(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 12 月 22 日 (22.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/262154 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/90 (2006.01) *C01B 32/348* (2017.01)
C01B 32/318 (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/123436

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 13 日 (13.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110663588.9 2021年6月16日 (16.06.2021) CN

(71) 申请人: 东 南 大 学 (SOUTHEAST UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江宁区东南大学路2号许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。

(72) 发明人: 肖睿(XIAO, Rui); 中国江苏省南京市东南大学路2号东南大学能源与环境学院许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。 许佳欢(XU, Jiahuan); 中国江苏省南京市东南大学路2号东南大学能源与环境学院许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。 刘超(LIU, Chao); 中国江苏省南京市东南大学路2号东南大学能源与环境学院许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。 薛北辰(XUE, Beichen); 中国江苏省南京市东南大学路2号东南大学能源与环境学院许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。 李明(LI, Ming); 中国江苏省南京市东南大学路2号东南大学能源与环境学院许佳欢, Jiangsu 210000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** NITROGEN-RICH BIO-OIL-BASED POROUS CARBON, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法和应用

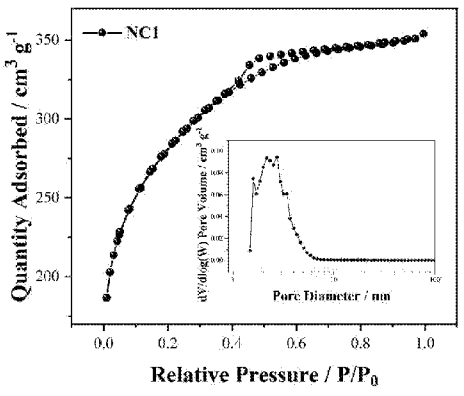


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a nitrogen-rich bio-oil-based porous carbon, and a preparation method therefor and an application thereof. The preparation method comprises the following steps: by taking biomass and a nitrogen-containing compound as raw materials, preparing nitrogen-rich bio-oil by means of co-pyrolysis; by taking the nitrogen-rich bio-oil as a carbon and nitrogen precursor and a metal salt as a template agent, preparing a uniform mixture of the precursor and the template agent; carbonizing the mixture at a high temperature to obtain a carbonized product; and carrying out acid pickling on the carbonized product, washing with deionized water until the carbonized product is neutral, and carrying out suction filtration and drying to obtain a nitrogen-rich bio-oil-based porous carbon. In the present invention, since the nitrogen-rich bio-oil is taken as the precursor, and the bio-oil has the advantages of low ash content and high nitrogen content, no additional nitrogen source is needed in the pyrolysis process, and the bio-oil is more suitable for a template method than solid biomass; the obtained porous carbon has the characteristics of regular pore structure, concentrated pore diameter and rich nitrogen and oxygen functional groups on the surface, and shows good oxygen reduction reaction electro-catalytic performance.

WO 2022/262154 A1

[见续页]

(57) 摘要：本发明涉及一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法与应用；其制备方法包括如下步骤：以生物质及含氮化合物为原料，通过共热解制备富氮生物油；以富氮生物油作为碳、氮前驱体，金属盐为模板剂，制成前驱体与模板剂的均匀混合物；在高温下对混合物进行炭化后得到炭化产物；对炭化产物进行酸洗，并用去离子水洗涤至中性，经抽滤和烘干后得到富氮生物油基多孔炭；本发明以富氮生物油作为前驱体，具有低灰分、高氮含量的优势，在热解过程中无需外加氮源，比固态生物质更适用于模板法，所得多孔炭具有孔结构规整、孔径集中、表面富含氮、氧官能团的特点，表现出良好的氧还原反应电催化性能。

一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于电化学与新能源材料制备领域，涉及一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法和应用。

背景技术

氧还原反应（ORR）是燃料电池、金属-空气电池等绿色能源转换装置中阴极的主要反应，其缓慢的动力学过程致使整体效率低下，必须使用阴极催化剂改善这个问题。目前商业常用的铂碳（Pt/C）催化剂具有最优催化活性，但贵金属类催化剂存在成本高、资源稀缺、稳定性差、抗甲醇毒性差等问题，其大规模推广使用仍然面临困境。氮掺杂多孔炭表现出优异的 ORR 催化活性和高于 Pt/C 催化剂的稳定性和抗甲醇毒性，被认为是最具发展前景的非金属催化剂之一。

