



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105645403 B

(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201610184640.1

(22)申请日 2016.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105645403 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市栖霞区文苑路9号

(72)发明人 闵永刚 肖壮清 申佳欣 冯亚飞

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51)Int.Cl.

C01B 32/184(2017.01)

H01G 11/32(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

(56)对比文件

CN 104559176 A,2015.04.29,

CN 102718210 A,2012.10.10,

CN 104409724 A,2015.03.11,

CN 104558998 A,2015.04.29,

CN 104828807 A,2015.08.12,

CN 103738944 A,2014.04.23,

CN 103738944 A,2014.04.23,

CN 105000548 A,2015.10.28,

CN 102145888 A,2011.08.10,

CN 104353480 A,2015.02.18,

CN 102432720 A,2012.05.02,

CN 104934237 A,2015.09.23,

赵彦华.三维氮掺杂多孔炭/石墨烯的合成及应用.《万方期刊数据库》.2015,

Ziyin Lin等.Simple preparation of nanoporous few-layer nitrogen-doped graphene for use as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions.《CARBON》.2012,第53卷

审查员 王甜甜

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种高性能氮掺杂三维石墨烯的制备方法

(57)摘要

本发明涉及石墨烯材料的合成技术领域,提供一种氮掺杂石墨烯的制备方法。所述方法具体包括如下步骤:采用改进Hummers法制备连续大片氧化石墨烯;利用水热法将氧化石墨烯制备多孔三维结构石墨烯;将多孔三维石墨烯超声分散到PH值1~5的酸性溶液中,然后加入苯胺搅拌均匀,接着加入过硫酸铵继续搅拌均匀,将所得混合液转移到聚四氟乙烯的容器中进行水热反应,得到多孔三维石墨烯-聚苯胺复合物;在氮气保护下,高温处理,聚苯胺分解出氮源,得到氮掺杂多孔三维石墨烯。上述方法除了能够制备高含量的氮掺杂石墨烯,还能保持三维石墨烯的结构,所得氮掺杂多孔三维石墨烯具有良好的电化学性能,非常适合制备超级电容器,且便于操作,有利于工业化推广。

1. 一种氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

步骤S1:使用石墨制备氧化石墨烯;

步骤S2:使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶:按照质量体积比为1~2mg:1ml,将氧化石墨烯加入到去离子水中,经过超声处理,配置成氧化石墨烯水溶液,然后将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中,放在反应釜中进行水热反应,冷却后得到三维石墨烯水凝胶;

步骤S3:使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料:按照三维石墨烯与酸性溶液质量体积比1mg:20~50ml的量,将所述三维石墨烯水凝胶浸泡在酸性溶液中,按照三维石墨烯与苯胺质量比为1:5~10的量,向酸性溶液滴入定量的苯胺并搅拌,让苯胺充分进入到三维石墨烯的微孔结构中,接着按苯胺与过硫酸铵质量比为5:3~5的量,定量加入过硫酸铵,并搅拌,再次将混合液转移到聚四氟乙烯容器,放到反应釜里继续水热反应,将产物抽滤清洗,经过冻干得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料;

步骤S4:使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯:在惰性气体保护下,将所得三维石墨烯-聚苯胺复合物加热至750~1000℃,保温1~2h,经冷却得到高性能氮掺杂三维石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯制备方法,其特征在于,使用所述石墨制备氧化石墨烯的方法采用改进Hummers方法,具体的步骤包括:

(1) 按照质量体积比为5g:200ml,将可膨胀石墨加入到由体积比为3:1的浓硫酸与浓硝酸组成的混合液中,并在室温下搅拌预膨胀,用去离子水稀释反应液,抽滤收集产物并晾干,用微波1800W加热,微波时间40~60s使石墨完全膨胀;

(2) 按膨胀石墨与浓硫酸质量体积比为5g:300ml,将膨胀石墨加入浓硫酸中,再按膨胀石墨:过硫酸钾:五氧化二磷质量比为5:4.2:6.2的量分别加入过硫酸钾与五氧化二磷,在60~80℃下搅拌3~5h,反应完用去离子水稀释反应液,再用去离子水洗涤抽滤并晾干,得到预氧化石墨;

(3) 按照预氧化石墨与浓硫酸的质量体积比为5g:200ml,将由步骤(2)得到的预氧化石墨加入浓硫酸中,接着加热至35~40℃,搅拌1~2h进行剥离和插层反应,再用去离子水稀释,往稀释液中滴入10ml体积分数为3%的双氧水,不断搅拌至溶液出现金黄色,静置后,倒去溶液上清液,留下金黄色混合液,再用盐酸、去离子水分别离心处理,得到氧化石墨烯分散液,最后冻干,得到金黄色固态氧化石墨烯。

3. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于,上述步骤S2中,进行所述水热反应时,反应温度为140~180℃,时间为8~12h。

4. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于,上述步骤S3中,再次进行水热反应时,反应温度为120~160℃,时间为10~12h。

5. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于上述步骤S3中,所述酸性溶剂的pH值为1~5,是盐酸、硫酸或者高氯酸;苯胺溶液应当缓慢加入并需要磁力搅拌1~2h;在加入过硫酸铵时,需先把固体的过硫酸铵溶解在上述酸性溶液中,并搅拌10~30min。

6. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯制备方法,其特征在于,上述步骤S3中,所得的三维石墨烯-聚苯胺复合物经过滤清洗后,在冷冻干燥机下冻干12~24h,在保持石墨

烯的三维结构下将水分抽出。

7. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于,上述步骤S4中,所述氧化石墨烯-聚苯胺混合物的加热条件为:以 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率上升到 $750\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,其特征在于,上述步骤S4中,惰性气体保护的条件是,将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于耐高温管式炉中,先将管式炉抽真空,除去空气,再以 $100\sim 300\text{ml}/\text{min}$ 的速率通入惰性气体,形成无氧环境。

9. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯制备方法,其特征在于,氮掺杂三维石墨烯中的氮含量质量百分比为 $5.3\sim 10.8\%$ 。

10. 根据权利要求1所述的氮掺杂三维石墨烯制备方法,其特征在于,氮掺杂三维石墨烯的比表面积为 $580\text{m}^2/\text{g}$,BJH脱附累积孔内表面积 $474.86\text{m}^2/\text{g}$,呈现多孔的结构。

一种高性能氮掺杂三维石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯材料的合成技术领域,特别涉及一种高性能氮掺杂石墨烯的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由碳的单原子层构成的二维蜂窝状网络结构,是构成其他石墨材料的基元。石墨烯的基本结构单元为苯六元环,是目前最理想的二维纳米材料。石墨烯已接近完美物质,但是为扩展其在能源、环境及生物等领域的实际应用,需要把二维的石墨烯自组装成为三维的石墨烯结构。这样的三维结构除拥有石墨烯本身的一些性能之外,还具有自己独特的特点。

[0003] 三维石墨烯是由碳的单原子层堆垛而成,具有比二维石墨烯更优异的导电性、大的比表面积以及多孔结构。独特的三维结构使石墨烯组装体具有多孔性、柔韧性、层压式、传质性等性质。二维石墨烯的表面能虽然较高,但容易发生团聚,而三维网状石墨烯稳定性较好、比表面积大且利用率高,能增加电解质对电极材料的浸润性,并提高电极的储电能力。三维石墨烯及其复合材料在能源、环境、催化等方面具有比二维石墨烯材料更优越的性能及更广阔的应用。基于此,我们在三维石墨烯中引入氮元素,利用氮取代石墨烯上的碳原子,制备出氮掺杂三维石墨烯,可以大大提高三维石墨烯的储能性能。目前,人们对于氮掺杂三维石墨烯的制备方法的研究主要包括下述几个方向,包括气相沉积法、溶剂热法、热处理法、等离子法等。气相沉积法能生成较为均一的大面积薄膜和掺杂较为均匀的氮掺杂石墨烯,可控性较好,但气源和余气一般具有毒性,操作过程繁琐,设备要求较为严苛,产量较少,生产成本低。溶剂热法操作方便,条件温和,安全性较高,产量大,也是目前为大家最广泛应用的一种方法。但是,氮掺杂的均一性较差,掺杂率的可控性较差。热处理法是一种简洁,高效制取氮掺杂石墨烯的方法,但是得到的氮含量较低,对温度和反应时间的把控较为严苛。等离子法对设备,实验条件有着严苛的要求。

[0004] 但目前三维石墨烯上的氮掺杂数量有限,这极大限制了氮掺杂三维石墨烯的应用。由此可见,制备出含氮量较高的氮掺杂三维石墨烯是所属技术领域急需解决的技术问题。本发明提供了一种制备方法,能够获得含氮量较高的高性能的氮掺杂三维石墨烯。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术中存在上述技术问题,本发明提出一种含氮量较高的氮掺杂三维石墨烯的制备方法,所述制备方法,通过先将膨胀石墨剥离成氧化石墨烯,利用简单的水热法制备三维石墨烯,并与苯胺制备成氧化三维石墨烯-聚苯胺复合物,使三维石墨烯中的氧与苯胺中的氮元素形成化合键,再将三维石墨烯-聚苯胺复合物在高温下裂解,氮元素则与碳元素形成键合,与此同时,还能起到部分骨架作用,支撑三维石墨烯的孔在高温下保持原样,得到多孔的氮掺杂三维石墨烯结构。本发明所采用的技术方案具体如下:

