



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106744784 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201510794398.5

CN 102583319 A, 2012.07.18,

(22)申请日 2015.11.18

CN 104495837 A, 2015.04.08,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102086034 A, 2011.06.08,

申请公布号 CN 106744784 A

CN 101891188 A, 2010.11.24,

(43)申请公布日 2017.05.31

CN 101306807 A, 2008.11.19,

CN 104386685 A, 2015.03.04,

(73)专利权人 中国海洋大学

审查员 王甜甜

地址 266100 山东省青岛市崂山区松岭路

238号中国海洋大学

(72)发明人 王焕磊 于文华 毛楠

(51)Int.Cl.

C01B 32/05(2017.01)

(56)对比文件

CN 103964412 A, 2014.08.06,

CN 101298327 A, 2008.11.05,

CN 103771412 A, 2014.05.07,

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔基层次孔碳材料的方法及其用途

(57)摘要

本发明公开了一类浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔基层次孔碳材料的方法及其用途,属于新能源材料领域。该氮氧双掺杂浒苔基多孔碳材料采用活化法制备得到,首先利用一定浓度的KOH、NaOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>溶液等作为活化剂与干燥的浒苔混合,并浸泡一定时间,经干燥后得到浒苔-活化剂前驱体。然后进一步通过高温碳化-活化和酸洗等工艺步骤得到氮氧双掺杂多孔碳材料。该方法得到的电极材料具有三维开放结构、比表面积大、层次孔结构以及丰富的异质元素掺杂等特点,可以通过控制工艺条件对其形貌、结构等进行调控,可用于超级电容器、锂离子电池电极材料。本发明提供的方法以浒苔作为原材料,具有来源丰富、成本低、制备工艺简单的优点,既是浒苔的高附加值利用,也有效的降低了电极材料的成本。

1. 一种浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔多层次孔碳材料的方法,其特征包括如下步骤:

(1) 采用海洋中大型藻类-浒苔作为制备碳材料的前驱体,从海水中收集浒苔,并进行清洗、干燥;首先,将干燥好的浒苔分别与0~6 M的KOH或NaOH或H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>或ZnCl<sub>2</sub>或K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>活化剂溶液浸泡0~48h,直至活化剂能够充分的吸收分散在浒苔基体上,控制浒苔与活化剂的质量用量比为1:0.1~1:10,之后将其进行收集并放入40~120℃的烘箱中进行干燥处理,得到浒苔-活化剂前驱体;

(2) 将前面得到的前驱体置于管式炉中,在惰性气氛下进行碳化处理,碳化温度为600~1200℃,升温速率为0.1~10 度/分钟 惰性气体流量为20~300毫升/分钟,恒温时间为0.5~10小时;由于活化剂的存在,在碳化的同时进行活化处理;

(3) 将碳化/活化后得到的复合物加入到摩尔比为1~6 M的盐酸溶液中,在20~100℃下搅拌2~24小时,反复洗涤多次,然后经过滤分离、洗涤、干燥得到去除杂质后的氮氧双掺杂多层次孔碳材料;

所述方法通过溶液浸渍法引入活化剂到生物质-浒苔中、使活化剂均匀的分布在浒苔基体中,并采用一步碳化-活化处理;所述材料是由氮氧双掺杂多层次孔碳材料构成,这类碳材料具有三维连续“海绵状”开放结构、比表面积高、层次多级孔结构、孔结构调控的特点。

2. 根据权利要求1所述浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔多层次孔碳材料的方法,其特征该材料应用于超级电容器和锂离子电池电极材料。

## 一种浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔基层次孔碳材料的方法及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料领域,提供了一类浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔基层次孔碳材料的方法及其在超级电容器、锂离子电池电极材料等方面的应用。

### 背景技术

[0002] 高性能、低成本碳材料的制备一直成为制约能量存储进步的瓶颈。现如今,考虑到商业成本和可持续发展问题,利用生物质前驱体制备碳材料已成为重要的发展方向。比如椰壳、木材、稻谷壳、核桃壳、香蕉皮、纤维素等被用来制备多孔碳材料,并将其用作超级电容器和锂离子电池电极材料。