生物质是自然界中唯一的可再生碳源，其来源广泛、成本低廉、绿色环保，常被用作碳材料的原料。在现有技术中，将滤纸作为碳源、尿素作为氮源，经过直接炭化可以获得以微孔为主、比表面积为 689 $m^2 g^{-1}$ 的含氮多孔炭，可用于 CO_2 吸附（CN110078046 A）；此外，常借助 KOH 或 NaOH 活化法来提高多孔炭的比表面积，蛋白质、土豆等生物质原料经热解和活化可分别得到比表面积达 1274 $m^2 g^{-1}$ 和 1134 $m^2 g^{-1}$ 的掺氮多孔炭（CN108615899 A 和 CN09346732A），具有较好的 ORR 催化活性。原料及制备方法是多孔炭性质和催化性能的决定因素，其中氮掺杂过程往往需要外加氮源，工艺较复杂，而使用活化法得到的多孔炭表现出孔径分布不集中、结构不规整的问题。

生物油是生物质热化学转化过程中的主要产物，其中碳、氧含量高，灰分少，并且富含芳香族产物，极易缩聚碳化。此外，生物油的液态性质使其比固体原料更适用于模板法，从而得到孔结构更加规整的多孔炭。在现有技术中，以生物质焦油为碳源，以分子筛或鸡蛋壳煅烧后形成的氧化钙作为模板，可得到高表面积、以微孔和介孔为主的多孔炭，在作为超级电容器电极材料和 CO_2 吸附剂时均表现出良好的性能（CN109205622 A 和 CN110078046 A）。目前，仍缺乏针对催化氧还原反应所设计的生物油基多孔炭的制备方法。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：针对现有技术中氮掺杂多孔炭存在的孔径分布不集中、结构不规整，电化学催化性能不佳等技术问题”提供了一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法，该方法使用生物质与含氮原料共热解所得富氮生物油为碳、氮前驱体，无需外加氮源，简化了制备过程。所得多孔炭的孔结构规整、孔径集中，石墨化程度高，且表面富含氮、氧官能团。可以在电化学催化氧还原

反应方面广泛应用。

为解决上述技术问题，本发明提供的技术方案是：一种富氮生物油基多孔炭，其特征在于以生物质和含氮化合物共热解所得富氮生物油为前驱体，以金属盐为模板剂，通过一步炭化制备多孔炭。

进一步的，一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

（1）富氮生物油的制备：将生物质和含氮原料混合均匀，在惰性气体氛围下共热解得到富氮生物油；

（2）富氮生物油与模板剂混合：取步骤（1）中的富氮生物油，加入模板剂和无水乙醇后，在加热条件下搅拌均匀，待冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂混合物；

（3）富氮生物油基多孔炭的制备：在惰性气体氛围下热解步骤（2）的混合物，待升温后保持恒温，反应结束后自然冷却至室温，得到炭化产物；

（4）对步骤（3）中的炭化产物进行酸洗处理，随后使用去离子水洗涤至中性，经过滤和干燥后得到最终产物。

进一步的，所述步骤（1）中的生物质为松木、稻壳、椰壳、核桃壳、花生壳、秸秆、甘蔗渣中的至少一种，含氮原料为废弃尼龙（聚酰胺）、尿素、三聚氰胺中的至少一种。

进一步的，所述步骤（1）中生物质与含氮原料质量比为 0.5:1-2:1。

进一步的，所述步骤（1）热解条件为：升温速率为 1-50℃/min，热解温度为 500-800℃，保温时间为 1-3h，气体流速为 10-500mL/min。

进一步的，所述步骤（2）中模板剂为氯化锌、乙酸镁、氢氧化镁、氯化钾、氯化钠、碳酸钾中的至少一种。

进一步的，所述步骤（2）中富氮生物油与模板剂质量比为 1:1-1:5。

进一步的，所述步骤（3）炭化条件为：升温速率为 1-20℃/min，升温至 500-1000℃并保持恒温，保温时间为 1-3h，气体流速为 10-500mL/min。

进一步的，所述步骤（4）的酸洗条件为：使用 0.1-3mol/L 稀盐酸溶液，洗涤时间为 1-12h，酸洗温度为 25-60°C。

与现有技术相比，本发明的有益效果：

1.生物质与含氮原料共热解过程中存在协同效应，含氮化合物可促使羰基类产物向含氮杂环产物转化，相比生物质单独热解，共热解液体产物中的氮含量由 0.8-2.1%增加至 8.5-12.7%，即可得到低灰分、高碳含量、富含芳香族化合物的富氮生物油，在制炭过程中可直接作为碳、氮前驱体，而无需外加氮源。

