



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105197910 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201510427998. 8

(22) 申请日 2015. 07. 20

(71) 申请人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路 74 号黑龙江大学

(72) 发明人 付宏刚 黄宇晴 蒋保江 田春贵
栾玉婷 江勇

(74) 专利代理机构 北京市诚辉律师事务所
11430

代理人 郎坚

(51) Int. Cl.

C01B 31/02(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

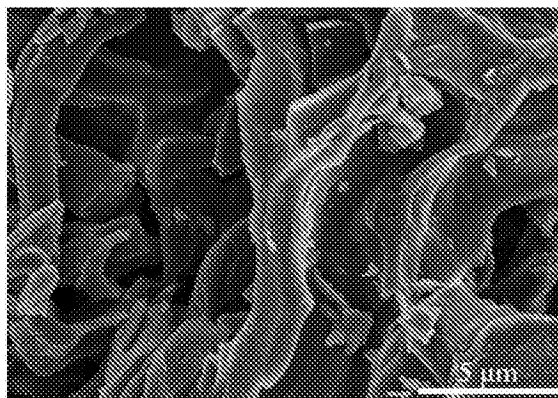
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法

(57) 摘要

一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,相比于传统的炭黑,生物质碳材料具有特殊的孔结构、更大的比表面积、导电性和成型性好,可以很好的应用于电化学领域。但由于生产工艺复杂,生产成本低,储能较差,大多数生物质碳材料被应用于吸附等领域,只有少数的生物质碳材料被应用于电化学领域。本发明以生物质杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳与现有的生物质碳材料相比,具有工艺操作简单、成产本低、易实现商业化,且石墨高,孔隙结构较好,具有更高的比容量和倍率性能。



1. 一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于它是按以下步骤进行的:

一、称取5~10份杏鲍菇,放入高温炉中热处理,进行预碳化,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以2.5~20℃/min的升温速率升至300~600℃,气体流量为30~200mL/min,保温30~60min;

二、称取步骤一得到的预碳化杏鲍菇溶于溶剂中,加入活化剂,并在恒温下进行搅拌2~10h,得到前驱体;其中,预碳化杏鲍菇与活化剂的质量比为1:1~5;恒温搅拌的条件为:温度为30~50℃、搅拌速度为50~300r/min;

三、步骤二得到的前驱体进行冷冻干燥得到中间产物;其中冻干机条件为:冻干机的温度为-55℃,气压为0~150pa;

四、将步骤三得到的中间产物放入高温炉中进行二次热处理,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以2.5~20℃/min的升温速率升至600~1400℃,气体流量为30~200mL/min,保温30min~60min;

五、将步骤四所得产物浸泡在酸溶液中,并超声处理30min~180min;其中,酸溶液的质量浓度为30%~60%;

六、步骤五中酸溶液处理后的产物离心洗涤,用蒸馏水洗至pH为7.0;其中,离心洗涤的条件为:在离心机转速为4000~4500r/min的条件下,离心3min;

七、步骤六离心洗涤所得的产物进行真空干燥,得终产物,即为以杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料;其中,真空干燥条件为:在真空干燥箱中温度为60~80℃的条件下干燥8~12h,真空度为0~-0.05MPa。

2. 根据权利要求1所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤一中热处理条件为:在高温炉中,以2.5~20℃/min的升温速率升至300~600℃,气体流量为30~200mL/min,保温30~60min。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤二中所述的溶剂为蒸馏水、甲醇、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的一种或两种按任意比例混合而成的混合物。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤二中所述的活化剂为氢氧化钾、磷酸、氯化锌、硫酸、硫化钾、氯化铝、氯化铵、硼酸盐、硼酸、氯化钙、氢氧化钙、氯化氢、硝酸、三氧化二磷、高锰酸钾、氢氧化钠中的一种或几种按任意比混合而成的混合物。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤二中所述的杏鲍菇与活化剂的质量比为1:5、1:4、1:3、1:2或1:1。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤二中恒温搅拌的条件为:温度为30~50℃、搅拌速度为50~300r/min。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤三中冻干机条件为:冻干机的温度为-55℃,气压为0~150pa。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤一和四中所述的保护气体为氮气、氩气、氦气、一氧化碳中的一种或者其中几种按任意比例混合而成的气体。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤四中热处理条件为:在高温炉中,以 $2.5 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $600 \sim 1400^{\circ}\text{C}$,气体流量为 $30 \sim 200\text{mL}/\text{min}$,保温 $30\text{min} \sim 60\text{min}$ 。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤五中所述的酸溶液质量浓度为 $30\% \sim 60\%$,其中,酸溶液为盐酸溶液、硝酸溶液、磷酸溶液或者醋酸溶液,产物与酸溶液的质量体积比为 $1\text{g}:20\text{mL}$ 。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤五中所述的超声 $30\text{min} \sim 2\text{h}$,是在超声频率为 $3 \sim 30\text{KHz}$ 、超声功率为 $200 \sim 700\text{W}$ 条件下进行的。

