(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
2021 年 2 月 18 日 (18.02.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/027100 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/348 (2017.01) *H01G 11/44* (2013.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/115808

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 5 日 (05.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910739372.9 2019年8月12日 (12.08.2019) CN

(71) 申请人: 山 东 大 学 (SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。

(72) 发明人: 韩奎华(HAN, Kuihua); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 齐建荟 (QI, Jianhui); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 牛胜利 (NIU, Shengli); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 张晓峰 (ZHANG, Xiaofeng); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 张继刚 (ZHANG, Jigang); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 李金晓 (LI, Jinxiao); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 滕召才 (TENG, Zhaocai); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 王梅梅 (WANG, Meimei); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 李明 (LI, Ming); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 纪童童 (JI, Tongtong); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。 曹阳 (CAO, Yang); 中国山东省济南市历下区经十路17923号, Shandong 250061 (CN)。

(74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司 (JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY

(54) **Title:** NITROGEN-DOPED POROUS CARBON MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种氮掺杂多孔炭材料及其制备方法与应用

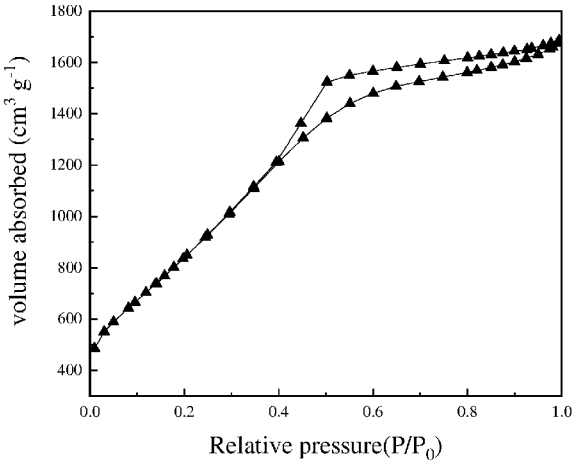

图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a nitrogen-doped porous carbon material, a preparation method therefor and the use thereof. With regard to the nitrogen-doped porous carbon material, the specific surface area thereof is 1600-3500 m^2 g^{-1}, the proportion of mesopores with a particle size of 2-50 nm relative to all pores is 20-40%, the average particle size is 2-20 nm, and the mass percentage of nitrogen atoms in the porous carbon material is 13.6-19.3 wt%. When used as a supercapacitor material, the porous carbon material has a greater specific capacitance and a better capacitance retention rate. Same has a specific capacitance of around 847 F g^{-1} at an electric current density of 0.1 A g^{-1} and a capacitance retention rate of around 99.7% after 5000 charging and discharging cycles. In addition, due to an excellent pore structure distribution, the porous carbon material has a good CO_2 adsorption performance.

WO 2021/027100 A1

[见续页]

CO., LTD.); 中国山东省济南市经十路17703号华特广场B308室, Shandong 250061 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))。

(57) 摘要：一种氮掺杂多孔炭材料及其制备方法与应用，氮掺杂多孔炭材料，其比表面积为1600-3500m ^{2}g $^{-1}$，孔径为2-50nm的介孔所占全部孔的比例为20-40％，平均孔径为2-20nm，多孔炭材料中氮原子质量百分数为13.6wt％-19.3wt％。该多孔炭材料用作超级电容器材料时，具有更大的比电容和更好的电容保持率，在0.1A g $^{-1}$的电流密度下具有847F g $^{-1}$左右的比电容，循环5000次充放电后，电容保持率在99.7％左右。同时，该多孔炭材料由于优异的孔结构分布，具有良好的CO_2吸附性能。

一种氮掺杂多孔炭材料及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于多孔炭材料制备技术领域，具体涉及一种氮掺杂多孔炭材料及其制备方法与应用。

背景技术

公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解，而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

超级电容器是继机械储能、化学储能后的第三代新型储能器件，其功率密度是电池的10-100 倍，且可以实现大电流的充放电，以及具有充放电效率高、循环寿命长等特点。在电子产品、电力系统、汽车、轨道交通及航空航天等领域需求广泛，成为诸多绿色能量转换及二次储能器件研究的热点。

多孔炭因具有较大的比表面积、发达的孔结构以及良好的导电特性等优势，是目前商用超级电容器的首选材料。增加炭材料的比表面积可以在一定程度上增加其比电容，但其储电性能与比表面积并非简单的成线性关系。越纯净的炭材料表面官能团越少，导致其高比表面积不能得到充分利用，单纯通过提高炭材料的比表面积来提高其比电容具有很大的局限性。通过对碳材料进行杂原子掺杂改性是提升多孔炭材料性能的有效方法。氮原子和碳原子具有相近的原子半径，在掺杂过程中碳自身的结构不易发生破坏，且其可以将碳的六元环状结构变成五元环状结构，从而导致材料表面结构、亲水性、导电性的改变，大大拓宽了炭材料的应用领域。

中国专利(公开号 CN 108922794 A)公开了一种氮掺杂生物质基活性炭电极材料的制备方法，其掺杂过程设置在热化学处理工艺前，氮源材料消耗量大；热化学处理温度高，时间长，极大的增加了制备工艺的成本。应用该工艺制备的碳材料比表面积达 825.3 $m^2\ g^{-1}$，在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下，比电容为 259 F g^{-1}，仍达不到目前高性能电容炭的标准。

中国专利(公开号 CN 108622877 A)公开了一种具有多级孔构造的氮掺杂多孔炭材料及其制备方法和应用，利用纤维素类生物质为原料，有机物尿素、甘氨酸作为氮源，其步骤包括氮源预处理、碳源氮源混合、低温碳化、高温活化等步骤，工艺复杂，氮源材料消耗量大。应用该工艺制备的碳材料比表面积达 2600 $m^2\ g^{-1}$，在 3 A g^{-1} 的电流密度下，比电容可达 210 F g^{-1}，达不到目前高性能电容炭的标准。

