



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105788876 B

(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201610132668.0

(22)申请日 2016.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105788876 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘

(72)发明人 魏晓林 魏同业 肖化平 杨利文 张祺

(74)专利代理机构 长沙思创联合知识产权代理 事务所(普通合伙) 43215

代理人 夏兴友

(51)Int.Cl.

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/44(2013.01)

H01G 11/38(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

(56)对比文件

CN 104445141 A,2015.03.25,

CN 104445141 A,2015.03.25,

CN 104810164 A,2015.07.29,D2.

US 2008/0207442 A1,2008.08.28,全文.

CN 105185599 A,2015.12.23,全文.

JP 特开2009-292670 A,2009.12.17,全文.

CN 104779074 A,2015.07.15,全文.

余正发 等.N 掺杂多孔碳材料研究进展.

《化工进展》.2013,第32卷(第4期),第842-862 页.

Guo Yang 等.Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups.《Applied Surface Science》.2014,(第 293期),第299-305页.

审查员 樊正海

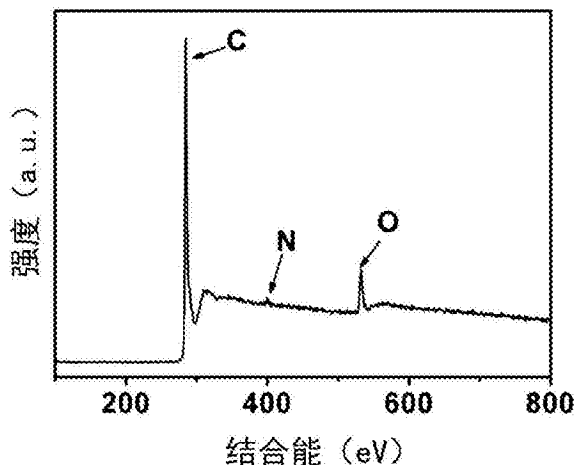
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺 以及超级电容器电极的制备方法

(57)摘要

本发明属于生物质碳材料的制备领域,具体公开了一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺以及超级电容器电极的制备方法,该工艺包括如下步骤:(1)原料的预处理;(2)生物质多孔氮掺杂碳材料的制备:将经预处理后的生物质原料放入反应器中,通入含有氨气、水蒸气和惰性气体的混合气体,维持温度在700~900℃,持续反应1~3h.本发明采用一次加热的方式一步实现上述的技术目的,制备方法简单,成本低,生产效率高且节约能源.本发明制备的生物质多孔氮掺杂碳材料,经测试,比表面积为900~1600m²g⁻¹,总孔体积0.4~0.9m³g⁻¹,氮含量0.9~3%,且具有优良的电化学性能。



1. 一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 原料的预处理:将生物质原料清洗、烘干、机械粉碎,然后过筛;

(2) 生物质多孔氮掺杂碳材料的制备:将经预处理后的生物质原料放入反应器中,通入含有氨气、水蒸气和惰性气体的混合气体,维持温度在700~900℃,持续反应1~3h,形成多孔氮掺杂碳材料;所述混合气体为惰性气体通过铵盐溶液或氨水后的气体。

2. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述氨气、水蒸气和惰性气体的体积比为1:1~3:100~200。

3. 根据权利要求2所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述氨气、水蒸气和惰性气体的体积比为1:2:150。

4. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述惰性气体的流速为250~350mL min⁻¹,所述铵盐溶液或氨水的温度为70~80℃,所述铵盐或氨水的浓度为0.8~1.5M。

5. 根据权利要求4所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硝酸铵、柠檬酸铵和氯化铵中一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述惰性气体的流速为300mL min⁻¹,所述铵盐溶液或氨水的温度为75℃,所述铵盐或氨水的浓度为1.0M。