12. 根据权利要求 1-11 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤六中所述产物离心洗涤,用蒸馏水洗至 pH 为 7.0 。

13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤六中所述离心洗涤的条件为:在离心机转速为 $4000 \sim 4500\text{r}/\text{min}$ 的条件下,离心 3min 。

14. 根据权利要求 1-13 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤七中所述的真空干燥条件为:在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的温度下真空干燥 $8 \sim 12\text{h}$ 。

15. 根据权利要求 1-14 任一项所述的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,其特征在于步骤七中所述的真空干燥的真空度为 $0 \sim -0.05\text{MPa}$ 。

16. 根据权利要求 1-14 任一项所述的方法制备得到的以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料。

一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法。

背景技术

[0002] 生物质能是指由植物通过光合作用将太阳能转化为化学能后固定并贮藏体内的能量。生物质有机体是太阳能最主要的载体。当太阳照射到地球上,一部分转变成热能,因为转换成热能的能量密度很低,不容易富集,只有极少可以被人类利用。而另一部分则被生物质通过光合作用,转化为生物质能,这些能量是人类生存和发展所需的,同时也是人类最主要的可再生能源之一。随着化石能源短缺和化石燃料所带来严重的环境污染,开发以生物质为重要组成部分的可再生能源已经刻不容缓。

[0003] 近年来,很多科学家都在致力于新型生物质类纳米碳材料的制备及其潜在应用的研究。如用利用芒草、梧桐皮、丝瓜络、油菜籽、青竹等为原料制备作为超级电容器储能纳米碳材料,但是上述方法制备的工艺繁琐,成本高,生产出的纳米碳材料可塑性差,易团聚比表面积较低,孔隙少以及储能方面差。另外本发明前期选择海藻和竹笋作为碳源,其缺点在于孔隙结构差,现利用杏鲍菇制备出的超级电容器储能纳米碳材料,很好的解决了上述问题,具有更好的比容量和倍率性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有生物质制备多孔纳米碳材料工艺繁琐,成本高,生产出的纳米碳材料可塑性差,易团聚比表面积较低,孔隙少以及储能方面差的问题,而提供一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法。

[0005] 本发明的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,具体是按以下步骤操作的:

[0006] 一、称取 5 ~ 10 份杏鲍菇,放入高温炉中热处理,进行预碳化,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以 2.5 ~ 20℃ /min 的升温速率升至 300 ~ 600℃,气体流量为 30 ~ 200mL/min,保温 30 ~ 60min;

[0007] 二、称取步骤一得到的预碳化杏鲍菇溶于溶剂中,加入活化剂,并在恒温下进行搅拌 2 ~ 10h,得到前驱体;其中,预碳化杏鲍菇与活化剂的质量比为 1 : 1 ~ 5 ;恒温搅拌的条件为:温度为 30 ~ 50℃、搅拌速度为 50 ~ 300r/min;

[0008] 三、步骤二得到的前驱体进行冷冻干燥得到中间产物;其中冻干机条件为:冻干机的温度为 -55℃,气压为 0 ~ 150pa;

[0009] 四、将步骤三得到的中间产物放入高温炉中进行二次热处理,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以 2.5 ~ 20℃ /min 的升温速率升至 600 ~ 1400℃,气体流量为 30 ~ 200mL/min,保温 30min ~ 60min;

[0010] 五、将步骤四所得产物浸泡在酸溶液中,并超声处理 30min ~ 180min;其中,酸溶液的质量浓度为 30% ~ 60%;