中国专利（公开号 CN 108483442 A）公开了一种竹笋壳制备高介孔率氮掺杂炭电极材料的方法，其步骤包括水热预处理、低温碳化同步氮掺杂、活化处理，步骤复杂，氮源材

料消耗量大。其在电流密度为 0.5 A g^{-1} 时电容量为 209 F g^{-1}，达不到目前高性能电容炭的标准。

中国专利（公开号 CN 109319778 A）公开了一种氮掺杂松子壳基多孔炭材料的制备方法及应用，其氮源材料采用氨基脲、尿素、碳酸胍等链状氮源，掺杂材料消耗量大，掺杂效果不明显。预处理过程采用低温碳化工艺，不能完全去除原材料中的挥发分，炭化产物中仍然保留着大量的 H、O 原子，导致掺杂过程效率较低。在电流密度为 0.5 A g^{-1} 时，其比电容达 278-380 F g^{-1}，仍有进一步提升的空间。

目前的相关研究和专利通过对生物质原料进行处理，虽然已经可以得到比表面积 300-2800 m^2 g^{-1}，比电容可达 100-380 F g^{-1}，但是仍存在制备工艺复杂、工艺流程不够合理，炭质前驱体原料单一化、氮源材料消耗量大、氮掺杂效率低、掺杂结构不够稳定等问题。其比电容仍然达不到高性能电容炭的标准，且掺杂方法不够简单、环保。

发明内容

针对上述现有技术中存在的技术问题，本发明的目的是提供一种氮掺杂多孔炭材料及其制备方法与应用。

为了解决以上技术问题，本发明的技术方案为：

本发明的第一个目的是提供一种氮掺杂多孔炭材料，其比表面积为 1600-3500 m^2 g^{-1}，孔径为 2-50 nm 的介孔所占全部孔的比例为 20-40%，平均孔径为 2-20 nm，多孔炭材料中氮原子质量百分数为 13.6 wt% -19.3 wt%，远高于目前相关专利的水平，较高的氮含量可有效改善材料的表面结构、导电性、润湿性，提高材料的电化学性能和吸附性能。

该多孔炭材料用作超级电容器材料时，具有更大的比电容和更好的电容保持率，在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下具有 847 F g^{-1} 左右的比电容，循环 5000 次充放电后，电容保持率在 99.7% 左右。

同时，该多孔炭材料由于优异的孔结构分布，具有良好的 CO_2 吸附性能。

本发明的第二个目的是提供一种氮掺杂多孔炭材料的制备方法，包括如下步骤：

将炭质前驱体洗净、烘干、粉碎，得生物质粉末；

将生物质粉末在保护性气体或氨气氛围内高温碳化，碳化的温度为 600-800℃，得碳化产物；

将碳化产物、化学活化剂饱和溶液和氮源材料超声混合浸渍，所述氮源材料为三聚氰胺、聚苯胺和吡啶；

将浸渍后产物在惰性气氛下加热杂化处理，即得生物氮掺杂多孔炭。

本发明在制备过程中使用了高温炭化的步骤，使炭化过程中去除了更多的挥发分和 H、

O 原子，提供了更多的活性位点。使碳化产物在进一步的反应中更容易与 N 原子结合，提高了氮掺杂的效率，降低了氮源材料的使用量。同时，高温炭化使炭化产物具有更高的孔隙率和较大的孔径，有利于炭材料与活化剂和掺杂材料更大面积的接触，利于反应的进一步进行。

氨气可以提供氨基，辅助氮掺杂过程。当挥发分析出时，可及时与碳环上空出的活性位结合。

浸渍后产物在惰性气氛下加热杂化处理，使氮原子取代碳环上的碳原子，并形成部分的五元环状结构。

发明人经过试验发现，环状氮源与链状氮源相比具有更高的稳定性，当应用三聚氰胺、聚苯胺和吡啶等环状氮源对多孔炭进行掺氮时，通过对制备工艺参数进行优化，使得多孔炭材料具有更好的稳定性，即使经过上千次充放电后，比电容仍然没有明显损失。

对浸渍体系进行超声处理，可以有效促进化学活化剂和氮源材料的混合，避免了过于复杂的材料前处理方式（如高温下浸渍混合、稀溶液下浸渍混合再蒸干、氮源材料预处理再浸渍混合等），极大地缩短了处理时间，提高了处理效率。

在高温炭化、超声浸渍和惰性气氛加热杂化的综合作用下，大大提高了多孔炭中的生物氮掺杂量。

在一些实施例中，所述炭质前驱体包括但不限于蒜瓣、马尾藻、木屑、果壳、秸秆。

在一些实施例中，所述炭质前驱体经粉碎后过 80 目筛，过大的粒度会使材料在接下来的步骤中反应不够充分，过小的粒度会提升材料的制备成本。

在一些实施例中，所述碳化的时间为 1.5-2.5h。

在一些实施例中，所述化学活化剂饱和溶液为 KOH 饱和溶液。本发明的氮源材料难溶于水，过低的浓度会影响浸渍过程的效率，KOH 饱和溶液能保证 KOH 的充分浸润。