2. 富氮生物油呈液态，易与金属盐模板剂均匀混合，从而得到具备孔结构

规整有序的多孔炭，比固态生物质更适用于模板法。

3. 本方法使用的氯化锌、乙酸镁、氢氧化镁、氯化钾、氯化钠、碳酸钾等均为廉价金属盐模板剂，经热解和酸洗脱除后，可使炭化产物中产生孔径集中、分布均匀、以介孔为主的多级孔结构。

4. 利用本方法制作的富氮生物油基多孔炭，比表面积可达343.26-1039.84m^2/g，孔容达0.16-1.24cm^3/g，氮含量为2.50-4.82wt%，其中吡啶型氮和石墨型氮的总相对含量为30-56%，利于产生催化活性位点。作为氧还原反应的电催化剂，该富氮生物油基多孔炭呈现出良好的催化活性、高稳定性和抗甲醇毒性。

附图说明

图1是实施例1制备催化剂的氮气吸脱附曲线及孔径分布图。

图2是实施例1制备催化剂的X光电子能谱图。

图3是实施例1制备催化剂的拉曼光谱图。

图4是实施例1制备催化剂在氧气饱和的0.1mol/L KOH溶液中的线性伏安曲线。

具体实施方式

为了更清楚地说明本发明的技术方案，下面结合实施例及附图对本发明中进行进一步详细的叙述，但本发明的实施方式不限于此。对未注明的参数工艺，可按照常规技术进行。

实施例1

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取150 g干燥松木成型颗粒和150 g聚酰胺，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为10 ℃/min, 热解温度为600 ℃，保温1 h，氮气流速为 500 mL/min，得到富氮生物油，记为A1。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取10 g A1和10 g氯化锌，向其中加入乙醇后，在85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的混合物，记为B1。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取8 g B1，在氩气氛围中进行热解，升温速率10 ℃/min, 热解温度为800 ℃，保温2 h，氮气流速为 100 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用2 mol/L盐酸溶液在常温下酸洗12 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在105 ℃烘箱中干燥12 h得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为NC1。

电化学测试条件如下：在 0.1 mol/L KOH 溶液中，采用三电极体系进行电化学测试，其中工作电极为玻碳电极（直径 3 mm）或旋转环盘电极（直径 5.61 mm），对电极为铂丝电极，参比电极为 Ag/AgCl 电极。将催化剂与水、无水乙醇和 Nafion ®溶液混合，制成均匀的悬浊液。将一定量悬浊液滴加到玻碳电极或旋转圆盘电极表面，静置干燥后得到待测试工作电极。采用循环伏安法（CV）和线性伏安扫描法（LSV）考察各实施例所述催化剂的氧还原反应催化性能。

如图 4 所示，CV 和 LSV 的测试结果证明 NC1 具有对氧还原反应的催化性能，在 0.1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 测试中，NC1 的起始电位和半波电位分别为 0.044 V 和-0.158 V，与商业 Pt/C 催化剂相当（起始电位和半波电位分别为 0.048 V 和-0.148 V）。通过氮气吸脱附测试分析，结果如图 1 所示，NC1 中存在发达的孔隙，以微孔和小尺寸介孔为主，测得比表面积为 920.58 m^2/g，孔容为 0.58 cm^3/g，元素分析与 X 射线光电子能谱分析结果如 2 所示，可知 NC1 中氮含量为 3.68 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为 56%，NC1 表面还有丰富的氧官能团。通过拉曼光谱分析，结果如图 3 可知 NC1 由无定型碳和石墨结构组成，石墨化程度较高。作为 ORR 催化剂，NC1 结构中丰富的微孔有利于暴露更多活性位点，介孔有助于反应物质的传输与扩散。其表面石墨型氮和吡啶型氮官能团有助于多孔炭表面产生 ORR 催化活性位点，而氧官能团增强了催化剂表面亲水性，使电解液更充分地浸润催化剂表面。另外，其石墨化结构增强了本身导电性。

实施例 2

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取 150 g 干燥松木颗粒和 150 g 尿素，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为 1 ℃/min, 热解温度为 500 ℃，保温 3 h，氮气流速为 10 mL/min，得到富氮生物油，记为 A2。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取 10 g A2 和 20 g 氢氧化镁，向其中加入乙醇后，在 85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的混合物，记为 B2。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取 8 g B2，在氩气氛围中进行热解，升温速率 1 ℃/min, 热解温度为 500 ℃，保温 3 h，氮气流速为 10 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用 3 mol/L 盐酸溶液在 60 ℃ 下酸洗 6 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在 105 ℃烘箱中干燥 12 h 得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为 NC2。