[0011] 六、步骤五中酸溶液处理后的产物离心洗涤,用蒸馏水洗至 pH 为 7.0 ;其中,离心洗涤的条件为 :在离心机转速为 4000 ~ 4500r/min 的条件下,离心 3min ;

[0012] 七、步骤六离心洗涤所得的产物进行真空干燥,得终产物,即为以杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料 ;其中,真空干燥条件为 :在真空干燥箱中温度为 60 ~ 80℃ 的条件下干燥 8 ~ 12h,真空度为 0 ~ -0.05MPa。

[0013] 进一步地,步骤一中热处理条件为 :在高温炉中,以 2.5 ~ 20℃ /min 的升温速率升至 300 ~ 600℃,气体流量为 30 ~ 200mL/min,保温 30 ~ 60min。

[0014] 进一步地,步骤二中所述的溶剂为蒸馏水、甲醇、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的一种或两种按任意比例混合而成的混合物。

[0015] 进一步地,步骤二中所述的活化剂为氢氧化钾、磷酸、氯化锌、硫酸、硫化钾、氯化铝、氯化铵、硼酸盐、硼酸、氯化钙、氢氧化钙、氯化氢、硝酸、三氧化二磷、高锰酸钾、氢氧化钠中的一种或几种按任意比混合而成的混合物。

[0016] 进一步地,步骤二中所述的杏鲍菇与活化剂的质量比为 1:5、1:4、1:3、1:2 或 1:1。

[0017] 进一步地,步骤二中恒温搅拌的条件为 :温度为 30 ~ 50℃、搅拌速度为 50 ~ 300r/min。

[0018] 进一步地,步骤三中冻干机条件为 :冻干机的温度为 -55℃,气压为 0 ~ 150pa。

[0019] 进一步地,步骤一和四中所述的保护气体为氮气、氩气、氦气、一氧化碳中的一种或者其中几种按任意比例混合而成的气体。

[0020] 进一步地,步骤四中热处理条件为 :在高温炉中,以 2.5 ~ 20℃ /min 的升温速率升至 600 ~ 1400℃,气体流量为 30 ~ 200mL/min,保温 30min ~ 60min。

[0021] 进一步地,步骤五中所述的酸溶液质量浓度为 30% ~ 60%,其中,酸溶液为盐酸溶液、硝酸溶液、磷酸溶液或者醋酸溶液,产物与酸溶液的质量体积比为 1g :20mL。

[0022] 进一步地,步骤五中所述的超声 30min ~ 2h,是在超声频率为 3 ~ 30KHz、超声功率为 200 ~ 700W 条件下进行的。

[0023] 进一步地,步骤六中所述产物离心洗涤,用蒸馏水洗至 pH 为 7.0。

[0024] 进一步地,步骤六中所述离心洗涤的条件为 :在离心机转速为 4000 ~ 4500r/min 的条件下,离心 3min。

[0025] 进一步地,步骤七中所述的真空干燥条件为 :在 60 ~ 80℃ 的温度下真空干燥 8 ~ 12h。

[0026] 进一步地,步骤七中所述的真空干燥的真空度为 0 ~ -0.05MPa。

[0027] 根据前述方法制备得到的以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料。

[0028] 本发明包含以下有益效果 :

[0029] 1、本发明制备的多孔纳米碳材料,可用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g⁻¹ 的电流密度下比电容可达到 345F/g。

[0030] 2、本发明通过二次热处理方法合成多孔的的纳米碳材料,与生产工业上高温的制备方法相比较,反应温度为 300 ~ 1400℃,所需燃料少,对所需设备要求低,降低了生产成本。

[0031] 3、本发明的碳源为杏鲍菇,是一种生物质类纳米碳材料,其碳含量较高,具有很好的孔隙结构,使其与其他类型的生物质新型能源存储材料(芒草、梧桐皮、丝瓜络、油菜籽、

青竹)相比显示出优越性能。

附图说明

[0032] 图 1 是实施例一所得杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料的 800℃ XRD 图;

[0033] 图 2 是实施例一所得杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料的 800℃处理的样品的拉曼图;

[0034] 图 3 是实施例一所得杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料的 800℃处理的样品的恒流充放电图;