7. 根据权利要求1~6任意一项所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述反应时间为2h。

8. 根据权利要求7所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述反应温度为800℃。

9. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述惰性气体为氮气或氩气。

10. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述生物质材料为花瓣、树叶或树皮中一种或多种。

11. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述步骤(1)中过筛所用筛子的目数为60目。

12. 根据权利要求1所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,其特征在于,所述反应器为管式炉。

13. 一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,将质量比为1:0.5~1.5:7~9的导电剂、粘结剂和权利要求1~12任意一项所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺制备的生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,添加溶剂调成泥浆状,将上述浆料涂覆于的导电衬底上烘干,在压力10~20Mp下压实,制备成超级电容器电极。

14. 根据权利要求13所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述导电剂包括乙炔黑、碳黑、人造石墨、天然石墨、片状石墨、气相法生长碳纤维、碳纳米管、金属粉末、和金属纤维中的一种或任意两种以上的组合。

15. 根据权利要求13所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述粘结剂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酰胺、乙烯-丙烯-二烯共聚树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丁二烯、氟橡胶、聚环氧乙稀、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯树脂、丙烯酸树

脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、和羟丙基纤维素中的一种或任意两种以上的组合。

16. 根据权利要求13所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述溶剂包括水、醇类、聚醇类、萘类、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、和丙酸甲酯中的一种或任意两种以上的组合。

17. 根据权利要求13所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚四氟乙烯,所述溶剂为水,所述导电衬底为泡沫镍。

18. 根据权利要求17所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述导电剂、粘结剂和权利要求1~12任意一项所述的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺制备的生物质多孔氮掺杂碳材料的质量比为1:1:8。

19. 根据权利要求18所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述压力为15MPa。

20. 根据权利要求19所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述涂覆的方法包括浸渍提拉法、刮涂法、旋涂法、喷涂法、丝网印刷法、和悬浮粒子浸涂法中的一种或任意两种以上的组合。

21. 根据权利要求13~19任意一项所述的一种超级电容器的电极的制备方法,其特征在于,所述导电衬底的大小为1平方厘米。

一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺以及超级电容器电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质碳材料的制备领域,具体涉及一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺以及超级电容器电极的制备方法。

背景技术

[0002] 活性炭材料具有大量的孔隙结构和巨大的比表面积,具有吸附能力强、物理化学性能稳定、失效后再生方便等特点,而被广泛应用于超级电容器、锂电池、气体吸附与分离、水体净化等前沿科技领域。在多孔碳材料中引入杂原子,如B、N、P或O等可以显著地改善其机械、导电或电化学性能。特别是N元素可部分取代C元素,使碳层中石墨微晶平面层产生诸多位错、弯曲、离位等具有不成对电子的缺陷位;同时氮原子的引入使材料表面具有碱性,可增强材料表面润湿性,提高材料电容性能。氮掺杂多孔碳具有高的比表面积、丰富的孔隙结构和大量的表面含氮官能团,而赋予该材料独特的机械、电子、光学、半导体、储能等性质。

[0003] 现有技术中,生物质碳作为超级电容器电极材料逐渐成为一个研究热点。中国专利CN102205963A公开了一种制备生物质基超级电容器用活性炭的生产方法,其具体步骤是:首先将生物质用一定浓度的无机酸水解,然后将得到的糖酸溶液在一定浓度下低温缩聚炭化以制备水热碳;将水热碳在高温下用磷酸或强碱进行活化处理得到超级电容器用活性炭。以上制备方法通常包括高温碳化、高温活化步骤,需要用到强酸、强碱等腐蚀性药品,能耗高、工艺复杂。马延问等(无机化学学报,2012,28:546-550)报道了用法国梧桐在氩气氛下850℃碳化2小时制备碳微管的方法并用于超级电容器,该方法虽然无需活化过程,但不适合所有的植物原料。因此利用现有技术制备超级电容器用生物质活性炭储能材料还有一定的局限性,大规模推广比较困难。

