



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107128898 A

(43)申请公布日 2017.09.05

(21)申请号 201710500157.4

(22)申请日 2017.06.27

(71)申请人 上海应用技术大学

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72)发明人 韩生 颜松 刘平 赵志成
蔺华林 林静静 常伟 连俊

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51)Int.Cl.

C01B 32/15(2017.01)

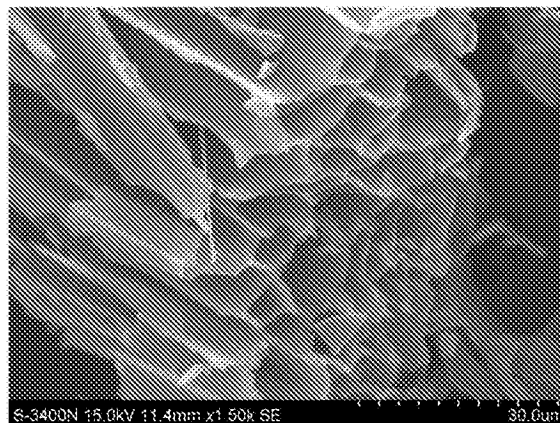
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法。具体步骤如下:(1)采集天萝筋,干燥后研磨成粉末;(2)将研磨成粉的天萝筋加入盐酸胍溶液中浸渍,然后烘干,制得前驱体;(3)将前驱体焙烧,得到预碳化产物;(4)将预碳化产物加入KOH溶液中浸渍,继而烘干,然后高温焙烧处理;(5)用盐酸溶液对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,过滤后再洗涤至中性、烘干,得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。本发明的有益效果在于:采用天萝筋为前驱体制备氮掺杂碳纳米材料,天萝筋来源丰富,制备的过程工艺简单,安全可靠,对环境无污染,能够实行量化生产。



1. 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 把天萝筋采集以后洗干净、干燥、研磨成粉;

(2) 将研磨成粉的天萝筋加入盐酸胍溶液中浸渍,然后烘干,制得前驱体;

(3) 将前驱体置于管式炉中在惰性气氛保护下焙烧,焙烧温度为 300°C - 800°C ,焙烧时间为1h-4h,得到初步的预碳化产物;

(4) 将预碳化产物用KOH溶液浸渍,浸渍时间为4h-24h,然后烘干;

(5) 将KOH浸渍处理过的预碳化产物置于管式炉中,在惰性气氛保护下焙烧,焙烧温度为 600°C - 900°C ,焙烧时间为1h-4h;

(6) 室温下,用盐酸溶液对焙烧后的产物进行浸渍处理,之后洗涤至中性、烘干,得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,研磨成粉的粒径在50目-200目之间。

3. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,天萝筋和盐酸胍的质量比为1:0.5-1:3;浸渍温度为 20°C - 60°C ,浸渍时间为4h-24h。

4. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,焙烧温度为 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率上升到 300°C - 800°C 。

6. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,预碳化产物和KOH的质量比为1:1-1:3,KOH溶液的浓度为1-3mol/。

7. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(5)中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率上升到 600°C - 900°C 。

8. 根据权利要求1所述的天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤(6)中,盐酸溶液浓度为1-3mol/L,浸渍时间为24h-48h。

一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及纳米材料技术领域,特别是涉及一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法。

背景技术

[0002] 人类对能源的过度依赖和使用,现在已经造成严重的能源危机和环境问题,为了实现对能源的开发和利用实现可持续发展,碳基材料引起了广泛学者的关注。碳材料的制备方法、前驱体的性质都有可能对碳材料的性能造成一定影响,包括碳材料的结构、形貌、尺寸和维度等,发展碳材料的制备技术是探索碳纳米材料应用的重要应用。

[0003] 目前,制备多空碳纳米材料的生物质来源非常丰富,主要以果核和木材等农作物为主,在自然界的植物材料中,天萝筋在全国各地均有生产,来源丰富,它是由多层丝状纤维交织而成的网状物,具有非常特色的丝状和管状结构,将氮源的引入也能够提高其在超级电容器等方面的应用,这是非常有价值的。

[0004] 现有制备碳材料的方法有一些缺陷,生产成本较高,反应条件较为苛刻,反应周期长,原材料不足,成本太高。我国的天萝产量3000kg-8000kg,同时天萝筋的产量也非常可观,一些天萝筋当作燃料或者废物被扔掉或者烧掉,不仅造成环境污染,也会造成一定程度的资源浪费,因此选用天萝筋用于碳材料的研究,有利于提高其附加值,对于保护环境和提高经济效益具有重要双层效益。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以天萝筋为原料的生物质,来制备一种氮掺杂碳的纳米材料,为碳材料的制备提供一种廉价、制备过程简单的新方法。本方法原料丰富,原料较为廉价而且来源广泛,能够实现量化生产,有效节约产业成本。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 本发明提供一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体步骤如下:

[0008] (1) 把天萝筋采集以后洗干净、干燥、研磨成粉末;

[0009] (2) 将研磨成粉的天萝筋加入盐酸胍溶液中浸渍,然后烘干,制得前驱体;

[0010] (3) 将前驱体置于管式炉中在惰性气氛保护下焙烧,焙烧温度为300℃-800℃,焙烧时间为1h-4h,得到预碳化产物;

[0011] (4) 将预碳化产物加入KOH溶液中浸渍,利用强碱进行刻蚀造孔,浸渍时间为4h-24h,然后烘干;

[0012] (5) 将KOH浸渍处理过的预碳化产物置于管式炉中,在惰性气氛保护下焙烧,焙烧温度为600℃-900℃,焙烧时间为1h-4h,高温焙烧造孔,得到最终碳化产物;

[0013] (6) 室温下,用盐酸溶液对焙烧后的产物进行浸渍处理,之后洗涤至中性后烘干备用,得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。

[0014] 上述步骤(1)中,研磨成粉的粒径在50目-200目。

[0015] 上述步骤(2)中,天萝筋和盐酸胍的质量比为1:0.5-1:3;浸渍温度为20℃-60℃,浸渍时间为4h-24h。

[0016] 上述步骤(3)中,焙烧温度为300~500℃。

[0017] 上述步骤(3)中,以5℃/min-10℃/min的升温速率上升到300℃-800℃。

[0018] 上述步骤(4)中,预碳化产物和KOH的质量比为1:1-1:3,KOH溶液的浓度为1-3mol/L。

[0019] 上述步骤(5)中,以5℃/min-10℃/min的升温速率上升到600℃-900℃。

[0020] 上述步骤(6)中,盐酸溶液浓度为1-3mol/L,浸渍时间为24h-48h。

[0021] 和现有技术相比,本发明的有益效果在于:本发明制备过程简单,原料较为廉价而且来源广泛,绿色环保,能够实现量化生产,有效节约产业成本。

附图说明

[0022] 图1是实施例1天萝筋氮掺杂碳纳米材料的SEM图。

[0023] 图2是实施例2天萝筋氮掺杂碳纳米材料的SEM图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案做进一步的描述,但本发明并不限于下述实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的其他实施例,都属于本发明保护范围。

[0025] 实施例1

[0026] 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0027] (1)把天萝筋采集以后洗干净,在马弗炉中100℃进行干燥,干燥12h,干燥后研磨成粒径在100目的天萝筋粉末;

[0028] (2)配制盐酸胍溶液,天萝筋和盐酸胍的优选质量比为1:3,将研磨成粉的天萝筋加入溶液中浸渍,浸渍温度为20℃,浸渍时间为4h-24h,然后在30℃烘干备用,制得前驱体;

[0029] (3)将前驱体置于管式炉中在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为800℃,即得到预碳化的产物,然后自然降温;

[0030] (4)配制KOH溶液,预碳化产物和KOH的优选质量比为1:1,KOH溶液浓度为1M,将预碳化产物加入溶液中浸渍,浸渍时间为4h-24h,然后在30℃烘干备用;

[0031] (5)将KOH处理过的预碳化产物置于管式炉中,在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为600℃,然后自然降温;

[0032] (6)配制盐酸溶液,盐酸溶液浓度为1M,浸渍时间为24h,烘干温度为60℃,烘干时间为36h,对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,用乙醇和去离子水洗涤至中性后烘干备用,即得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。从图1中能够清晰地看出,通过上述过程制备的天萝筋氮掺杂碳纳米材料具有明显的层状结构,层与层之间又形成多而大的孔,保持了较为完整的形貌结构,也可以看到又一些碎片,可能是由于在焙烧和刻蚀的过程中造成结构的坍塌。

[0033] 实施例2

[0034] 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0035] (1)把天萝筋采集以后洗干净,在马弗炉中100℃进行干燥,干燥12h,干燥后研磨

成粒径在100目的天萝筋粉末；

[0036] (2) 配制盐酸胍溶液,天萝筋和盐酸胍的优选质量比为1:2,将研磨成粉的天萝筋加入溶液中浸渍,浸渍温度为60℃,浸渍时间为24h,然后在100℃烘干备用,制得前驱体;

[0037] (3) 将前驱体置于管式炉中在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为300℃-800℃,即得到预碳化的产物,然后自然降温;