[0035] 图 4 是实施例一所得杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料的 800℃处理的样品的扫描电子显微镜图片。

具体实施方式

[0036] 本发明技术方案不局限与以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0037] 具体实施方式一:本实施方式的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,具体是按以下步骤操作的:

[0038] 一、称取 5~10 份杏鲍菇,放入高温炉中热处理,进行预碳化,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以 2.5~20℃/min 的升温速率升至 300~600℃,气体流量为 30~200mL/min,保温 30~60min;

[0039] 二、称取步骤一得到的预碳化杏鲍菇溶于溶剂中,加入活化剂,并在恒温下进行搅拌 2~10h,得到前驱体;其中,预碳化杏鲍菇与活化剂的质量比为 1:1~5;恒温搅拌的条件为:温度为 30~50℃、搅拌速度为 50~300r/min;

[0040] 三、步骤二得到的前驱体进行冷冻干燥得到中间产物;其中冻干机条件为:冻干机的温度为 -55℃,气压为 0~150pa;

[0041] 四、将步骤三得到的中间产物放入高温炉中进行二次热处理,并持续通入保护气体;其中,热处理条件为:在高温炉中,以 2.5~20℃/min 的升温速率升至 600~1400℃,气体流量为 30~200mL/min,保温 30min~60min;

[0042] 五、将步骤四所得产物浸泡在酸溶液中,并超声处理 30min~180min;其中,酸溶液的质量浓度为 30%~60%;

[0043] 六、步骤五中酸溶液处理后的产物离心洗涤,用蒸馏水洗至 pH 为 7.0;其中,离心洗涤的条件为:在离心机转速为 4000~4500r/min 的条件下,离心 3min;

[0044] 七、步骤六离心洗涤所得的产物进行真空干燥,得终产物,即为以杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料;其中,真空干燥条件为:在真空干燥箱中温度为 60~80℃的条件下干燥 8~12h,真空度为 0~-0.05MPa。

[0045] 与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g⁻¹的电流密度下比电容可达到 345F/g。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0046] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中所述的预碳化温度为在 200 ~ 600℃范围内的任意温度。其它与具体实施方式一相同。

[0047] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是：步骤一中所述的预碳化温度为 300 ~ 500℃。其它与具体实施方式一或二相同。

[0048] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：步骤一中所述的预碳化温度为 400 ~ 450℃。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0049] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：步骤所述溶剂为蒸馏水、甲醇、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的一种或两种按任意比例混合而成的混合物。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0050] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：步骤二中所述的活化剂为氢氧化钾、磷酸、氯化锌、硫酸、硫化钾、氯化铝、氯化铵、硼酸盐、硼酸、氯化钙、氢氧化钙、氯化氢、硝酸、三氧化二磷、高锰酸钾、氢氧化钠中的一种或几种按任意比混合而成的混合物。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0051] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是：步骤二中所述的杏鲍菇与活化剂的质量比为 1:5、1:4、1:3、1:2 或 1:1。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0052] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是：步骤二中所述的恒温搅拌的条件为：温度为 30 ~ 40℃、搅拌速度为 200 ~ 300r/min。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0053] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是：步骤二中所述的恒温搅拌的条件为：温度为 40 ~ 50℃、搅拌速度为 50 ~ 200r/min。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0054] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是：步骤三中所所述的冻干机条件为：冻干机的温度为 -55℃，气压为 0 ~ 150Pa。其它与具体实施方式一至九之一相同。

[0055] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一至十之一不同的是：步骤一和四中所述的保护气体为氮气、氩气、氦气、一氧化碳中的一种或者其中几种按任意比例混合而成的气体。其它与具体实施方式一至十之一相同。

[0056] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一至十一之一不同的是：步骤四中所述的二次碳化温度为 600 ~ 1400℃。其它与具体实施方式一至十一之一相同。

[0057] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是：步骤四中所述的二次碳化温度为 700 ~ 1300℃。其它与具体实施方式一至十二之一相同。

[0058] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式一至十三之一不同的是：步骤四中所述的二次碳化温度为 800 ~ 1200℃。其它与具体实施方式一至十三之一相同。

[0059] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一至十四之一不同的是：步骤四中所述的二次碳化温度为 900 ~ 1100℃。其它与具体实施方式一至十四之一相同。