进一步的，碳化产物、化学活化剂饱和溶液和氮源材料的质量比为 1-3:1-5:0.1-2。本发明中氮源材料的使用量较少，但可以实现较好的氮掺杂。

进一步的，超声浸渍的温度为室温条件。

进一步的，超声处理的频率为 10-50kHz，功率为 80-150 W，超声处理的时间为 4-8min。

在一些实施例中，所述加热处理的温度为 750-800℃，加热处理的时间为 2-2.5h。

在一些实施例中，所述制备方法还包括将所得生物氮掺杂多孔炭进行洗涤和烘干的步骤。对多孔炭进行洗涤，以除去多孔炭中的杂质。

进一步的，采用 10-20wt%的盐酸对所得的生物氮掺杂多孔炭进行酸洗，再用去离子水洗至中性。

本发明的第三个目的是提供上述制备方法制备得到的氮掺杂多孔炭。

本发明的第四个目的是提供上述氮掺杂多孔炭在制备超级电容器材料中的应用。

本发明的第五个目的是提供一种活性炭电极，其组分中包括上述氮掺杂多孔炭。

进一步的，所述活性炭电极的组分还包括导电剂和粘结剂，导电剂为导电炭黑、乙炔黑、石墨类添加剂或碳纳米管添加剂，粘结剂为PTFE（聚四氟乙烯）、PVDF(聚偏氟乙烯)、聚乙烯醇、轻甲基纤维素钠、聚烯烃类、橡胶类或聚氨酯。

本发明的第六个目的是提供上述活性炭电极的制备方法，包括如下步骤：

向氮掺杂多孔炭、粘结剂和导电剂的混合物中加入溶剂，调制成浆料；

将浆料均匀涂到集流体上，经干燥制得；

或将浆料加热压制成型，制得。

在一些实施例中，所述集流体为铜箔、铝箔、镍网或不锈钢箔。

本发明的第七个目的是提供上述氮掺杂多孔炭在作为CO_2吸附剂中的应用。

本发明的有益效果为：

本发明的制备工艺中使用高温炭化的步骤，使炭化过程中去除了更多的挥发分和H、O原子，提供了更多的活性位点。碳化产物在进一步的反应中更容易与N原子结合，提高了氮掺杂的效率，降低了氮源材料的使用量。同时，高温炭化使炭化产物具有更高的孔隙率和较大的孔径，有利于炭材料与活化剂和掺杂材料更大面积的接触，利于反应的进一步进行。

本发明采用的氮源分子结构为环状，与链状氮源相比具有更高的稳定性，根据本发明工艺制备的多孔炭材料的掺氮类型以吡咯氮和石墨型氮为主，结构稳定，因此材料在上千次充放电后比电容仍然没有明显损失。

本发明使用优化的工艺步骤，避免了过于复杂的材料前处理方式，引入超声的方式进行活化剂和氮源材料的混合，极大了缩短了处理时间，提高了处理效率。

本发明工艺简单，原料来源广泛，成本低廉，反应过程便于控制，易于规模化生产，在超级电容器电极材料及CO_2吸附材料领域有着广泛的应用前景，具体体现在以下方面：（1）应用本发明技术流程制备的氮掺杂多孔炭材料具有三维分级孔隙结构，比表面积为1600-3500 $m^2 g^{-1}$；（2）具有更大的比电容及更好的电容保持率：当其用作超级电容器电极材料时，在 0.1 A g^{-1}的电流密度下具有847 F g^{-1}的比电容，循环5000次充放电后，电容保持率在99.7%；（3）用以CO_2吸附测试表明，在25℃和0℃时的吸附量分别高达3.59和6.11 mmol/g，表现出优异的孔结构分布和CO_2吸附性能。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图 1 为本发明实施例 1 所得到的氮气吸附-脱吸附曲线图。

图 2 为本发明实施例 1 所得到的孔径分布图。

图 3 为本发明实施例 1 所得到的循环性能图。

图 4 为本发明实施例 2 制备的电极材料在 200 mV s^{-1} 的扫速下测试得到的循环伏安曲线。

图 5 为本发明实施例 2 制备的电极材料在 5 A g^{-1} 的电流密度下测试所得到的恒电流充放电曲线。

图 6 为本发明实施例 2 制备的电极材料所得到的倍率性能图。

图 7 为本发明实施例 3 所制得的氮掺杂多孔炭材料的 SEM 图片。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

实施例 1

本实施例涉及一种氮掺杂多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

步骤一，将蒜辫原料洗净，置于鼓风干燥箱中 120℃干燥 48h，粉碎后过 80 目筛。

步骤二：将步骤一种所得产物置于管式炉内，600 ℃碳化 2 h。使用氮气作为保护气。

步骤三：将步骤二中所得产物进行洗涤干燥。

步骤四：将步骤三种所得产物以 1:4:0.2 的质量比与 KOH 饱和溶液和三聚氰胺超声处理 6 min，超声频率为 40 kHz，功率为 120W。

步骤五：将步骤四所得产物置于马弗炉内，以 800 ℃处理 2 h。氮气作为保护气。

步骤六：将步骤五所得产物先用盐酸酸洗，再用去离子水洗到中性，干燥后即得氮掺杂生物质基多孔炭材料。

实施效果：该产物氮原子质量比高达 19.3 wt%，通过 BET 法计算得到比表面积为 2642m^2/g，孔容为 1.41 cm^3/g，平均孔径为 2.14 nm，是一种具有较高比表面积的碳材料。将

此碳材料与导电剂、粘结剂以 8:1:1 的质量比混合制备的超级电容器用电极材料，以 6 mol/L 的 KOH 作为电解液进行恒电流充放电测试，在电流密度为 0.1 A/g 时的比电容值达到 847 F/g，如图 6 所示，在电流密度为 10 A/g 时仍能达到 649 F/g。

由图 1 可知，材料的等温吸附-脱吸附曲线出现明显的滞后环，说明材料具有典型的三维分级孔隙结构。由图 2 可知，掺杂后材料仍具有大量的层次结构。由图 3 可知，在 5000 次循环后，材料仍能保持较高的电容量。

