



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107622879 B

(45)授权公告日 2020.01.10

(21)申请号 201710997775.4

H01G 11/38(2013.01)

(22)申请日 2017.10.24

H01G 11/56(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107622879 A

(43)申请公布日 2018.01.23

(73)专利权人 福建宸琦新材料科技有限公司

地址 362200 福建省泉州市晋江市金井镇  
新市村南区1号福州大学晋江研究院

(72)发明人 郑玉婴

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊 林文弘

(56)对比文件

CN 102760866 A, 2012.10.31, 说明书  
[0005]-[0012]、[0069]段.

CN 106517157 A, 2017.03.22, 全文.

CN 105129927 A, 2015.12.09, 说明书  
[0007]-[0008]段.

CN 106629684 A, 2017.05.10, 全文.

CN 102674315 A, 2012.09.19, 全文.

US 2013058008 A1, 2013.03.07, 全文.

审查员 吴靖

(51) Int. Cl.

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/36(2013.01)

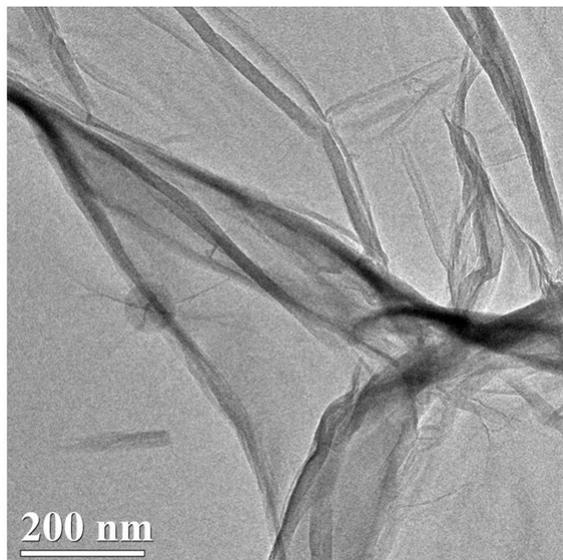
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,将碳纳米管和氮掺杂氧化石墨烯溶解于水中,超声后加入抗坏血酸钠水溶液,100~120℃油浴48~72h,清洗、干燥,制得氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶;再将制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5混合均匀并吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,真空干燥24h,最终制得所需电极。本发明制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极具有比表面积大、密度小的优点,并且具有优越的电化学性能,在便携式、柔性电极材料中有极广泛的应用。



1. 一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

(1) 氧化石墨的制备:将1g石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(V/V=9:1)均匀混合后,缓慢加入6g高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥25h制得氧化石墨粉末;

(2) 氮掺杂氧化石墨烯的制备:取1g氧化石墨粉末加入到100mL水中,超声分散均匀后,得到氧化石墨烯分散液;取氧化石墨烯分散液并加入20g尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,160℃反应3h后自然冷却,得到黑色固体,离心洗涤10次后冷冻干燥,得到氮掺杂氧化石墨烯;

(3) 氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.05g碳纳米管和0.5g氮掺杂氧化石墨烯溶解于100mL水中,超声4h,加入0.5mL 1M抗坏血酸钠水溶液,120℃油浴54h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得所述气凝胶;

(4) 将步骤(3)制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

## 氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电极材料的制备领域,具体涉及一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯作为继富勒烯和碳纳米管发现之后的又一种新型碳同素异形体,独特的原子结构和电子结构使得其表现出传统材料所不具有的多种非凡性能,非常符合超级电容器对电极材料的要求。对石墨烯进行化学改性,如生成衍生物、表面官能团化、化学修饰、化学掺杂等,能够有效地调变其结构和性能,进而实现石墨烯及其相关材料更为丰富的功能和广阔的应用。对于化学掺杂来讲,N原子由于具有与C原子近似的原子半径,可以作为电子供体以取代的方式对石墨烯进行掺杂,且生成的氮掺杂石墨烯表现出较纯石墨烯更多优异的性能。

[0003] 石墨烯气凝胶代表着一类新型的整体性碳质材料,其发达的孔隙、超低的密度以及优异的导电特性赋予了石墨烯气凝胶在能源、环保以及催化等领域广阔的应用前景,是近年来的研究热点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术不足,提供一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法。本发明制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极具有比表面积大、密度小的优点,并且具有优越的电化学性能,在便携式、柔性电极材料中有极广泛的应用。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,具体包括以下步骤:

[0007] (1)氧化石墨的制备;

