



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108039288 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201711170904.9

(22)申请日 2017.11.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108039288 A

(43)申请公布日 2018.05.15

(73)专利权人 西安交通大学  
地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号  
专利权人 西交利物浦大学  
无锡烯晶碳能新材料科技有限公司

(72)发明人 袁宇丹 曾剑桥 孙艺 赵胤超  
孙伟 杨莉 赵策洲

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103  
代理人 范晴

(51)Int.Cl.

H01G 11/32(2013.01)

H01G 11/26(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/48(2013.01)

(56)对比文件

CN 106803464 A,2017.06.06,

CN 101219785 A,2008.07.16,

CN 101633499 A,2010.01.27,

KR 20170083226 A,2017.07.18,

审查员 王雪

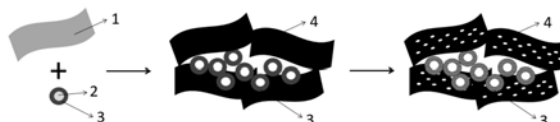
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种用于超级电容器的碳基复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于超级电容器的碳基复合材料的制备方法。将氧化石墨烯(GO)与聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯腈(PMMA/PAN)核壳结构混合均匀,抽滤后通过高温碳化,去除PMMA并还原得到rGO/PAN,最后经过KOH活化得到多孔rGO/PAN复合材料。本发明公开的制备方法采用PMMA/PAN核壳结构作为模板,既防止石墨烯堆叠,又含有丰富的大孔、介孔和微孔可以形成双电层,提高了有效比表面积和电导率。而且整个制备工艺成本低,绿色环保。



1. 一种用于超级电容器的碳基复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

A. 制备聚甲基丙烯酸甲酯PMMA/聚丙烯腈PAN的核壳结构;具体方法如下:

A-1. 将5-20ml PMMA单体和5-20mg过硫酸钾KPS加入到100-600ml去离子水中,在60-80℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌3-6小时,

A-2. 取100-300ml步骤A-1的溶液,5-20ml丙烯腈AN和5-20mg过硫酸钾KPS加入到100-300ml去离子水中,在60-80℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌2-4小时,

A-3. 将步骤A-2的PMMA/PAN溶液离心,用去离子水清洗数次并干燥;

B. 将前述的PMMA/PAN核壳结构与氧化石墨烯混合,抽滤后并干燥,得到GO/PMMA/PAN;步骤B的具体方法如下:

B-1. 称量氧化石墨烯GO粉末加入去离子水,超声1-2小时;

B-2. 称量PMMA/PAN粉末加入去离子水,超声1-2小时;且氧化石墨烯GO和PMMA/PAN颗粒的混合质量比为1:10-1:50;

B-3. 将步骤B-1和步骤B-2中的溶液混合超声1-2小时;

B-4. 真空抽滤步骤B-3中的混合溶液并干燥,得到GO/PMMA/PAN;

C. 高温碳化,去除PMMA并还原得到rGO/PAN;步骤C的具体方法如下:

C-1. 将GO/PMMA/PAN粉末在空气氛围下200-300℃加热1-3小时;

C-2. 将步骤C-1中的GO/PMMA/PAN粉末在氩气氛围下700-900℃加热30分钟-3小时;去除PMMA并还原得到rGO/PAN;

D. 经过KOH活化得到多孔rGO/PAN复合材料,步骤D的具体方法如下:

D-1. 将rGO/PAN与KOH以质量比1:2-1:4混合均匀;

D-2. 在100-300℃氩气氛围中干燥,加热至650-850℃,得到多孔rGO/PAN复合材料;

D-3. 用盐酸中和多余的KOH,并用去离子水清洗直到中性后干燥。

2. 一种如上述权利要求1所述的方法制备得到的用于超级电容器的碳基复合材料。

3. 一种超级电容器,其结构包括:电池正负极壳体,隔膜,电解液,弹片,钢片,正负极集流器,正负极材料,所述正负极材料为权利要求1所述的方法制备得到的碳基复合材料。

