



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910893 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710169133.5

C01B 32/15(2017.01)

(22)申请日 2017.03.21

(71)申请人 桂林电子科技大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星
区金鸡路1号

(72)发明人 褚海亮 邵春风 邱树君 邹勇进
向翠丽 孙立贤 徐芬

(74)专利代理机构 桂林市华杰专利商标事务所
有限责任公司 45112

代理人 周雯

(51)Int.Cl.

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01G 11/32(2013.01)

H01G 11/36(2013.01)

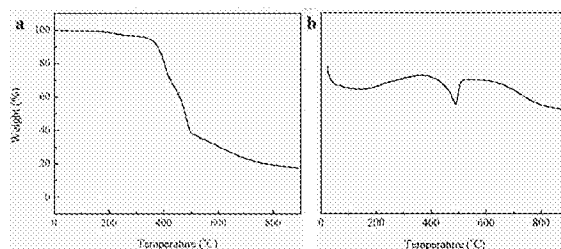
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种富氮掺杂多孔结构碳材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种富氮掺杂多孔结构碳材料,由水溶性酚醛树脂、表面活性剂F127和鸟嘌呤混合,通过溶剂蒸发自组装法制备而成。其制备方法包括:(1)将表面活性剂F127与鸟嘌呤、水溶性酚醛树脂通过蒸发自组装过程得到含氮前驱体;(2)将含氮前驱体热解得到富氮掺杂改性的多孔碳材料;(3)将得到的多孔碳材料洗涤,过滤,烘干得到富氮掺杂多孔结构碳材料。本发明材料作为锂离子电池负极材料的应用,当电流密度为 100 mA g^{-1} 时,比容量值为 607 mAh g^{-1} ;作为超级电容器材料的应用,当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时,比电容为 218 F g^{-1} 。本发明制备的碳材料具有大的比表面积,优良的电化学性能,制备工艺简单,易于大规模生产,在电化学等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种富氮掺杂多孔结构碳材料,其特征在于:富氮掺杂多孔结构碳材料由水溶性酚醛树脂、表面活性剂F127和作为氮源的鸟嘌呤混合,通过溶剂蒸发自组装法制备而成。

2. 根据权利要求1所述的富氮掺杂多孔结构碳材料,其特征在于:所述富氮掺杂多孔结构碳材料的微孔含量减小,介孔含量增加至16%,比表面积范围在 $384\sim 578\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1所述的富氮掺杂多孔结构碳材料,其特征在于:所述的水溶性酚醛树脂的质量分数为20 %,表面活性剂F127的平均分子量为12600,EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆。

4. 根据权利要求1所述富氮掺杂多孔结构碳材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤(1),将表面活性剂F127与鸟嘌呤、水溶性酚醛树脂按一定质量比加入到去离子水和无水乙醇的混合溶液中,通过蒸发自组装过程得到含氮前驱体;

步骤(2),在氮气保护下,将含氮前驱体放入管式炉中煅烧,经热解得到富氮掺杂改性的多孔碳材料;

步骤(3)将上述富氮掺杂改性的多孔碳材料用去离子水和无水乙醇分别进行反复洗涤、过滤,烘干得到富氮掺杂多孔结构碳材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的表面活性剂F127与鸟嘌呤的质量比为1:0.5~3,所述的去离子水和无水乙醇的混合溶液的质量比为1:2。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述富氮掺杂改性的多孔碳材料具有大量的蜂窝状孔径,平均孔径分布在3.77 nm。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述含氮前驱体在高温碳化过程得到的富氮掺杂改性的多孔碳材料的含氮量范围为13.32~24.29%。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述含氮前驱体在高温碳化过程得到的富氮掺杂改性的多孔碳材料含有吡啶氮和吡咯氮总量范围为56.85~67.64 %。

9. 根据权利要求1所述富氮掺杂多孔结构碳材料作为锂离子电池负极材料的应用,其特征在于:当电流密度为 100 mA g^{-1} 时,比容量值为 607 mAh g^{-1} 。

10. 根据权利要求1所述富氮掺杂多孔结构碳材料作为超级电容器材料的应用,其特征在于:当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时,比电容为 218 F g^{-1} 。

