



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104576077 A

(43) 申请公布日 2015.04.29

(21) 申请号 201410848276.5

(22) 申请日 2014.12.31

(71) 申请人 江苏江大环保科技开发有限公司

地址 225400 江苏省泰州市泰兴市虹桥工业
园区

(72) 发明人 李在均 殷园园 蔡金飞 张明

(51) Int. Cl.

H01G 11/34(2013.01)

H01G 11/36(2013.01)

H01G 11/26(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法及
在超级电容器中的应用

(57) 摘要

本发明属于化学领域,提供了一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法及在超级电容器中的应用,包括 1) 木质素基活性炭的制备,2) 混合氧化石墨与活性炭,得到氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物,3) 将复合物通过碱活化后,高温裂解还原,制得石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料,4) 制备电极片。与现有技术相比,本发明所得到的石墨烯 / 木质素基活性炭提供了更大的比表面、更小的传质阻力和更优异的导电率。此外,所合成的石墨烯 / 木质素基活性炭应用于超级电容的电极材料,在成本和性能上大大优于现有的活性炭材料。

1. 一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

1) 将木质素与碱性物质溶于去离子水, 搅拌, 蒸干, 惰性气氛高温裂解, 制得木质素基活性炭;

2) 将 1) 所制备木质素活性炭与氧化石墨混合, 超声分散, 加入交联剂, 室温下反应, 干燥, 得到氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物;

3) 将 2) 制备的氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物与氢氧化钾分散于去离子水, 依次经搅拌, 过滤, 烘干后于混有还原性气体的惰性气氛中高温裂解还原, 制得到石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 所述的碱型物质是氢氧化钠或氢氧化钾, 或者氢氧化钠与氢氧化钾的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 1) 中木质素和碱性物质的质量比为 1:1~1:6, 所述的高温裂解温度和时间分别为 500~900°C 和 1~4 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 2) 中的木质素基活性炭和氧化石墨的质量比为 10:1 ~ 5:1。

5. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 2) 中的交联剂为戊二醛、间苯二酚和硼砂中的一种或多种, 所述的室温为 25°C, 室温下反应时间为 1~5 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 3) 中氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物和氢氧化钾的质量比为 1:1~1:6, 高温裂解温度和时间分别为 550~950°C 和 1~5 小时。

7. 一种利用根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法制备的石墨烯 / 木质素基活性炭在超级电容器的应用, 其特征在于, 其步骤为: 将石墨烯 / 木质素基活性复合材料和聚四氟乙烯按照 1:0.15~1:0.05 的质量比混合, 搅拌均匀, 涂于泡沫镍表面, 制备成超级电容器电极片。

8. 根据权利要求 7 所述的石墨烯 / 木质素基活性炭在超级电容器的应用, 其特征在于, 所述装配超级电容用的隔膜是选自聚丙烯材料制成的隔膜, 所述装配超级电容用的电解液为四氟硼酸四乙基铵与乙腈或碳酸丙烯酯配制的有机电解液。

一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法及其在超级电容器中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,特别涉及一种石墨烯 / 木质素基活性炭的制备方法及其在超级电容器中的应用。

背景技术

[0002] 超级电容器是上世纪七、八十年代发展起来的一种新型的储能装置,是一种介于传统电容器与电池之间具有特殊性能的电容器,主要依靠双电层和氧化还原赝电容储存电能,因而不同于传统的化学电源。超级电容器的突出优点是功率密度高、充放电时间短、循环寿命长和工作温度范围宽,在国防、铁路、电动汽车电子、通讯、航空航天等领域具有广泛应用前景。按照储能机理的不同,超级电容器可分为三类:基于多孔炭电极 / 电解液界面双电层储能的双电层电容器,基于金属氧化物或导电聚合物表面快速氧化还原反应储能的准电容器,以及两个电极分别以双电层和准电容为储能机制的混合电容器,也称非对称电容器。当前,商品化超级电容器的主流是双电层电容器(包括无机电解液体系和有机电解液体系两种)。其中双电层电容器利用电子和离子或偶极子在电极 / 溶液表面的定向排列所产生的双电层来储存电荷,而法拉第准电容器则是通过电活性物质在电极表面或体相的准二维空间内发生化学吸附、脱附或氧化还原反应引起的电容,可分为吸附赝电容和氧化还原赝电容。因此,电极材料的性能直接决定电容器的储能品质。