[0006] 本发明提供一种一种高性能氮掺杂多孔三维石墨烯的及其制备方法,所述方法包

括如下步骤：

[0007] 步骤S1：使用石墨制备氧化石墨烯；

[0008] 步骤S2：使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶：按照质量体积比为1~2mg:1ml，将氧化石墨烯加入到去离子水中，经过超声处理，配置成氧化石墨烯水溶液，然后将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中，放在反应釜中进行水热反应，冷却后得到三维石墨烯水凝胶；

[0009] 步骤S3：使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料：按照三维石墨烯与酸性溶液质量体积比1mg:20~50ml的量，将所述三维石墨烯水凝胶浸泡在酸性溶液中，按照三维石墨烯与苯胺质量比为1:5~10的量，向酸性溶液滴入定量的苯胺并搅拌，让苯胺充分进入到三维石墨烯的微孔结构中，接着按苯胺与过硫酸铵质量比为5:3~5的量，定量加入过硫酸铵，并搅拌，再次将混合液转移到聚四氟乙烯容器，放到反应釜里继续水热反应，将产物抽滤清洗，经过冻干得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料；

[0010] 步骤S4：使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯：在惰性气体保护下，将所得三维石墨烯-聚苯胺复合物加热至750~1000℃，保温1~2h，经冷却得到高性能氮掺杂三维石墨烯。

[0011] 在进一步的技术方案中，上述步骤S1：使用石墨制备氧化石墨烯；可以采用改进Hummers方法制备得到，具体的步骤包括：(1)按照质量体积比为5g:200ml，将可膨胀石墨加入到由体积比为3:1的浓硫酸与浓硝酸组成的混合液中，并在室温下搅拌预膨胀，用去离子水稀释反应液，抽滤收集产物并晾干，用微波1800W加热，微波时间40~60s使石墨完全膨胀；

[0012] (2)按膨胀石墨与浓硫酸质量体积比为5g:300ml，将膨胀石墨加入浓硫酸中，再按膨胀石墨:过硫酸钾:五氧化二磷质量比为5:4.2:6.2的量分别加入过硫酸钾与五氧化二磷，在60~80℃下搅拌3~5h，反应完用去离子水稀释反应液，再用去离子水洗涤抽滤并晾干，得到预氧化石墨；

[0013] (3)按照预氧化石墨与浓硫酸的质量体积比为5g:200ml，将由步骤(2)得到的预氧化石墨加入浓硫酸中，接着加热至35~40℃，搅拌1~2h进行剥离和插层反应，再用去离子水稀释，往稀释液中滴入10ml体积分数为3%的双氧水，不断搅拌至溶液出现金黄色，静置后，倒去溶液上清液，留下金黄色混合液，再用盐酸、去离子水分别离心处理，得到氧化石墨烯分散液，最后冻干，得到金黄色固态氧化石墨烯。

[0014] 上述石墨应该选取可膨胀石墨，优选为纯度为99.7%的可膨胀300目石墨。上述浓硫酸指的是质量分数为98%的硫酸；上述浓硝酸指的是质量分数为65%的发烟硝酸。

[0015] 在步骤(3)中，需要缓慢地将高锰酸钾加入到预氧化石墨和浓硫酸的混合溶液中。

[0016] 上述步骤S2中，进行所述水热反应时，反应温度为140~180℃，时间为8~12h。同时，得到的三维多孔石墨烯水凝胶需要用去离子水清洗两到三次，且水凝胶应该浸泡在水性溶液中，切勿直接干燥，否则破坏三维形貌。

[0017] 上述步骤S3中，所述酸性溶剂的pH值为1~5，可以是盐酸、硫酸或者高氯酸等；苯胺溶液应当缓慢加入并需要磁力搅拌1-2h；在加入过硫酸铵时，需先把固体的过硫酸铵溶解在上述酸性溶液中，并搅拌10~30min；，再次进行水热反应时，反应温度为120~160℃，时间为10~12h。

[0018] 通过加入过硫酸铵进行聚合反应,目的是使用过硫酸铵作为引发剂,引发苯胺发生聚合反应,从而得到聚苯胺。将所得混合液放在水热条件下反应,是为了加速苯胺的聚合。苯胺单体在过硫酸铵诱导剂的作用下,发生聚合,生成聚苯胺,生长在三维石墨烯内部,得到三维石墨烯-聚苯胺混合液。

[0019] 上述步骤S3中,所得的三维石墨烯-聚苯胺复合物经过滤清洗后,在冷冻干燥机下冻干12~24h,在保持石墨烯的三维结构下将水分抽出。

[0020] 上述步骤S4中,将所述氧化石墨烯-聚苯胺混合物的加热条件为:以5~10°C/min的升温速率上升到750~1000°C,通过匀速升温,使三维石墨烯中聚苯胺彻底分解;高温分解的过程除了氮气氛围还可以氦气、氩气等惰性气氛;惰性气体保护的条件下,将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于耐高温管式炉中,先将管式炉抽真空,除去空气,再以100~300ml/min的速率通入惰性气体,形成无氧环境。。