CV和LSV的测试结果证明NC2具有对氧还原反应的催化性能，在0.1 mol/L KOH溶液中的LSV测试中，NC2的起始电位和半波电位分别为0.035 V和-0.160 V。NC3中存在发达的孔隙，以介孔为主，兼有少量微孔，测得比表面积为573.99 m^2/g，孔容为0.39 cm^3/g。NC2中氮含量为4.82 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为30 %。通过拉曼光谱分析可知NC2主要由无定型碳和少量石墨化结构组成。

实施例3

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取300 g干燥花生壳和150 g三聚氰胺，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为50 ℃/min, 热解温度为800 ℃，保温2 h，氮气流速为 200 mL/min，得到富氮生物油，记为A3。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取10 g A3和5 g乙酸镁，向其中加入乙醇后，在85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的混合物，记为B3。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取8 g B3，在氩气氛围中进行热解，升温速率20 ℃/min, 热解温度为1000 ℃，保温1 h，氮气流速为 200 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用0.1 mol/L盐酸溶液在60℃下酸洗12 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在105 ℃烘箱中干燥12 h得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为NC3。

CV和LSV的测试结果证明NC3具有对氧还原反应的催化性能，在0.1 mol/L KOH溶液中的LSV测试中，NC3的起始电位和半波电位分别为0.021 V和-0.166 V。NC3中存在发达的孔隙，以介孔为主，兼有少量微孔，测得比表面积为1066.81 m^2/g，孔容为0.72 cm^3/g。NC3中氮含量为3.11 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为52 %。通过拉曼光谱分析可知NC3主要由无定型碳和石墨化结构组成，石墨化程度较高。

实施例4

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取150 g干燥秸秆和300 g尿素，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为50 ℃/min, 热解温度为800 ℃，保温2 h，氮气流速为 200 mL/min，得到富氮生物油，记为A4。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取10 g A4和10 g乙酸镁，向其中加入乙醇后，在85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的

混合物，记为B4。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取8 g B4，在氩气氛围中进行热解，升温速率10 ℃/min, 热解温度为800 ℃，保温2 h，氮气流速为 100 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用2 mol/L 盐酸溶液在60℃下酸洗12 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在105 ℃烘箱中干燥12 h得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为NC4。

CV和LSV的测试结果证明NC4具有对氧还原反应的催化性能，在0.1 mol/L KOH溶液中的LSV测试中，NC4的起始电位和半波电位分别为0.018 V和-0.160 V。NC4中存在发达的孔隙，以介孔为主，兼有少量微孔，测得比表面积为1039.84 m^2/g，孔容为1.24 cm^3/g。NC4中氮含量为2.5 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为48 %。通过拉曼光谱分析可知NC4主要由无定型碳和石墨化结构组成，石墨化程度较高。

实施例5

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取150 g干燥核桃壳和150 g尿素，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为50 ℃/min, 热解温度为800 ℃，保温2 h，氮气流速为 200 mL/min，得到富氮生物油，记为A5。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取10 g A5和15 g碳酸镁，向其中加入乙醇后，在85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的混合物，记为B5。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取8 g B5，在氩气氛围中进行热解，升温速率10 ℃/min, 热解温度为900 ℃，保温2 h，氮气流速为 500 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用2 mol/L 盐酸溶液在60℃下酸洗12 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在105 ℃烘箱中干燥12 h得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为NC5。

CV和LSV的测试结果证明NC5具有对氧还原反应的催化性能，在0.1 mol/L KOH溶液中的LSV测试中，NC5的起始电位和半波电位分别为-0.011 V和-0.172 V。NC5中存在发达的孔隙，以介孔为主，兼有少量微孔，测得比表面积为562.36 m^2/g，孔容为0.31 cm^3/g。NC5中氮含量为3.39 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为42 %。通过拉曼光谱分析可知NC5主要由无定型碳和石墨化结构组成，石墨化程度较高。

实施例 6

一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

1）富氮生物油的制备：称取 150 g 干燥稻壳和 150 g 聚酰胺，混合均匀后在氮气氛围下进行热解，升温速率为 10 ℃/min, 热解温度为 600 ℃，保温 2 h，氮气流速为 200 mL/min，得到富氮生物油，记为 A6。

2）富氮生物油与模板剂混合物的制备：称取 10 g A6 和 40 g 氯化钾，向其中加入乙醇后，在 85℃下搅拌均匀，冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂的混合物，记为 B6。

