



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107140622 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201710351060.1

(22)申请日 2017.05.18

(71)申请人 西安交通大学苏州研究院

地址 215000 江苏省苏州市工业园区独墅湖高等教育区仁爱路99号C110

(72)发明人 胡景鹏 宋时雪 连崑 金宏  
宗平 张慧 吴世超

(74)专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代理  
事务所(普通合伙) 32257

代理人 冯瑞

(51)Int.Cl.

*C01B 32/184*(2017.01)

*H01G 11/24*(2013.01)

*H01G 11/44*(2013.01)

*H01G 11/36*(2013.01)

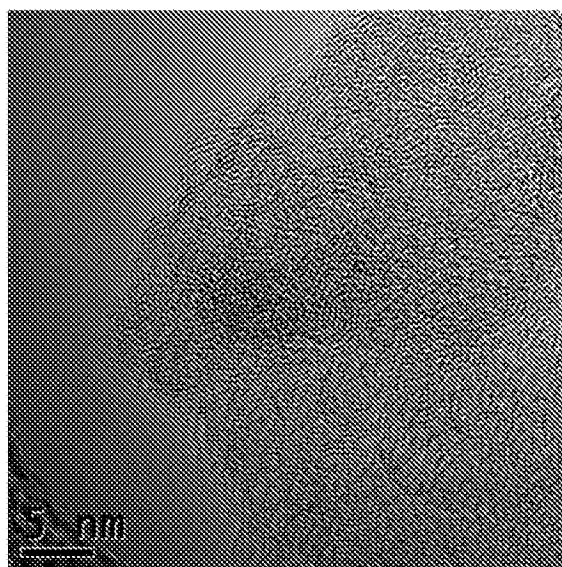
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

多孔石墨烯的制备方法及应用

(57)摘要

本发明涉及一种多孔石墨烯的制备方法,包括以下步骤:将秸秆类生物质浸泡于镍盐的水溶液中,然后在40-100℃下干燥,得到镍盐处理后的秸秆类生物质;在惰气氛中,在350-500℃下碳化镍盐处理后的秸秆类生物质,得到碳化产物;将碳化产物浸入碱的水溶液中,在惰气氛中于600-1000℃下进行活化处理,冷却、洗涤至中性,得到多孔石墨烯。本发明还提供了上述方法制备的多孔石墨烯作为电容器的应用。本发明的方法工艺简单、重复性高、适合大规模批量化生产,利用该方法制备的多孔石墨烯具有比表面积高、导电率好、电容性能优异的优势。



1. 一种多孔石墨烯的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将秸秆类生物质浸泡于镍盐的水溶液中,然后在40-100℃下干燥,得到镍盐处理后的秸秆类生物质;

(2) 在惰性气氛中,在350-500℃下碳化所述镍盐处理后的秸秆类生物质,得到碳化产物;

(3) 将所述碳化产物浸入碱的水溶液中,在惰性气氛中于600-1000℃下进行活化处理,冷却、洗涤至中性,得到所述多孔石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述秸秆类生物质为水稻秸秆、小麦秸秆和玉米秸秆中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍和氯化镍中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述镍盐与秸秆类生物质的质量比为0.05-1:1。

5. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(2)中和步骤(3)中,所述惰性气氛为氮气、氩气或氦气气氛。

6. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(3)中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(3)中,所述碱与碳化产物的质量比为1-8:1。

8. 根据权利要求1所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:在步骤(3)中,冷却后采用水洗、酸洗、水洗的步骤洗涤至中性。

9. 根据权利要求8所述的多孔石墨烯的制备方法,其特征在于:所述酸为盐酸、硝酸和硫酸中的一种或几种。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的制备方法所得到的多孔石墨烯作为电容器的应用。