[0021] 按照本发明所述氮掺杂三维石墨烯的制备方法制备的氮掺杂三维石墨烯中氮的质量百分含量为5.4~10.8%,含氮量最高可达10.8%;所述氮掺杂三维石墨烯的电容为145~228C,电容最高到达228C。

[0022] 本发明提供的制备方法通过步骤S1,先将氧化石墨剥离成氧化石墨烯,通过步骤S2,制备成三维石墨烯水凝胶,通过步骤S3,三维石墨烯与苯胺制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料,使三维石墨烯中的官能团与聚苯胺中的氮元素形成化合键,通过步骤S4使其在高温裂解后,氮元素则与碳元素形成键合,起到部分的骨架作用,支撑三维石墨烯的三维形貌,使得上述方法制备的氮掺杂三维石墨烯具有较高的含氮量,且氮的质量百分含量最高可达10.8%,和多孔的三维结构。其中,三维石墨烯与苯胺制备成氧化三维石墨烯-聚苯胺复合物过程中,苯胺单体与过硫酸铵在水热的条件下,苯胺聚合生成聚苯胺生长在三维石墨烯的内孔与片层中,得到三维石墨烯-聚苯胺复合材料。

[0023] 本发明制得的氮掺杂三维石墨烯同时具有多孔结构和高氮掺杂结构,既具有多孔三维石墨烯的结构和性能特点,其比表面积高达580m²/g,BJH脱附累积孔内表面积474.86(m²/g),呈现多孔的结构,又具有较高的含氮量,氮的质量百分含量最高可达10.8%,使得该方法制备的氮掺杂三维石墨烯的电容高达228C,具有优异的电化学性能,非常适合用作制备超级电容器等类似的储能元件。且上述制备方法简单,有利于工业化生产。

[0024] 在更加具体的技术方案中,氮掺杂石墨烯的制备方法包括以下步骤:

[0025] 本发明提供一种高性能氮掺杂多孔三维石墨烯的及其制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0026] 步骤S1:使用石墨制备氧化石墨烯;

[0027] 使用石墨制备氧化石墨烯可以采用改进Hummers方法制备得到,具体的步骤包括:

[0028] (1)按照质量体积比为5g:200ml,将可膨胀石墨加入到由体积比为3:1的浓硫酸与浓硝酸组成的混合液中,并在室温下搅拌混合24h预膨胀,形成混合溶液,将混合溶液稀释到1L去离子水中,并进行3次抽滤洗涤,收集产物晾干,干燥得到预膨胀石墨;将预膨胀石墨进行1800w微波加热,微波时间40~60s,得到完全膨胀石墨;

[0029] (2)按膨胀石墨与浓硫酸质量体积比为5g:300ml,将膨胀石墨加入浓硫酸中,再按膨胀石墨:过硫酸钾:五氧化二磷质量比为5:4.2:6.2的量分别加入过硫酸钾与五氧化二磷,在60~80°C下搅拌反应3~5h,再将产物稀释到2L的去离子水中,抽滤洗涤,最后干燥1

天,得到预氧化石墨;

[0030] (3) 按照预膨胀石墨与浓硫酸的质量体积比为5g:200ml,将由步骤(2)得到的预氧化石墨加入浓硫酸中,按照预膨胀石墨与高锰酸钾的质量体积比为5:15的量加入高锰酸钾,接着加热至35~40℃,保温30~60min,搅拌1~2h进行剥离和插层反应,然后将产物稀释到2L去离子水中,得到反应液,在反应液中边搅拌边滴入10ml体积分数为3%的双氧水,不断搅拌至溶液出现金黄色,经静置12h,倒去上清液,留下底部金黄色液体,并依次使用1mol/L稀盐酸和去离子水离心处理,得到大片连续氧化石墨烯分散液;最后冻干12~24h处理得到金黄色氧化石墨烯固体。

[0031] 在步骤(3)中,需要缓慢地将高锰酸钾加入到预膨胀石墨和浓硫酸的混合溶液中。

[0032] 步骤S2:使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶;按照质量体积比为1~2mg:1ml,将氧化石墨烯加入到去离子水中,超声处理1~2h配置氧化石墨烯水溶液,将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中,放到反应釜中进行水热反应,反应温度为120~180℃,时间为8~12h,得到三维多孔石墨烯水凝胶;

