类球形荧光碳纳米颗粒,组成碳点的基本元素为碳、氢、氧,三者比例不同则碳点的性质不同。大量实验表明,在碳点上掺杂进不同元素例如N、S、B等可调节其价带/导带的相对位置,从而实现功能化。碳点在储能领域特别是在超级电容器中的应用目前仍然处于起步阶段。

[0003] 目前,分散的碳点或碳点阵列还不能单独用来做电极材料,必须依附于具有连续相的宏观物质,例如过渡金属氧化物、导电聚合物、石墨烯等才能取得应用。碳点与金属氧化物、导电聚合物等形成的复合物存在异质结,会影响电荷的跃迁和传递,同时,碳点与这些依附物必须分步进行合成,至少要包括碳点和金属氧化物或导电聚合物或石墨烯等的制备步骤。其中,碳点的制备方法有电弧放电、激光消融、电化学氧化法、燃烧法、模板法、水热法及热解法等,制备周期长、工艺复杂且成本较高等。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是提供了一种工艺简单且成本低廉的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,该方法仅以废弃生物质大豆渣为原料制备了碳点纳米阵列结构碳材料,也就是生物质在碳化的过程中同时形成碳点和碳的连续相,碳点以阵列的形式嵌入在碳的连续相中,原料廉价易得、工艺简单且对环境友好,在尝试用作超级电容器电极材料的研究中取得了良好效果。

[0005] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于具体过程为:

步骤S1:将自然晾干后废弃的大豆渣置于鼓风干燥箱中于60℃干燥24h去除样品的水分,烘干后的生物质用粉碎机粉碎成生物质粉末待用;

步骤S2:将步骤S1得到的生物质粉末置于管式炉中在惰性气体保护下以5℃/min的升温速率从室温升温至600℃恒温热解2h,再自然降温至室温得到生物质碳化物;

步骤S3:将步骤S2得到的生物质碳化物与活化剂氢氧化钾按照质量比1:3~5的比例混合,加水浸泡后置于鼓风干燥箱中干燥,再将混合物置于管式炉中在惰性气体保护下以5

°C/min的升温速率从室温升温至600~800°C恒温活化处理2h,然后自然冷却至室温得到粗产物;

步骤S4:将步骤S3得到的粗产物浸于2mol/L的盐酸溶液中浸泡,再用去离子水冲洗至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中干燥得到生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,该生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料具有碳点纳米阵列微观结构、微孔-介孔-大孔多级孔分布,比表面积为1749~3434m²/g,总孔体积为0.79~1.73cm³/g。

[0006] 优选的,步骤S2及步骤S3中所述惰性气体为氮气或氩气。

[0007] 优选的,步骤S3中所述生物质碳化物与活化剂氢氧化钾的质量比为1:4。

[0008] 优选的,步骤S3中所述恒温活化处理温度为700°C。

[0009] 优选的,所述生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将自然晾干后废弃的大豆渣置于鼓风干燥箱中于60°C干燥24h去除样品的水分,烘干后的生物质用粉碎机粉碎成生物质粉末待用;

步骤S2:将8g步骤S1得到的生物质粉末置于管式炉中在惰性气体保护下以5°C/min的升温速率从室温升温至600°C恒温热解2h,再自然降温至室温得到生物质碳化物;

步骤S3:将1g步骤S2得到的生物质碳化物与4g活化剂氢氧化钾混合,加水10mL浸泡24h后置于鼓风干燥箱中于120°C干燥,再将混合物置于管式炉中在惰性气体保护下以5°C/min的升温速率从室温升温至700°C恒温活化处理2h,然后自然冷却至室温得到粗产物;

步骤S4:将步骤S3得到的粗产物浸于2mol/L的盐酸溶液中浸泡12h,再用去离子水冲洗至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中于80°C干燥得到生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,同时形成碳点和碳的连续相,其中碳点以阵列的形式嵌入在碳的连续相中;

该生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的比表面积高达2902m²/g,在恒流充放电测试中,1A/g的恒电流密度下的比电容为500F/g,在电流密度为30A/g时经10000次循环后比电容保持率达到将近100%。

[0010] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:

1、本发明所用原料廉价易得、制备过程简单,可以通过调控生物质与活化剂的比例和活化温度高低来控制碳材料的比表面积大小及孔径分布;

