



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110817841 A

(43)申请公布日 2020.02.21

---

(21)申请号 201911326886.8

(22)申请日 2019.12.20

(71)申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 孙剑 陈欣妍 冯咪

(51)Int.Cl.

C01B 32/05(2017.01)

---

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种微生物制备多级孔掺杂碳材料的方法

(57)摘要

本发明提供一种微生物制备多级孔掺杂碳材料的方法,属于多孔无机材料制备领域,具体包括如下步骤:1)将微生物表面处理、清洗、离心收集;2)将收集的微生物重悬于水中并与金属源共同孵育,固定形态得到前驱体;3)在水溶液中直接碳化,乙醇清洗干燥后得到多级孔碳材料。本发明提供了一种简单、绿色的制备不同形态金属元素掺杂多级孔碳材料的方法,选用的微生物易获取、易培养,掺杂不同元素对碳材料改性,整体制备方法具有成本低、工艺简单和污染低的特点。

1. 一种基于微生物制备不同形态多级孔掺杂碳材料的方法,其特征在于制备方法按照以下步骤:将某种微生物用有机溶剂浸泡12-24h、去离子水离心清洗3-5次并收集;将收集的微生物重悬于水中并与一定质量的金属盐共同孵育,在一定浓度的醛类固定剂中固定形态得到前驱体;一定温度下水热法直接碳化,乙醇清洗干燥后得到不同形态多级孔掺杂碳材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于微生物种类包括:单核真菌(如酵母菌),细菌(如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌),蓝藻(如螺旋藻、念珠藻)中的一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述有机溶剂包括:乙醇、二甲基亚砜、丙酮、乙酸乙酯、正己烷中的一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于重悬液中微生物质量浓度为20-100g/L。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述金属盐为金属硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐和盐酸盐等,金属元素独立地选自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Ce、Mo或Bi中的任意一种、两种或三种,金属元素的浓度为0.001-0.1mol/L。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于孵育时间为0.5-2h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于固定形态所用试剂为戊二醛、己二醛或多聚甲醛,不同微生物适用的形态固定剂浓度不同,具体为酵母和蓝藻采用固定试剂在体系中浓度为0-5wt%,细菌采用固定试剂在体系中浓度为2-5wt%。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于使用50mL高压反应釜碳化,所述碳化温度为180-240℃,碳化时间为8-24h。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于制备出的样品的不同形态为粗糙球状、杆状和螺旋杆状壳体,表面结构介孔直径2-50nm,大孔直径0.05-2μm。

## 一种微生物制备多级孔掺杂碳材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多孔无机材料制备领域,具体涉及一种以微生物为原料基于水热碳化法制备多级孔掺杂碳材料的方法。

### 背景技术

[0002] 碳材料具有良好的导电性和形貌可控性,在电化学、催化和吸附等领域有广泛的应用。多级孔结构能增大碳材料的比表面积,增强碳材料与分子离子的接触面积,使碳材料具有更高的物理吸附性能;同时,杂原子的掺杂使碳材料晶格畸变具有更高的化学反应活性,进一步提高材料的应用范围。

[0003] 但是具有规则微米或纳米结构的碳材料多由自下而上的化学反应方法制备,反应过程复杂,后处理步骤繁琐,所需试剂多具有强酸强碱性,危险系数高且污染严重,对碳材料的掺杂改性也比较复杂,需要一种简单、绿色的方法制备具有规则微米或纳米结构的多级孔碳材料,同时在一步反应中实现碳材料的掺杂改性,作为碳材料在后续电化学、催化、传感等领域应用的基础。

### 发明内容

[0004] 针对以上技术问题,本发明公开了一种基于微生物的水热法制备不同形态多级孔掺杂碳材料的方法。本发明利用微生物结构特点直接使用水热法碳化得到不同形态多级孔碳材料,并通过与金属盐孵育预处理,实现碳材料的掺杂改性,以实现不同的功能,为后期该碳材料在吸附、催化、电化学方向的应用奠定基础。

[0005] 本发明的具体技术方案如下:

[0006] 将特定种类的微生物用有机溶剂预处理12-24h、去离子水离心清洗3-5次并收集;将收集的微生物重悬于水中并与特定种类的水溶性金属盐共同孵育,在固定剂中固定形态得到前驱体;采用水热法在一定温度下直接碳化,固体产物用乙醇清洗干燥后得到多级孔掺杂碳材料。

[0007] 优选地,其特征在于微生物种类包括:单核真菌(如酵母菌),细菌(如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌),蓝藻(如螺旋藻、念珠藻)。

[0008] 优选地,其特征在于所述有机溶剂包括:乙醇、二甲基亚砜、丙酮、乙酸乙酯、正己烷。

[0009] 优选地,其特征在于重悬液中微生物质量浓度为20-100g/L。

[0010] 优选地,其特征在于所述金属盐为金属醋酸盐、硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐等,金属元素独立地选自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Ce、Mo或Bi中的任意一种或几种,金属元素的浓度为0.001-0.1mol/L。

[0011] 优选地,其特征在于孵育时间为0.5-2h。

[0012] 优选地,其特征在于固定形态所用试剂为戊二醛、己二醛或多聚甲醛,不同微生物适用的形态固定剂浓度不同,具体为酵母和蓝藻采用固定试剂在体系中浓度为0-5wt%,细

菌采用固定试剂在体系中浓度为2-5wt%。

[0013] 优选地,其特征在于使用高压反应釜碳化,所述碳化温度为180-240℃,碳化时间为8-24h。

## 具体实施方式

[0014] 本发明技术方案不局限于下列实施例。

[0015] 本发明的优选实施例详述如下:

[0016] 实施例1:

[0017] (1)称取0.8g干酵母粉,在50mL丙酮中搅拌预处理12h,用去离子水清洗,离心收集酵母;

[0018] (2)将预处理的酵母细胞以去离子水为重悬液分散均匀,称取0.0162g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于体系中,用重悬液将体系配成40mL,27℃下共孵育并固定0.5h得到前驱体;

[0019] (3)将40mL前驱体转移至50mL水热反应釜中,在180℃恒温8h,自然冷却后取沉淀物用乙醇清洗,放入烘箱中60℃恒温干燥12h。所得产物为粗糙表面椭球形铁元素掺杂碳壳,直径为1.2-2.8μm,存在介孔直径为2-50nm,存在大孔直径为0.05-1.2μm。

[0020] 实施例2:

[0021] 同实施例1,不同之处在于微生物原料选择大肠杆菌,重悬液为2wt%戊二醛水溶液。所得产物为杆状铁元素掺杂碳壳,直径为0.3-0.6μm,长度为1.5-2μm,存在介孔直径为2-50nm,存在大孔直径为0.05-0.8μm。

[0022] 实施例3:

[0023] 同实施例1,不同之处在于微生物原料选择螺旋藻。所得产物为螺旋杆状铁元素掺杂碳壳,螺旋直径为4-11μm,存在介孔直径为5-50nm,存在大孔直径为0.05-2μm。

[0024] 实施例4:

[0025] 同实施例1,不同之处在于称取酵母粉质量为4g,重悬液为5wt%戊二醛水溶液。所得产物为椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0026] 实施例5:

[0027] 同实施例1,不同之处在于称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 质量为1.616g。所得产物为铁元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0028] 实施例6:

[0029] 同实施例1,不同之处在于称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量为0.1112g。所得产物为铁元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0030] 实施例7:

[0031] 同实施例1,不同之处在于称取 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量为0.0682g。所得产物为铜元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0032] 实施例8:

[0033] 同实施例1,不同之处在于称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量为0.1051g。所得产物为镍元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0034] 实施例9:

[0035] 同实施例1,不同之处在于固定剂为4wt%多聚甲醛水溶液。所得产物为铁元素掺

杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0036] 实施例10:

[0037] 同实施例4,不同之处在于孵育和固定时间为2h。所得产物为铁元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0038] 实施例11:

[0039] 同实施例4,不同之处在于碳化恒温时间为24h。所得产物为铁元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。

[0040] 实施例12:

[0041] 同实施例4,不同之处在于碳化温度为240℃。所得产物为铁元素掺杂的椭球形碳壳,存在多级孔结构。