一种富氮掺杂多孔结构碳材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔材料技术领域,具体涉及一种富氮掺杂多孔结构碳材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其具有高能量密度、快速充放电、携带方便、相较于电池的高电压等特点,被广泛应用于各种日用储能元件。负极材料作为锂离子电池的重要储锂主体,在充放电过程中随着锂离子的嵌入和脱出结构容易发生坍塌,导致容量的不断衰减,缩减锂离子电池原有的使用寿命,极大地限制其在大规模储能中的应用。碳材料作为锂离子电池电极材料的重要组成部分,由于其具有来源广、制备简便、导电性好、孔径可控以及成本低廉等优点引起了研究者广泛的兴趣。

[0003] 碳材料良好的导电性,有利于锂离子和电子的快速扩散,可以提高电极反应动力。多孔结构也可以有效缓解体积过度膨胀,从而实现锂离子电池快速充放电和长使用寿命的要求。同时,具有大比表面积、丰富孔结构的碳材料也是高效清洁的储能器件—超级电容器的一种有前景的选择。

[0004] 有序介孔碳材料通常可以用纳米铸造的手段如硬模板法来合成。将碳源浸渍在有序介孔二氧化硅的孔径中,之后进行碳化、除去模板,这样可以有效地复制模板的形貌,但是这种方法存在耗时且不易量产的缺点。因此,设计一种简单可靠的方法来制备有序介孔碳是势在必行的。近年来,一种通过两亲性嵌段共聚物和碳源的自组装法得到人们的认可来合成有序介孔碳材料[Chem. Mater. 2006, 18, 4447-4464]。Sun等人利用这种软模板法合成了一维纳米碳棒/纤维,其具有较高的比表面积 $570-585 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。但是该方法制备的材料存在两个技术问题:

一、该法合成的材料所含微孔量较多,介孔量相对较少,孔径范围分布仅为 $0.75-3.3 \text{ nm}$;

二、作为锂电池负极材料,在 100 mA g^{-1} 电流密度下50次循环后,比容量仅为 476 mA h g^{-1} [J. Mater. Chem., 2012, 22, 17049]。

[0005] 杂原子的掺杂能改变碳原子的电子环境,能够显著改变碳材料的嵌锂行为,其中氮掺杂应用较为广泛。氮原子存在的掺杂形式主要有吡啶型氮、吡咯型氮和石墨型氮等,其中前两中可为碳材料提供更多的表面缺陷改善锂离子在材料中的嵌入性能并提高比容量,而石墨型氮可进一步提高碳材料的电子导电率[Carbon, 2015, 84(1):335-346.]。在碳材料的制备过程中,选择高含氮量的化合物作为前驱物可以实现最终碳材料的高氮掺杂量,额外地提高电极材料的储锂容量。如Zhu等人利用无溶剂的机械球磨法以三聚氰胺为氮源合成的富氮有序介孔碳材料,具有较高的含氮量(24.4 %),平均孔径为 3.7 nm ,且当用做锂离子负极材料时的比容量在 100 mA g^{-1} 电流密度下300次循环后仍保持 506 mAh g^{-1} 。但是该方法制备的材料存在三个技术问题:

一、当用做超级电容器时,在 0.2 A g^{-1} 电流密度下,该材料的比容量仅为 150 F g^{-1}

[J]. Mater. Chem. A, 2016, 4, 2286];

二、该法选用的氮源三聚氰胺在受热297-390 °C范围内会发生升华和热缩合的现象,同时伴随着剧烈的重量损失,当在开放环境中进一步加热至545 °C时,会有去氨合作用的发生,因此,在保持高的含氮量的情况下,此法会消耗更多的氮源 [Langmuir 2009, 25 (17), 10397-10401];