[0003] 超级电容器,又称双电层电容器或电化学电容器,具有功率密度高、可逆性好、循环寿命长等特点,在移动通讯、电动汽车、国防科技等领域具有广阔的应用前景。电极材料是超级电容器最重要的部分,电极材料主要有碳材料、贵金属氧化物、导电高分子聚合物等三类。金属氧化物和导电聚合物的由于循环寿命较短等缺点,限制了其在超级电容器方面的应用。而碳电极材料由于具有良好的电化学稳定性,高电导性和循环寿命长等优点,已经成为超级电容器电极材料的主要研究对象。研究表明,开放的形貌结构、连续的孔道结构以及合理的孔径分布能够有效地保证电解液离子的快速输运、大量累积,从而实现较高的电容值以及优异的倍率性能。此外,对碳材料进行异质杂质原子掺杂掺杂,可以获得一定量的氧化还原赝电容,进一步提高碳材料的电容值。

[0004] 锂离子电池具有工作电压高、质量轻、自放电小及无环境污染等突出优点,成为移动电话、摄像机等电子装置小型轻量化的理想电源,也是未来汽车高能动力电池的首选电源。近几年,对锂离子电池的功率密度和能量密度提出了更高的要求,而电极材料是锂离子电池性能提高的决定性因素。目前最常用的负极材料为石墨类负极材料,但其墨理论容量( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ )偏低、倍率性能较差等因素,限制了锂离子电池电化学性能的提高。值得一提的是,石墨电极的层间距较小,将无法实现锂离子的快速有效插入与脱嵌。因此设计和制备高性能锂离子电池碳负极材料是满足电池发展的关键因素。研究表明,实现对碳材料比表面积、孔结构、石墨化程度、元素掺杂与修饰等方面的多功能组合与调控是提高锂离子电池的比容量、循环性能和倍率性能的有效途径。

[0005] 为了进一步提高多孔碳材料的性能,通过浸渍-活化法能够制备出含有大量层次孔结构、异质元素掺杂的多孔材料,非常适合于超级电容器和锂离子电池用电极材料。近年来,由于全球气候变化、水体富营养化等原因,造成海洋大型海藻浒苔绿潮暴发。大量浒苔漂浮聚集到岸边,阻塞航道,同时破坏海洋生态系统,严重威胁沿海渔业、旅游业发展。本发明采用浒苔作为原材料制备新型碳材料,能实现浒苔的资源化,将为它的污染防治开辟蹊径。制备得到的碳材料具有三维开放结构、层次孔孔道、大比表面积以及丰富的氮氧官能团,因此有利于提高材料的电化学性能。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了得到三维开放结构、高比表面积、同时具有高容量和优异倍率性能的氮氧双掺杂浒苔基碳材料,提供一种浸渍-活化法制备氮氧双掺杂多孔碳材料的方法。该氮氧双掺杂碳材料采用价廉的浒苔作为原材料,具有比表面积高、孔径分布可调、高的元素掺杂量等特点,其作为作为超级电容器、锂离子电池电极材料具有良好的电化学性能,且整个制备工艺简单可控、条件温和,成本相对低廉。

[0007] 本发明解决技术问题所采取的技术方案是:首先采用浒苔为原料,采用浸渍-活化方法制备而成。将干燥的浒苔浸入到含有一定浓度的KOH、NaOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>等活化剂溶液中,浸渍一段时间直到活化剂充分浸入到浒苔细胞中;经干燥后将得到的浒苔-活化剂复合物置于管式炉中,在碳化的同时完成活化处理;将碳化-活化后得到的复合物加入到盐酸溶液中,反复洗涤多次,然后经过滤分离、洗涤、干燥得到去除杂质后的氮氧双掺杂浒苔基碳材料。

[0008] 本发明的超级电容器和锂离子电池负极材料电极性能的评价,以本领域众所周知的方法进行,将氮氧双掺杂浒苔基碳材料制成电极,采用循环伏安、充放电和阻抗的方法进行测试。

[0009] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0010] (1) 本发明利用海洋中的污染物浒苔作为原材料,既起到了节约资源的作用同时又保护了自然环境。并且,该发明的制备方法简单易行,节约成本。

[0011] (2) 本发明采用浸渍-活化法制备氮氧双掺杂浒苔基碳材料,使得氮氧掺杂碳材料具有三维开放结构、层次孔结构、开放的孔道结构和大比表面积,这有利于电荷的积累和电解液的传输,是取得优异电化学性能的前提。

[0012] (3) 本发明方法获得的电极材料用于超级电容器和锂离子电池负极材料,具有大的比容量、稳定的循环性能和优异的倍率性能。

[0013] (4) 本发明采用的前驱物原材料中含有氮氧原子,氮氧原子的引入有利于提高其容量性能,使得电极材料其比容量明显增加,并且其稳定性得到较好的保持。

## 附图说明

[0014] 图1 为实施例1氮氧双掺杂浒苔基碳材料扫描电镜(SEM)照片。

[0015] 图2 为实施例1氮氧双掺杂浒苔基碳材料透射电镜(TEM)照片。

[0016] 图3 为得到氮氧双掺杂浒苔碳电极材料用于超级电容器的比电容量(纵坐标)与电流密度(横坐标)的关系图,图中从上至下三条曲线依次对应实施例1、实施例2、实施例3。