2、本发明制备的用废弃生物质制备碳点纳米阵列嵌入结构碳材料具有结构稳定、电化学性能优异、循环寿命长以及高比电容量等优点,非常适合用作超级电容器电极材料;

3、本发明通过生物质内部的自掺杂和活化后的氧元素外掺杂得到了氧氮共掺杂碳点纳米阵列嵌入结构碳材料,比表面积最高可达3434m²/g。其中,优化的样品其比表面积为2902m²/g,在恒流充放电测试中,1A/g的恒电流密度下的比电容为500F/g,比碳点聚集体(即由碳点聚集而成的连续相)碳材料提高了73%的比电容量。该材料在电流密度为30A/g时经10000次循环后几乎有100%的比电容保持率,展现出该方法制备的碳超级电容器电极材料具有良好的应用前景。

附图说明

[0011] 图1是实施例2制得的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的场发射扫描电镜图；

图2是实施例2制得的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的透射电镜图；

图3是实施例2制得的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的孔径分布图；

图4是实施例1~3制得的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料的拉曼光谱图；

图5是实施例1~3制得的生物质碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料在不同电流密度下的质量比电容图。

具体实施方式

[0012] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0013] 实施例1

(1)将8 g 大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以5°C/min的升温速率升温至600°C恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2)将1g CDs-Matrix-0与4g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于120°C烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3)将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以5°C/min的升温速率从室温升温至600°C恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4)将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡12h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于80°C干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-1。

[0014] 实施例2

(1)将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以5°C/min的升温速率升温至600°C恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2)将1g CDs-Matrix-0与4g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于120°C烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3)将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以5°C/min的升温速率从室温升温至700°C恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4)将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡12h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于80°C干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳超级电容器电极材

料,记作CDs-Matrix-2。

[0015] 本实施例制得的多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳超级电容器电极材料的比表面积最高可达 $2902\text{m}^2/\text{g}$ 。在恒流充放电测试中,1A/g的恒电流密度下的比电容为500F/g,比碳点聚集体(即由碳点聚集而成的连续相)碳材料提高了73%的比电容量。该材料在电流密度为30A/g时经10000次循环后几乎有100%的比电容保持率,展现出该方法制备的碳超级电容器电极材料具有良好的应用前景。

[0016] 实施例3

(1)将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 600°C 恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2)将1g CDs-Matrix-0与4g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于 120°C 烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3)将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 800°C 恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4)将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡24h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于 80°C 干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-3。

[0017] 实施例4

(1)将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 600°C 恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2)将1g CDs-Matrix-0与3g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于 120°C 烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3)将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 600°C 恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4)将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡24h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于 80°C 干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-4。

[0018] 实施例5

(1)将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 600°C 恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2)将1g CDs-Matrix-0与3g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于 120°C 烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3)将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 700°C 恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4) 将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡24h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于80℃干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-5。

[0019] 实施例6

(1) 将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以5℃/min的升温速率升温至600℃恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2) 将1g CDs-Matrix-0与3g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于120℃烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3) 将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以5℃/min的升温速率从室温升温至800℃恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4) 将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡24h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于80℃干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-6。

[0020] 实施例7

(1) 将8g大豆渣干粉放入瓷舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,从室温以5℃/min的升温速率升温至600℃恒温热解处理2h后,自然降温至室温得到生物质碳化物,记作CDs-Matrix-0;

(2) 将1g CDs-Matrix-0与5g固体KOH放入容器中,再加入10mL去离子水并充分搅拌混合均匀,室温静置24h后于120℃烘干得到CDs-Matrix-0/KOH混合物;

(3) 将CDs-Matrix-0/KOH混合物转到镍舟中,置入管式炉,抽真空,用氮气置换管式炉中的空气,然后在常压氮气保护下,以5℃/min的升温速率从室温升温至700℃恒温活化处理2h,自然降温至室温得到粗产物;

(4) 将粗产物加入到盛有2mol/L的盐酸溶液的容器中浸泡24h,过滤,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后于80℃干燥24h得到多级孔碳点纳米阵列嵌入结构碳基超级电容器电极材料,记作CDs-Matrix-7。