[0060] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一至十五之一不同的是：步骤四中所述的酸浸法步骤如下：室温条件下，将步骤五得到的产物加入到质量浓度为 30% ~ 60% 的酸液中超声 30min ~ 2h，即完成酸浸处理，其中，酸溶液为盐酸溶液、硝酸溶液、磷

酸溶液或者醋酸溶液,产物与酸溶液的质量体积比为 1g:20mL。其它与具体实施方式一至十五之一相同。

[0061] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式一至十六之一不同的是:步骤五中所述的超声 30min ~ 2h,是在超声频率为 3 ~ 30KHz、超声功率为 200 ~ 700W 条件下,进行的。其它与具体实施方式一至十六之一相同。

[0062] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式一至十七之一不同的是:步骤六中所述产物离心洗涤,用蒸馏水洗至 pH 为 7.0。其它与具体实施方式一至十七之一相同。

[0063] 具体实施方式十九:本实施方式与具体实施方式一至十八之一不同的是:步骤六中所述离心洗涤的条件为:在离心机转速为 4000 ~ 4500r/min 的条件下,离心 3min。其它与具体实施方式一至十八之一相同。

[0064] 具体实施方式二十:本实施方式与具体实施方式一至十九之一不同的是:步骤七中所述的真空干燥条件为:在 60 ~ 70℃ 的温度下真空干燥 10 ~ 12h。其它与具体实施方式一至十九之一相同。

[0065] 具体实施方式二十一:本实施方式与具体实施方式一至二十之一不同的是:步骤七中所述的真空干燥条件为:在 70 ~ 80℃ 的温度下真空干燥 8 ~ 10h。其它与具体实施方式一至二十之一相同。

[0066] 具体实施方式二十二:本实施方式与具体实施方式一至二十一之一不同的是:步骤七中所述的真空干燥的真空度为 0 ~ -0.05MPa。其它与具体实施方式一至二十一之一相同。

[0067] 具体实施方式二十三:本实施方式与具体实施方式一至二十二之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中升温速率为 2.5 ~ 20℃。其它与具体实施方式一至二十二之一相同。

[0068] 具体实施方式二十四:本实施方式与具体实施方式一至二十三之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中升温速率为 5 ~ 15℃。其它与具体实施方式一至二十三之一相同。

[0069] 具体实施方式二十五:本实施方式与具体实施方式一至二十四之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中升温速率为 7.5 ~ 10℃。其它与具体实施方式一至二十四之一相同。

[0070] 具体实施方式二十六:本实施方式与具体实施方式一至二十五之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中保护气体流量为 20 ~ 100mL/min。其它与具体实施方式一至二十五之一相同。

[0071] 具体实施方式二十七:本实施方式与具体实施方式一至二十六之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中保护气体流量为 40 ~ 80mL/min。其它与具体实施方式一至二十六之一相同。

[0072] 具体实施方式二十八:本实施方式与具体实施方式一至二十七之一不同的是:步骤一和四所述的高温炉中保护气体流量为 50 ~ 70mL/min。其它与具体实施方式一至二十七之一相同。

[0073] 采用以下实施案例验证本发明的有益效果:

[0074] 实施例一:

[0075] 本实验的一种以生物质为碳源制备多孔纳米碳材料的方法,具体是按以下步骤进行:

[0076] 一、采用 300℃对杏鲍菇进行预碳化;二、在温度为 30℃、搅拌速度为 150r/min 的条件下将预碳化后的杏鲍菇和氯化锌加入到 80mL 水溶液中,搅拌 10h;三、对前驱体进行冷冻干燥;四、在室温条件下对步骤三中得到的物质进行二次热处理,以 15℃/min 的升温速率升温至 800℃,保温 60min,保护气氛的流量为 100mL/min,热处理的气氛为 99.99%的氮气;五、用酸浸泡处理步骤四的产物,在酸液中超声 60min;六、产物离心洗涤,用蒸馏水洗涤至 pH 为 7.0;七、然后在 60℃真空(真空度为 0 ~ -0.05MPa)条件下干燥 8h,即可得到以杏鲍菇为碳源制备多孔纳米碳材料。