实施例 2

本实施例涉及一种氮掺杂多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

步骤一，将马尾藻原料洗净，置于鼓风干燥箱中 120℃干燥 48h，粉碎后过 80 目筛。

步骤二：将步骤一中所得产物置于管式炉内，升到 800℃，并在此温度下保持 1.5 h。氩气作为保护气。

步骤三：将步骤二中所得产物进行洗涤干燥。

步骤四：将步骤三种所得产物与 KOH 饱和溶液和聚苯胺按质量比 1:5:0.3 混合，超声处理 10 min，超声频率为 50 kHz，功率为 100 W。

步骤五：将步骤四所得产物置于马弗炉内，以 750 ℃处理 2.5 h。氮气作为保护气。

步骤六：将步骤五所得产物先用 15wt%的盐酸酸洗，再用去离子水洗到中性，干燥后即得氮掺杂生物质基多孔炭材料。

实施效果：该产物氮原子质量比达 15.4 wt%，通过 BET 法计算得到比表面积为 2543 m^2/g，孔容为 1.52 cm^3/g，平均孔径为 2.39 nm，是一种具有较高比表面积的碳材料。将此碳材料与导电剂、粘结剂以 8:1:1 的质量比混合制备的超级电容器用电极材料，以 6 mol/L 的 KOH 作为电解液进行恒电流充放电测试，在电流密度为 0.1 A/g 时的比电容值达到 594 F/g，在电流密度为 10 A/g 时仍能达到 463 F/g。

由图 4 及图 5 的形状可知，材料的循环伏安曲线呈近似矩形，其恒电流充放电曲线呈较好的等腰三角形特征，说明材料主要以双电层电容为主，氮掺杂引入了较多的结构氮而不是含氮官能团。由图 6 可知，在较大的电流密度下，材料的电容值仍能保持稳定，具有较好的倍率性能。

实施例 3

本实施例涉及一种氮掺杂多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

步骤一，将杂木木屑原料洗净，置于鼓风干燥箱中 105℃干燥 72h，粉碎后过 120 目筛。

步骤二：将步骤一种所得产物置于管式炉内，在 600 ℃下保持 2 h。氮气作为保护气。

步骤三：将步骤二中所得产物进行洗涤干燥。

步骤四：将步骤三中所得产物与质量比 3:1（炭：活化剂）的 KOH 饱和溶液和 1:7（炭：氮源）的吡啶混合，超声处理 4 min，超声频率为 30 kHz，功率为 140 W。

步骤五：将步骤四所得产物置于马弗炉内，在 750 ℃下保持 2.5 h。氨气作为保护气。

步骤六：将步骤五所得产物洗涤干燥，即得氮掺杂生物质基多孔炭材料。

实施效果：该产物氮原子质量比达 13.6 wt%，通过 BET 法计算得到比表面积为 2098 m^2/g，孔容为 1.40 cm^3/g，平均孔径为 2.14 nm，是一种具有较高比表面积的碳材料。将此碳材料与导电剂、粘结剂以 8:1:1 的质量比混合制备的超级电容器用电极材料，以 6mol/L 的 KOH 作为电解液进行恒电流充放电测试，在电流密度为 0.1 A/g 时的比电容值达到 330F/g，在电流密度为 10 A/g 时仍能达到 260 F/g。

图 7 为实施例 3 所制得的氮掺杂多孔炭材料的 SEM 图片，由图可见，材料具有丰富的孔隙结构。

实施例 4

本实施例涉及一种基于生物质的氮掺杂多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

步骤一，将蒜辫原料洗净，置于鼓风干燥箱中 120℃干燥 48h，粉碎后过 80 目筛。

步骤二：将步骤一种所得产物置于管式炉内，600 ℃碳化 2 h。使用氮气作为保护气。

步骤三：将步骤二中所得产物进行洗涤干燥。

步骤四：将步骤三种所得产物以 1:3:0.2 的质量比与 KOH 和三聚氰胺混合，超声处理 8 min，超声频率为 10 kHz，功率为 80 W。

步骤五：将步骤四所得产物置于马弗炉内，以 800 ℃处理 2 h。氮气作为保护气。

步骤六：将步骤五所得产物先用盐酸酸洗，再用去离子水洗到中性，干燥后即得氮掺杂生物质基多孔炭材料。

实施效果：该产物在常压条件下，CO_2 的吸附测试表明，在 25℃和 0 ℃时的吸附量分别高达 3.59 和 6.11mmol/g，该吸附量在多孔炭材料中属于较高水平。

实施例 5

本实施例涉及一种基于生物质的氮掺杂多孔炭的制备方法，包括如下步骤：

步骤一，将杂木木屑原料洗净，置于鼓风干燥箱中 105℃干燥 72h，粉碎后过 120 目筛。

步骤二：将步骤一种所得产物置于管式炉内，在 600 ℃下保持 2 h。氮气作为保护气。

步骤三：将步骤二中所得产物进行洗涤干燥。

步骤四：将步骤三中所得产物与质量比 3:1（炭：活化剂）的 KOH 饱和溶液和 1:7（炭：

氮源）的吡啶混合，超声处理 5 min，超声频率为 50 kHz，功率为 150 W。

步骤五：将步骤四所得产物置于马弗炉内，在 750 ℃，下保持 2.5 h。氩气作为保护气。

步骤六：将步骤五所得产物洗涤干燥，即得氮掺杂生物质基多孔炭材料。

实施效果：该产物在常压条件下，CO_2 的吸附测试表明，在 25℃和 0℃时的吸附量分别高达 3.86 和 6.17mmol/g，该吸附量在多孔炭材料中属于较高水平。