[0004] 故开发一种原材料来源广泛,成本低廉,且简单易行的工艺来制备孔氮掺杂碳材料具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料工艺以及一种超级电容器的电极的制备方法。上述工艺具有简单,重复性好,成本低廉,环境友好等优点,且制备的多孔氮掺杂碳材料作为超级电容器的电极具有良好的电化学性能。

[0006] 上述目的是通过如下技术方案实现:一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺,包括如下步骤:

[0007] (1) 原料的预处理:将生物质原料清洗、烘干、机械粉碎,然后过筛;

[0008] (2) 生物质多孔氮掺杂碳材料的制备:将经预处理后的生物质原料放入反应器中,通入含有氨气、水蒸气和惰性气体的混合气体,维持温度在700~900℃,持续反应1~3h,形成多孔氮掺杂碳材料。

[0009] 本发明针对现有技术中制备氮掺杂碳材料工艺的局限性,选取生物废弃物为碳源,在惰性保护气体中混合氨气和水蒸气,采用一次加热的方式在碳化的过程中同时进行氮掺杂和活化制孔,“一步”制备高比表面积的氮掺杂多孔碳材料。本发明采用的“一步”制备方法简单,成本低,生产效率高且节约能源。

[0010] 本发明制备的生物物质多孔氮掺杂碳材料,经测试比表面积为 $900\sim 1600\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积 $0.4\sim 0.9\text{m}^3\text{g}^{-1}$,氮含量 $0.9\sim 3\%$;实验结果表明,使用其制备的超级电容器电极具有高比电容,理想的赝电容、高循环稳定性,性能优于商业活性炭的超级电容器性能以及大部分氮掺杂多孔碳材料。

[0011] 作为优选,进一步的技术方案是:所述混合气体为惰性气体通过铵盐溶液或氨水后的气体。如此设计,在惰性气体通过铵盐溶液和氨水的过程中,惰性气体会载入氮源氨气的同时也会载入部分水蒸汽。在原料碳化的过程中,氨气与碳发生氮掺杂反应,而水蒸气作为活化气体与碳反应,利于氮掺杂碳材料形成多孔结构。另外,此方法比直接用氨气,由于所用氮源为固体更加安全可靠,且采用铵盐溶液或氨水缓慢分解,源源不断进行掺杂,比固体混合方法,更加节省氮源。更为重要的是,可以通过控制惰性气体的流速、铵盐溶液或氨水的温度和浓度来控制混合气体中氨气和水蒸汽的量比,从而控制产品中的氮掺杂量以及孔体积,进而控制产品的结构和性能。

[0012] 进一步的技术方案是:所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比 $1:1\sim 3:100\sim 200$ 。

[0013] 进一步的技术方案是:所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比为 $1:2:150$ 。

[0014] 进一步的技术方案是:所述惰性气体的流速为 $250\sim 350\text{mL min}^{-1}$,所述铵盐溶液或氨水的温度为 $70\sim 80^\circ\text{C}$,所述铵盐或氨水的浓度为 $0.8\sim 1.5\text{M}$ 。经试验验证,此工艺条件下,能够将氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比控制在最佳值,反应产物的性能更加优异。

[0015] 进一步的技术方案是:所述铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硝酸铵、柠檬酸铵和氯化铵中一种或多种。一定温度和浓度的条件下,上述的铵盐溶液易分解产生氨气;当铵盐为碳酸氢铵和碳酸铵中的一种或两种时,其受热分解产物中有二氧化碳气体,与水蒸气一样,二氧化碳气体作为活化气体与碳反应,有利于氮掺杂碳材料形成多孔结构。

[0016] 进一步的技术方案是:所述惰性气体的流速为 300mL min^{-1} ,所述铵盐溶液或氨水的温度为 75°C ,所述铵盐或氨水的浓度为 1.0M 。

[0017] 进一步的技术方案是:所述步骤(2)中的反应温度为 800°C 。经大量实验验证,此反应温度下反应产物的性能尤佳。

[0018] 进一步的技术方案是:所述步骤(2)中的反应时间为2h。如此,一方面在保证反应充分进行,另一方面不至于反应时间过长而降低经济效益和效率。

[0019] 进一步的技术方案是:所述惰性气体为氮气或氩气;