[0021] 分别以600℃、700℃、800℃活化的碳材料为超级电容器电极材料的活性物,将活性物、乙炔黑、聚四氟乙烯(12wt%乳液,以干态计)按质量比为75:20:5,加入适量的纯水或乙醇调成糊状,刮涂或压涂到不锈钢集流体上,于105℃干燥10h制成超级电容器电极试样。

[0022] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

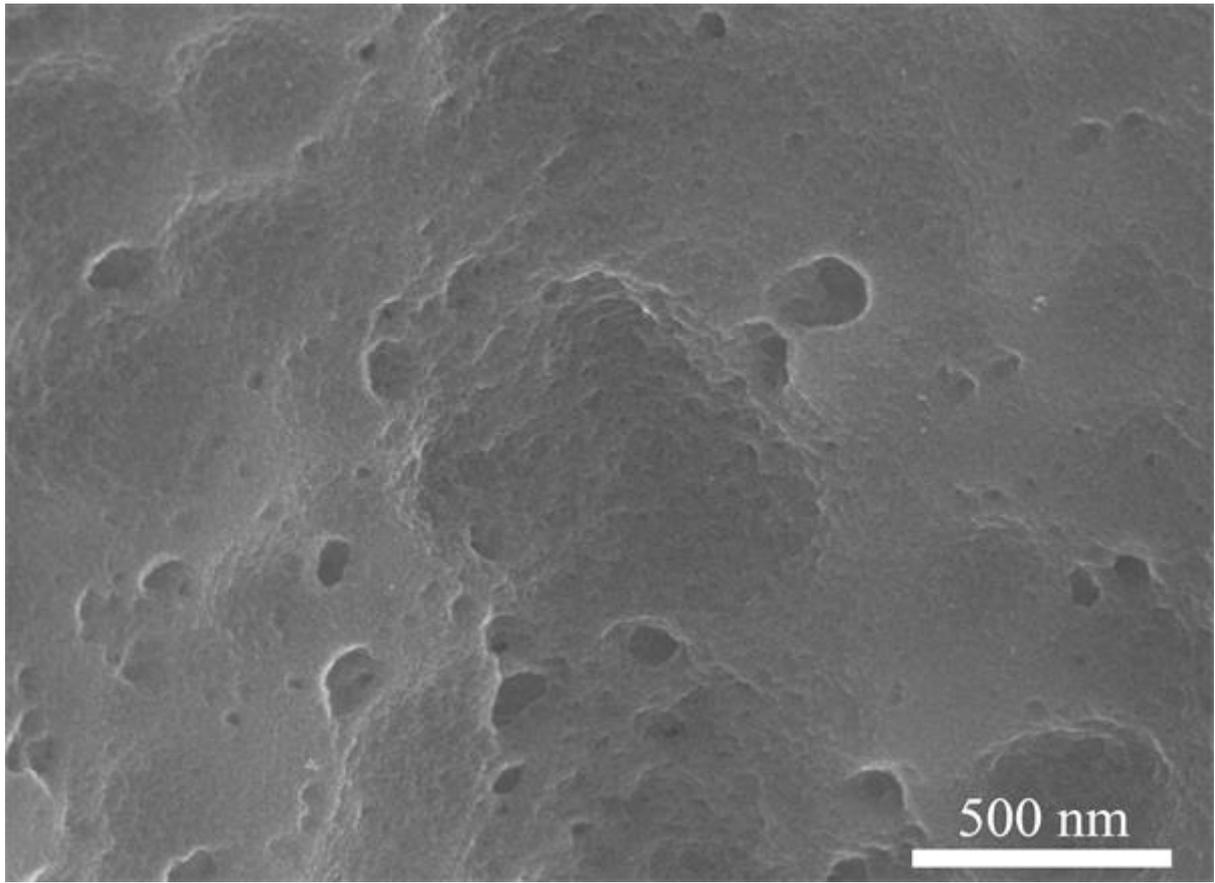


图1

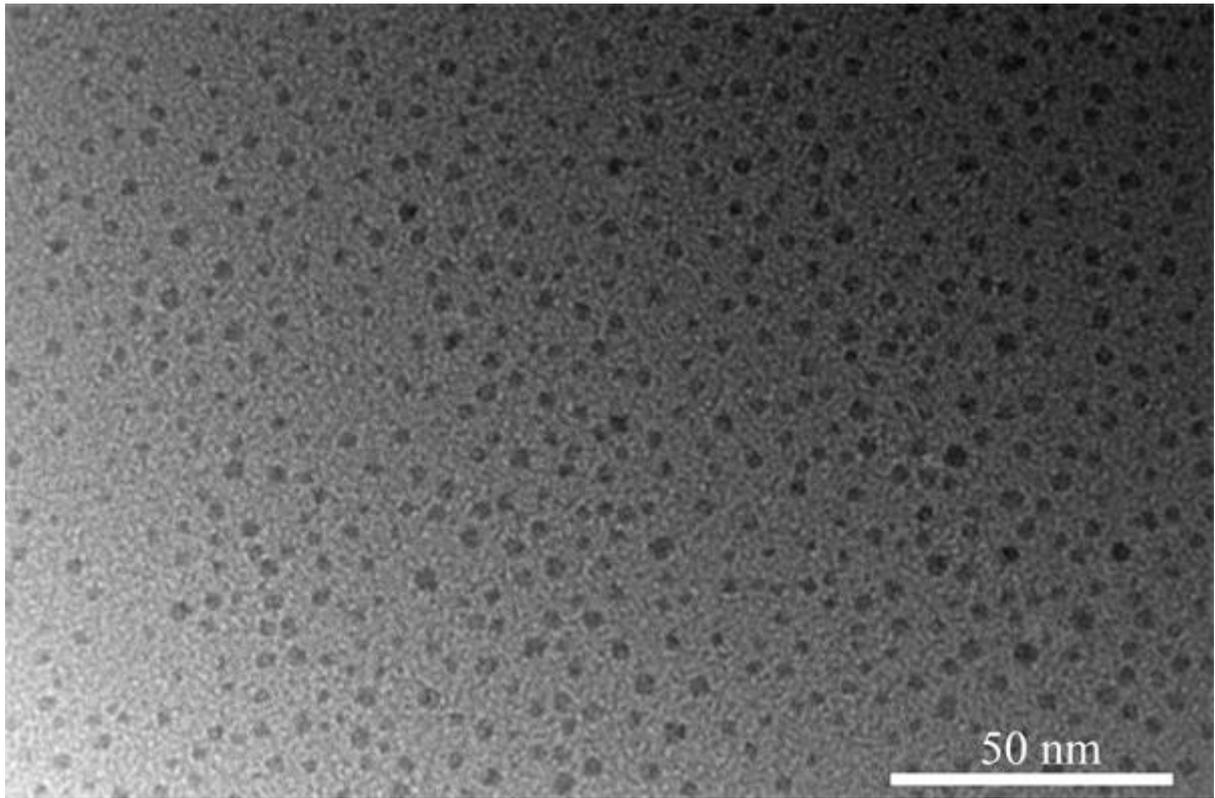


图2

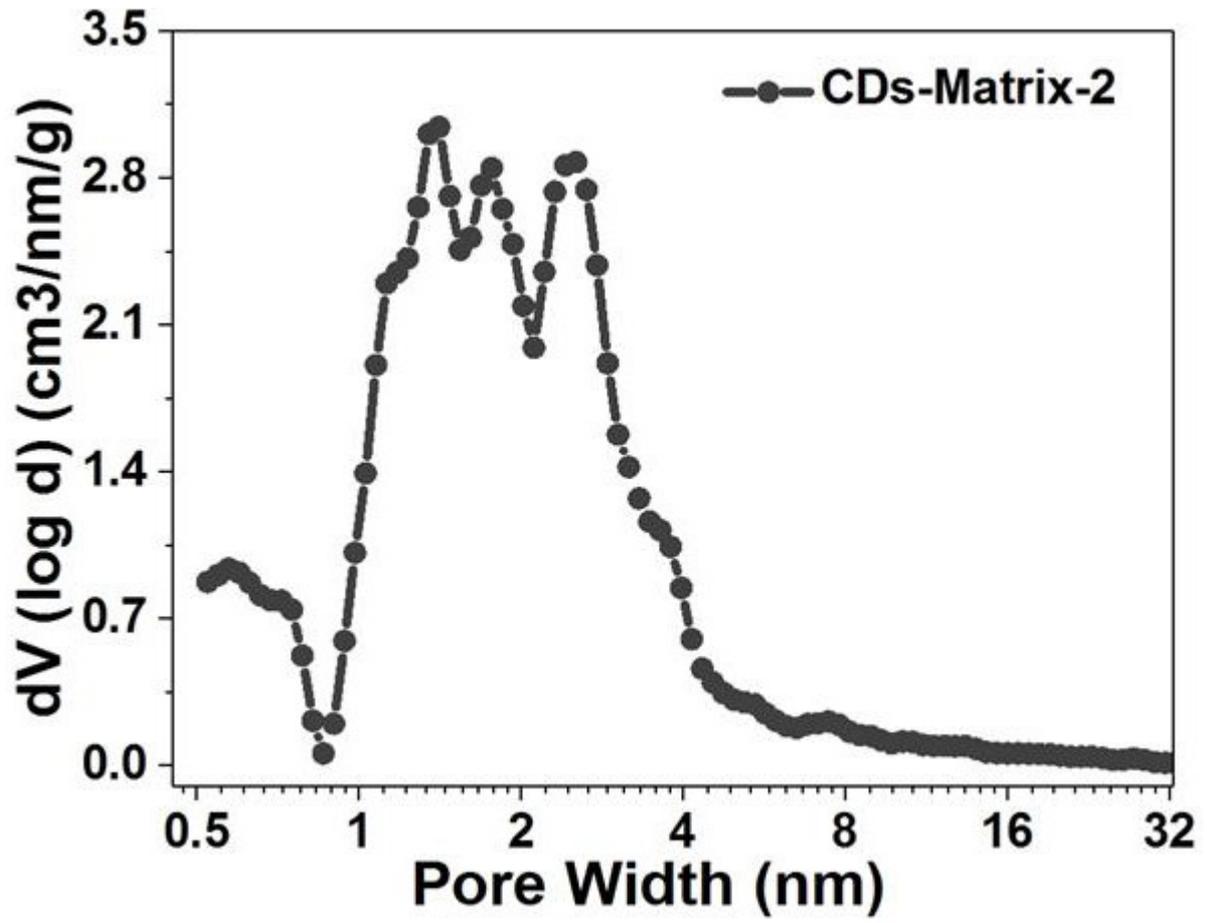