## 多孔石墨烯的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料领域,尤其涉及一种多孔石墨烯的制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 太阳能、风能、潮汐能等新型绿色能源的发展为传统能源危机及环境问题的改善带来新的机遇。但限于新能源的区域局限与不连续性,发展高性能储能器件已成为当下的研究热点。根据储能机理及应用领域的不同,储能器件可大致分为二次电池、燃料电池以及超级电容器等。近些年来,由于超级电容器突出的功率性能、长循环寿命安全、环境友好等优异性能,其不仅填补了普通二次电池和传统电容器之间的空白,更为新能源及其下游产业的发展提供了广阔的应用前景,受到国内外学者的广泛关注。电极材料作为超级电容器的重要组成部分,其对超级电容器的性能影响至关重要,因此,发展价格低廉、性能优异的电极材料成为当下研究热点。

[0003] 石墨烯作为一种单层 $Sp^2$ 杂化石墨层,具有导电性好、比表面积大( $2630m^2g^{-1}$ )、机械性能及热力学稳定等优势,已发展成为最具潜力的超级电容器电极材料。但受限于制备工艺复杂,成本高昂等因素,石墨烯电极材料仍难以满足大规模生产的需求。

### 发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种多孔石墨烯的制备方法及应用,该方法工艺简单、重复性高、适合大规模批量化生产,利用该方法制备的多孔石墨烯具有比表面积高、导电率好、电容性能优异的优势。

[0005] 本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将秸秆类生物质浸泡于镍盐的水溶液中1-24h,然后在40-100℃下干燥,得到镍盐处理后的秸秆类生物质;

[0007] (2) 在惰性气氛中,在350-500℃下碳化所述镍盐处理后的秸秆类生物质,得到碳化产物;

[0008] (3) 将碳化产物浸入碱的水溶液中,在惰性气氛中于600-1000℃下进行活化处理,冷却、洗涤至中性,得到多孔石墨烯。

[0009] 进一步地,在步骤(1)中,秸秆类生物质为水稻秸秆、小麦秸秆和玉米秸秆中的一种或几种。一方面,秸秆具有天然的多孔特点,不仅为后续多孔碳的制备提供模板,更提高了后续化学试剂的反应位点,提高反应效率;另一方面,秸秆类生物质内部具有二氧化硅骨架模板,其可以与碱相互作用生成硅酸盐溶出而在秸秆中形成孔径。

[0010] 进一步地,镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍和氯化镍中的一种或几种。镍盐起到催化剂的作用,其通过融碳和析碳过程可生成少层石墨烯碳结构,为后续多孔石墨烯结构提供条件。

[0011] 进一步地,镍盐与秸秆类生物质的质量比为0.05-1:1。

[0012] 进一步地,在步骤(2)中和步骤(3)中,惰性气氛为氮气、氩气或氦气气氛。

- [0013] 进一步地,在步骤(2)中,以5-10℃/min的速率升温至350-500℃,进行碳化处理。
- [0014] 进一步地,在步骤(2)中,碳化处理的时间为0.5-2h。
- [0015] 进一步地,在步骤(3)中,碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾中的一种或几种。碱作为活化剂使用,一方面与碳基体作用可制备多孔碳结构;另一方面也可与生物质秸秆中的二氧化硅相互作用而进一步提高其孔径分布。
- [0016] 进一步地,在步骤(3)中,碱与碳化产物的质量比为1-8:1。改变碱与碳化产物的质量比,通过控制活化反应的程度,从而可以调节最终制备的多孔石墨烯中孔径的大小。
- [0017] 进一步地,在步骤(3)中,以5-10℃/min的速率升温至350-500℃,进行活化处理。
- [0018] 进一步地,在步骤(3)中,活化处理时间为0.5-2h。
- [0019] 进一步地,在步骤(3)中,冷却后采用水洗、酸洗、水洗的步骤洗涤至中性。这样做的原因是秸秆生物质在活化处理后会形成硅酸盐,呈胶状,先经水洗,可以将其溶于水,然后经过酸洗,将镍盐除掉,再用水充分洗涤,得到中性多孔石墨烯碳材料。
- [0020] 进一步地,酸为盐酸、硝酸和硫酸中的一种或几种。酸的浓度为0.1-3mol/L。
- [0021] 本发明还提供了一种采用上述制备方法所得到的多孔石墨烯作为电容器电极材料的应用。
- [0022] 借由上述方案,本发明至少具有以下优点:
- [0023] 本发明的以秸秆类生物质作为原料,其来源丰富成本低廉,充分提高了农业秸秆的附加价值,且生物质中的灰分硅酸盐成分在多孔材料的制备过程中起到模板作用,使得最终制备的材料具有较大的比表面积和良好的孔径分布。
- [0024] 本发明制备的多孔石墨烯碳材料应用于电容器的制备时,具有导电率高、比容量高、倍率和循环性能好的优势。
- [0025] 本发明方法工艺简单、成本低廉、可重复性高,适合大规模批量化生产。
- [0026] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