[0020] 进一步的技术方案是:所述生物物质材料为花瓣、树叶或树皮中一种或多种;

[0021] 进一步的技术方案是:所述步骤(1)中过筛所用筛子的目数为60目;如此,一方面保证材料细度,另一方面不至于粒径过小而浪费材料。

[0022] 进一步的技术方案是:所述反应器为管式炉。

[0023] 为达到上述技术目的,本发明还提供了一种超级电容器的电极的制备方法,首先将质量比为 $1:0.5\sim 1.5:7\sim 9$ 的导电剂、粘结剂和上述任意一项所述的一种制备生物物质多孔氮掺杂碳材料的工艺制备的生物物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,添加溶剂调成泥浆状,

将上述浆料涂覆于的导电衬底上烘干,在压力10~20Mp下压实,制备成超级电容器电极。

[0024] 作为优选,进一步的技术方案是:所述导电剂包括乙炔黑、碳黑、人造石墨、天然石墨、片状石墨、气相法生长碳纤维、碳纳米管、金属粉末、和金属纤维中的一种或任意两种以上的组合。

[0025] 进一步的技术方案是:所述粘结剂包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酰胺、乙烯-丙烯-二烯共聚树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丁二烯、氟橡胶、聚环氧乙稀、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、和羟丙基纤维素中的一种或任意两种以上的组合。

[0026] 进一步的技术方案是:所述溶剂包括水、醇类、聚醇类、萜类、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、和丙酸甲酯中的一种或任意两种以上的组合。

[0027] 进一步的技术方案是:所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚四氟乙烯,所述溶剂为水,所述导电衬底为泡沫镍。

[0028] 进一步的技术方案是:所述导电剂、粘结剂和上述任意的一种制备生物质多孔氮掺杂碳材料的工艺制备的生物质多孔氮掺杂碳材料的质量比为1:1:8。

[0029] 进一步的技术方案是:所述压力为15MPa。

[0030] 进一步的技术方案是:所述涂覆的方法包括浸渍提拉法、刮涂法、旋涂法、喷涂法、丝网印刷法、和悬浮粒子浸涂法中的一种或任意两种以上的组合。

[0031] 进一步的技术方案是:所述导电衬底的大小为1平方厘米。

[0032] 综上所述,本发明利用廉价易得的花瓣、树叶或树皮中一种或多种为生物质原料,通过简单的预处理后,在碳化的同时进行氮共掺杂反应以及活化制孔,得到具有较大比表面积和超高孔体积的生物质多孔氮掺杂碳材料;另外,经实验验证,本发明的制备超级电容的电极该表现出良好的电化学性能和较高的循环效率比。本发明成本低廉、工艺简单,有利于产业化。

附图说明

[0033] 构成本发明的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0034] 图1为实施例1中生物质多孔氮掺杂碳材料的SEM图;

[0035] 图2为实施例1中生物质多孔氮掺杂碳材料的BET吸附曲线及孔径分布图;

[0036] 图3为实施例1中生物质多孔氮掺杂碳材料的XPS图;

[0037] 图4为实施例1中生物质多孔氮掺杂碳材料制备的超级电容器的电极循环伏安曲线;

[0038] 图5为实施例1中生物质多孔氮掺杂碳材料制备的超级电容器的电极恒流充放电曲线。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。此外,本领域技术人员根据本文件的描述,可以对本文件中实施例中以及不同实施例中的特征进行相应组合。

[0040] 实施例1

[0041] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气、二氧化碳和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0042] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃,1M碳酸铵溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200,尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0043] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到851m²g⁻¹,总孔体积为0.68cm³g⁻¹,含氮量3%;

[0044] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,加入水调成泥浆状,采用刮涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干,15Mp压实,制备超级电容器电极。