[0077] 其中,步骤二中杏鲍菇与氯化锌质量比为 1 :3。

[0078] 其中,步骤四所述酸浸法步骤如下:室温条件下在质量浓度为 30%的盐酸溶液中超声 60min,即完成了酸浸处理;其中,超声频率为 20KHz、超声功率为 200W。

[0079] 本实施例得到的高性能多孔纳米碳材料的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,通过图 1 可以知道本方法制备的碳材料在 11.7 度和 22.5 度处有衍射峰,这说明了以杏鲍菇作为碳源制备的纳米碳材料具有较高的石墨化。

[0080] 本实施例得到的高性能多孔纳米碳材料的拉曼图如图 2 所示,通过图 2 可以说明以杏鲍菇作为碳源制备的纳米碳材料具有比较高的碳化程度。

[0081] 本实施例得到的高性能多孔纳米碳材料的恒流充放电图如图 3 所示,通过图 3 说明以杏鲍菇作为碳源制备的纳米碳材料具有较高的电容值(电容值可达 345F/g)。

[0082] 本实施例得到的以杏鲍菇作为碳源制备的纳米碳材料在 800℃煅烧后的扫描电子显微镜图片,从图 4 中可以看出,样品呈现片层结构,石墨化程度较高。

[0083] 实施例二:本实例与实施例一不同的是:步骤一采用 500℃对杏鲍菇进行预碳化,步骤三中采用以 10℃/min 的升温速率升温至 900℃。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0084] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g⁻¹的电流密度下比电容可达到 345F/g。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0085] 实施例三:本实例与实施例一至实例二不同的是:步骤一采用 600℃对杏鲍菇进行预碳化,步骤三中采用以 10℃/min 的升温速率升温至 1000℃。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0086] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g⁻¹的电流密度下比电容可达到 345F/g。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0087] 实施例四:本实例与实施例一至三不同的是:步骤一采用 600℃对杏鲍菇进行预碳化,步骤三中采用以 15℃/min 的升温速率升温至 1100℃。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0088] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下比电容可达到 345F/g 。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0089] 实施例五:本实例与实施例一至四不同的是:步骤二采用在温度为 50°C 、搅拌速度为 200r/min 的条件下将预碳化后的杏鲍菇和氯化锌加入到 80mL 水溶液中,搅拌 12h 。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0090] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下比电容可达到 345F/g 。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0091] 实施例六:本实例与实施例一至五不同的是:步骤二采用氢氧化钠为活化剂,步骤二中杏鲍菇、氢氧化钠质量比为 $1:2$ 。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0092] 本本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下比电容可达到 345F/g 。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0093] 实施例七:本实例与实施例一至六不同的是:步骤三采用酸浸法处理步骤三样品时在酸溶液中超声 30min ,在用蒸馏水将其洗至 PH 为 7.0 。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0094] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下比电容可达到 345F/g 。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

[0095] 实施例八:本实例与实施例一至七不同的是:步骤一和三中所述的保护气体为氮气、氩气、氦气中的一种或者其中几种按任意比例混合而成的气体。其它步骤和参数与实施例一相同。

[0096] 本实施例与现有技术相比,本发明以杏鲍菇为原料,二次热处理方法制备出的多孔纳米碳材料,设备要求低、成本低、效率高,有利于进一步实现工业生产,制备所得的多孔纳米碳材料用于超级电容器的电极材料,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下比电容可达到 345F/g 。与现阶段已有的生物质合成多孔纳米碳材料相比,本发明的方法制得的多孔纳米碳材料,碳含量较高,具有好的孔隙结构,且具有更高的比容量和倍率性能。