## 附图说明

- [0027] 图1是实施例1制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的TEM图;
- [0028] 图2为实施例1制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的氮气等温吸附图;
- [0029] 图3为实施例1制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的孔径分布DFT图;
- [0030] 图4是实施例1制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的循环伏安图;
- [0031] 图5是实施例1制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的交流阻抗图;
- [0032] 图6是图5中A处的放大图;
- [0033] 图7为实施例2制备的水稻秸秆基多孔石墨烯的TEM图。

## 具体实施方式

- [0034] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。
- [0035] 实施例1
- [0036] 称取1.9g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解于120mL去离子水中,制备镍盐水溶液。将8g干

净水稻秸秆浸泡于上述硝酸镍水溶液中12h,转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后的样品置于管式炉中,在氮气气氛中以5℃/min的升温速率升温至400℃保温1h,得碳化前驱体。称取3g碳化前驱体浸泡入36mL 6M的KOH溶液中2h,后转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后样品置于管式炉中,在氮气气氛下以10℃/min的升温速率升温至700℃保温1h,后随炉冷却。将所得材料先用纯水浸泡12h,过滤并清洗至中性;再将材料浸泡入1M的HNO<sub>3</sub>溶液中12h,过滤,最后用纯水清洗至中性后,将所得材料在100℃鼓风烘箱中干燥,得到多孔石墨烯材料。

[0037] 对上述制备的多孔石墨烯材料进行TEM表征,结果如图1所示。从图1可以看出,该材料具有明显的少层褶皱石墨烯结构,且材料基体中包含大量的小孔孔径。图2-3为上述多孔石墨烯材料的氮气等温吸附图及孔径分布DFT图,证明该材料具有较大的比表面积( $3333\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )且其孔径大量分布于微孔和介孔范围。

[0038] 将上述制备多孔石墨烯材料制备成电极,组装为超级电容器,具体方法如下:

[0039] 将多孔石墨烯材料与导电炭黑、PTFE(聚四氟乙烯)按质量比为8:1:1混合,加入少量无水乙醇充分研磨,待乙醇挥发得混合浆料,后将浆料均匀涂覆于集流体上,以聚丙烯(PP)为隔膜,6M KOH溶液作为电解液制备2032型扣式超级电容器,进行电化学性能测试。结果如图4-6,从图4中可看出,CV曲线基本呈矩形,证明具有良好的双电容特性,矩形面积代表材料比容量情况,可以看出该材料在20mV/s的扫描速率下比容量大致为350F/g;EIS图(图5或图6)中高频区的半圆部分阻抗表示材料具有较小的材料内阻,低频区的直线基本垂直于横坐标,再次证明材料良好的电容特性。