[0003] 目前,应用于超级电容器的材料主要有碳基材料(活性炭、碳纳米管、炭气凝胶、石墨烯)、过渡金属氧化物或氢氧化物和导电聚合物(聚苯胺)。而碳材料因物理化学性质稳定,成本低,形式多样,易加工,孔径结构可控性好等特点而被广泛应用(Arunabha Ghosh, Young Hee Lee, ChemSusChem 2012, 5(3), 480-499)。其中活性炭因为具有比表面积大、孔隙结构可调、电化学稳定性高、制备简单、价格低廉、原料丰富、绿色环保等优点,在超级电容器电极材料方面具有重要的应用和开发价值。自 Ruoff 等于 2008 年首次报道了石墨烯的电容性能后,这种具有二维纳米结构、高电导率的新型炭材料在超级电容器领域的应用迅速受到关注,成为当前研究的一个热点(Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S, Nano Lett 2008, 8, 3498-3502)。石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的一种新型碳质材料,它具有片状的孔隙结构和良好的电子导电性能,在双电层充放电过程中这些特性有利于离子和电子的快速转移,因此它具有电化学稳定、电导率高和充-放电快等显著特点,是理想的电极材料。

[0004] 然而,目前应用于超级电容器的活性炭虽然比表面积大,但其电导率却随其比表面积的增加而降低,从而极大影响了双电层电容的充放电性能。石墨烯片层间存在强的范德华力,它们易于团聚,甚至重新回到石墨状态,这必将带来石墨烯材料的比表面和导电性大幅度降低,导致石墨烯超级电容比电容迅速减少,这严重地制约了石墨烯在超级电容器中的广泛应用。此外,石墨烯制备工艺不够成熟,成本太高,阻碍了其工业化应用。因此,构建一种活性炭 / 石墨烯复合材料且有效实现二者协同作用具有重大的实用价值。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的活性炭电导率较低、石墨烯团聚严重且成本较高的问题,本发明提供了一种石墨烯与活性炭复合材料的制备方法。该方法有效制备了一种结构稳定、电导率高、比电容较大及比表面积优异的高性能复合电极材料,且方法简单,绿色经济。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案为:

一种石墨烯/木质素基活性炭复合材料的制备方法及在超级电容器中的应用,包括以下步骤:

1)将氢氧化钠、氢氧化钾中一种或两种的者混合物与木质素按 1:1~6:1 的比例溶于去离子水中,依次搅拌、蒸干后于惰性气体氛围中以 500~900 °C 高温裂解 1~4 小时,制得木质素基活性炭;

2)将步骤 1)中所制备木质素基活性炭与氧化石墨按 10:1 ~ 5:1 的比例超声分散于去离子水,在去离子水中加入戊二醛、间苯二酚、硼砂中的一种或几种作为交联剂,25°C 室温下反应 1~5 小时后干燥,得到氧化石墨/木质素基活性炭复合物;

3)将步骤 2)制备的氧化石墨/木质素基活性炭复合物与氢氧化钾按 1:1~1:6 的质量比分散于去离子水,依次搅拌,过滤,烘干后于混有 1%~20% 的惰性气体的还原性气体中高温裂解还原,得到石墨烯/木质素基活性炭复合材料,所述高温裂解温度和时间分别为 550~950 °C 和 1~5 小时;