三、该方法需要使用球磨法来制备前驱体材料,不适宜量产。

[0006] 综上所述,因此在控制高的含氮量的同时制备出具有较高可逆容量且适合工业化生产的多孔碳材料仍是一种很大的挑战。

发明内容

[0007] 本发明的目的是通过提高电池负极材料的氮含量和比表面积,改善负极材料的比容量有限,循环不稳定的问题,同时解决目前的高容量负极材料制备过程复杂,难以大规模生产的问题,提出一种富氮掺杂多孔结构碳材料及其制备方法和应用。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案利用酚醛树脂、鸟嘌呤分别为碳源和氮源,并采用表面活性剂F127为模板,利用溶剂蒸发自组装法合成稳定的三维多孔碳材料。其中,鸟嘌呤作为高含氮量的氮源,不仅可以成功地将氮元素掺杂在碳材料中,还可以作为造孔剂,在碳化过程中和前驱体发生热解反应,从而提高碳材料的介孔含量和导电性能,有利于锂离子与电子的传输,进一步提高多孔碳负极材料的电化学性能。

[0009] 实现本发明目的的具体技术方案是:

富氮掺杂多孔结构碳材料由富氮掺杂多孔结构碳材料由水溶性酚醛树脂、表面活性剂F127和作为氮源的鸟嘌呤混合,通过溶剂蒸发自组装法制备而成,其微孔含量减小,介孔含量增加至16%,比表面积范围在384~578 m² g⁻¹,所述的水溶性酚醛树脂的质量分数为20 %,表面活性剂F127的平均分子量为12600,EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆。

[0010] 富氮掺杂多孔结构碳材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤(1),将表面活性剂F127与鸟嘌呤、水溶性酚醛树脂按质量比为1:0.5~3加入到去离子水和无水乙醇质量比为1:2的混合溶液中,通过蒸发自组装过程得到含氮前驱体;

步骤(2),在氮气保护下,将含氮前驱体放入管式炉中煅烧,经热解得到具有大量的蜂窝状孔径,平均孔径分布在3.77 nm的富氮掺杂改性的多孔碳材料,所述多孔碳材料的含氮量范围为13.32~24.29%,所述多孔碳材料含有吡啶氮和吡咯氮总量范围为56.85~67.64 %;

步骤(3)将上述富氮掺杂改性的多孔碳材料用去离子水和无水乙醇分别进行反复洗涤、过滤,烘干得到富氮掺杂多孔结构碳材料。

[0011] 富氮掺杂多孔结构碳材料作为锂离子电池负极材料的应用,当电流密度为100 mA g⁻¹时,比容量值为607 mAh g⁻¹。

[0012] 富氮掺杂多孔结构碳材料作为超级电容器材料的应用,当电流密度为0.5 A g⁻¹时,比电容为218 F g⁻¹。

[0013] 本发明的富氮掺杂多孔结构碳材料的元素分析是由德国Elementar元素分析仪测试,氮气吸附性能测试是由美国康塔公司(Quantachrome Instruments)Autosorb-1型物理吸附仪进行测试,电化学循环性能是由武汉蓝电测试系统和Chi660电化学工作站测试。

[0014] 测试结果表明:该富氮掺杂多孔结构碳材料具有高的含氮量(13.32~24.29 %)和

丰富的微孔和介孔结构,孔径分布随氮源用量的增加而增加,同时具有较高的比表面积,范围在 $384\sim 578\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 。当电流密度为 100 mA g^{-1} 时,比容量值达 607 mAh g^{-1} ,且具有良好的循环稳定性和倍率性能。

[0015] 本发明相对于现有技术,具有以下优点:

一、本发明中利用新型氮源兼造孔剂与碳源、模板自组装形成高含氮量的多孔碳材料,在氮气的保护下,在加热的过程中,由于鸟嘌呤在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸热和酚醛树脂发生分解在碳壁上掺入不同种类的氮原子,为碳材料提供更多的活性位点来提高碳材料的储锂性能;

二、鸟嘌呤分解的同时会留下大量孔结构,进一步增加介孔的含量,适量的介孔有利于锂离子的传递,降低其扩散阻力,从而可提高材料的电化学性能;

三、本方法采用碳氮源和模板直接混合自组装的方法,在碳化过程中可以直接除去模板剂,合成工艺简单,耗时短,低成本下得到具有高质量的产物。

[0016] 因此,本发明在锂离子电池、超级电容器等领域具有广阔的应用前景。

[0017] 附图说明:

图1(a)为富氮多孔碳材料的热重分析曲线,(b)为富氮多孔碳材料的差示扫描量热曲线;