3）富氮生物油基多孔炭的制备：称取 8 g B6，在氩气氛围中进行热解，升温速率 10 ℃/min, 热解温度为 800 ℃，保温 2 h，氮气流速为 100 mL/min。待反应结束后冷却至室温，取出炭化产物。在研钵中将产物研磨至粉末状，使用 2 mol/L 盐酸溶液在 60℃下酸洗 12 h，随后对酸洗溶液进行抽滤，并用去离子水将产物洗涤至中性。最后，在 105 ℃烘箱中干燥 12 h 得到用于催化氧还原反应的富氮生物油基多孔炭，记为 NC6。

CV 和 LSV 的测试结果证明 NC6 具有对氧还原反应的催化性能，在 0.1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 测试中，NC6 的起始电位和半波电位分别为-0.058 V 和-0.181 V。NC6 中存在发达的孔隙，以微孔为主，兼有少部分介孔，测得比表面积为 343.26 m^2/g，孔容为 0.22 cm^3/g。NC6 中氮含量为 3.07 wt%，氮官能团中石墨型与吡啶型氮的总含量为 42 %。通过拉曼光谱分析可知 NC5 主要由无定型碳和石墨化结构组成，石墨化程度较高。

实施例 7 一种富氮生物油基多孔炭的制备方法与现有技术的对比

专利号	专利名称	方法	多孔炭理化性质	应用
本发明	一种富氮生物油基多孔炭及其制备方法和应用	生物质与含氮化合物共热解制备得富氮生物油作为前驱体、金属盐模板剂	比表面积：343.26-1066.81 $m^2 g^{-1}$，以微孔和介孔为主，氮含量为 2.5-4.82 wt%	氧还原催化，起始电位 1.02V (vs. RHE)，半波电位 0.82 V (vs. RHE)
CN109205622 A (专利 1)	一种生物质焦油衍生多孔碳材料的制备方法	生物质焦油碳源、γ型分子筛、氢氟酸洗涤、盐酸洗涤	1540 $m^2 g^{-1}$，微孔和介孔为主，平均孔径 2.8nm，多面体碳粒、无掺杂	超级电容器碳电极材料
CN110078046 A （专利 2）	一种二氧化碳物理吸附用生物质焦油基高	生物质焦油碳源、鸡蛋壳煅烧后形成的	高比表面积、微孔及超微孔丰富、无掺杂	CO_2 吸附剂

	比表面积多孔碳的制备方法	多孔氧化钙为模板、KOH 活化		
CN110078046 A（专利 3）	一种氮掺杂多孔碳材料的制备与应用	滤纸碳源、尿素氮源、先 500℃炭化，后 900℃下 CO2 活化	比表面积 689 $m^2 g^{-1}$，主要为微孔，N 含量 5.2 wt%	CO_2 吸附剂
CN108615899 A（专利 4）	一种多孔碳材料及其制备方法和在锌空电池中的应用	生物质碳源（蛋白质）、碱活化（NaOH、KOH）	比表面积 549-1274$m^2 g^{-1}$，孔径分布 0.4-110 nm，所用原料本身含有 P、S、N 元素	氧还原催化，与商业催化剂 Pt/C 相当
CN09346732A（专利 5）	一种利用土豆制备的氮掺杂多孔碳催化剂及其制备与应用	土豆碳源、KOH 活化	比表面积 1134 $m^2 g^{-1}$，微孔和介孔为主，N 含量 1.57 wt%	氧还原催化起始电位 0.89V (vs.RHE)，半波电位 0.79V (vs.RHE)

与本发明相比，对比表中专利 1 和 2 采用相似的碳前驱体焦油，但未提及焦油制备方式，也未掺氮，应用方向也不同；专利 3 采用一般固体碳源、尿素氮源（与本发明相似），但造孔方式为传统 CO_2 活化，比表面积低、孔结构不同；专利 4 和 5 均为掺氮多孔炭的制备及与本发明相同的氧还原催化应用、炭的理化性质及催化性能与本发明我们相近，然而制备方法有两点不同，一是碳源采用了自身含氮的生物质，二是用碱活化，我们的方法原料适应性更强，采用的模板剂可回收利用，对环境更加友好。

上述的对实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员对本发明的理解和使用。熟悉本领域技术的人员显然可以对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用于其他实验中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于上述实施例，在不脱离本发明精神和范围的前提下所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种富氮生物油基多孔炭，其特征在于所述多孔碳以生物质和含氮化合物共热解所得富氮生物油为前驱体，以金属盐为模板剂，通过一步炭化制备多孔炭。