进一步地,所述的惰性气体为氮气、氩气、氢气中的一种或多种。

[0007] 进一步地,利用采取以上工艺制备出的石墨烯/木质素基活性复合材料制备超级电容器的工艺为:将石墨烯/木质素基活性复合材料与聚四氟乙烯混合以 1:0.15~1:0.05 的质量比例混合并搅拌均匀,涂于泡沫镍表面,装配成超级电容器的电极片。

[0008] 进一步地,所述的装配超级电容用的隔膜可选用聚丙烯材料制成,所述的装配超级电容用的电解液为四氟硼酸四乙基铵与乙腈或碳酸丙烯酯配制的有机电解液。

[0009] 本发明的一种石墨烯/木质素基活性炭复合材料的制备方法及在超级电容器中的应用的较佳的实施例包括以下步骤:

1)木质素基活性炭的制备:称取 2~5 g 木质素、2~30 g 氢氧化钾,混合溶于 50~100 mL 去离子水,在 40~90 °C 恒温水浴中搅拌 1~4 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5~10 °C /min 升温到 500~900 °C 恒温 1~4 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 60~90 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭;

2)氧化石墨/木质素基活性炭复合物的制备:称取 0.2~0.8 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 1~8 g 木质素基活性炭,加入 15~25 mM 戊二醛、9~12 mM 间苯二酚、0.05~0.07 mM 硼砂,超声反应 1~5 小时,过滤,50~70 °C 温度下烘干,得到氧化石墨/木质素基活性炭复合物;

3)石墨烯木质素基活性炭复合材料的制备:称取 2.8~5.6 g 氧化石墨/木质素基活性炭复合物、8.4~33.6 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水,60~80 °C 下搅拌 1~5 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 3%~6% 氢气的氩气氛围中以 5~10°C /min 速度升温到 550~950°C 并恒温 1~5 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 60~90 °C 下真空干燥,得到石墨烯/木质素基活性炭复合材料。

[0010] 4)电极制备:称量 30 mg 石墨烯/木质素基活性炭复合材料研磨,加入比重为 15% 的粘结剂 PTFE15%,用无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60~105 °C 下真空干燥 6~12 小时后得到所需电极片。

[0011] 在该较佳实施例中,木质素经氢氧化钾活化后高温直接碳化制得木质素基活性炭;戊二醛、间苯二酚、硼砂等的化学键合作用将氧化石墨烯均匀包覆于活性炭表面形成稳定的氧化石墨烯/木质素基活性炭复合物;将氧化石墨烯/木质素基活性炭复合物与氢氧化钾混合均匀,经高温裂解还原制备石墨烯/木质素基活性炭复合材料。研究表明,所得到的石墨烯/木质素基活性炭复合材料在压力 20 Mpa 下电导率为 25 S/cm 以上,将其作为超级电容器的电极材料,比电容量在 130 F g⁻¹以上,循环充-放电 1000 次后,其容量还能保持 96% 以上。

[0012] 本发明的各优选方案可互相组合使用。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下显著优势:

(1) 本发明采用有机交联剂制备结构稳定、导电性优异的石墨烯/木质素基活性炭复合材料。通过交联剂的化学键合作用将石墨烯包覆于活性炭表面,有效阻止了石墨烯的团聚。石墨烯本身的优异导电性及巨大比表面积,增加了活性炭粒子间的电子传递及活性炭的比表面积,使得超级电容的双电层电容量部分明显增加。此外,以木质素制备出电化学性能突出的活性炭本身也拓宽了木质素的应用范围,在增加活性炭来源的同时,有效提高了农作物垃圾的再利用,绿色环保。

[0014] (2) 对于超级电容而言,电活性成分与电解液之间的传质问题是决定电极材料性能优劣的关键因素。只有能接触到电解液的电活性成分才可能对超级电容的充放电过程中发挥作用,哪些深埋于电极内部不能接触到电解液的电活性成分对超级电容的充-放电容量没有任何贡献。本发明所涉及的活性炭具有丰富的孔隙结构,它为电极上电活性成分与电解质在界面上进行电化学反应提供了发达的传质通道网络,使电解液可以深入到内部与电极材料的基本结构单元—纳米带充分接触,纳米带表面的电活性成分都能与电解液在界面上发生电化学反应,其传质速率明显高于现有技术。此外,活性炭大分子结构阻止了石墨烯纳米带的团聚,石墨烯优异导电性使得电子转移也明显快于现有技术,从而导致超级电容的双电层电容量部分明显增加。