[0017] 图4 为得到氮氧双掺杂浒苔碳电极材料用于锂离子电池负极的比容量(纵坐标)与不同电流密度下循环圈数(横坐标)的关系图,图中从上至下三条曲线依次对应实施例1、实施例2、实施例3。

## 具体实施方式

[0018] 我们采用以下具体实施例的方式对本发明做出说明,但并非仅限于实施例。

[0019] 实施例1

[0020] 我们从海水中获取浒苔,用蒸馏水进行清洗并干燥。取干燥好的浒苔与3M的KOH溶

液混合,浸泡12h,然后经过干燥得到浒苔-KOH前驱体复合物,控制浒苔与KOH的质量比为1:1。之后,将干燥好的复合物放入管式炉中,紧接着在 $40 \text{ mL min}^{-1}$ 的 $\text{N}_2$ 气氛下以 $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的速度升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,并在该温度下保温1h,待冷却后可得到碳化样品。将得到的产物用2M的盐酸清洗12h以上,从而去除杂质,然后用去离子水洗涤并抽滤,之后将样品放入 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥8h以上,得到氮氧双掺杂浒苔基碳电极材料。将所得到的氮氧双掺杂浒苔基碳电极材料与导电炭黑(Super P)和黏结剂(聚偏氟乙烯)以8:1:1的质量比混合搅匀,用1-甲基-2-吡咯烷酮溶液混合成泥浆状,涂覆在光滑的电极片上,并将其放入到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥,得到超级电容器和锂离子电池用电极片。

[0021] 利用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)观察碳材料的形貌结构,通过77 K氮气吸附测试对多孔碳的质构特征进行表征,最后用充放电方法测试该电极材料在离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐,EMIM  $\text{BF}_4$ )中的电容行为以及在1M六氟磷酸锂电解液中的锂离子电池负极材料,测试温度均为室温。图1展示了该氮氧双掺杂浒苔基碳材料的扫描电镜图片,图2展示了该氮氧双掺杂浒苔基碳材料的透射电镜图片,展示该碳材料开放的三维结构以及层次孔结构。图3展示了该样品作为超级电容器电极在不同电流密度下的比电容性能变化,可以看出其优异的电容性能,具有较好的容量保持率。图4展示该样品作为锂离子电池负极在不同电流密度下的容量变化,可以看出容量随着电流密度的增加而降低。表1中列出了该电极材料的具体测试结果。

#### [0022] 实施例2

[0023] 本实施例的方法与实施例1基本相同,所不同的仅仅是:干燥好的浒苔与2M的KOH溶液混合,浸24h,然后经过干燥得到浒苔-KOH前驱体复合物,控制浒苔与KOH的质量比为1:0.5。该电极材料用于超级电容器和锂离子电池负极在不同电流密度下比容量的变化同样反映在图3和图4中。表1中列出了该电极材料具体的测试结果。

#### [0024] 实施例3

[0025] 本实施例的方法与实施例1基本相同,所不同的仅仅是:干燥好的浒苔与1M的KOH溶液混合,浸48h,然后经过干燥得到浒苔-KOH前驱体复合物,控制浒苔与KOH的质量比为1:0.25。该电极材料用于超级电容器和锂离子电池负极在不同电流密度下比容量的变化同样反映在图3和图4中。表1中列出了该电极材料具体的测试结果。

[0026] 从表1可以明显看出,本发明的氮氧双掺杂浒苔基碳材料的比表面积、孔体积较高,孔结构中微孔和介孔的比例得到了有效调控。此外,样品中氧元素含量在11 at%以上,氮元素含量接近1 at%,证明成功实现了丰富的氮氧官能团掺杂修饰。在用于超级电容器电极上,比电容量由电流密度为 $1 \text{ A g}^{-1}$ 下的充放电曲线计算得到;电容保持率为 $100 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度下的比电容相对于 $1 \text{ A g}^{-1}$ 下比电容所占的百分比,这一数值越高,表明电极材料受电流密度的影响越小,相应的电化学电容性能越好。可以看出,本发明制备的氮氧双掺杂浒苔基碳材料是一种比较理想的超级电容器电极材料,其在离子液体中的比电容值可以高达 $201 \text{ F g}^{-1}$ 以上。在用于锂离子电池负极上,比容量由电流密度为 $0.1 \text{ A g}^{-1}$ 下循环10圈后的充放电曲线计算得到。可以看出,本发明制备的氮氧双掺杂浒苔基碳材料同样是一种比较理想的锂离子电池负极材料,其比容量均保持在 $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ 以上。