[0040] 实施例2

[0041] 称取0.3g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O充分溶解于120mL去离子水中,制备镍盐溶液。将8g干净水稻秸秆浸泡于硝酸镍溶液中12h,转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后的样品置于管式炉中,在氮气气氛中以5℃/min的升温速率升温至500℃保温1h,得碳化前驱体材料;称取3g碳化前驱体浸泡入36mL 6M的KOH溶液中2h,后转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后样品置于管式炉在氮气气氛下以10℃/min的升温速率升温至800℃保温1h,后随炉冷却。将所得材料先用纯水浸泡12h,过滤并清洗至中性,再将材料浸泡入1M HNO<sub>3</sub>溶液中12h,过滤,最后用纯水清洗至中性后,将所得材料在100℃鼓风烘箱中干燥,即得多孔石墨烯材料。对上述制备的多孔石墨烯材料进行TEM表征,结果如图7所示。从图7可以看出,温度升高后,催化石墨化程度加深,石墨化层数增厚,但碳材料基体仍然具有多孔材料特点。

[0042] 采用如实施例1中的方法,将上述制备多孔石墨烯材料制备成电极,组装为超级电容器。

[0043] 实施例3

[0044] 称取1.6g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O(醋酸镍)充分溶解于120mL去离子水中,制备镍盐水溶液。将8g干净小麦秸秆浸泡于醋酸镍溶液中12h,转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后的样品置于管式炉中,在氮气气氛中以10℃/min的升温速率升温至400℃保温1h,得碳化前驱体材料;称取3g碳化前驱体浸泡入54mL 6M的KOH溶液中2h,后转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后样品置于管式炉在氮气气氛下以10℃/min的升温速率升温至900℃保温1h,后随炉冷却。将所得材料先用纯水浸泡12h,过滤并清洗至中性,再将材料浸泡入1M HCl溶液中12h,过滤,最后用纯水清洗至中性后,将所得材料在100℃鼓风烘箱中干燥,即得多孔石墨烯材料。

[0045] 采用如实施例1中的方法,将上述制备多孔石墨烯材料制备成电极,组装为超级电容器。

[0046] 实施例4

[0047] 称取0.8g  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解于120mL去离子水中,制备镍盐水溶液。将8g干净玉米秸秆浸泡于氯化镍溶液中12h,转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后的样品置于管式炉中,在氮气气氛中以5℃/min的升温速率升温至400℃保温1h,得碳化前驱体材料;称取3g碳化前驱体浸泡入36mL 6M的KOH溶液中2h,后转入60℃鼓风烘箱中干燥。将干燥后样品置于管式炉在氮气气氛下以10℃/min的升温速率升温至700℃保温1h,后随炉冷却。将所得材料先用纯水浸泡12h,过滤并清洗至中性,再将材料浸泡入1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中12h,过滤,最后用纯水清洗至中性后,将所得材料在100℃鼓风烘箱中干燥,即得多孔石墨烯材料。