[0038] (4) 配制KOH溶液,预碳化产物和KOH的优选质量比为1:2,KOH溶液浓度为1M,将预碳化产物加入溶液中浸渍,浸渍时间为24h,然后在100℃烘干备用;

[0039] (5) 将KOH处理过的预碳化产物置于管式炉中,在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为900℃,然后自然降温;

[0040] (6) 配制盐酸溶液,盐酸溶液浓度为1M,浸渍时间为24h,烘干温度为60℃,烘干时间为36h,对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,用乙醇和去离子水洗涤至中性后烘干备用,即得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。从图2中能够清晰地看出,通过上述过程制备的天萝筋氮掺杂碳纳米材料具有明显的层状结构,层与层之间又形成多而大的孔。

[0041] 实施例3

[0042] 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0043] (1) 把天萝筋采集以后洗干净,在马弗炉中100℃进行干燥,干燥12h,干燥后研磨成粒径在100目的天萝筋粉末;

[0044] (2) 配制盐酸胍溶液,天萝筋和盐酸胍的优选质量比为1:1,将研磨成粉的天萝筋加入溶液中浸渍,浸渍温度为20℃,浸渍时间为24h,然后在30℃-200℃烘干备用,制得前驱体;

[0045] (3) 将前驱体置于管式炉中在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为500℃,即得到预碳化的产物,然后自然降温;

[0046] (4) 配制KOH溶液,预碳化产物和KOH的优选质量比为1:1,KOH溶液浓度为1M,将预碳化产物加入溶液中浸渍,浸渍时间为24h,然后在100℃烘干备用;

[0047] (5) 将KOH处理过的预碳化产物置于管式炉中,在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为700℃,然后自然降温;

[0048] (6) 配制盐酸溶液,盐酸溶液浓度为1M,浸渍时间为24h,烘干温度为60℃,烘干时间为36h,对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,用乙醇和去离子水洗涤至中性后烘干备用,即得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。

[0049] 实施例4

[0050] 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0051] (1) 把天萝筋采集以后洗干净,在马弗炉中100℃进行干燥,干燥12h,干燥后研磨成粒径在100目的天萝筋粉末;

[0052] (2) 配制盐酸胍溶液,天萝筋和盐酸胍的优选质量比为1:3,将研磨成粉的天萝筋加入溶液中浸渍,浸渍温度为20℃,浸渍时间为4h-24h,然后在100℃烘干备用,制得前驱体;

[0053] (3) 将前驱体置于管式炉中在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为800℃,即得到预碳化的产物,然后自然降温;

[0054] (4) 配制KOH溶液,预碳化产物和KOH的优选质量比为1:2,KOH溶液浓度为1M,将预

碳化产物加入溶液中浸渍,浸渍时间为24h,然后在200℃烘干备用;

[0055] (5) 将KOH处理过的预碳化产物置于管式炉中,在氮气保护下焙烧,焙烧时间为1h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为600℃,然后自然降温;

[0056] (6) 配制盐酸溶液,盐酸溶液浓度为1M,浸渍时间为24h,烘干温度为60℃,烘干时间为36h,对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,用乙醇和去离子水洗涤至中性后烘干备用,即得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。

[0057] 实施例5

[0058] 一种天萝筋氮掺杂碳纳米材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0059] (1) 把天萝筋采集以后洗干净,在马弗炉中100℃进行干燥,干燥12h,干燥后研磨成粒径在100目的天萝筋粉末;

[0060] (2) 配制盐酸胍溶液,天萝筋和盐酸胍的优选质量比为1:2,将研磨成粉的天萝筋加入溶液中浸渍,浸渍温度为20℃,浸渍时间为24h,然后在100℃烘干备用,制得前驱体;

[0061] (3) 将前驱体置于管式炉中在氮气保护下焙烧,焙烧时间为3h,升温速率为5℃/min,焙烧温度为800℃,即得到预碳化的产物,然后自然降温;

[0062] (4) 配制KOH溶液,预碳化产物和KOH的优选质量比为1:1,KOH溶液浓度为1M,将预碳化产物加入溶液中浸渍,浸渍时间为4h-24h,然后在100℃烘干备用;

[0063] (5) 将KOH处理过的预碳化产物置于管式炉中,在氮气保护下焙烧,焙烧时间为3h,升温速率为8℃/min,焙烧温度为800℃,然后自然降温;

[0064] (6) 配制盐酸溶液,盐酸溶液浓度为1M,浸渍时间为24h,烘干温度为60℃,烘干时间为36h,对高温焙烧后的产物进行浸渍处理,用乙醇和去离子水洗涤至中性后烘干备用,即得到天萝筋氮掺杂碳纳米材料。