[0015] (3) 本发明中的石墨烯/木质素基活性炭复合材料不仅为电极内部及电极与集流体间提供了快速的电子传递通道,且其丰富开放的孔穴结构更方便于电极活性物质与电解液之间进行离子交换,从而导致超级电容具备了更优的充放电动力学特性,能在大电流密度下充放电仍保持较高的比电容量。本发明所制得的超级电容器在 20 A/g 下放电容量还能达到 90 F/g 以上,明显优于现有技术。

具体实施方式

[0016] 下面用实施例来进一步说明本发明,但本发明并不受其限制。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。本发明中所述的“室温”、“常压”是指日常操作间的温度和气压,一般为 25 °C,一个大气压。

[0017] 下述实施例中,电容的电化学测试所用的工作电极是涂有复合材料的泡沫镍片(10 mm × 10 mm × 1 mm),对电极是铂片电极(10 mm × 10 mm × 1 mm),参比电极为饱

和甘汞电极电极。电化学测试采用计时电位,操作电压 $-1.2\sim 1.3$ V,恒流充放电电流密度为 1.0 A/g。

[0018] 实施例 1

将 3 g 木质素、 9 g 氢氧化钾混合溶于 50 mL 去离子水,在 70 °C 恒温水浴中搅拌 2 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5 °C /min 升温到 850 °C 恒温 1 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭。称取 0.25 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 2.25 g 木质素基活性炭,加入 24 mM 戊二醛、 12 mM 间苯二酚、 0.08 mM 硼砂,超声反应 2 小时,过滤, 60 °C 烘干,得到氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物。称取 3 g 氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物、 9 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水, 60 °C 下搅拌 3 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 5% 氢气的氩气氛围中以 5 °C /min 升温到 850 °C 并恒温 1 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料。称量 30 mg 石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料研磨,加入少许粘结剂 PTFE (15%),用少量无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60 °C 下真空干燥 12 小时后得到所需电极片。以所得到的石墨烯 / 木质素基活性炭电极作为工作电极和对电极, 1 mol/L 四氟硼酸四乙基铵 / 碳酸丙烯酯为电解液装配超级电容,其电容量为 142 F/g,充放电 1000 次后,电容量保持 97.5% 。

[0019] 实施例 2

将 3 g 木质素、 12 g 氢氧化钾混合溶于 50 mL 去离子水,在 70 °C 恒温水浴中搅拌 2 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5 °C /min 升温到 750 °C 恒温 2 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭。称取 0.25 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 2.5 g 木质素基活性炭,加入 24 mM 戊二醛、 12 mM 间苯二酚、 0.08 mM 硼砂,超声反应 2 小时,过滤, 60 °C 烘干,得到氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物。称取 3 g 氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物、 12 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水, 60 °C 下搅拌 2 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 5% 氢气的氩气氛围中以 5 °C /min 升温到 850 °C 并恒温 2 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料。称量 30 mg 石墨烯 / 木质素基活性炭复合材料研磨,加入少许粘结剂 PTFE (15%),用少量无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60 °C 下真空干燥 12 小时后得到所需电极片。以所得到的石墨烯 / 木质素基活性炭电极作为工作电极和对电极, 1 mol/L 四氟硼酸四乙基铵 / 碳酸丙烯酯为电解液装配超级电容,其电容量为 150 F/g,充放电 1000 次后,电容量保持 98.3% 。