图2为富氮多孔碳材料的 X射线光电子能谱图相应的氮元素高分辨率光谱图;

图3为多孔碳材料的显微结构,(a)所得无氮源多孔结构碳材料的扫描电子显微图像图,(b)无氮源多孔结构碳材料的透射电镜图像,(c)富氮多孔碳材料的扫描电子显微图像图,(d)富氮多孔碳材料的透射电镜图像;

图4(a)为无氮源多孔结构碳材料的低温氮气等温吸附曲线,(b)为富氮多孔碳材料的低温氮气等温吸附曲线;

图5(a)为无氮源多孔结构碳材料的孔径分布曲线,(b)为富氮多孔碳材料的孔径分布曲线;

图6为无氮源多孔结构碳材料的电化学性能,(a)在电流密度为 100 mA g^{-1} 时的充放电循环性能曲线,(b)在不同电流密度下的倍率性能;

图7 为富氮多孔碳材料的锂离子电池电化学性能,(a)在电流密度为 100 mA g^{-1} 时的充放电循环性能曲线,(b)在不同电流密度下的倍率性能;

图8 为富氮多孔碳材料的超级电容器电化学性能,(a)在不同电流密度的充放电循环性能曲线,(b)在 10 A g^{-1} 电流密度下的循环稳定性。

具体实施方式

[0018] 本发明通过实施例,结合说明书附图对本发明内容作进一步详细说明,但不是对本发明的限制。

实施例

[0019] 一种富氮掺杂多孔结构碳材料的制备方法如下:

步骤(1)取 20 g 苯酚溶解加入 4.26 g NaOH溶液($20\text{ wt}\%$)中,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 10 min ,然后逐滴加入 35.4 g 甲醛溶液($37\text{ wt}\%$),在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 60 min 。冷却后,用 1 M 稀盐酸调整pH至中性,然后放入 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥,最后得到的产物溶解在乙醇中,配制成浓度

20 wt%的水溶性酚醛树脂溶液;

步骤(2)将1 g F127和2 g鸟嘌呤溶于10 g去离子水和20 g无水乙醇的混合溶液,然后取5 g步骤(1)中所述的酚醛树脂乙醇溶液加入上述溶液中,在35 °C下搅拌30 min,反应后将浅黄色溶液导入培养皿中50 °C下干燥6 h,然后放入100 °C烘箱中固化24 h;

步骤(3)将固化后的含氮前驱体研磨,放入在氮气气氛下的管式炉煅烧,首先是在250 °C下煅烧2 h,然后升温至600 °C煅烧3 h,升温速率1 °C/min,降温后,得到黑色粉末;

步骤(4),将上述碳材料用去离子水和无水乙醇进行反复洗涤、过滤,烘干得到富氮掺杂多孔结构碳材料。

[0020] 为了对比添加氮源鸟嘌呤对碳材料合成的影响,又进一步合成无氮源多孔结构碳材料,其制备方法的具体步骤如未特别说明的步骤与富氮掺杂多孔结构碳材料的制备方法相同,不同之处在于步骤(2)中不添加鸟嘌呤,得到无氮源多孔结构碳材料。

[0021] 在富氮掺杂多孔结构碳材料的制备方法中添加鸟嘌呤为氮源,经热重分析和差示扫描量热分析如图1所示,在含氮前驱体碳化过程中,鸟嘌呤和酚醛树脂在400 °C发生吸热分解,氮元素成功地掺入碳框架上,含氮量达18.86 %,其中含有大量的吡啶氮、吡咯氮和石墨型氮,如图2所示。经场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜检测,测试结果如图3所示,从3a中可以看出,制备的无氮源多孔结构碳材料表面平整有零星碎片分布在其表面,从图3b中可以看出其孔径单一。而制备的氮掺杂多孔结构碳材料由于鸟嘌呤分解的有助于扩大碳材料孔径,使碳材料表面出现大量的蜂窝状空洞如图3c,因此具有丰富的孔径分布如图3d。无氮源多孔结构碳材料的微孔含量较多约为87 %,比表面积大为578 m² g⁻¹,其孔径主要分布在1.2 nm的微孔范围内如图4和5所示。而氮掺杂多孔结构碳材料则含有大量的介孔,比表面积为455 m² g⁻¹,介孔含量上升至16 %,孔径主要分布在5.3 nm的介孔范围内。