2.根据权利要求1所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）富氮生物油的制备：将生物质和含氮原料混合均匀，在惰性气体氛围下共热解得到富氮生物油；

（2）富氮生物油与模板剂混合：取步骤（1）中的富氮生物油，加入模板剂和无水乙醇后，在加热条件下搅拌均匀，待冷却至室温后得到富氮生物油与模板剂混合物；

（3）富氮生物油基多孔炭的制备：在惰性气体氛围下炭化步骤（2）的混合物，待升温后保持恒温，反应结束后自然冷却至室温，得到炭化产物；

（4）对步骤（3）中的炭化产物进行酸洗处理，随后使用去离子水洗涤至中性，经过滤和干燥后得到最终产物。

3、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）中的生物质为松木、稻壳、椰壳、核桃壳、花生壳、秸秆、甘蔗渣中的至少一种，含氮原料为废弃尼龙（聚酰胺）、尿素、三聚氰胺中的至少一种。

4、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）中生物质与含氮原料质量比为0.5:1～2:1。

5、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）热解的条件为：升温速率为1-50℃/min，热解温度为500-800℃，保温时间为1-3h，气体流速为10-500mL/min。

6、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（2）中模板剂为氯化锌、乙酸镁、氢氧化镁、碳酸镁、氯化钾、碳酸钾中的至少一种。

7、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（2）中富氮生物油与模板剂质量比为1:1-1:5。

8、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（3）炭化的条件为：升温速率为1-20℃/min，升温至500-1000℃并保持恒温，保温时间为1-3h，气体流速为10-500mL/min。

9、根据权利要求2所述的一种富氮生物油基多孔炭的制备方法，其特征在于：所述步骤（4）的酸洗条件为：使用0.1-3mol/L稀盐酸溶液，洗涤时间为1-12

h，酸洗温度为 25-60°C。

10、根据权利要求 1-9 所述的一种富氮生物油基多孔炭在电化学催化氧还原反应上的应用。

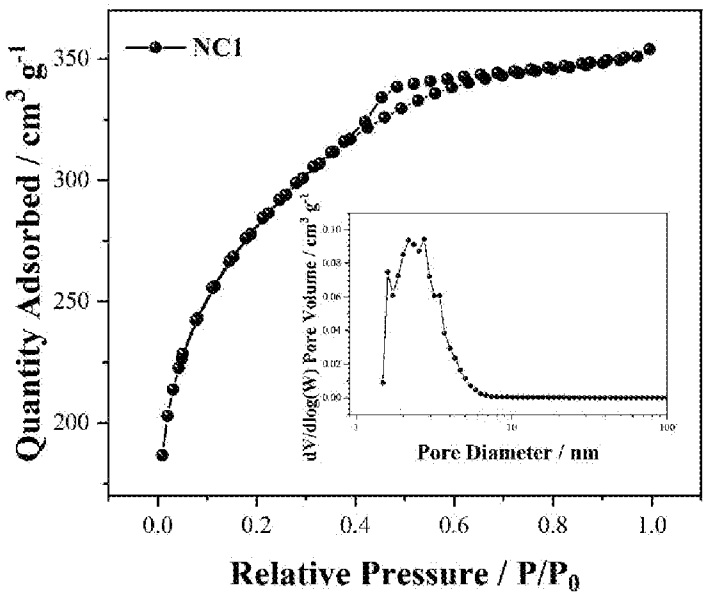

NC1
Quantity Adsorbed / cm3 g-1
350
300
250
200
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure / P/P0
dV/dlog(W) Pore Volume / cm3 g-1
Pore Diameter / nm