[0045] 经测试,制备的超级电容器电极的比电容值315F/g。

[0046] 如图1所示,通过生物质多孔氮掺杂碳材料的SEM图可以清楚的褶皱层状的氮掺杂多孔碳材料,褶皱层状的结构特点使其作为电极材料有利于电荷的传递以及跟电解质的接触,性能更佳。

[0047] 图2为本实施例下生物质多孔氮掺杂碳材料的BET吸附曲线及孔径分布图,可证明该材料具有较高的比表面积,并且具有微孔和介孔分布。

[0048] 从图3中可看出本发明制备的生物质多孔氮掺杂碳材料的XPS谱图中有较为明显的氮峰,可证明氮元素成功被掺杂到碳材料中,而氮元素的引入可以改善碳材料的浸润性,并且提供赝电容从而增大碳材料的比电容。

[0049] 由图4可知,通过从5mV/s的循环伏安曲线可以理论上计算出本实施例下制备的生物质多孔氮掺杂碳材料制备的电极的比电容为300F/g左右,与实际测量值315F/g较为接近。

[0050] 如图5所示,在0.5A/g电流密度下,本实施例条件下的生物质多孔氮掺杂碳材料制备的超级电容器的电极的恒流充放电曲线,可以准确计算出该材料比电容值为315F/g。

[0051] 实施例2

[0052] 将生物质原料构树树叶洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气、二氧化碳和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0053] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃,1M碳酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200,尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0054] 将制得的构树树叶基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到760m²g⁻¹,总孔体积为0.89cm³g⁻¹。

[0055] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,加入水调成泥浆状,采用刮涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干,20Mp压实,制备超级电容器电极。

[0056] 经测试,制备的超级电容器电极的比电容值296F/g。

[0057] 实施例3

[0058] 将生物质原料构树树皮洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分

放入管式炉中在氮气、氨气、二氧化碳和水蒸气混合气氛下于700℃烧结2小时。

[0059] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃, 1M碳酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200, 尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0060] 将制得的构树树皮基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到522m²g⁻¹, 总孔体积为0.31cm³g⁻¹;

[0061] 将按照1:1.5:7比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀, 加入水调成泥浆状, 采用浸渍提拉法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干, 10Mp压实, 制备超级电容器电极。

[0062] 经测试, 制备的超级电容器电极的比电容值136F/g。

[0063] 实施例4

[0064] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛, 取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0065] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃, 1M硝酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200, 尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0066] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到860m²g⁻¹, 总孔体积为0.88cm³g⁻¹;

[0067] 将按照1:1:9比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀, 加入水调成泥浆状, 采用喷涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干, 15Mp压实, 制备超级电容器电极。

[0068] 经测试, 制备的超级电容器电极的比电容289F/g。

[0069] 实施例5

[0070] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛, 取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0071] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃, 1M柠檬酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200, 尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0072] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到732m²g⁻¹, 总孔体积为0.77cm³g⁻¹;

[0073] 将按照1:1.5:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀, 加入水调成泥浆状, 采用旋涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干, 15Mp压实, 制备超级电容器电极。

[0074] 经测试, 制备的超级电容器电极的比电容240F/g。

[0075] 实施例6

[0076] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛, 取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0077] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃, 1M氯化铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200, 尤其是体积比在

1:2:150效果更佳。

[0078] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到 $708\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.71\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;

[0079] 将按照1:0.5:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,加入水调成泥浆状,采用丝网印刷法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干,15Mp压实,制备超级电容器电极。

[0080] 经测试,制备的超级电容器电极的比电容 226F/g 。

[0081] 实施例7

[0082] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于 800°C 烧结2小时。

[0083] 混合气体是由氮气以 300mL min^{-1} 的流速通过 75°C ,1M氨水制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200,尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0084] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到 $816\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.68\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;

[0085] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,加入水调成泥浆状,采用悬浮粒子浸涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干,15Mp压实,制备超级电容器电极。