[0008] (2)氮掺杂氧化石墨烯的制备:将步骤(1)得到的氧化石墨粉末超声分散均匀后,得到氧化石墨烯分散液;取氧化石墨烯分散液并加入尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,160℃反应3h后自然冷却,得到黑色固体,离心洗涤10次后冷冻干燥,得到氮掺杂氧化石墨烯;

[0009] (3)氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.03~0.08g碳纳米管和0.3~0.8g氮掺杂氧化石墨烯溶解于80~150mL水中,超声4h,加入0.3~0.6mL 1M抗坏血酸钠水溶液,100~120℃油浴48~72h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶;

[0010] (4)将步骤(3)制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

[0011] 步骤(1)中所述氧化石墨的制备方法为:将石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(浓硫酸与浓磷酸的体积比为9:1)均匀混合后,缓慢加入高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅

拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥20-30h制得氧化石墨粉末。

[0012] 步骤(2)中,所述氧化石墨粉末与尿素的质量比为1:15~25。

[0013] 本发明的有益效果在于:

[0014] (1)本发明将石墨烯进行N掺杂,N原子由于具有与C原子近似的原子半径,可以作为电子供体以取代的方式对石墨烯进行掺杂,且生成的氮掺杂石墨烯表现出比纯石墨烯更多优异的性能;

[0015] (2)氮掺杂石墨烯与碳纳米管混合制成的气凝胶,碳纳米管能对气凝胶起到支撑作用,防止气凝胶中的气孔结构坍塌,最大程度的保持了气凝胶的比表面积;此外,碳纳米管本身也具有优越的电化学性能,与氮掺杂石墨烯相辅相成;

[0016] (3)本发明用抗坏血酸钠作为还原剂,一方面避免了高温法还原的繁琐,最大程度的减少了高温对气凝胶内部结构的损坏;另一方面,抗坏血酸钠本身也是一种凝胶促进剂,使得凝胶结构更加均匀稳固;

[0017] (4)本发明制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极具有比表面积大、密度小的优点,并且具有优越的电化学性能,在便携式、柔性电极材料中有极广泛的应用;

[0018] (5)气凝胶中加入碳纳米管,碳纳米管可以像骨架一样支撑起气凝胶,使得气凝胶结构不易坍塌,比表面积越大,电化学性能更优越。

## 附图说明

[0019] 图1为氧化石墨烯的TEM图;

[0020] 图2为碳纳米管的SEM图。

## 具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明不仅仅限于这些实施例。

[0022] 对比例1

[0023] 一种石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,具体包括以下步骤:

[0024] (1)氧化石墨的制备:将1g石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(V/V=9:1)均匀混合后,缓慢加入6g高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥20h制得氧化石墨粉末;

[0025] (2)石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.05g碳纳米管和0.5g氧化石墨烯溶解于80mL水中,超声4h,加入0.3mL 1M抗坏血酸钠水溶液,100℃油浴48h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得所述气凝胶;

[0026] (3)将步骤(2)制得的石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

[0027] 实施例1

[0028] 一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,具体包括以下步骤:

[0029] (1)氧化石墨的制备:将1g石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(V/V=9:1)均匀混合后,缓慢加入6g高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥20h制得氧化石墨粉末;

[0030] (2)氮掺杂氧化石墨烯的制备:取1g氧化石墨粉末加入到100mL水中,超声分散均匀后,得到氧化石墨烯分散液;取氧化石墨烯分散液并加入15g尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,160℃反应3h后自然冷却,得到黑色固体,离心洗涤10次后冷冻干燥,得到氮掺杂氧化石墨烯;

[0031] (3)氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.03g碳纳米管和0.3g氮掺杂氧化石墨烯溶解于80mL水中,超声4h,加入0.3mL 1M抗坏血酸钠水溶液,100℃油浴48h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得所述气凝胶;

[0032] (4)将步骤(3)制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

[0033] 实施例2

[0034] 一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,具体包括以下步骤:

[0035] (1)氧化石墨的制备:将1g石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(V/V=9:1)均匀混合后,缓慢加入6g高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥30h制得氧化石墨粉末;

[0036] (2)氮掺杂氧化石墨烯的制备:取1g氧化石墨粉末加入到100mL水中,超声分散均匀后,得到氧化石墨烯分散液;取氧化石墨烯分散液并加入25g尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,160℃反应3h后自然冷却,得到黑色固体,离心洗涤10次后冷冻干燥,得到氮掺杂氧化石墨烯;

[0037] (3)氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.08g碳纳米管和0.8g氮掺杂氧化石墨烯溶解于150mL水中,超声4h,加入0.6mL 1M抗坏血酸钠水溶液,110℃油浴72h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得所述气凝胶;

