



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114843114 A

(43) 申请公布日 2022.08.02

(21) 申请号 202210757364.9

(22) 申请日 2022.06.30

(71) 申请人 深圳市今朝时代股份有限公司  
地址 518000 广东省深圳市南山区学苑大道1001号南山智园B1栋5层

(72) 发明人 李卫东 杨国庆 张俊峰

(51) Int. Cl.

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/30 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

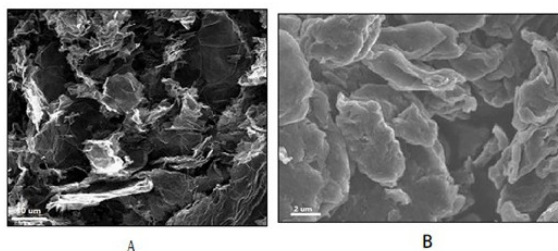
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

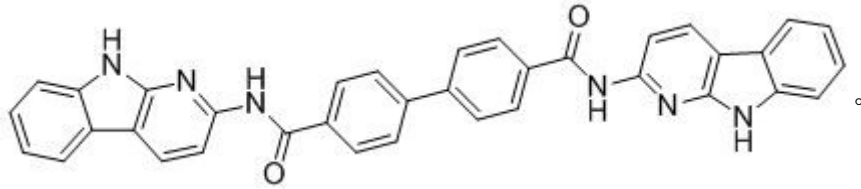
基于氮掺杂的电极材料及其在超级电容器上的应用

(57) 摘要

本发明涉及电子元件的制备领域,具体公开了一种基于氮掺杂的电极材料及其在超级电容器上的应用,氮掺杂的电极材料包括以下制备步骤:将氮稠环前驱体掺杂到氧化石墨中,得到氮掺杂石墨烯;将氮掺杂石墨烯负载到碳布上,即得到氮掺杂的电极材料。本发明制备的基于氮掺杂的电极材料具有良好的电导率和较高的比表面积,以氮掺杂石墨烯电极材料作为电极,以KOH水溶液为电解液,组装成双电层超级电容器,在1A/g电流密度时的比电容为274F/g;经5000次循环后,电容保持率为91.7%,具有良好的电性能和电学稳定性。



1. 基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,包括以下制备步骤:  
将氮稠环前驱体掺杂到氧化石墨中,得到氮掺杂石墨烯;  
将氮掺杂石墨烯负载到碳布上,即得到氮掺杂的电极材料;  
所述的氮稠环前驱体的结构式为:



2. 根据权利要求1所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,所述的电极材料中氮掺杂石墨烯的负载质量为 $2.5-5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
3. 根据权利要求1所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,所述的氧化石墨的制备方法为:在冰浴条件下,将石墨、硝酸钠和冰镇后的浓硫酸依次加入烧瓶中,混合均匀后,分批次加入高锰酸钾,经氧化反应后加入纯化水和双氧水终止反应,经酸洗、水洗、冷冻干燥后即得到氧化石墨。
4. 根据权利要求3所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,分批次加入高锰酸钾具体为分2次加入:第一次是将高锰酸钾加入到冰浴中酸混合液中,混合均匀后,移除冰浴,在室温下,第二次加入高锰酸钾,室温搅拌后再移入水浴中,在 $35-45^\circ\text{C}$ 的水浴中继续搅拌 $2-3\text{h}$ 。
5. 根据权利要求4所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,第一次加入的高锰酸钾与第二次加入的高锰酸钾的质量比为 $1:20-25$ 。
6. 根据权利要求1所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,氮稠环前驱体的制备方法为:称量 $2.0-2.3\text{g}$  4,4'-联苯二甲醛、 $3.6-4.0\text{g}$  9H-吡啶并[2,3-b]吡啶-2-胺、 $1.5-2\text{g}$ 无水硫酸钠、 $2.0-2.5\text{g}$ 叔丁醇钠加入到圆底烧瓶中,接着加入 $200-300\text{ml}$ 无水乙腈,将上述烧瓶加入到水浴温度为 $60-70^\circ\text{C}$ 的水浴锅中,搅拌反应 $6-10\text{h}$ ,监测反应结束后,旋干溶剂得到的混合物采用柱层析分离,即氮稠环前驱体。
7. 根据权利要求6所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,所述的监测采用薄层色谱版进行展开分析监测,展开剂为正己烷或石油醚:乙酸乙酯:二氯乙烷= $2.5-5:2:1$ 。
8. 根据权利要求6所述的基于氮掺杂的电极材料,其特征在于,所述的柱层析分离采用的层析液为正己烷或石油醚:乙酸乙酯:二氯乙烷= $3.5-5.5:2:1$ 。
9. 权利要求1制备的基于氮掺杂的电极材料的应用,其特征在于,将制得的所述氮掺杂的电极材料用于双电层超级电容器。