[0086] 经测试,制备的超级电容器电极的比电容 284F/g 。

[0087] 实施例8

[0088] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于 800°C 烧结2小时。

[0089] 混合气体是由氮气以 300mL min^{-1} 的流速通过 75°C ,1M碳酸氢铵制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200,尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0090] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到 $914\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.78\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;

[0091] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀,加入水调成泥浆状,采用刮涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干,15Mp压实,制备超级电容器电极。

[0092] 经测试,制备的超级电容器电极的比电容 310F/g 。

[0093] 实施例9

[0094] 将生物质原料构树树叶洗涤干燥、粉碎后过60目筛,取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气、二氧化碳和水蒸气混合气氛下于 900°C 烧结1小时。

[0095] 混合气体是由氮气以 250mL min^{-1} 的流速通过 70°C ,0.8M碳酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200,尤其是体积比在1:2:150效果更佳。

[0096] 将制得的构树树叶基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到 $759\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.63\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;经测试其比表面积达到 $961\text{m}^2\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.52\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,含氮量

2.1%；

[0097] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀，加入水调成泥浆状，采用刮涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干，15Mp压实，制备超级电容器电极。

[0098] 经测试，制备的超级电容器电极的具体性质，比电容249F/g。

[0099] 实施例10

[0100] 将生物质原料构树树皮洗涤干燥、粉碎后过60目筛，取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气、二氧化碳和水蒸气混合气氛下于700℃烧结3小时。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200，尤其是体积比在1:2:150效果较佳。

[0101] 混合气体是由氮气以300mL min⁻¹的流速通过75℃，1M碳酸铵的水溶液制备而来。

[0102] 将制得的构树树皮基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到832m²g⁻¹，总孔体积为0.64cm³g⁻¹。

[0103] 将按照1:1:8比例的乙炔黑、聚四氟乙烯、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀，加入水调成泥浆状，采用刮涂法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干，15Mp压实，制备超级电容器电极。

[0104] 经测试，制备的超级电容器电极的比电容288F/g。

[0105] 实施例11

[0106] 将生物质原料茶花花瓣洗涤干燥、粉碎后过60目筛，取筛下部分。称取2g筛下部分放入管式炉中在氮气、氨气和水蒸气混合气氛下于800℃烧结2小时。

[0107] 混合气体是由氮气以350mL min⁻¹的流速通过80℃，1.5M硝酸铵的水溶液制备而来。尽可能的控制所述氨气、水蒸汽和惰性气体的体积比在1:1~3:100~200，尤其是体积比在1:2:150效果较佳。

[0108] 将制得的茶花花瓣基多孔氮掺杂碳材料洗涤干燥。经测试其比表面积达到914m²g⁻¹，总孔体积为0.78cm³g⁻¹。

[0109] 将按照1:1:8比例的导电剂(乙炔黑、碳黑、人造石墨、天然石墨、片状石墨、气相法生长碳纤维、碳纳米管、金属粉末、和金属纤维中的一种或任意两种以上)、粘结剂(四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酰胺、乙烯-丙烯-二烯共聚树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丁二烯、氟橡胶、聚环氧乙稀、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、和羟丙基纤维素中的一种或任意两种以上的组合)、生物质多孔氮掺杂碳材料混合均匀，加入溶剂(水、醇类、聚醇类、萘类、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、和丙酸甲酯中的一种或任意两种以上的组合)调成泥浆状，采用丝网印刷法均匀涂抹在一平方厘米的泡沫镍上烘干，15Mp压实，制备超级电容器电极。

[0110] 经测试，制备的超级电容器电极的比电容268~313F/g。

[0111] 生物质多孔氮掺杂碳材料性质表征

[0112] 生物质多孔氮掺杂碳材料的结构表征通过N₂吸附(Micromeritics TriStar II3020)测试。比表面积根据Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论计算，孔径分布(PSD)采用吸附等温线的吸附支并采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算。