[0038] (4)将步骤(3)制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

[0039] 实施例3

[0040] 一种氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶电极的制备方法,具体包括以下步骤:

[0041] (1)氧化石墨的制备:将1g石墨与浓硫酸/浓磷酸体系(V/V=9:1)均匀混合后,缓慢加入6g高锰酸钾,均匀搅拌0.5h后,在50℃水浴中搅拌12h,缓慢加入去离子水,并保持温度

低于100℃,逐滴加入5wt%的双氧水,当混合液变成金黄色时,加入盐酸洗涤,反应5分钟后,用去离子水洗涤至中性,并用BaCl<sub>2</sub>检测有无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>残留,随后冷冻干燥25h制得氧化石墨粉末;

[0042] (2) 氮掺杂氧化石墨烯的制备:取1g氧化石墨粉末加入到100mL水中,超声分散均匀后,得到氧化石墨烯分散液;取氧化石墨烯分散液并加入20g尿素,磁力搅拌30min后,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,160℃反应3h后自然冷却,得到黑色固体,离心洗涤10次后冷冻干燥,得到氮掺杂氧化石墨烯;

[0043] (3) 氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶的制备:取0.05g碳纳米管和0.5g氮掺杂氧化石墨烯溶解于100mL水中,超声4h,加入0.5mL 1M抗坏血酸钠水溶液,120℃油浴54h,用去离子水清洗去除杂质,干燥,制得所述气凝胶;

[0044] (4) 将步骤(3)制得的氮掺杂石墨烯/碳纳米管气凝胶、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按照质量比为90:5:5的比例加入同一称量瓶中,搅拌混合均匀并用电吹风将样品吹至糊状,以泡沫镍为集流体,将糊状材料涂覆到泡沫镍上,在120℃下真空干燥24h,最终制得所需电极。

[0045] 将制得的电极进行密度、比表面积以及电化学性能测试,结果如表1所示。

[0046] 表1 气凝胶电极的各项性能

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.17	0.13	0.11	0.15
孔径 (nm)	2-40	2-40	2-40	2-40
比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	598	647	687	651
质量比电容 (F/g)	175	188	201	121
导电率 (S/m)	152	178	192	115