## 基于氮掺杂的电极材料及其在超级电容器上的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器领域,涉及电子元件的制备领域,具体涉及一种基于氮掺杂的电极材料及其在超级电容器上的应用。

### 背景技术

[0002] 随着科技的进步和经济的快速发展,人们对化石燃料的需求和消耗大幅度提高,成本也随之增加,且环境污染、全球变暖和能源资源日渐短缺等现象日益严重,这促进了人们对可再生新能源和高效能量转换及存储技术的关注;超级电容器又叫电化学电容器,它的能量密度高于传统电容器,且功率密度比二次电池高出一个数量级,同时还具有能大电流快速充放电,无记忆效应,循环寿命长,安全性高,工作温度范围宽,环境友好,免维护等优点,是现在炙手可热的储能器件。

[0003] 高性能超级电容器具有高比电容,高功率密度和能量密度及良好的循环稳定性,但是纯石墨基超级电容器仍无法满足高性能的要求。经研究发现,石墨烯材料的比电容与理论值的差距仍然很大,纯石墨基超级电容器的比电容大多低于200 F/g,这主要是由于石墨烯层片间有较强的范德华力,化学还原或热还原制得的石墨烯易发生堆叠导致石墨烯片团聚和堆叠,石墨烯在电解液中的分散性和浸润性变差,有效比表面积和离子电导率的降低导致比电容减小。因此,开发单层石墨烯,对石墨烯进行化学改性,增强石墨烯与其它活性材料的协同作用是目前石墨烯电极材料研究的重要方向。

### 发明内容

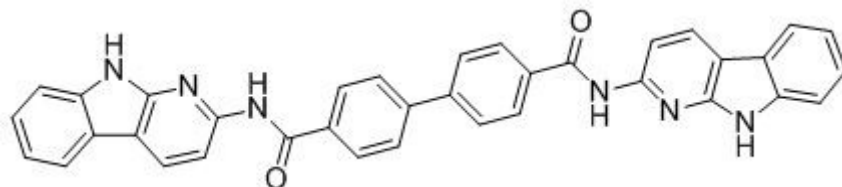
[0004] 本发明的目的在于提供一种基于氮掺杂的电极材料及其在超级电容器上的应用。

[0005] 由于石墨烯片层之间存在较强的 $\pi$ - $\pi$ 共轭,易发生堆叠和团聚,自然不利于其在电解液中的分散和浸润,在实际应用中,为了改善石墨烯的电化学性能,本发明采用对其功能化改性。本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

基于氮掺杂的电极材料,包括以下制备步骤:

将氮稠环前驱体掺杂到氧化石墨中,得到氮掺杂石墨烯;

所述的氮稠环前驱体的结构式为:



电极材料的制备:称取10mg氮掺杂石墨烯加入到10ml体积分数为50%的乙醇水溶液中,超声分散30-40min,移取10 $\mu$ l分散液到直径为5mm的碳布上,在50-55 $^{\circ}$ C下干燥10-12h,即得到电极材料,其中电极材料中氮掺杂石墨烯的负载质量为2.5-5mg/cm<sup>2</sup>。

[0006] 进一步,所述的氧化石墨的制备方法为:将三口烧瓶放入到冰浴中,称量4g石墨和2g硝酸钠加入其中,接着倒入100ml冰镇(温度<5 $^{\circ}$ C)后浓度为98%的浓硫酸,缓慢搅拌30-

40min后,待混合均匀,接着加入少量高锰酸钾,搅拌混合30-40min后,移除冰浴,在室温下,再次加入高锰酸钾,搅拌60-80min,接着放入到温度为35-45℃的水浴中搅拌2-3h,搅拌结束后,向烧瓶中加入200ml纯化水,10-15min加入完毕,最后加入20ml浓度为30%的双氧水,搅拌5-10分钟,得到亮黄色的溶液,经离心、5%盐酸进行酸洗、纯化水洗涤,最后经冷冻干燥即得到氧化石墨。