## 一种用于超级电容器的碳基复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电化学技术领域,具体涉及超级电容器领域,特别涉及一种用于超级电容器的碳基复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 超级电容器是介于传统电容器和二次电池之间的一种新型电化学储能装置,具有容量大、功率密度高、循环寿命长、充放电速度快、使用温度范围宽、对环境无污染等优点。目前,已广泛应用在便携式电子设备、电动汽车、备用电源系统等领域。但和电池相比,超级电容器的能量密度很小,储存能量和保持时间受到限制。为了满足实际应用与需求,如何实现兼具高功率密度和高能量密度的超级电容器已成为当前研究热点之一。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新型材料,具有优异的导电性、力学性能、光学性能和热学性能。而且石墨烯的理论比表面积高达 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。假如它的整个平面都可用来构建双电层,理论比电容为 $550 \text{ F g}^{-1}$ ,可作为双电层超级电容器的理想电极材料。但是由于石墨烯层间范德华力和 $\pi$ - $\pi$ 强作用力的存在,石墨烯易发生团聚,降低了形成有效双电层的比表面积和电导率。

[0004] 为了避免石墨烯的堆叠、充分发挥石墨烯优异结构特性与电化学性能,本发明由此而来。

### 发明内容

[0005] 本发明为解决现有技术的超级电容器的电极材料无法兼具高功率密度和高能量密度,本发明提供一种用于超级电容器的碳基复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明一方面提供一种用于超级电容器的电极复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] A. 制备聚甲基丙烯酸甲酯PMMA/聚丙烯腈PAN的核壳结构;

[0008] B. 将前述的PMMA/PAN核壳结构与氧化石墨烯混合,抽滤后并干燥,得到GO/PMMA/PAN;

[0009] C. 高温碳化,去除PMMA并还原得到rGO/PAN;

[0010] D. 经过KOH活化得到多孔rGO/PAN复合材料。

[0011] 将氧化石墨烯GO与聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯腈(PMMA/PAN)核壳结构混合均匀,抽滤后通过高温碳化,去除PMMA并还原得到rGO/PAN,最后经过KOH活化得到多孔rGO/PAN复合材料。

[0012] 本发明的技术方案中,步骤A的具体方法如下:

[0013] A-1. 将5-20ml PMMA单体和5-20mg过硫酸钾KPS加入到100-600ml去离子水中,在60-80℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌3-6小时;

[0014] A-2. 取100-300ml步骤A-1的溶液,5-20ml丙烯腈AN和5-20mg过硫酸钾KPS加入到100-300ml去离子水中,在60-80℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌2-4小时;

- [0015] A-3.将步骤A-2的PMMA/PAN溶液离心,用去离子水清洗数次并干燥。
- [0016] 其中,所述的PAN颗粒直径为100nm-300nm;所述的PAN/PMMA颗粒直径为200nm-500nm。
- [0017] 本发明的技术方案中,步骤B的具体方法如下:
- [0018] B-1.称量氧化石墨烯GO粉末加入去离子水,超声1-2小时;
- [0019] B-2.称量PMMA/PAN粉末加入去离子水,超声1-2小时;且氧化石墨烯GO和PMMA/PAN颗粒的混合质量比为1:10-1:50。
- [0020] B-3.将步骤B-1和步骤B-2中的溶液混合超声1-2小时;
- [0021] B-4.真空抽滤步骤B-3中的混合溶液并干燥,得到GO/PMMA/PAN。
- [0022] 本发明的技术方案中,步骤C的具体方法如下:
- [0023] C-1.将GO/PMMA/PAN粉末在空气氛围下200-300℃加热1-3小时;
- [0024] C-2.将步骤C-1中的GO/PMMA/PAN粉末在氩气氛围下700-900℃加热30分钟-3小时;去除PMMA并还原得到rGO/PAN。
- [0025] 本发明的技术方案中,步骤D的具体方法如下:
- [0026] D-1.将rGO/PAN与KOH以质量比1:2-1:4混合均匀;
- [0027] D-2.在100-300℃氩气氛围中干燥,加热至650-850℃,得到多孔rGO/PAN复合材料;
- [0028] D-3.用盐酸中和多余的KOH,并用去离子水清洗直到中性后干燥。
- [0029] 本发明的第二方面提供一种如上述方法制备得到的用于超级电容器的碳基复合材料。
- [0030] 本发明的第三方面提供一种超级电容器,其结构包括:电池正负极壳体,隔膜,电解液,弹片,钢片,正负极集流器,正负极材料,所述正负极材料为前述的碳基复合电极材料。
- [0031] 本发明制备的碳基复合材料,避免了石墨烯层间堆叠,增加了石墨烯和电解液的表面可浸润性,提高了有效比表面积和电导率。而聚丙烯腈核壳结构既作为模板防止石墨烯堆叠,自身又含有丰富的大孔、介孔和微孔可以形成双电层,而且有助于电解液离子的运输。整个制备工艺成本低,绿色环保。