[0022] 适量的介孔有利于加速锂离子的传递速率,降低其扩散阻力,由于无氮源多孔结构碳材料介孔含量较低,且无氮源参与合成,因此含氮量极低,其电化学性能也较差,如图6所示比容量为148 mAh g⁻¹。然而在相同的电流密度下,富氮掺杂多孔结构碳材料的比电容为607 mAh g⁻¹如图7所示,说明其具有良好的电化学性能。如图8所示当用作超级电容器材料时,在电流密度为0.5 A g⁻¹下,比电容为218 F g⁻¹,在10 A g⁻¹大电流密度下5000次循环后比电容保持率仍有89 %。

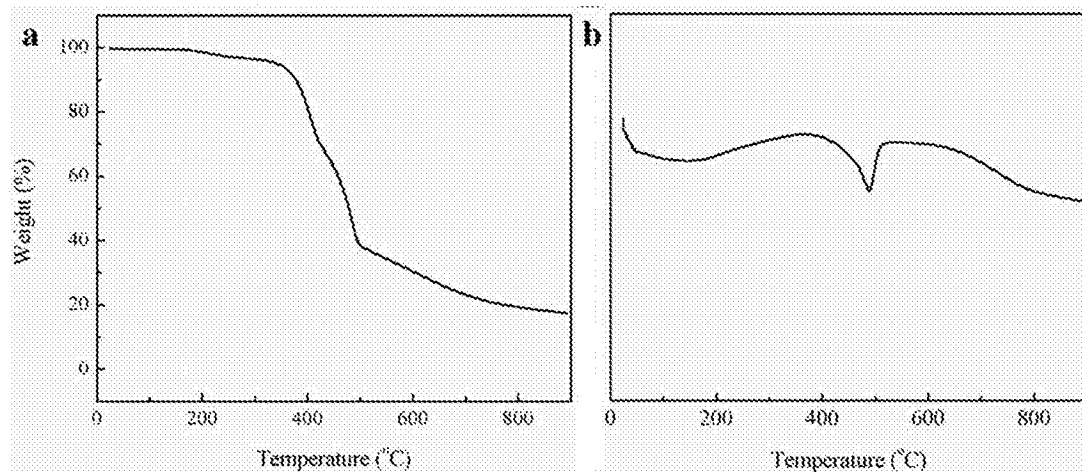


图1