[0007] 分批次加入高锰酸钾得到的氧化石墨具有更加均匀均一面内孔以及较大的比表面积,研究发现,一次性加入高锰酸钾得到的氧化石墨,由于高锰酸钾吸附在石墨上的含量不均匀,得到的氧化石墨其形成的面内孔太不均一,进而在后期掺杂氮稠环前驱体会使其掺杂不均匀,降低其电性能。先加入少量的高锰酸钾进行预氧化,形成一定的面内孔的石墨,并附上一定量的含氧基团,再次加入高锰酸钾后,可在原来的面内孔上进一步氧化碳原子进而获得更大的面内孔,即增加了比表面积,且在更大的面内孔上可获得更多功能含氧基团,有利于氮稠环前驱体的掺杂,这样做成电极材料后,电解液离子可直接进入高比表面石墨烯的内部,有利于电荷积累、离子扩散,进而可以得到更高的比电容。这样具有较大的比表面积和孔容的电极材料做成双电层超级电容器,可以很好的提高双电层超级电容器的电性能。

[0008] 进一步,第一次加入的高锰酸钾与第二次加入的高锰酸钾的质量比为1:20-25。

[0009] 进一步,氮稠环前驱体的制备方法为:称量2.0-2.3g 4,4'-联苯二甲醛、3.6-4.0g 9H-吡啶并[2,3-b]吡啶-2-胺、1.5-2g无水硫酸钠、2.0-2.5 g叔丁醇钠加入到圆底烧瓶中,接着加入200-300ml无水乙腈,将上述烧瓶加入到水浴温度为60-70℃的水浴锅中,搅拌反应6-10h,监测反应结束后,旋干溶剂得到的混合物采用柱层析分离,即氮稠环前驱体。

[0010] 本发明制备的氮稠环前驱体,其结构中的吡啶上的N可与氧化石墨上的氢形成氢键,酰胺官能团和N-H也可以与氧化石墨形成氢键,甚至可能形成含有氢键的大环,这样通过氢键和吸附作用的掺杂,使得氮稠环前驱体在氧化石墨中更加稳定,进而做成的电极材料其性能更加稳定;

氮稠环前驱体被引入到石墨烯的炭网平面中,改变了石墨烯的电子结构和固有属性,由于氮原子的电子排布与碳原子相似,并且电负性较大,氮稠环前驱体中的氮原子在电极材料中会变成电子供体,提高炭材料表面的电荷迁移率,掺入氮稠环前驱体后,还会提高炭材料的润湿性,有利于电解液离子的迁移,电解液离子能够更高地渗透到石墨烯材料中,增大其可利用的双电层面积,进而可以增大超级电容器的比电容。

[0011] 进一步,所述的监测采用薄层色谱版进行展开分析监测,展开剂为正己烷或石油醚:乙酸乙酯:二氯乙烷=2.5-5:2:1。

[0012] 进一步,所述的柱层析分离采用的层析液为正己烷或石油醚:乙酸乙酯:二氯乙烷=3.5-5.5:2:1。

[0013] 进一步,上述制备的基于氮掺杂的电极材料的应用,是将制得的所述氮掺杂的电极材料用于双电层超级电容器。

[0014] 本发明的有益效果:

本发明制备的基于氮掺杂的电极材料具有良好的电导率和较高的比表面积,以氮掺杂石墨烯电极材料作为电极,以KOH水溶液为电解液,组装成双电层超级电容器,在1A/g电流密度时的比电容为274F/g;经5000次循环后,电容保持率为91.7%,具有良好的电性能

和电学稳定性。

[0015] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

### 附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0017] 图1中A为本发明氧化石墨的电镜扫描图;B为氮掺杂石墨烯的电镜扫描图;  
图2为氮稠环前驱体的制备流程图;  
图3为氮稠环前驱体的核磁图谱。

### 具体实施方式

[0018] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

#### [0019] 实施例1 氧化石墨烯的制备

采用水热法制备氧化石墨:

将三口烧瓶放入到冰浴中,称量4g石墨和2g硝酸钠加入其中,接着倒入100ml冰镇(温度 $<5^{\circ}\text{C}$ )后浓度为98%的浓硫酸,缓慢搅拌30min后,待混合均匀,接着加入0.5g高锰酸钾,搅拌混合30min后,移除冰浴,在室温下,再次加入10g高锰酸钾,搅拌60min,接着放入到温度为 $40^{\circ}\text{C}$ 的水浴中搅拌2h,搅拌结束后,向烧瓶中加入200ml纯化水,15min加入完毕,最后加入20ml浓度为30%的双氧水,搅拌7分钟,得到亮黄色的溶液,经离心、5%盐酸进行酸洗、纯化水洗涤,最后经冷冻干燥即得到氧化石墨,如图1中A所示。

#### [0020] 实施例2 氮稠环前驱体的制备

称量2.2g4,4'-联苯二甲醛、3.8g9H-吡啶并[2,3-b]吡啶-2-胺、2g无水硫酸钠、2.0g叔丁醇钠加入到圆底烧瓶中,接着加入250ml无水乙腈,将上述烧瓶加入到水浴温度为 $65^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中,搅拌反应8h,采用薄层色谱版进行展开分析监测,展开剂为正己烷:乙酸乙酯:二氯乙烷=3:2:1,反应结束后,将烧瓶放入旋转蒸发器,旋干溶剂得到的混合物采用柱层析分离,层析液为正己烷:乙酸乙酯:二氯乙烷=4:2:1,得到了氮稠环前驱体。反应流程如图2结构所示;

氮稠环前驱体结构检测: $^1\text{H NMR}$  ( $500\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.12 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 7.86 (d,  $J=4.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.83 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 4H), 7.57 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 4H), 7.32 (d,  $J=4.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.07-7.21 (m, 4H), 6.94 (td,  $J=8.0, 4.5\text{ Hz}$ , 2H), 6.33 (d,  $J=4.8\text{ Hz}$ , 2H) 如图3所示;HRMS calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  572.1237, found 572.1226。

#### [0021] 实施例3 氮掺杂石墨烯的制备

在烧杯中加入500ml体积分数为50%的乙醇水溶液,接着依次加入0.5g氧化石墨、

0.25g氮稠环前驱体,接着将烧杯转移至超声仪中进行超声分散2h(200W/250kHz),接着向烧杯中加入200ml氨水,继续超声分散15min,得到的混合溶液转移至高温反应釜中,在185℃下反应11h,反应结束后,经抽滤、去离子水洗涤至中性、最后经冷冻干燥(冷冻干燥条件为温度为-50℃,真空压力为8.1Pa,干燥时间为18-24h),即得到氮掺杂石墨烯,如图1中B所示。

[0022] 实施例4 电极材料的制备

称取10mg氮掺杂石墨烯加入到10ml体积分数为50%的乙醇水溶液中,超声分散30min,移取10ul分散液到直径为5mm的碳布上,在55℃下干燥11h,即得到电极材料,其中电极材料中氮掺杂石墨烯的负载质量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。经检测,采用RTS-8四探针测试仪测得电极材料的电导率为 $143\text{S}/\text{cm}$ ,采用Micromeritics Instrument Corporation公司生产的TriStar II 3020型比表面分析仪检测氮掺杂石墨烯的比表面积为 $1412\text{m}^2/\text{g}$ 。以氮掺杂石墨烯电极材料作为电极,以浓度为 $8\text{mol}/\text{L}$  KOH水溶液为电解液,组装成双电层超级电容器,在 $1\text{A}/\text{g}$ 电流密度时的比电容为 $274\text{F}/\text{g}$ ;在 $1\text{A}/\text{g}$ 电流密度下,经5000次循环后,电容保持率为91.7%。