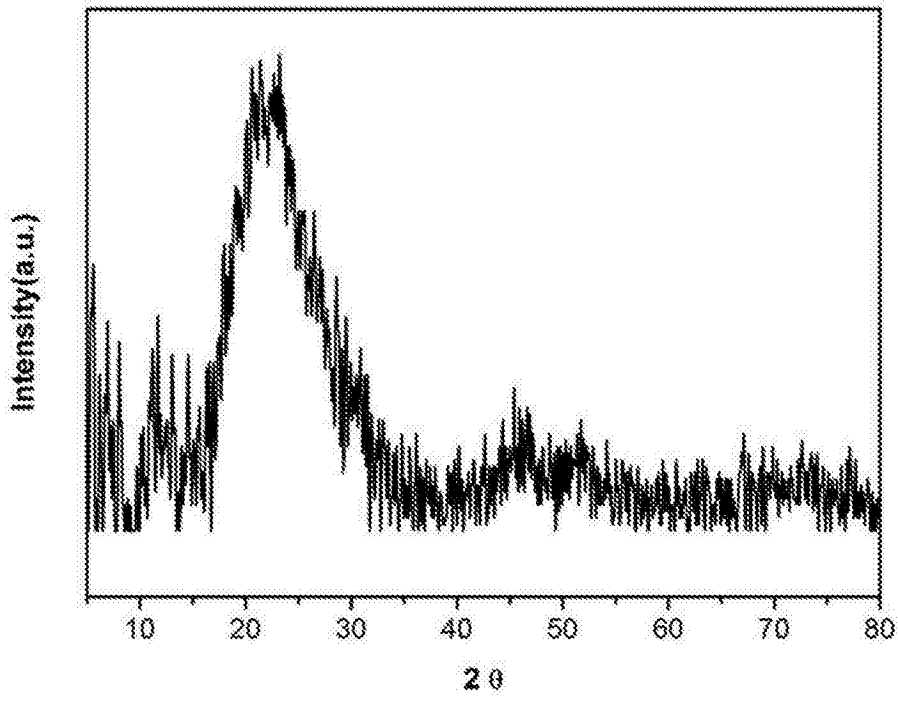


图 1

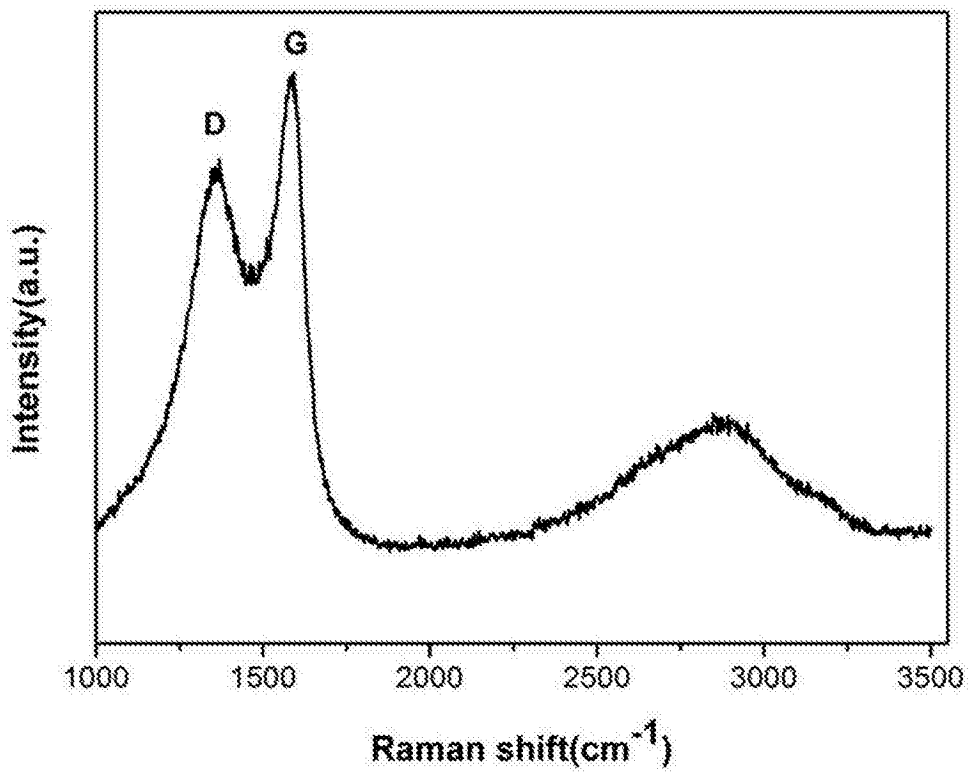


图 2