[0065] 上述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所做的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

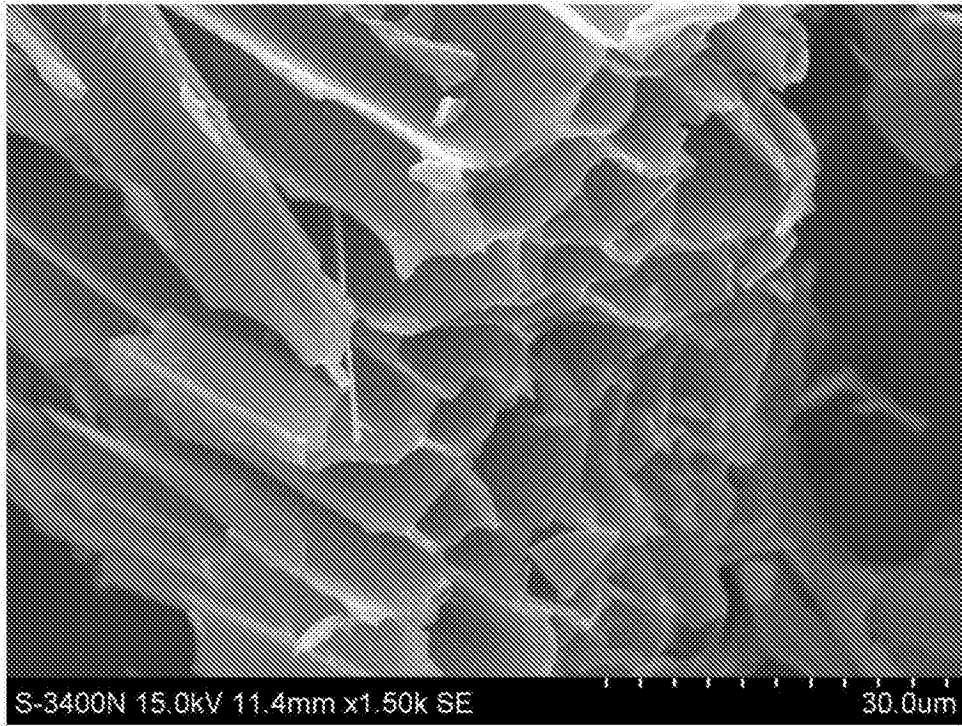


图1

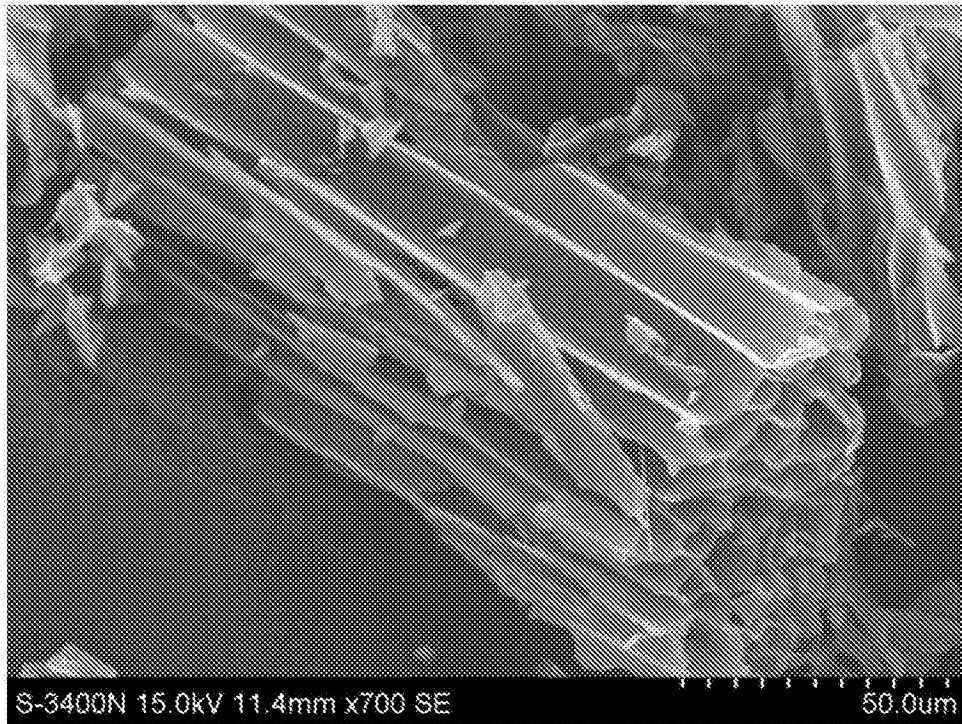


图2