## 附图说明

- [0032] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且成为说明书的一部分,与本发明的实施例共同解释本发明,并不对本发明构成限制。在附图中,
- [0033] 图1是本发明碳基复合材料制备流程图之一。图中,1为氧化石墨烯GO、2为PMMA、3为聚丙烯腈PAN、4为还原氧化石墨烯。

## 具体实施方式

- [0034] 以下结合附图描述本发明具体实施方式。
- [0035] 实施例1
- [0036] (1)将10mg PMMA单体和8mg过硫酸钾(KPS)加入到300ml去离子水中,在70℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌4小时;

- [0037] (2) 取150ml步骤(1)的溶液,8ml丙烯腈(AN)和8mg过硫酸钾(KPS)加入到100ml去离子水中,在70℃氮气氛围下用磁力搅拌机搅拌2小时;
- [0038] (3) 将步骤(2)的PMMA/PAN溶液离心,用去离子水清洗数次并干燥;
- [0039] (4) 称量60mg的GO粉末加入30ml去离子水,超声1小时;
- [0040] (5) 称量1g步骤(3)中的PMMA/PAN粉末加入去离子水,超声1小时;
- [0041] (6) 将步骤(4)和步骤(5)中的溶液混合超声1小时;
- [0042] (7) 真空抽滤步骤(6)中的混合溶液并干燥,得到GO/PMMA/PAN;
- [0043] (8) 将步骤(7)中的GO/PMMA/PAN粉末在空气氛围下200℃加热1.5小时;
- [0044] (9) 将步骤(8)中的GO/PMMA/PAN粉末在氩气氛围下750℃加热1小时,去除PMMA并还原得到rGO/PAN;
- [0045] (10) 将步骤(9)中的rGO/PAN与KOH以质量比1:4混合均匀;
- [0046] (11) 将步骤(10)中的混合物在200℃氩气氛围中干燥,加热至850℃,得到多孔rGO/PAN复合材料。
- [0047] (12) 将步骤(10)中的产物与盐酸反应,并用去离子水清洗直到中性。
- [0048] (13) 将步骤(12)中得到的物质与聚偏氟乙烯、炭黑混合溶于N-甲基吡咯烷酮中制成浆料,活性物质、粘接剂和导电剂的质量比例为8:1:1。
- [0049] (14) 将步骤(13)制得的浆料涂在泡沫镍上,并在120℃环境下真空干燥10小时。
- [0050] (15) 用直径为13um的冲子将步骤(14)中的泡沫镍冲成极片。
- [0051] (16) 按照正极壳、极片、隔膜、极片、弹片和负极壳的顺序组装成扣式超级电容器,在组装过程中,加入数滴电解液。。
- [0052] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实例的限制,上述实例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

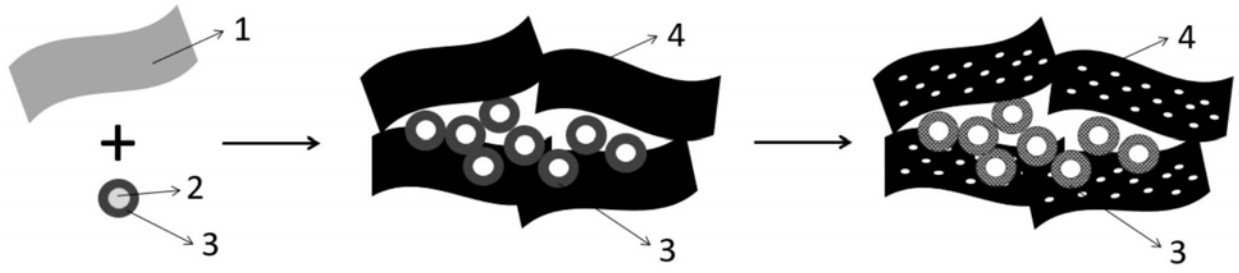


图1