[0033] 上述得到的三维多孔石墨烯水凝胶需要用去离子水清洗两到三次,且水凝胶应该浸泡在水性溶液中,切勿直接干燥,否则破坏三维形貌。

[0034] 步骤S3:使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料;按照三维石墨烯与酸性溶液质量体积比1mg:20~50ml的量将所述三维石墨烯水凝胶浸泡在PH为1~5的酸性溶液中,按照三维石墨烯与苯胺质量比为1:5~10的量,在酸性溶液滴入定量的苯胺,磁力搅拌1~2h,使苯胺均匀分散在酸性溶液中,并进入到三维石墨烯内孔中,接着按苯胺与过硫酸铵质量比为5:3~5的量,定量加入过硫酸铵,继续搅拌10~30min,将上述混合液转移到聚四氟乙烯的容器中,放在反应釜里进行水热反应,反应温度120~160℃,反应时间8~12h。苯胺单体在过硫酸铵诱导剂的作用下,发生聚合,生成聚苯胺,生长在三维石墨烯内部,得到三维石墨烯-聚苯胺混合液,将三维石墨烯-聚苯胺混合液抽滤,依次用乙醇和去离子水清洗多余的杂质,采用冻干的办法,在保持石墨烯三维结构的前提下降水分抽出,最终得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料。

[0035] 上述苯胺为液体,加入过量且应当缓慢加入并磁力搅拌1~2h。

[0036] 在加入过硫酸铵时,需先把固体的过硫酸铵溶解在酸性溶液中再加入到混合液中,且搅拌10~30min。

[0037] 步骤S4:使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯。将所述三维石墨烯-聚苯胺复合材料在氮气保护下,以升温速率5~10℃/min加热到750~1000℃,并保温反应1~2h,自然冷却至室温,得到氮掺杂三维石墨烯。

[0038] 在具体的实施例中,将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于耐高温管式炉中,先将管式炉抽真空,除去空气,再以100~300ml/min的速率通入惰性气体,形成无氧环境。

[0039] 本发明具有如下有益效果:1、通过本发明所述方法制备的氮掺杂三维石墨烯具有较高的含氮量,使其有高电容和优异的电化学性能;2、上述氮掺杂三维石墨烯具有多孔结构,具有高比表面积、高BJH脱附累积孔内表面积等特点;3、本发明所述氮掺杂三维石墨烯的制备方法工艺简单,便于操作,有利于工业化生产。

附图说明

- [0040] 图1为实施例3的三维石墨烯的高倍扫描电镜图；
[0041] 图2为实施例3的三维石墨烯-聚苯胺的高倍扫描电镜图；
[0042] 图3为实施例3的三维石墨烯-聚苯胺的高倍扫描电镜图；
[0043] 图4为实施例3的氮掺杂三维石墨烯的高温处理后的高倍扫描电镜图。

具体实施方式

[0044] 下面主要结合附图及具体实施例对氮掺杂石墨烯及其制备方法作进一步详细的说明。

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例的氮掺杂三维石墨烯的制备如下：

[0047] 步骤S1：使用石墨制备氧化石墨烯；采用改进Hummers方法制备得到，具体的步骤包括：

[0048] (1) 取5g300目可膨胀石墨，各加入150ml浓硫酸和50ml发烟硝酸，在室温下搅拌24h预膨胀，得到混合液用1L去离子水稀释，将稀释溶液抽滤洗涤3次，收集产物晾干，再用微波1800W加热60s使石墨完全膨胀。

[0049] (2) 取5g膨胀的石墨加入300ml浓硫酸，4.2g过硫酸钾、6.2g五氧化二磷在60℃搅拌反应5h，反应完用去离子水洗涤抽滤，干燥一天，得到预氧化石墨。

[0050] (3) 将得到的与预氧化石墨加入200ml浓硫酸、15g高锰酸钾，在40℃下搅拌1h进行剥离和插层反应，再用2L去离子水稀释，往稀释液中滴入10ml体积分数为3%的双氧水，不断搅拌至溶液出现金黄色，静置12h，倒去溶液上清液，留下底部金黄色混合液，在用盐酸、去离子水分别离心处理，得到氧化石墨烯分散液，最后冻干12~24h得到金黄色固态氧化石墨烯。

[0051] 步骤S2：使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶；按照质量体积比为1mg:1ml将固态氧化石墨烯加入到去离子水中，超声处理1h配置氧化石墨烯水溶液；将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中，放到反应釜中进行水热反应，反应温度为120℃，时间为12h，得到三维石墨烯水凝胶。

[0052] 步骤S3：使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料；将三维石墨烯水凝胶加入1mol/L的盐酸溶液，再按照三维石墨烯与苯胺质量比1:5，往三维石墨烯酸性溶液中加入定量的苯胺，搅拌2h，再按照苯胺与过硫酸铵质量比5:3加入过硫酸铵，继续搅拌10min，转移到聚四氟乙烯的容器中，放在反应釜里水热反应，反应温度为120℃，时间为10h，苯胺单体在上述条件下发生聚合反应，生长在三维石墨烯内部，冷却后将产物抽滤，依次用乙醇和去离子水清洗多余的杂质，采用冻干的办法，得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料。

[0053] 步骤S4：使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯。将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于氮气(通入速率为200ml/min)气氛中，先抽真空除去空气在通入氮气，然后以5℃/min的升温速率加热至750℃保温反应2h，自然冷却至室温，得到氮掺杂三维石墨烯。