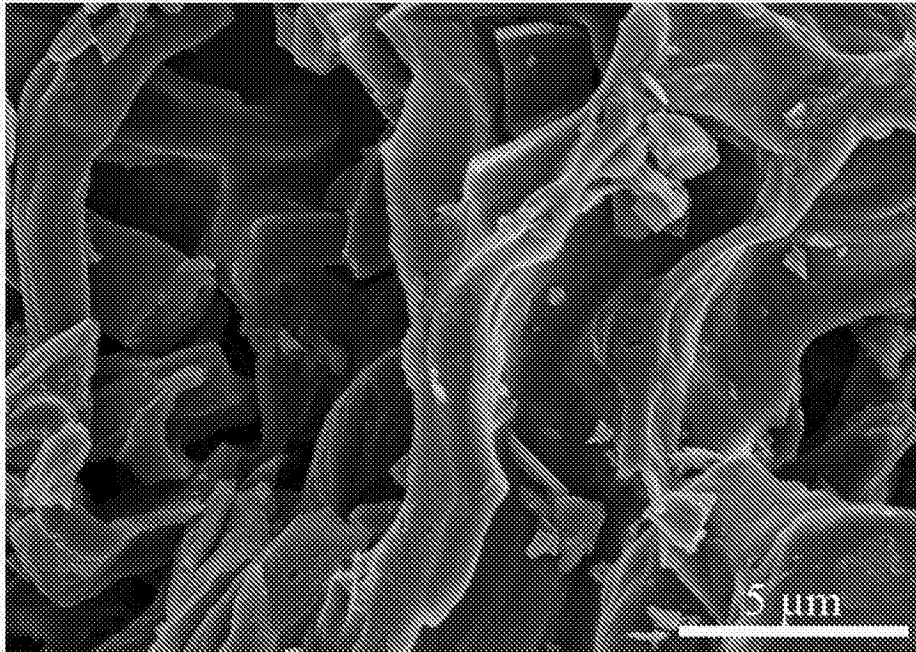


图 3

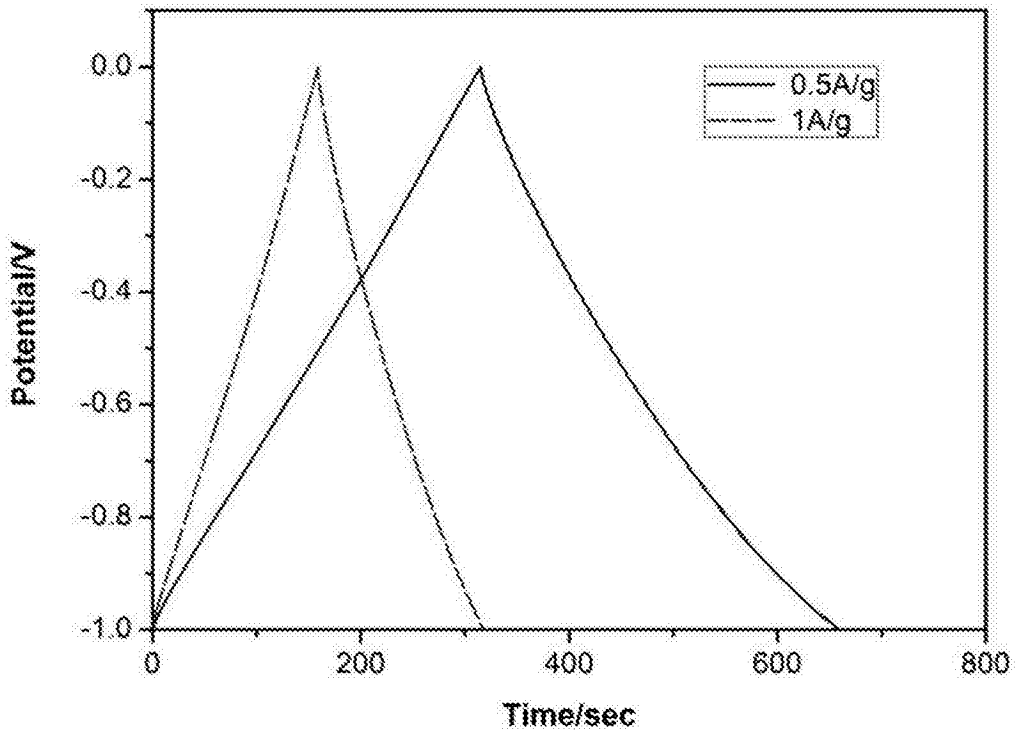


图 4