[0020] 实施例 3

将 3 g 木质素、 15 g 氢氧化钾混合溶于 50 mL 去离子水,在 70 °C 恒温水浴中搅拌 2 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5 °C /min 升温到 650 °C 恒温 3 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭。称取 0.25 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 2 g 木质素基活性炭,加入 24 mM 戊二醛、 12 mM 间苯二酚、 0.08 mM 硼砂,超声反应 3 小时,过滤, 60 °C 烘干,得到氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物。称取 3 g 氧化石墨 / 木质素基活性炭复合物、 15 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水, 60 °C 下搅拌 4 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 5% 氢气的氩气氛围中以 5 °C /min 升温到 850 °C 并恒温 3 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真

空干燥,得到石墨烯/木质素基活性炭复合材料。称量 30 mg 石墨烯/木质素基活性炭复合材料研磨,加入少许粘结剂 PTFE (15%),用少量无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60 °C 下真空干燥 12 小时后得到所需电极片。以所得到的石墨烯/木质素基活性炭电极作为工作电极和对电极,1 mol/L 四氟硼酸四乙基铵/碳酸丙烯酯为电解液装配超级电容,其电容量为 140 F/g,充放电 1000 次后,电容量保持 98.2%。

[0021] 实施例 4

将 3 g 木质素、18 g 氢氧化钾混合溶于 50 mL 去离子水,在 70 °C 恒温水浴中搅拌 1 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5 °C /min 升温到 750 °C 恒温 1 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭。称取 0.25 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 1.5 g 木质素基活性炭,加入 24 mM 戊二醛、12 mM 间苯二酚、0.08 mM 硼砂,超声反应 3 小时,过滤,60 °C 烘干,得到氧化石墨/木质素基活性炭复合物。称取 3 g 氧化石墨/木质素基活性炭复合物、18 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水,60 °C 下搅拌 3 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 5% 氢气的氩气氛围中以 5 °C /min 升温到 750 °C 并恒温 3 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到石墨烯/木质素基活性炭复合材料。称量 30mg 石墨烯/木质素基活性炭复合材料研磨,加入少许粘结剂 PTFE (15%),用少量无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60 °C 下真空干燥 12 小时后得到所需电极片。以所得到的石墨烯/木质素基活性炭电极作为工作电极和对电极,1 mol/L 四氟硼酸四乙基铵/碳酸丙烯酯为电解液装配超级电容,其电容量为 135 F/g,充放电 1000 次后,电容量保持 97.9%。

[0022] 实施例 5

将 3 g 木质素、15 g 氢氧化钾混合溶于 50 mL 去离子水,在 70 °C 恒温水浴中搅拌 2 小时,缓慢蒸干溶剂,置于管式炉中,在氮气氛围中以 5 °C /min 升温到 850 °C 恒温 1 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到木质素基活性炭。称取 0.25 g 氧化石墨超声分散于去离子水形成稳定的氧化石墨烯分散液,加入 1.25 g 木质素基活性炭,加入 24 mM 戊二醛、12 mM 间苯二酚、0.08 mM 硼砂,超声反应 5 小时,过滤,60 °C 烘干,得到氧化石墨/木质素基活性炭复合物。称取 3 g 氧化石墨/木质素基活性炭复合物、10 g 氢氧化钾,超声分散于去离子水,60 °C 下搅拌 3 小时,过滤烘干,置于管式炉中,在含有 5% 氢气的氩气氛围中以 5 °C /min 升温到 950 °C 并恒温 1 小时,冷却取出,水洗至中性,抽滤,在 70 °C 下真空干燥,得到石墨烯/木质素基活性炭复合材料。称量 30 mg 石墨烯/木质素基活性炭复合材料研磨,加入少许粘结剂 PTFE (15%),用少量无水乙醇超声分散 30 min,分散后将其涂在泡沫镍表面,在 60 °C 下真空干燥 12 小时后得到所需电极片。以所得到的石墨烯/木质素基活性炭电极作为工作电极和对电极,1 mol/L 四氟硼酸四乙基铵/碳酸丙烯酯为电解液装配超级电容,其电容量为 132 F/g,充放电 1000 次后,电容量保持 97.4%。