[0048] 采用如实施例1中的方法,将上述制备多孔石墨烯材料制备成电极,组装为超级电容器。

[0049] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

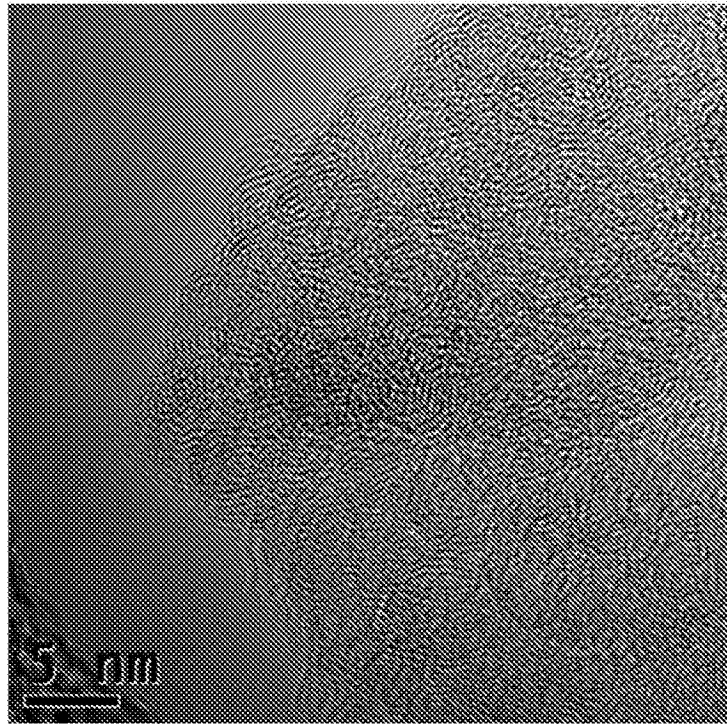