[0054] 本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的各元素的质量百分含量见表1。本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的电化学性能见表2。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例的氮掺杂三维石墨烯的制备如下:

[0057] 步骤S1:使用石墨制备氧化石墨烯;采用改进Hummers方法制备得到,具体的步骤包括:

[0058] (1)取5g300目可膨胀石墨,各加入150ml浓硫酸和50ml发烟硝酸,在室温下搅拌24h预膨胀,得到混合液用1L去离子水稀释,将稀释溶液抽滤洗涤3次,收集产物晾干,再用微波1800W加热40s使石墨完全膨胀。

[0059] (2)取5g膨胀的石墨加入300ml浓硫酸,4.2g过硫酸钾、6.2g五氧化二磷在80℃搅拌3h,反应完用去离子水水洗涤抽滤,干燥一天,收集预氧化石墨。

[0060] (3)将得到的与预氧化石墨加入200ml浓硫酸、15g高锰酸钾,在35℃下搅拌2h进行剥离和插层反应,再用2L去离子水稀释,往稀释液中滴入10ml体积分数为3%的双氧水,不断搅拌至溶液出现金黄色,静置12h,倒去溶液上清液,留下底部金黄色混合液,在用盐酸、去离子水分别离心处理,得到氧化石墨烯分散液,最后冻干12~24h得到固态氧化石墨烯。

[0061] 步骤S2:使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶;按照质量体积比为1.5mg:1ml将氧化石墨烯加入到去离子水中,超声处理2h配置氧化石墨烯水溶液;将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中,放到反应釜中进行水热反应,反应温度为180℃,时间为8h,得到三维石墨烯水凝胶。

[0062] 步骤S3:使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料;将三维石墨烯水凝胶加入1mol/L的硫酸溶液,再按照三维石墨烯与苯胺质量比1:8,往三维石墨烯酸性溶液中加入定量的苯胺,搅拌1h,再按照苯胺与过硫酸铵质量比5:4加入过硫酸铵,继续搅拌30min,转移到聚四氟乙烯的容器中,放在反应釜里水热反应,反应温度为160℃,时间为8h,苯胺单体在上述条件下发生聚合反应,生长在三维石墨烯内部,冷却后将产物抽滤,依次用乙醇和去离子水清洗多余的杂质,采用冻干的办法,得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料。

[0063] 步骤S4:使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯。将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于氩气(通入速率为200ml/min)气氛中,先抽真空除去空气在通入氩气,然后以10℃/min的升温速率加热至1000℃保温反应1h,自然冷却至室温,得到氮掺杂三维石墨烯。

[0064] 本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的各元素的质量百分含量见表1。本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的电化学性能见表2。

[0065] 实施例3

[0066] 本实施例的氮掺杂三维石墨烯的制备如下:

[0067] 步骤S1:使用石墨制备氧化石墨烯;采用改进Hummers方法制备得到,具体的步骤包括:

[0068] (1)取5g300目可膨胀石墨,各加入150ml浓硫酸和50ml发烟硝酸,在室温下搅拌24h预膨胀,得到混合液用1L去离子水稀释,将稀释溶液抽滤洗涤3次,收集产物晾干,再用微波1800W加热40s使石墨完全膨胀。

[0069] (2)取5g膨胀的石墨加入300ml浓硫酸,4.2g过硫酸钾、6.2g五氧化二磷在80℃搅拌5h,反应完用去离子水水洗涤抽滤,干燥一天,得到预氧化石墨。

[0070] (3) 将得到的与预氧化石墨加入200ml浓硫酸、15g高锰酸钾,在35℃下搅拌2h进行剥离和插层反应,再用2L去离子水稀释,往稀释液中滴入10ml体积分数为3%的双氧水,不断搅拌至溶液出现金黄色,静置12h,倒去溶液上清液,留下底部金黄色混合液,在用盐酸、去离子水分别离心处理,得到氧化石墨烯分散液,最后冻干12~24h得到金黄色固态氧化石墨烯。

[0071] 步骤S2:使用氧化石墨烯制备三维石墨烯水凝胶;按照质量体积比为2mg:1ml将氧化石墨烯加入到去离子水中,超声处理1.5h配置氧化石墨烯水溶液;将氧化石墨烯水溶液转移到聚四氟乙烯的容器中,放到反应釜中进行水热反应,反应温度为180℃,时间为12h,得到三维石墨烯水凝胶。三维石墨烯的微观结构见图1