图3

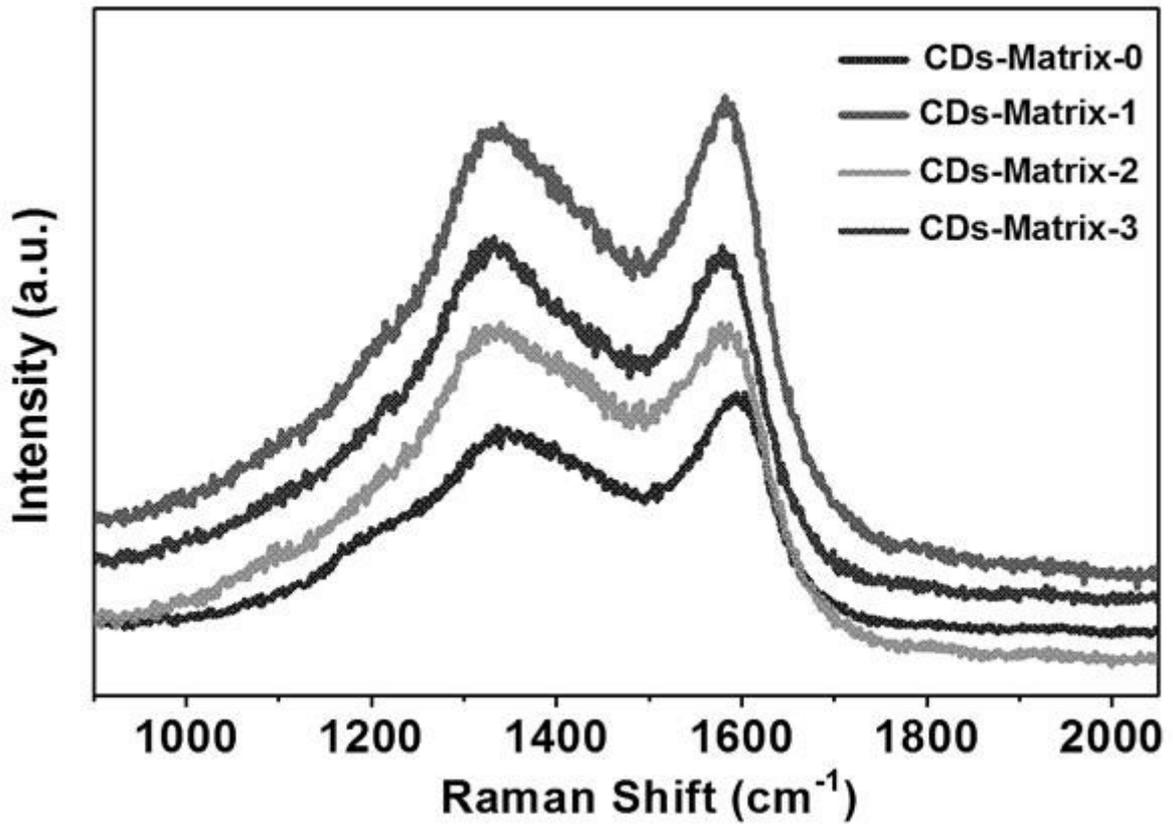


图4

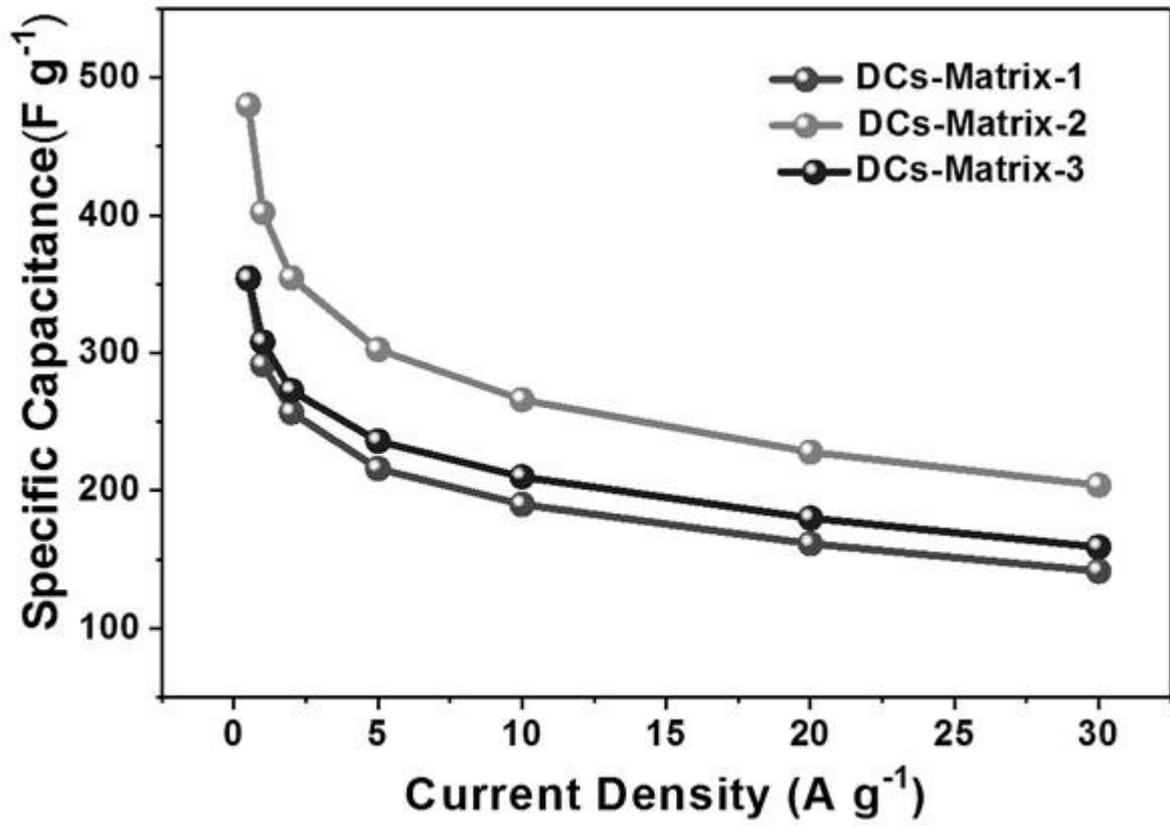


图5