表 1 氮掺杂专利中碳源、氮源、方法及掺氮效果统计

专利号	碳源	氮源	方法	氮含量
CN 107055531 A	荸荠	三聚氰胺	预混合、低温碳化、活化	5-9 wt%
CN 107010624 A	芦苇杆	氮肥	水热碳化、活化	6-8 at.%
CN 106517183 A	豆粕	豆粕	KOH 活化	5.63 at.%
CN 106629724 A	花生壳	三聚氰胺	球磨、低温预碳化、KOH 活化	8-10 at.%
CN 108940191 A	豆类纤维	豆类纤维	模板法、草酸钾活化	4.56 at.%
CN 106006636 A	生物质	生物质	一步“发泡法”	3.6 at.%
CN 108455597 A	棉籽壳	尿素	NaOH 一步活化	1.84-7.35 at.%
本发明	富炭前驱体	三聚氰胺、聚苯胺、吡咯、吡啶	高温炭化、高温 KOH 活化、杂化	13.6%-19.3wt%

表 1 中是发明人整理的近年来关于氮掺杂碳材料专利中碳源、氮源、掺杂方法及掺杂效率的相关信息。经过统计发现，目前的氮掺杂工艺仍然存在流程复杂，掺杂效率不够理想的问题。

以上所述仅为本申请的优选实施例而已，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1、一种氮掺杂多孔炭材料，其特征在于：其比表面积为 1600-3500 $m^2 g^{-1}$，孔径为 2-50 nm 的介孔所占全部孔的比例为 20-40%，平均孔径为 2-20 nm，多孔炭材料中氮原子质量百分数为 13.6 wt% -19.3 wt%。

2、一种氮掺杂多孔炭材料的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

将炭质前驱体洗净、烘干、粉碎，得生物质粉末；

将生物质粉末在保护性气体或氨气氛围内高温碳化，碳化的温度为 600-800℃，得碳化产物；

将碳化产物、化学活化剂饱和溶液和氮源材料超声混合浸渍，所述氮源材料为三聚氰胺、聚苯胺或吡啶；

将浸渍后产物在惰性气氛下加热处理，即得生物氮掺杂多孔炭。

3、根据权利要求 2 所述的氮掺杂多孔炭材料的制备方法，其特征在于：所述炭质前驱体包括但不限于蒜瓣、马尾藻、木屑、果壳和秸秆；

优选的，所述炭质前驱体经粉碎后过 80 目筛；

优选的，所述碳化的时间为 1.5-2.5h；

优选的，所述化学活化剂饱和溶液为 KOH 饱和溶液；

优选的，碳化产物、化学活化剂饱和溶液和氮源材料的质量比为 1-3:1-5:0.1-2。

4、根据权利要求 2 所述的氮掺杂多孔炭材料的制备方法，其特征在于：超声处理的频率为 10-50kHz，功率为 80-150 W，超声处理的时间为 4-8min。

5、根据权利要求 2 所述的氮掺杂多孔炭材料的制备方法，其特征在于：所述加热处理的温度为 750-800℃，加热处理的时间为 2-2.5h；

优选的，所述制备方法还包括将所得生物氮掺杂多孔炭进行洗涤和烘干的步骤；

优选的，采用 10-20wt%的盐酸对所得的生物氮掺杂多孔炭进行酸洗，再用去离子水洗至中性。

6、权利要求 2-5 任一所述制备方法制备得到的氮掺杂多孔炭。

7、权利要求 6 所述氮掺杂多孔炭在制备超级电容器材料中的应用。

8、一种活性炭电极，其特征在于：其组分中包括上述氮掺杂多孔炭；

进一步的，所述活性炭电极的组分还包括导电剂和粘结剂，导电剂为导电炭黑、乙炔黑、石墨类添加剂或碳纳米管添加剂，粘结剂为 PTFE、PVDF、聚乙烯醇、轻甲基纤维素钠、聚烯烃类、橡胶类或聚氨酯。

9、权利要求 8 所述活性炭电极的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

向氮掺杂多孔炭、粘结剂和导电剂的混合物中加入溶剂，调制成浆料；

将浆料均匀涂到集流体上，经干燥制得；

或将浆料加热压制成型，制得；

优选的，所述集流体为铜箔、铝箔、镍网或不锈钢箔。

10、权利要求 6 所述氮掺杂多孔炭在作为 CO_2 吸附剂中的应用。

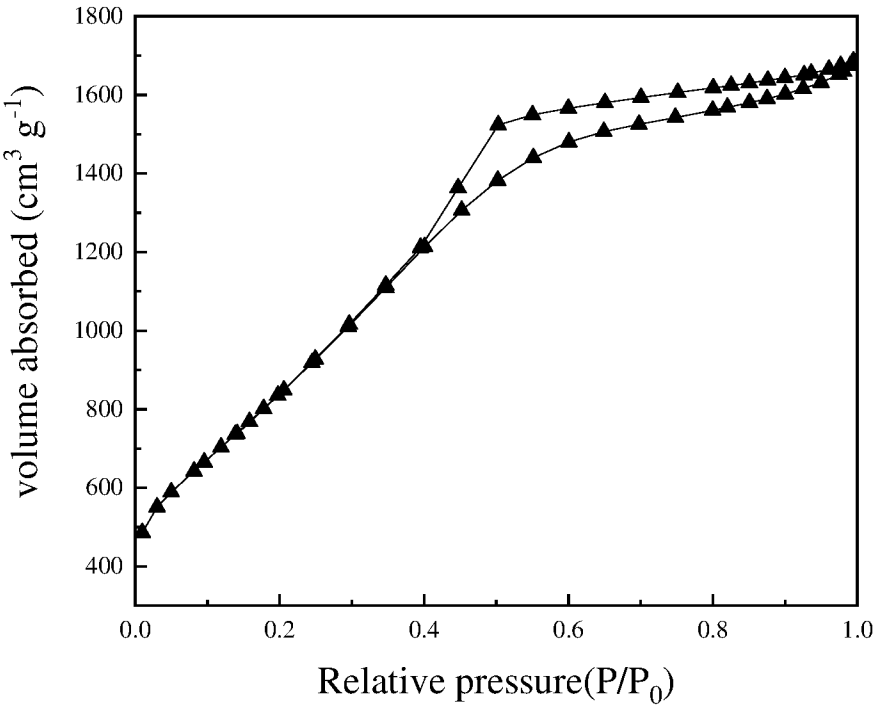
volume absorbed (cm^3 g^{-1})
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure(P/P$_0$)