[0072] 步骤S3:使用三维石墨烯水凝胶制备三维石墨烯-聚苯胺复合材料;将三维石墨烯水凝胶加入1mol/L的硫酸溶液,再按照三维石墨烯与苯胺质量比1:10,往三维石墨烯酸性溶液中加入定量的苯胺,搅拌1h,再按照苯胺与过硫酸铵质量比5:5加入过硫酸铵,继续搅拌10min,转移到聚四氟乙烯的容器中,放在反应釜里水热反应,反应温度为140℃,时间为12h,苯胺单体在上述条件下发生聚合反应,生长在三维石墨烯内部,冷却后将产物抽滤,依次用乙醇和去离子水清洗多余的杂质,采用冻干的办法,得到干燥的三维石墨烯-聚苯胺复合材料,本实施例制备的三维石墨烯-聚苯胺的微观结构见图2、图3。

[0073] 步骤S4:使用三维石墨烯-聚苯胺复合材料制备氮掺杂三维石墨烯。将三维石墨烯-聚苯胺混合物置于氩气(通入速率为200ml/min)气氛中,先抽真空除去空气在通入氩气,然后以5℃/min的升温速率加热至800℃保温反应2h,自然冷却至室温,得到氮掺杂三维石墨烯。

[0074] 本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的各元素的质量百分含量见表1。本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的电化学性能见表2,本实施例制备的氮掺杂三维石墨烯的微观结构见图4。

[0075] 表1实施例1~实施例3的制备的氮掺杂石墨烯的各元素质量百分含量

[0076]

	碳元素(%)	氮元素(%)	氧元素(%)
实施例1	90.8	5.8	3.4
实施例2	89.4	7.7	2.9
实施例3	86.5	10.8	2.7

[0077] 从表1中可以看出,实施例1~实施例3制备的氮掺杂三维石墨烯均具有较高的含氮量,氮的质量百分含量至少为5.8%,最高可达10.8%。

[0078] 表2实施例1~实施例3的制备的氮掺杂石墨烯的电化学性能。

[0079]

	实施例1	实施例2	实施例3
电容(C)	145	196	228

[0080] 从表2中可以看出,实施例1~实施例3制备的氮掺杂石墨烯均具有较高电化学性能,一般氮掺杂的电容数据通常100C左右,而目前市场上,以南京先丰纳米出售的氮掺杂石墨烯为例,电容只有66左右。可见我们提出的一种氮掺杂三维石墨烯的电化学性能较传统氮掺杂石墨烯具有显著的改善,我们制备的氮掺杂三维石墨烯电容至少145C,最高达256C。