图 1

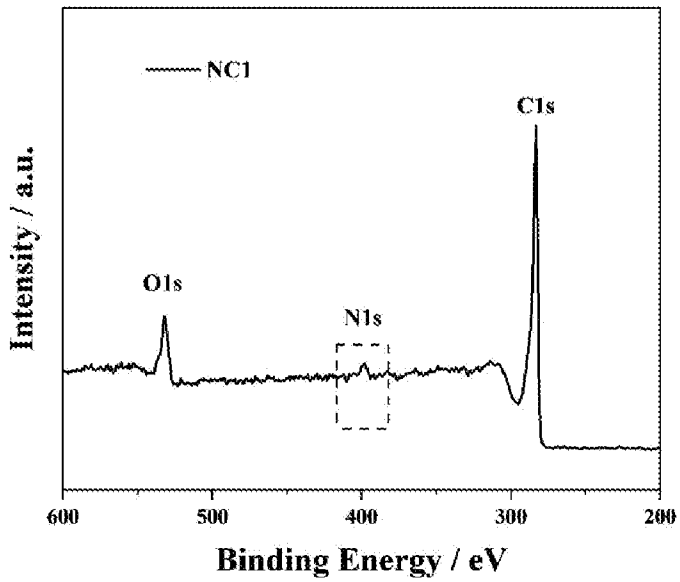

NC1
C1s
O1s
N1s
Intensity / a.u.
600
500
400
300
200
Binding Energy / eV

图 2

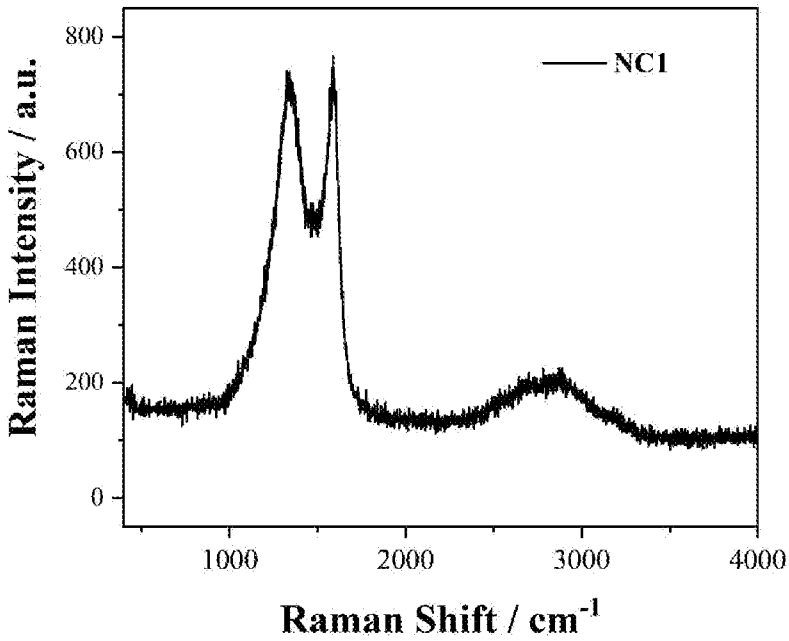

NC1
Raman Intensity / a.u.
800
600
400
200
0
1000
2000
3000
4000
Raman Shift / cm-1

图 3

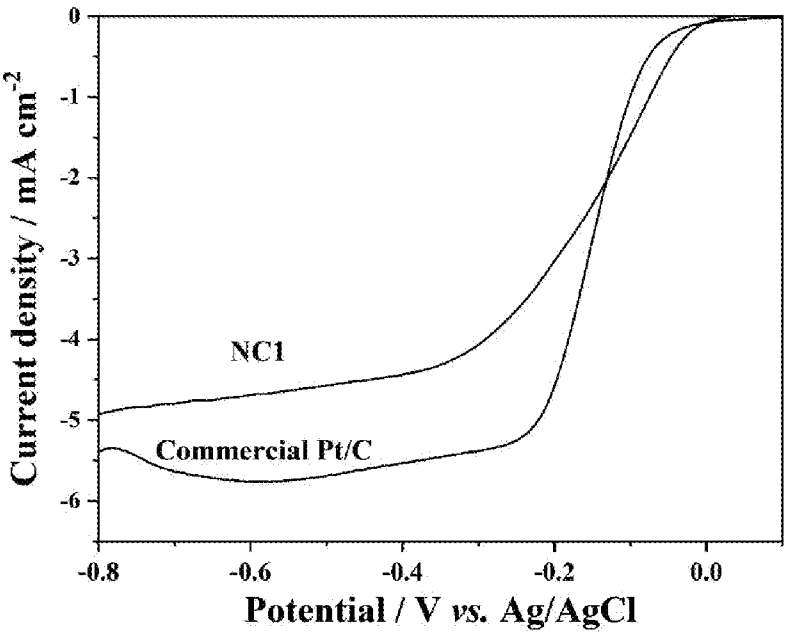

Current density / mA cm-2
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
NC1
Commercial Pt/C
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential / V vs. Ag/AgCl