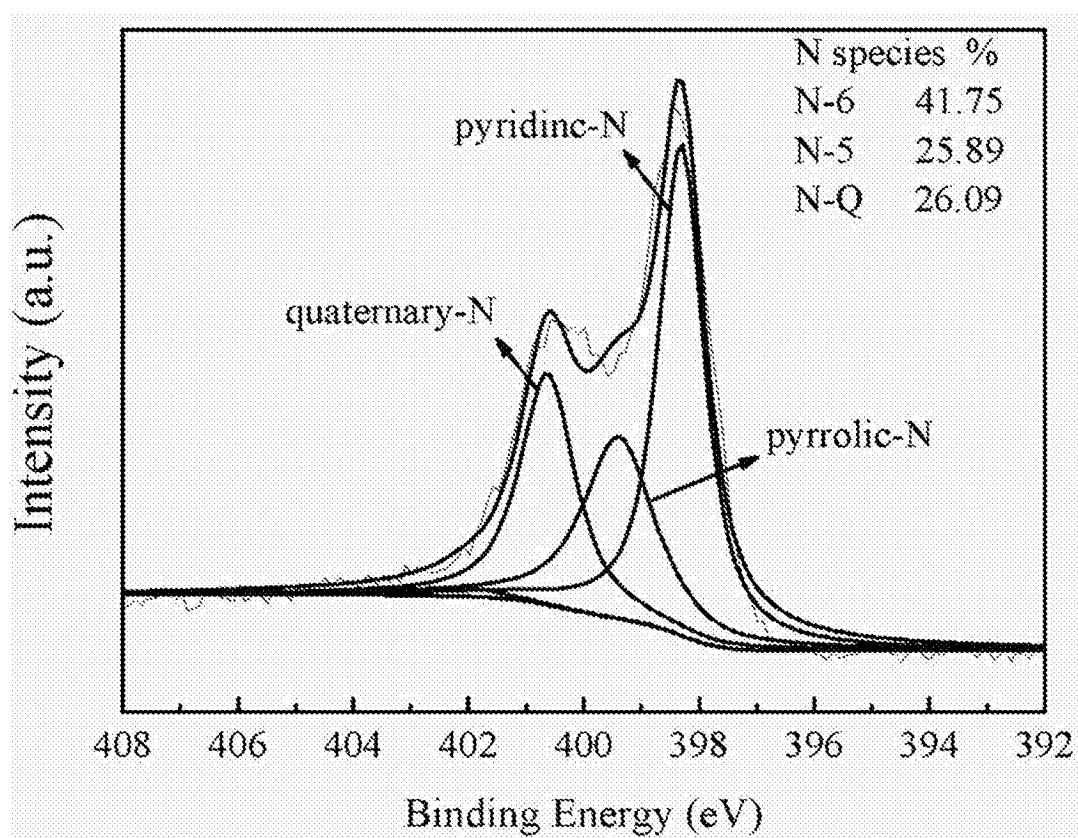


图2

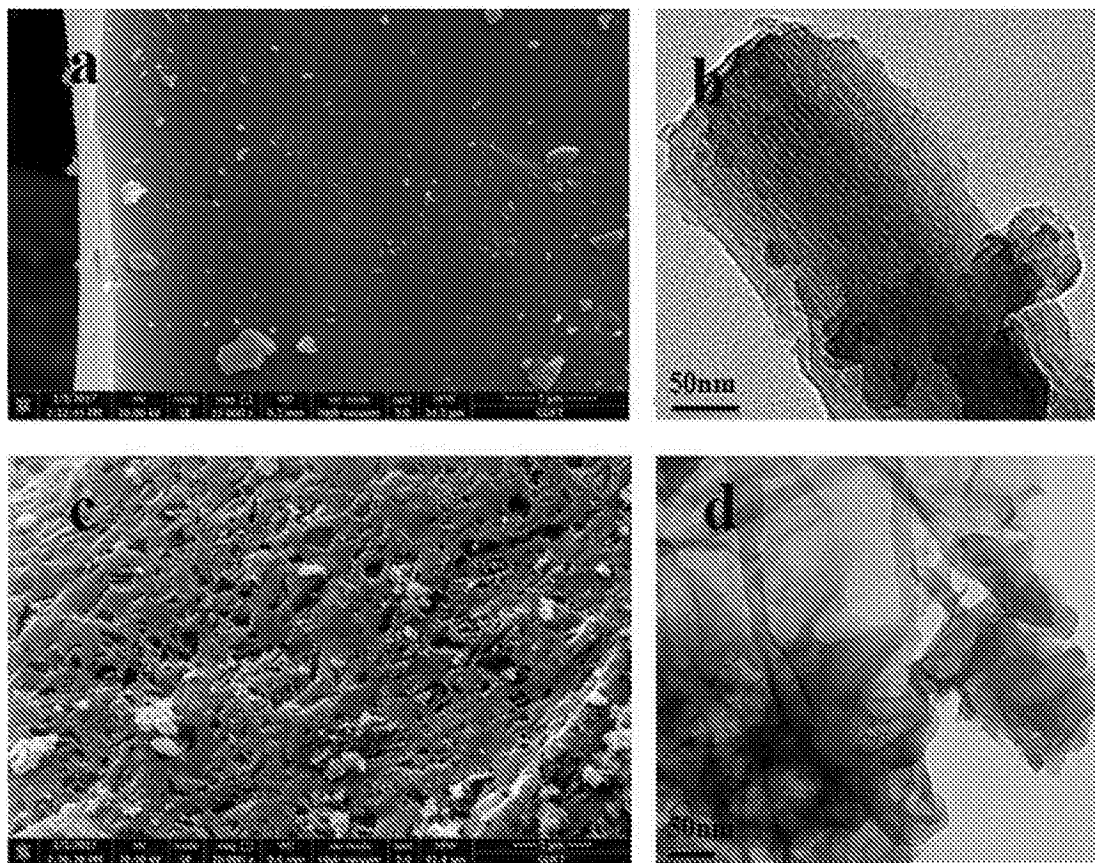


图3

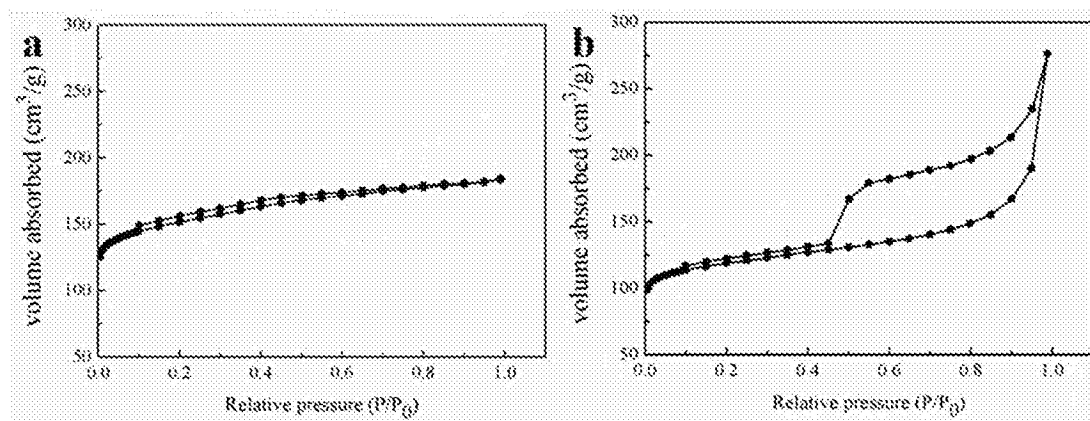


图4

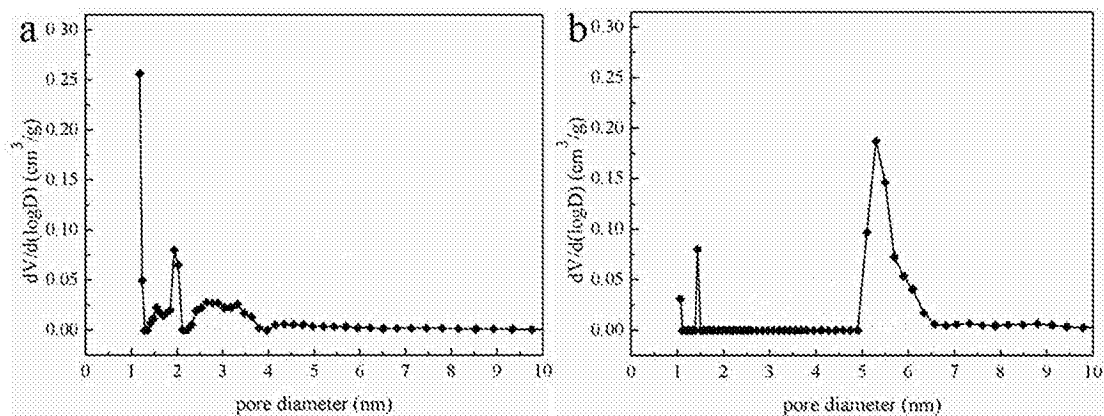