图 1

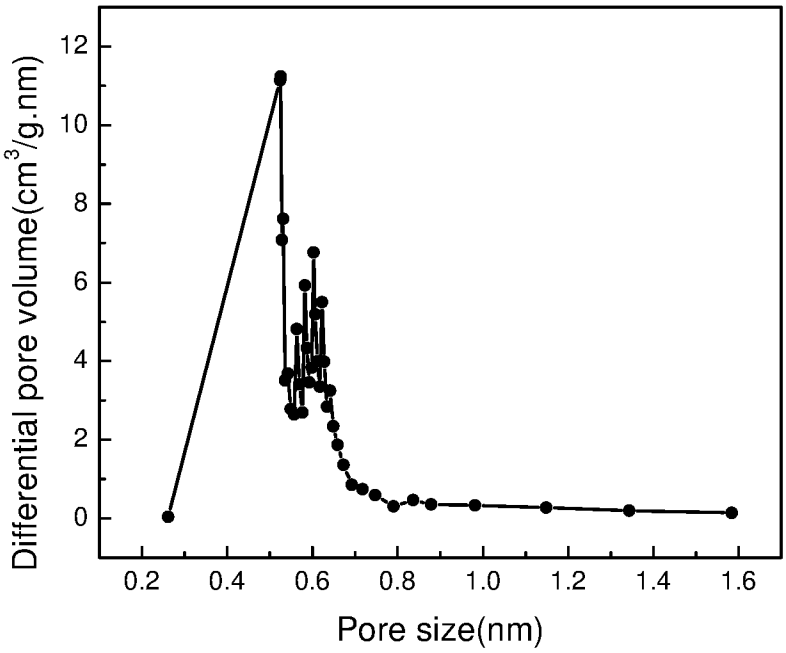
Differential pore volume(cm^3/g.nm)
12
10
8
6
4
2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
Pore size(nm)

图 2

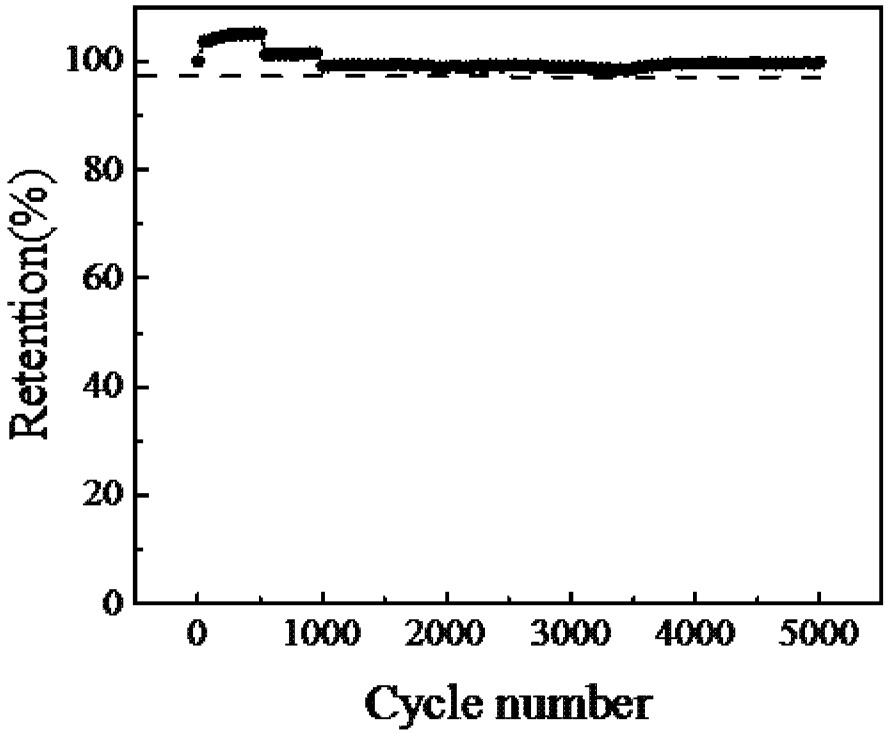
Retention(%)
100
80
60
40
20
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
Cycle number