图1

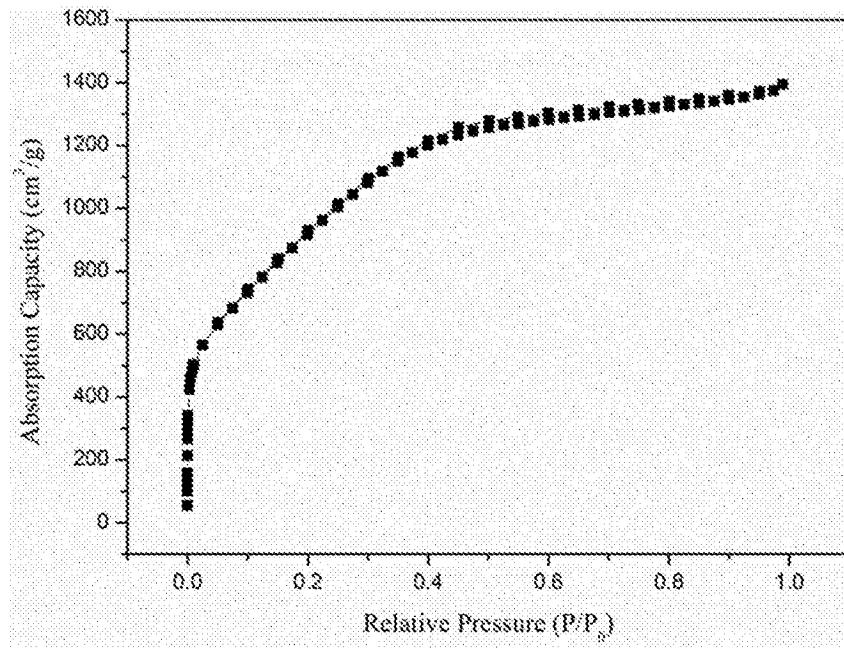


图2

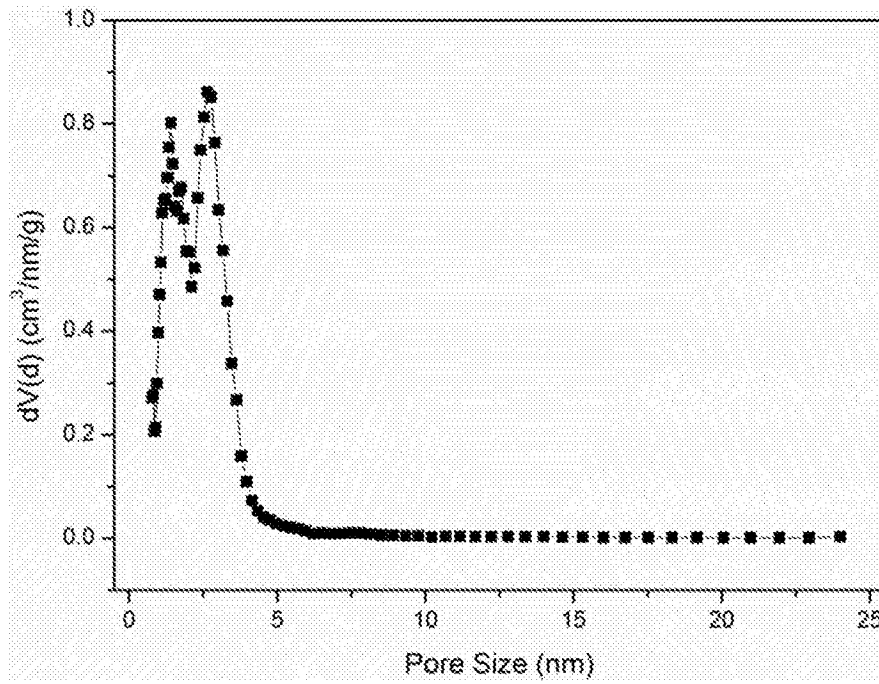


图3

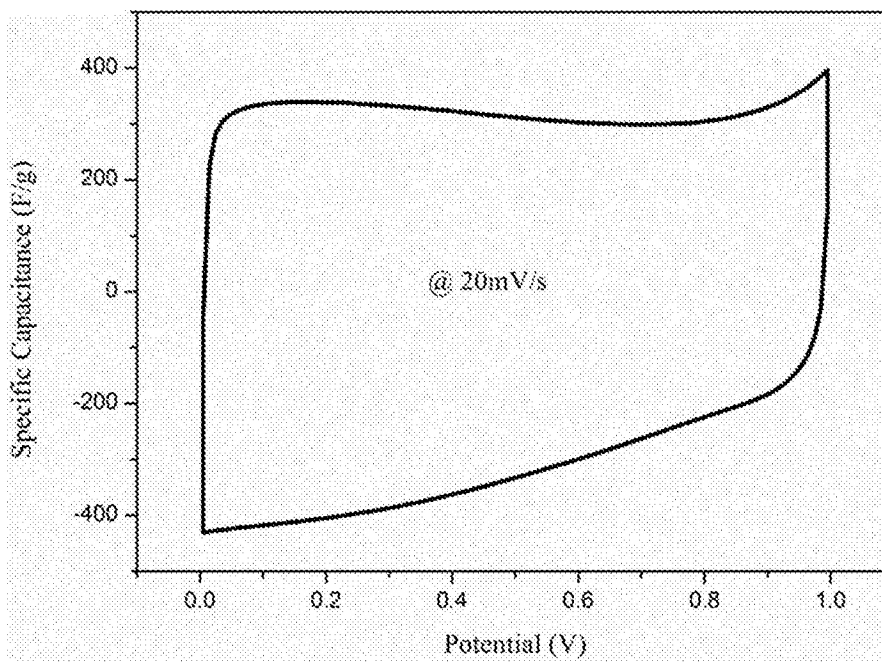