图5

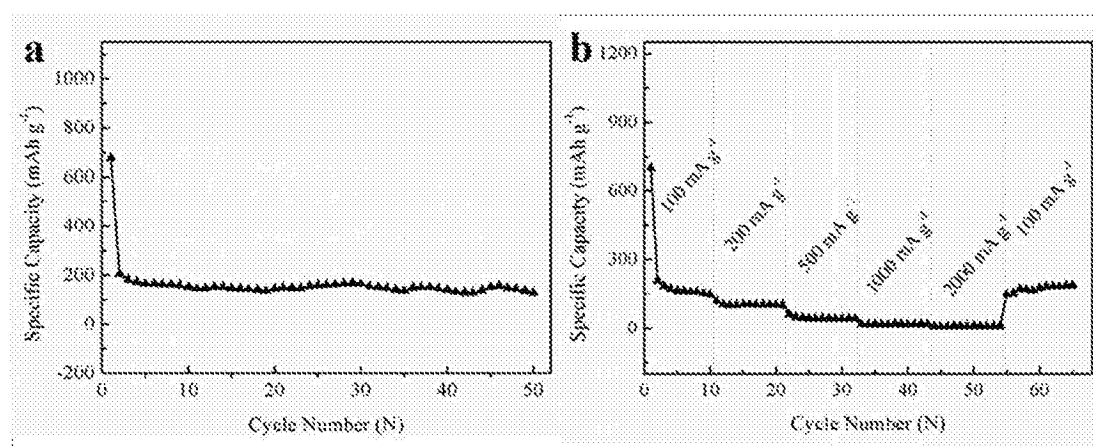


图6

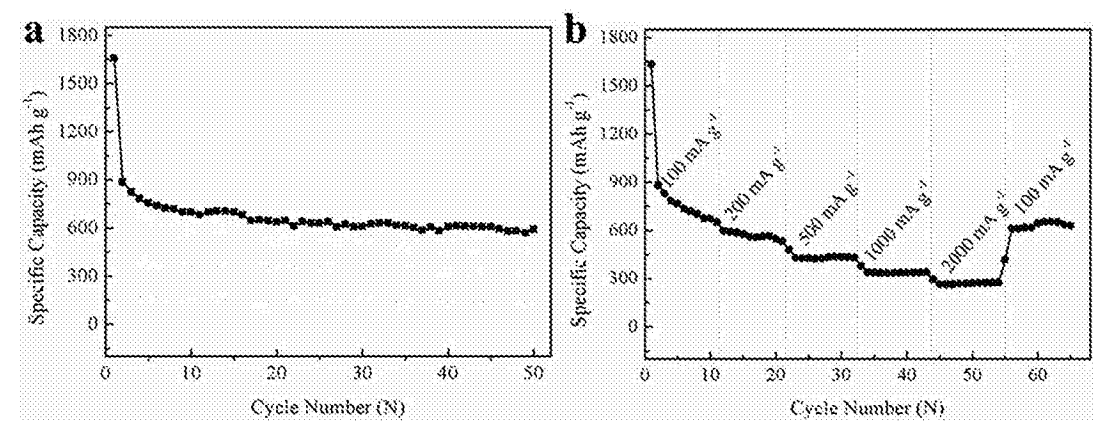


图7

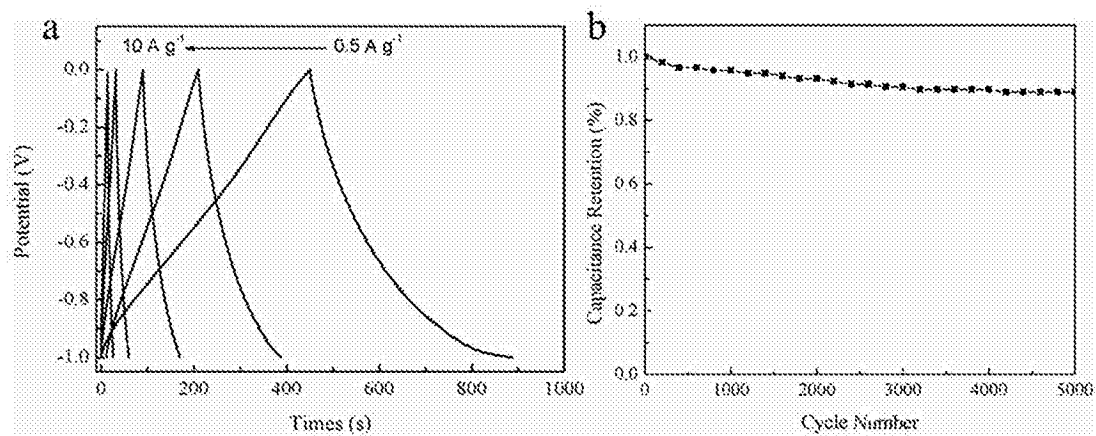


图8