图 3

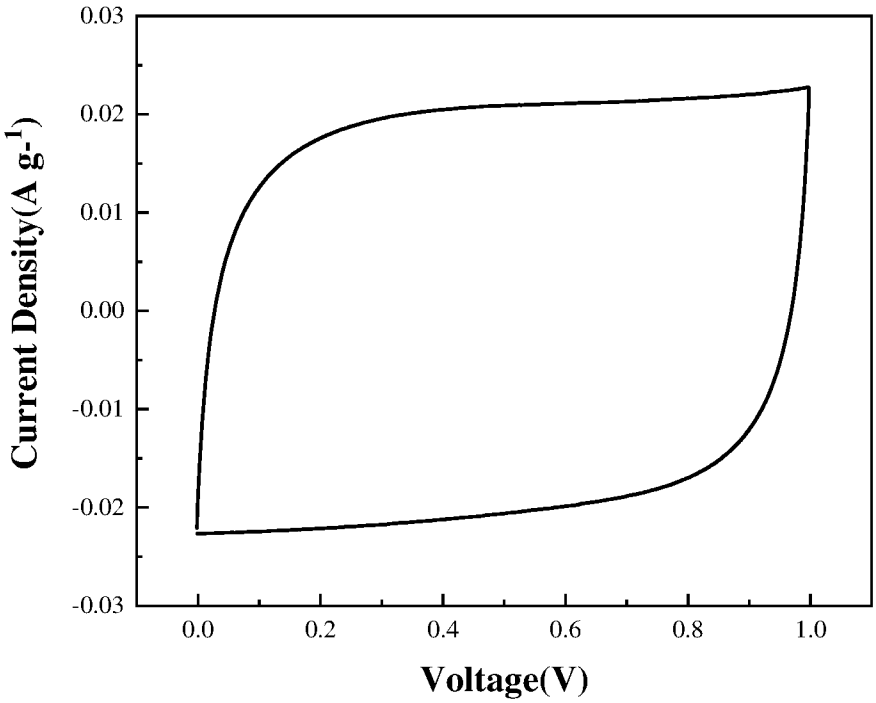
Current Density(A g-1)
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V)

图 4

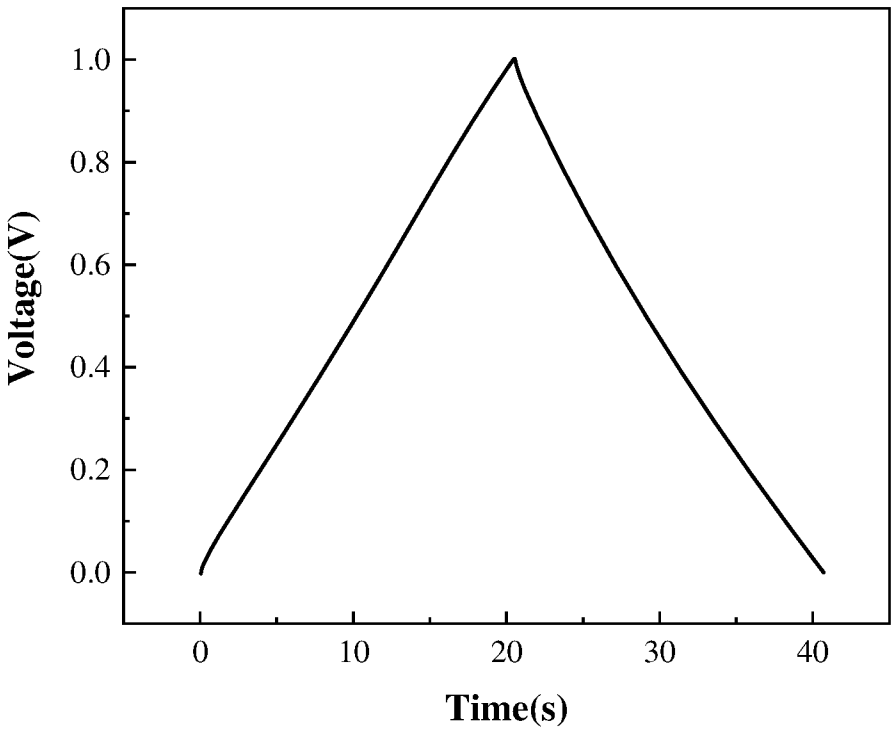
Voltage(V)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40
Time(s)

图 5

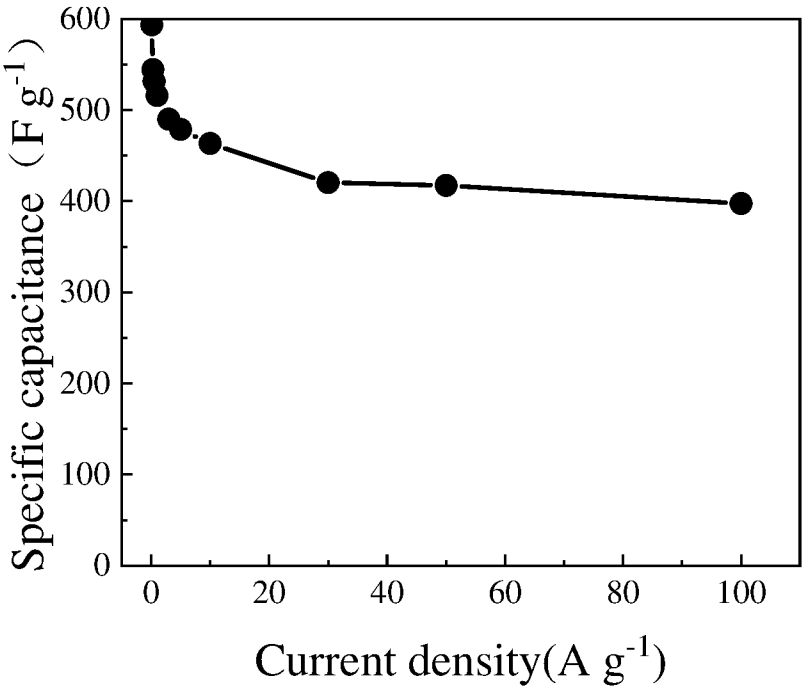
Specific capacitance（F g-1）
600
500
400
300
200
100
0
0
20
40
60
80
100
Current density(A g-1)