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/123436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/90(2006.01)i; C01B 32/318(2017.01)i; C01B 32/348(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M;C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; WPABSC; VEN; ENTXT; ENTXTC; CNKI: 碳, 炭, 多孔, 生物质, 生物油, 氮, 尿素, 聚酰胺, 三聚氰胺, 模板剂, 催化, carbon, porous, biomass, bio-oil, nitrogen, urea, polyamide, melamine, template agent, catalytic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	XU, Jiahuan et al. "Efficient Utilization of Crude Bio-oil: the Synthesis of Nitrogen-doped Hierarchically Porous Carbon as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction" *Sustainable Energy & Fuels,* Vol. 5, No. 15, 23 June 2021 (2021-06-23), ISSN: 2398-4902, page 3885, left column, paragraph 2 to right column, paragraph 3	1-10
Y	CN 110028050 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 19 July 2019 (2019-07-19) description, paragraphs [0004]-[0043]	1-10
Y	JIANG, Mei et al. "Co-pyrolysis of Cellulose and Urea Blend: Nitrogen Conversion and Effects of Parameters on Nitrogenous Compounds Distributions in Bio-oil" *Jouranl of Analytical and Applied Pyrolysis,* Vol. 157, 11 May 2021 (2021-05-11), ISSN: 0165-2370, page 1, left column, paragraphs 1-2, and page 2, right column, paragraph 2 to column 7, left column, paragraph 3	1-10
Y	CN 110697714 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 17 January 2020 (2020-01-17) description, paragraphs 6-30	10
Y	CN 112713005 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 27 April 2021 (2021-04-27) description, paragraphs 7-39	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 February 2022	**01 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/123436

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	闻明 等 (WEN, Ming et al.). "生物质富氮热解联产高值含氮油炭的理化特性 (Physicochemical Properties of Nitrogen Rich in Oil and Char during Biomass Nitrogen-rich Pyrolysis)" *农业工程学报 (Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering)*, Vol. 31, No. 13, 08 July 2015 (2015-07-08), ISSN: 1002-6819, abstract, and page 229, left column, paragraph 1 to page 233, right column, paragraph 3	1-10
A	CN 110523379 A (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY) 03 December 2019 (2019-12-03) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/123436

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110028050	A	19 July 2019	None	
CN	110697714	A	17 January 2020	None	
CN	112713005	A	27 April 2021	None	
CN	110523379	A	03 December 2019	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2021/123436

A. 主题的分类

H01M 4/90(2006.01)i; C01B 32/318(2017.01)i; C01B 32/348(2017.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M;C01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS; CNTXT; WPABSC; VEN; ENTXT; ENTXTC; CNKI:碳，炭，多孔，生物质，生物油，氮，尿素，聚酰胺，三聚氰胺，模板剂，催化，carbon, porous, biomass, bio-oil, nitrogen, urea, polyamide, melamine, template agent, catalytic

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	Jiahuan Xu 等. "Efficient utilization of crude bio-oil: the synthesis of nitrogen-doped hierarchically porous carbon as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction" Sustainable Energy&Fuels, 第5卷，第15期，2021年6月23日 (2021-06-23), ISSN：2398-4902, 第3885页左栏第2段至右栏第3段	1-10
Y	CN 110028050 A (东南大学) 2019年7月19日 (2019-07-19) 说明书第4-43段	1-10
Y	Mei Jiang 等. "Co-pyrolysis of cellulose and urea blend: Nitrogen conversion and effects of parameters on nitrogenous compounds distributions in bio-oil" Jouranl of Analytical and Applied Pyrolysis, 第157卷，2021年5月11日 (2021-05-11), ISSN：0165-2370, 第1页左栏第1-2段，第2页右栏第2段至第7栏左栏第3段	1-10
Y	CN 110697714 A (北京化工大学) 2020年1月17日 (2020-01-17) 说明书第6-30段	10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年2月16日	2022年3月1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 梁曼 电话号码 86-(20)-28950885

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/123436

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 112713005 A (浙江大学) 2021年4月27日 (2021 - 04 - 27) 说明书第7-39段	1-10
Y	闻明 等. "生物质富氮热解联产高值含氮油炭的理化特性" 农业工程学报, 第31卷, 第13期, 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08), ISSN：1002-6819, 摘要，第229页左栏第1段至第233页右栏第3段	1-10
A	CN 110523379 A (东北农业大学) 2019年12月3日 (2019 - 12 - 03) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/123436

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110028050	A	2019年7月19日	无	
CN	110697714	A	2020年1月17日	无	
CN	112713005	A	2021年4月27日	无	
CN	110523379	A	2019年12月3日	无	