图4



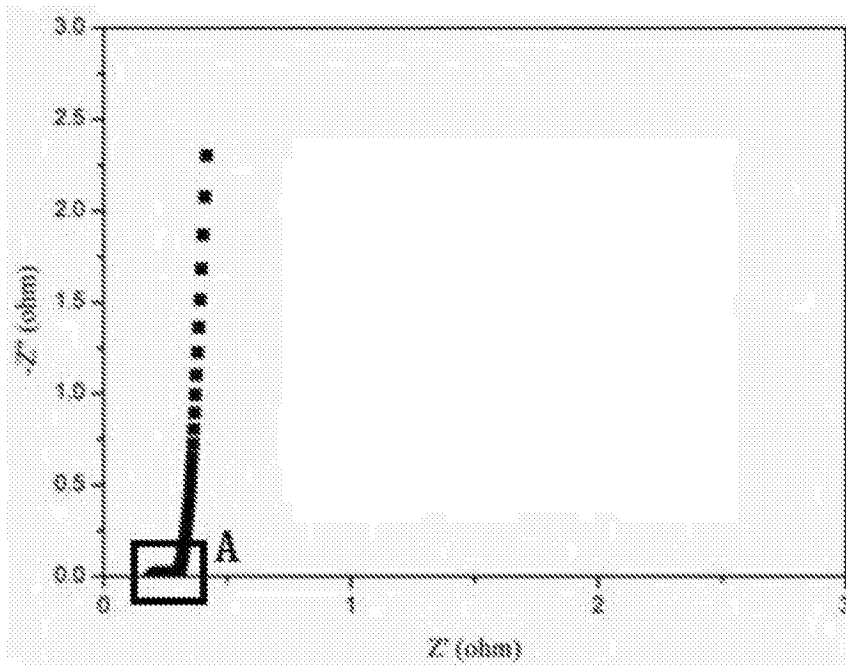


图5

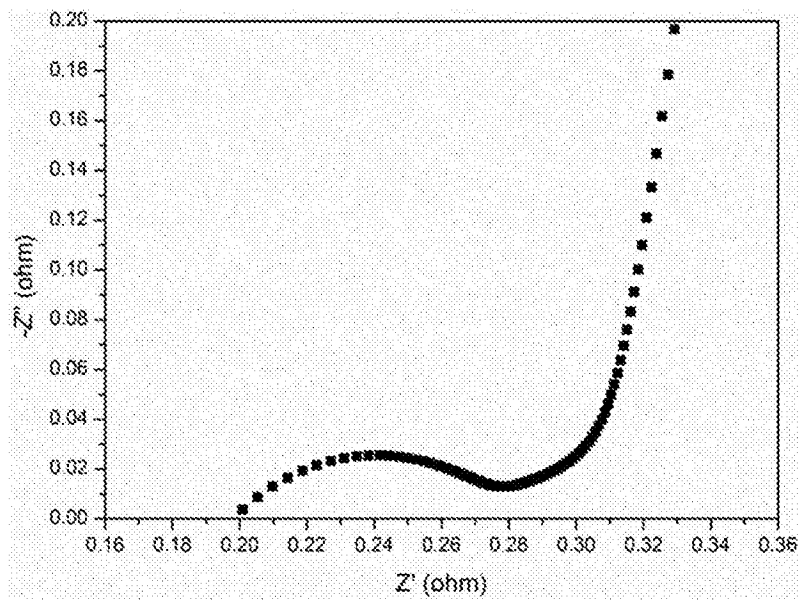


图6

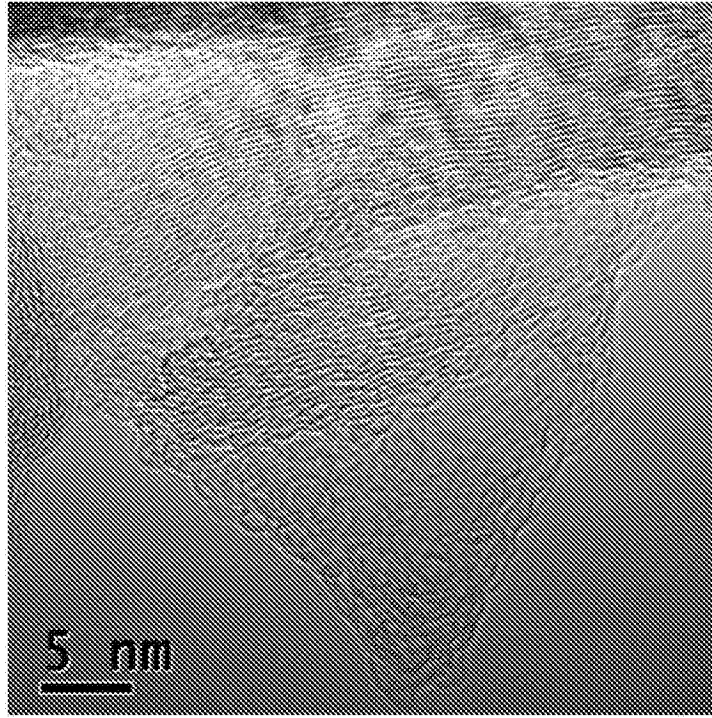


图7