图 6

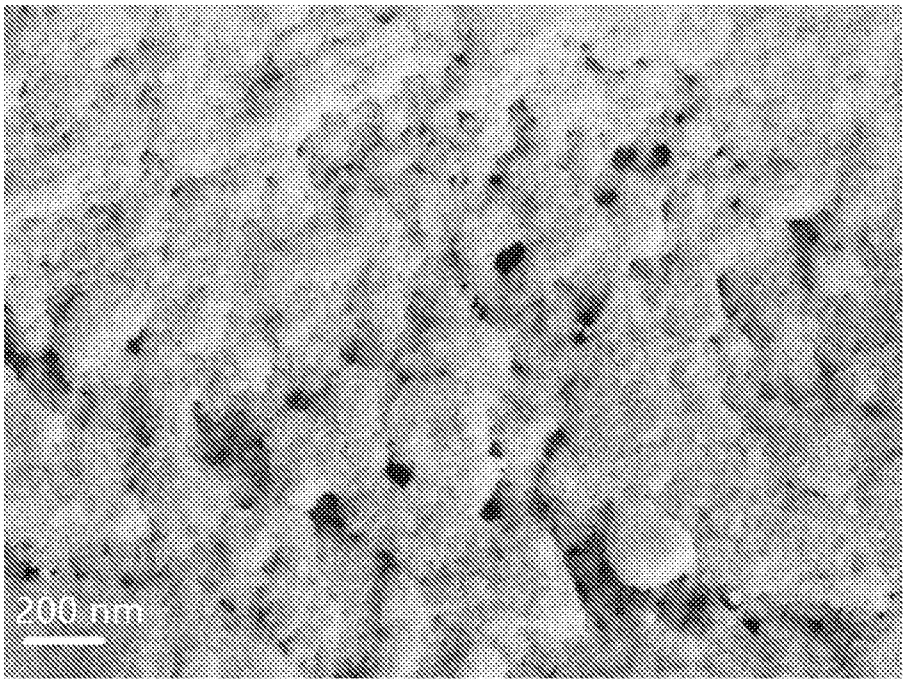

图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/115808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/348(2017.01)i; H01G 11/44(2013.01)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)

C01B32/-; H01G11/-

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)

DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI; SIPOABS: 山东大学, 碳, 炭, 碳化, 掺杂, 氮, 氮气, 三聚氰胺, 聚苯胺, 吡啶, 比表面积, 孔径, 多孔, 纳米, 介孔, 电容, 吸附, dop+, nano, nm, nitrogen, carbon, carboniz+, porous, adsorb+, capacitance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107055531 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 18 August 2017 (2017-08-18) description, paragraphs 5-15	1-10
A	CN 108059145 A (TONGJI UNIVERSITY) 22 May 2018 (2018-05-22) description, paragraphs 5-13	1-10
A	CN 106910893 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 30 June 2017 (2017-06-30) description, paragraphs 7-17	1-10
A	CN 107128893 A (CHANGZHOU ADVANCED MATERIAL RESEARCH INSTITUTE, BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05 September 2017 (2017-09-05) description, paragraphs 5-23	1-10
A	JP 2008280203 A (NAT. NST. FOR MATERIALS SCIENCE) 20 November 2008 (2008-11-20) abstract	1-10
A	EP 3249669 A1 (UNIV. VAN AMSTERDAM) 29 November 2017 (2017-11-29) abstract	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
27 April 2020	**09 May 2020**
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**	Authorized officer
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/115808

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107055531 A	18 August 2017	None	
CN 108059145 A	22 May 2018	None	
CN 106910893 A	30 June 2017	None	
CN 107128893 A	05 September 2017	None	
JP 特开2008280203 A	20 November 2008	JP 5294234 B2	18 September 2013
EP 3249669 A1	29 November 2017	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/115808

A. 主题的分类

C01B 32/348(2017.01)i; H01G 11/44(2013.01)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)

C01B32/-; H01G11/-

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）)

DWPI;CNABS;CNTXT;CNKI;SIPOABS:山东大学，碳，炭，碳化，掺杂，氮，氮气，三聚氰胺，聚苯胺，吡啶，比表面积，孔径，多孔，纳米，介孔，电容，吸附，dop+，nano，nm，nitrogen，carbon，carboniz+，porous，adsorb+，capacitance

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
A	CN 107055531 A (上海应用技术大学) 2017年 8月 18日 (2017-08-18) 说明书第5-15段	1-10
A	CN 108059145 A (同济大学) 2018年 5月 22日 (2018-05-22) 说明书第5-13段	1-10
A	CN 106910893 A (桂林电子科技大学) 2017年 6月 30日 (2017-06-30) 说明书第7-17段	1-10
A	CN 107128893 A (北京化工大学常州先进材料研究院) 2017年 9月 5日 (2017-09-05) 说明书第5-23段	1-10
A	JP 特开2008280203 A (NAT. NST. FOR MATERIALS SCIENCE) 2008年 11月 20日 (2008-11-20) 摘要	1-10
A	EP 3249669 A1 (UNIV. VAN AMSTERDAM) 2017年 11月 29日 (2017-11-29) 摘要	1-10

☐ 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
2020年 4月 27日	2020年 5月 9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 夏瑞临 电话号码 86-(10)-53962702

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/115808

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 107055531 A	2017年 8月 18日	无	
CN 108059145 A	2018年 5月 22日	无	
CN 106910893 A	2017年 6月 30日	无	
CN 107128893 A	2017年 9月 5日	无	
JP 特开2008280203 A	2008年 11月 20日	JP 5294234 B2	2013年 9月 18日
EP 3249669 A1	2017年 11月 29日	无	