[0113] 生物质多孔氮掺杂碳材料为原料制备超级电容器电极的测试方法

[0114] 单电极的电容性能采用CHI760D电化学工作站三电极体系进行测试,其中对电极为铂丝电极,Hg/Hg₀为参比电极,6M KOH溶液为电解液。本实例主要采用循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GC)以及电化学阻抗谱(EIS)等方法进行电化学性能测试。单个电极的循环伏安测试电压范围设定为-1~0V。充放电测试的电流密度设置在0.5~20A g⁻¹,且电压范围为-1~0V。碳材料的比电容通过恒电流充放电的放电支,并根据以下公式计算:

$$[0115] \quad C = I / (m \, dV/dt)$$

[0116] 其中I为恒定电流,m为活性物质的质量,dV/dt为根据除去电压降部分的放电曲线计算所得的斜率。

[0117] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

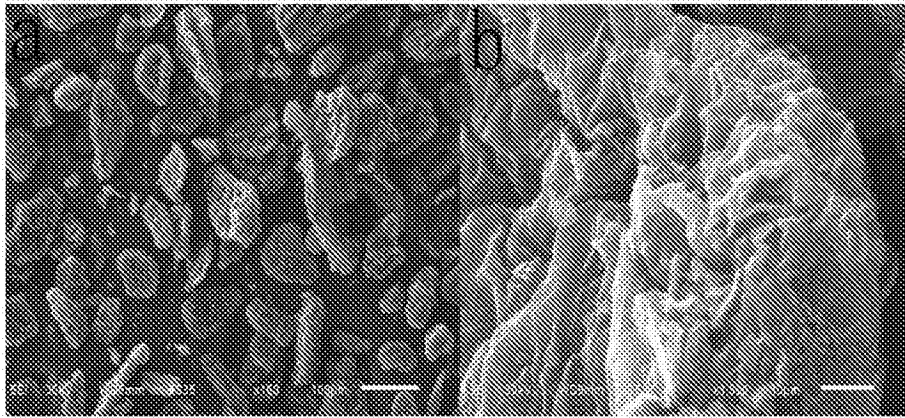


图1

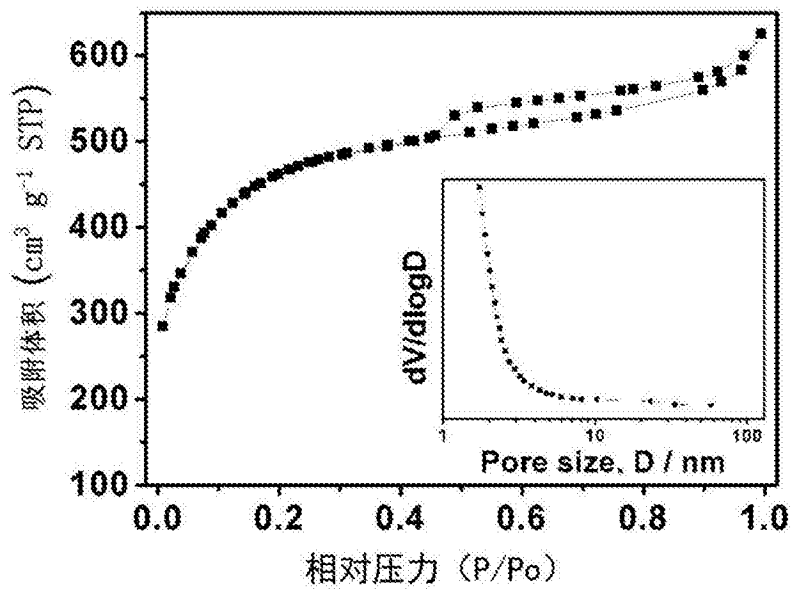


图2

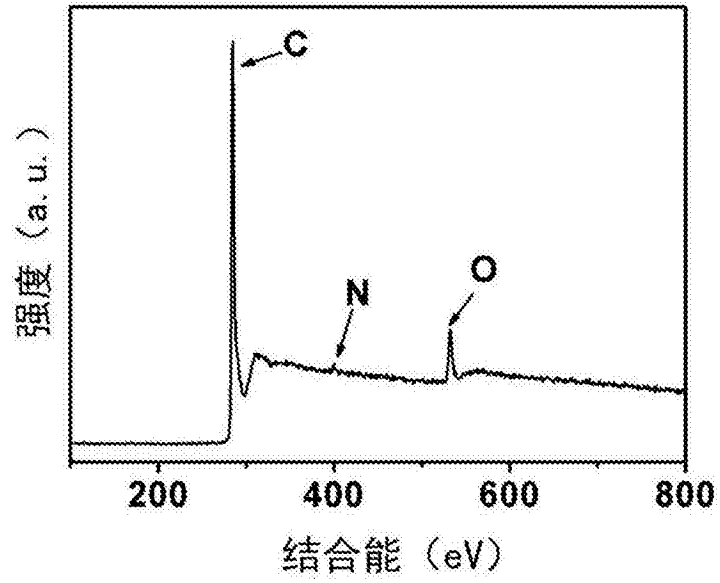


图3

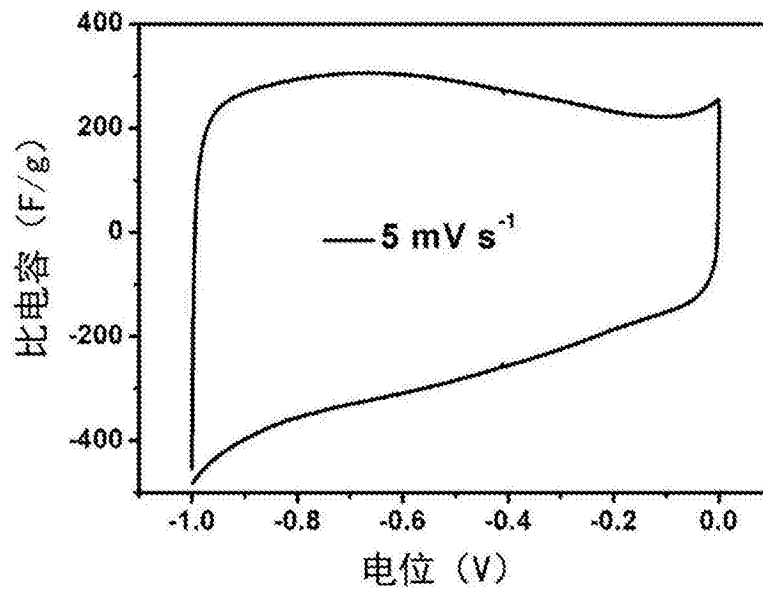


图4

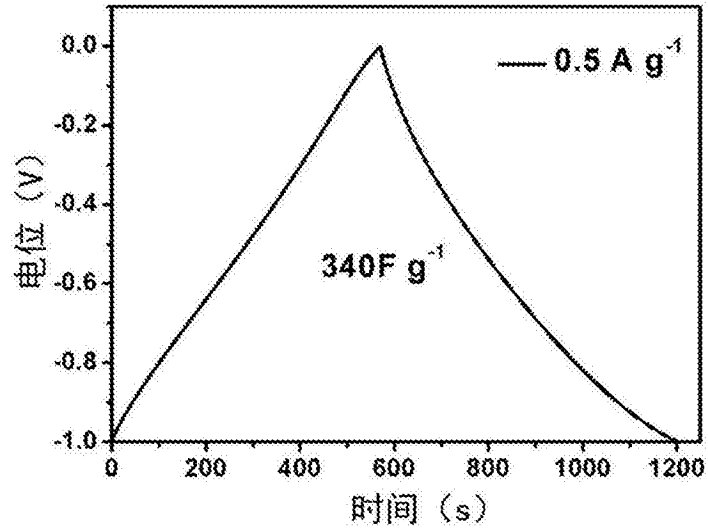


图5