[0081] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

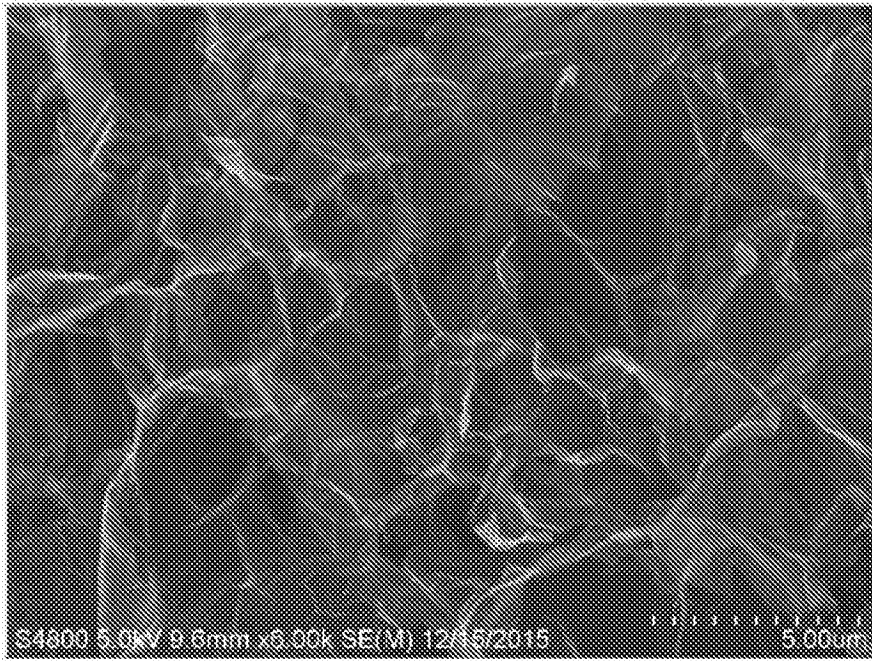


图1

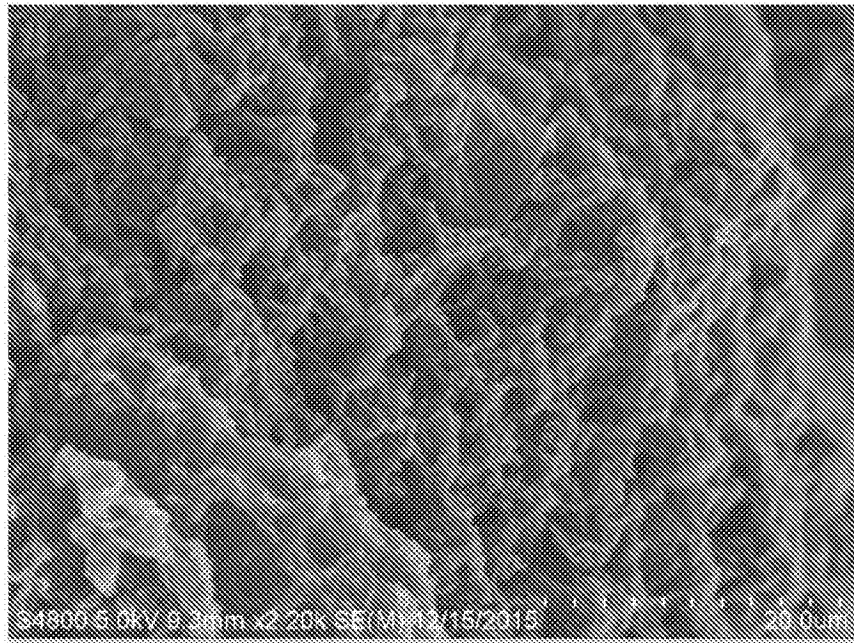


图2

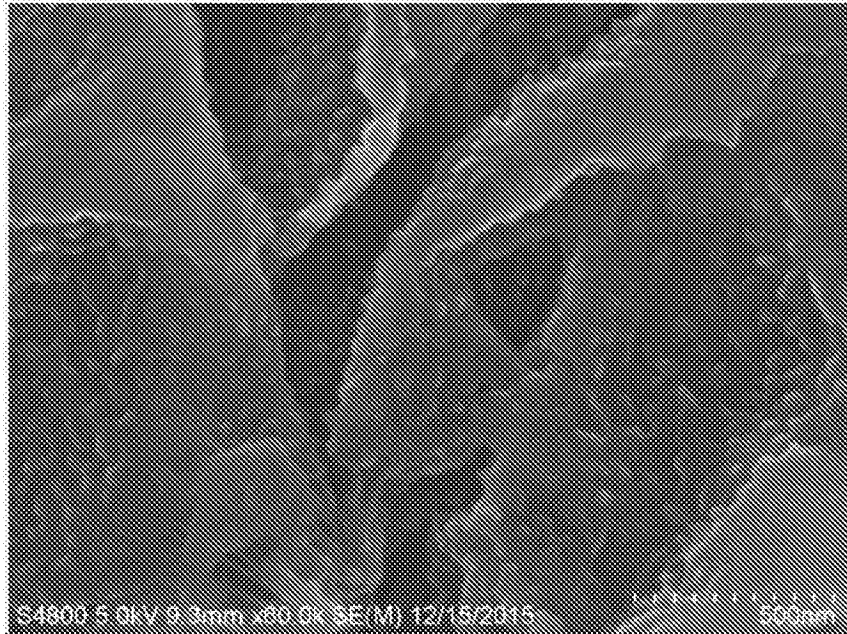


图3

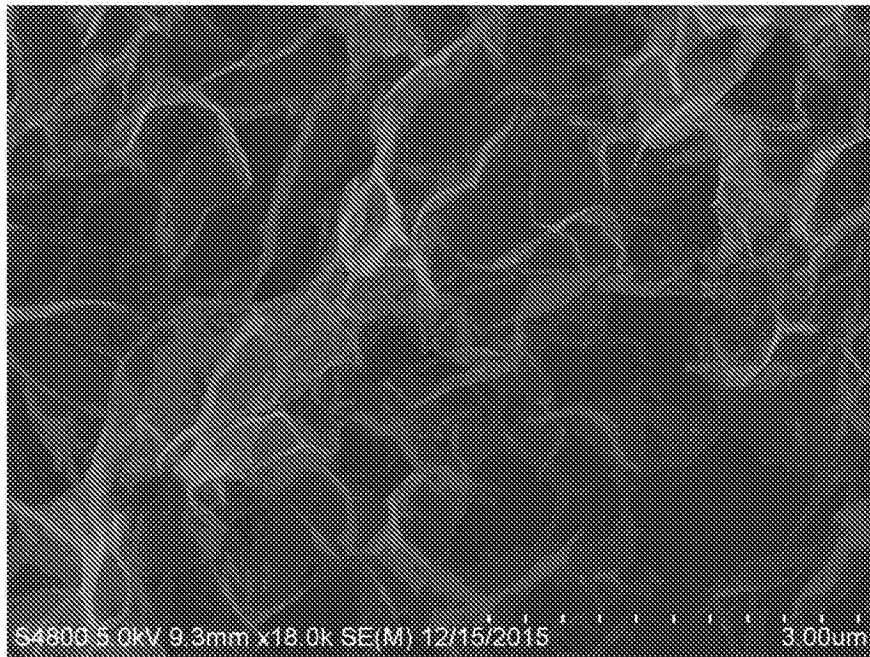


图4