[0023] 以上内容仅仅是对本发明的构思所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。

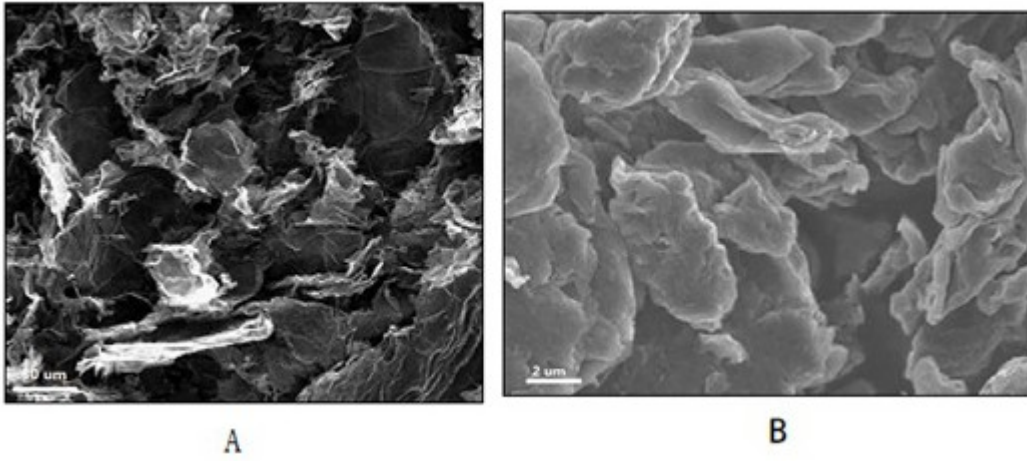


图1

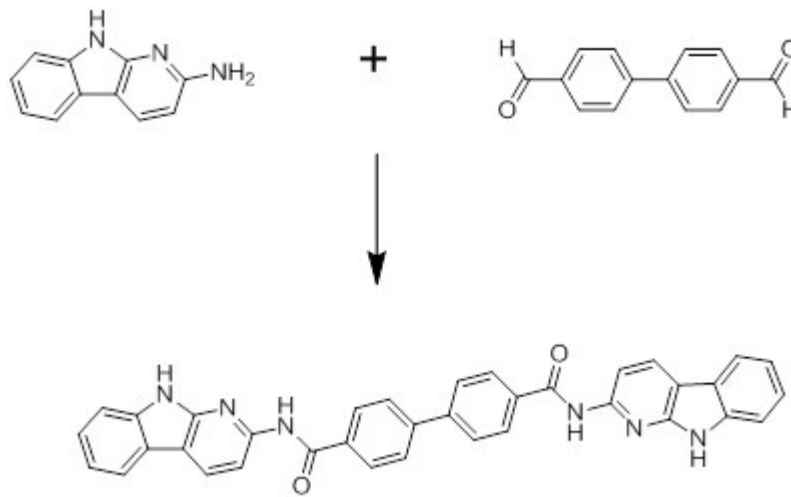


图2

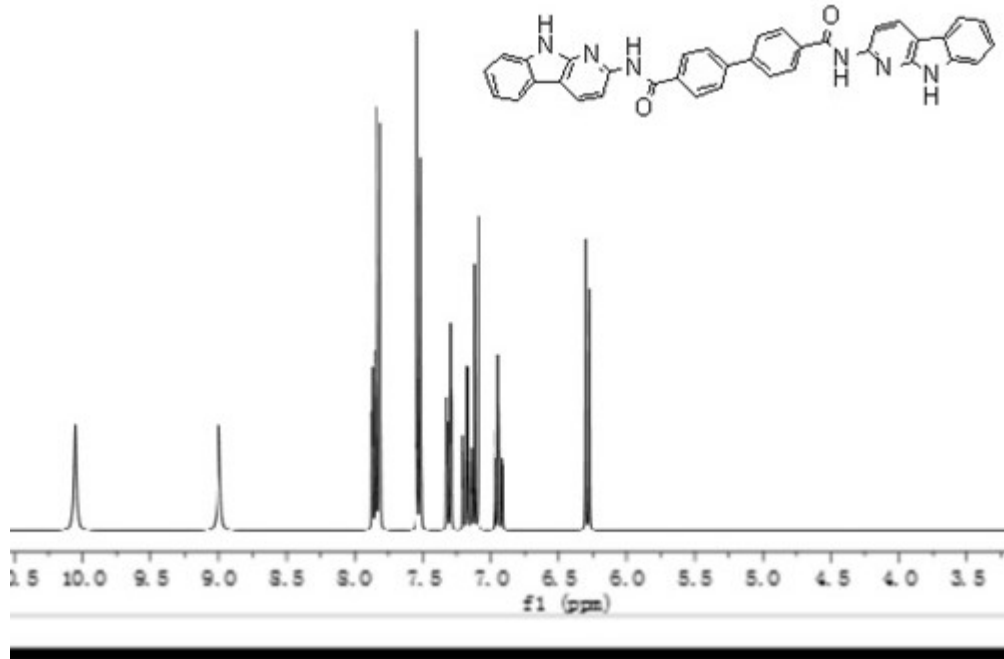


图3