#### [0027] 表1

[0028]

电极材料	比表面积 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	孔体积 ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	微孔占有率 (%)	介孔占有率 (%)	氮含量 (at%)	氧含量 (at%)	比电容值 ( $\text{Fg}^{-1}$ )	电容保持率(%)	比容量 ( $\text{mAhg}^{-1}$ )
实施例1	1879	0.99	56.9	43.1	0.85	11.76	201	61	1210
实施例2	1532	0.78	60.6	39.4	0.74	11.36	153	48	1090
实施例3	2073	0.97	71.7	28.3	0.64	12.24	130	15	1020

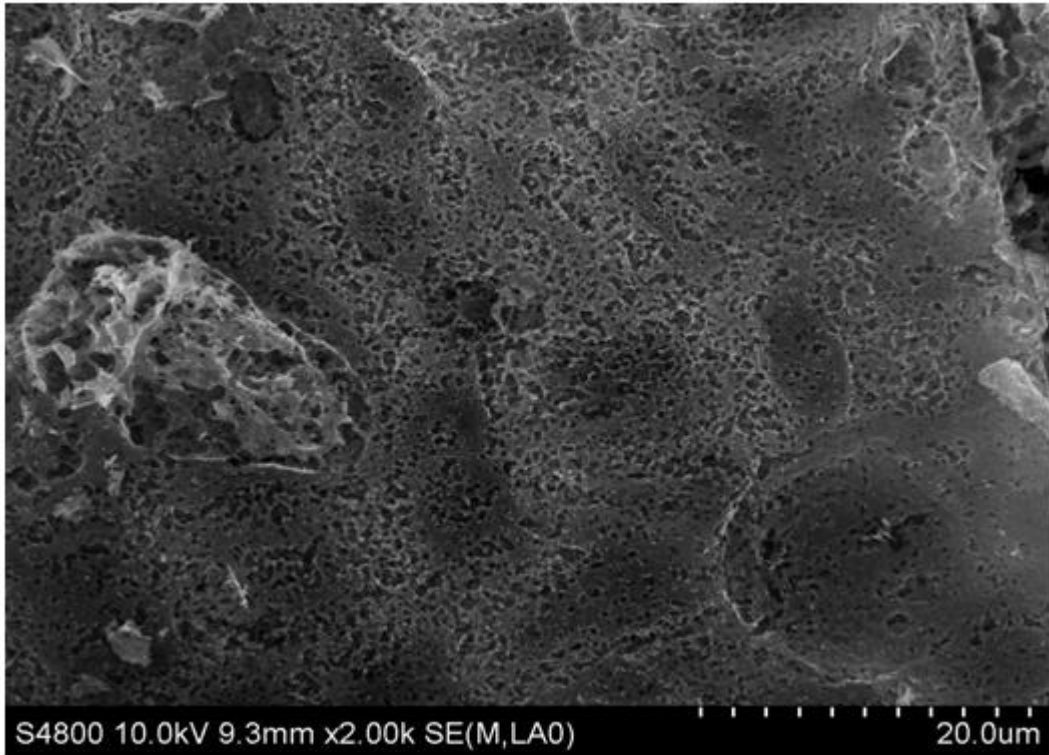


图1

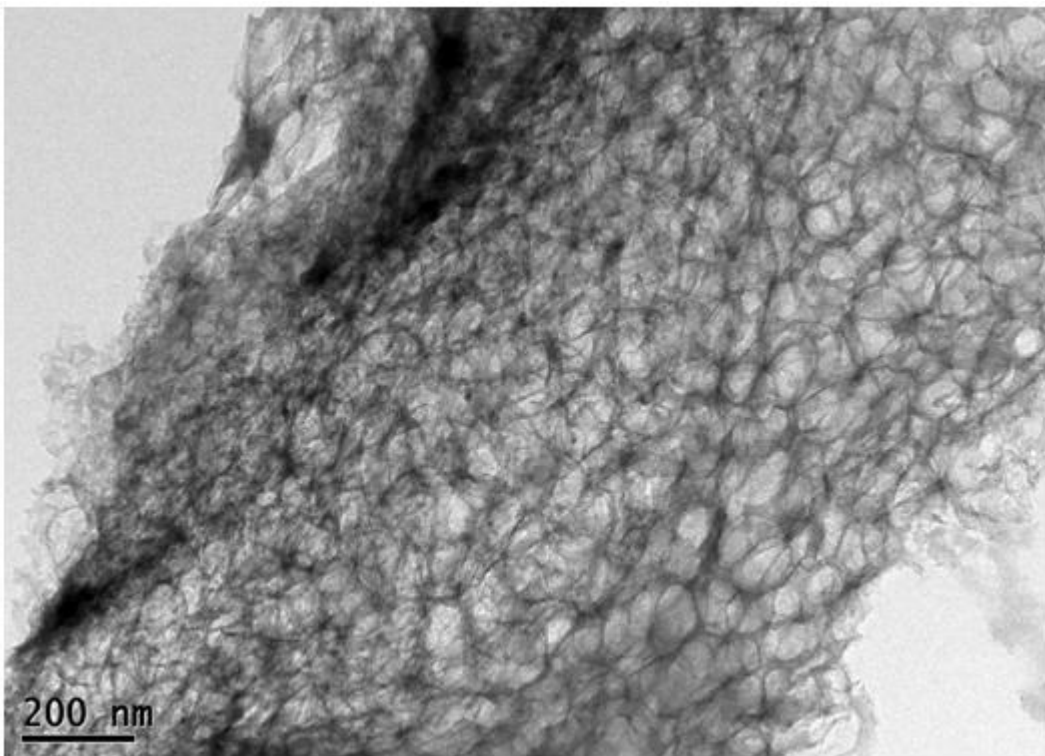


图2

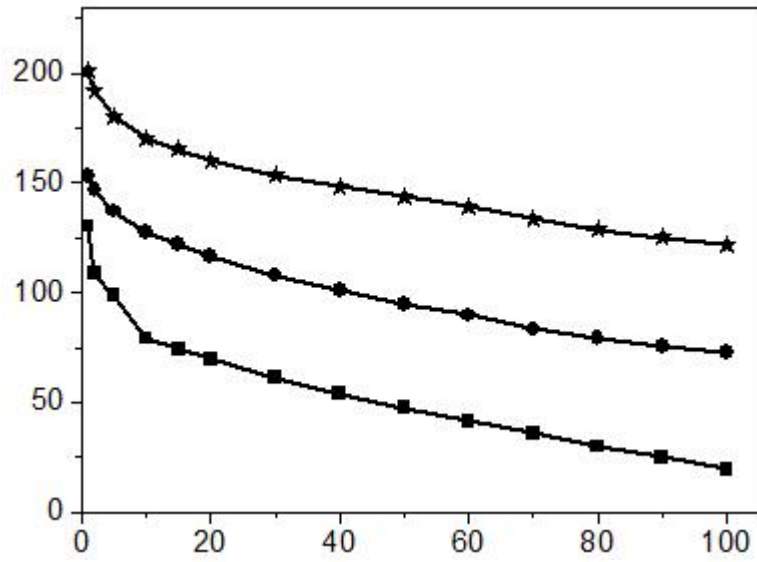


图3

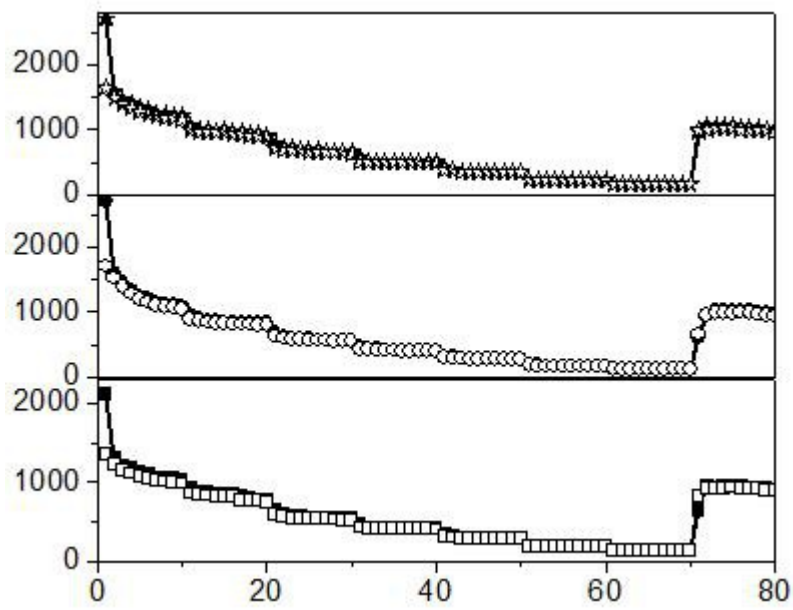


图4