[0048] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

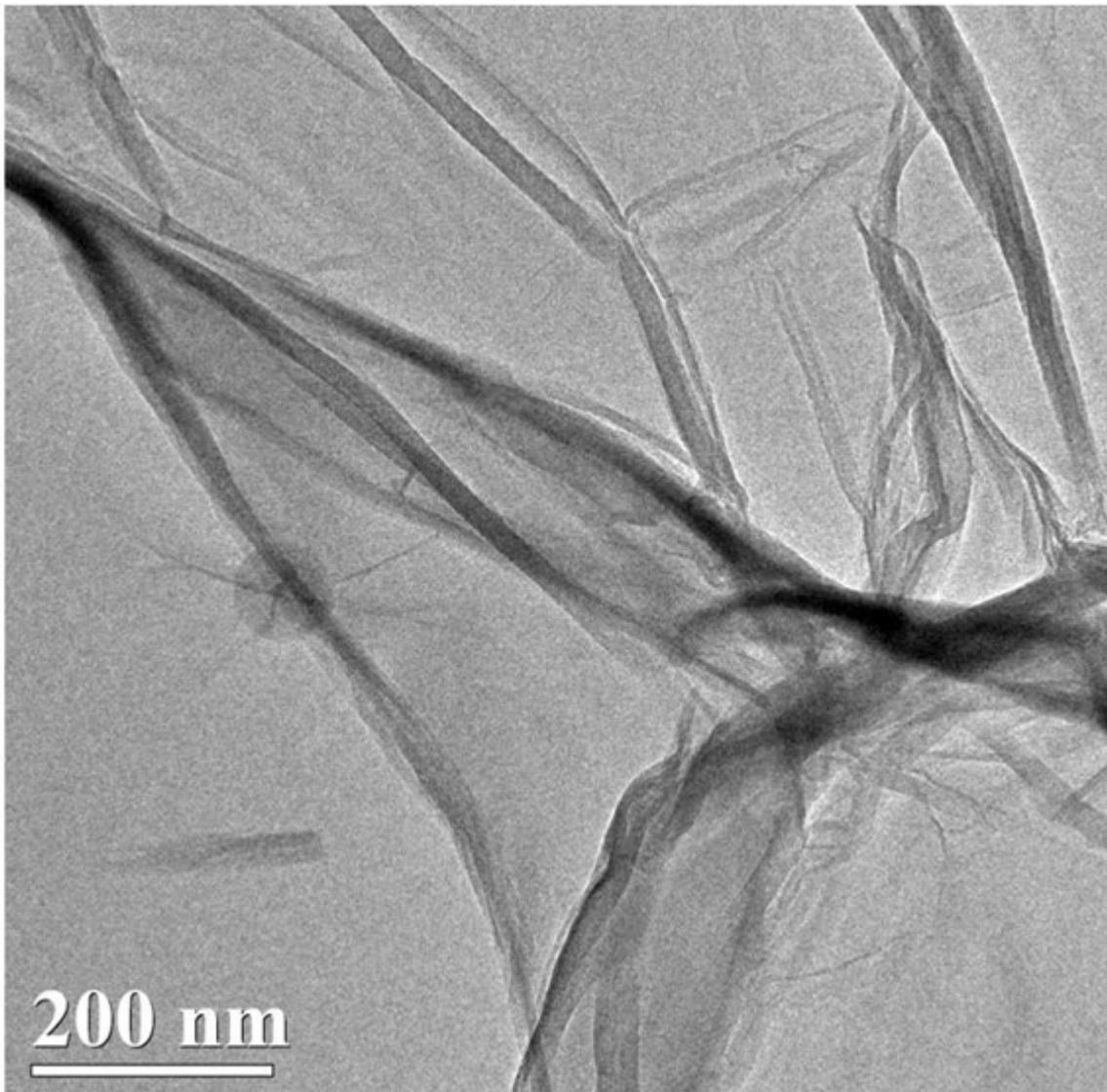


图1

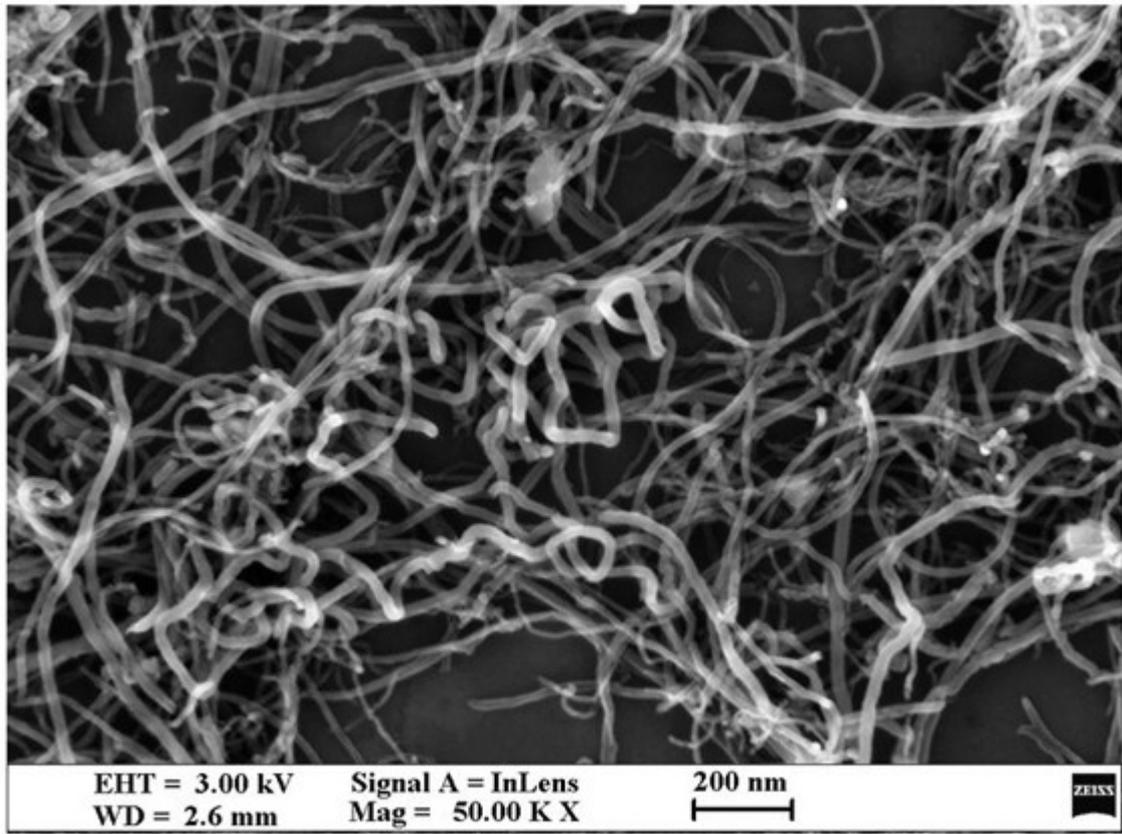


图2