



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106882786 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(21)申请号 201710176432.1

(22)申请日 2017.03.23

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 邓远富 邹凯翔 刘玉洁

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C01B 32/05(2017.01)

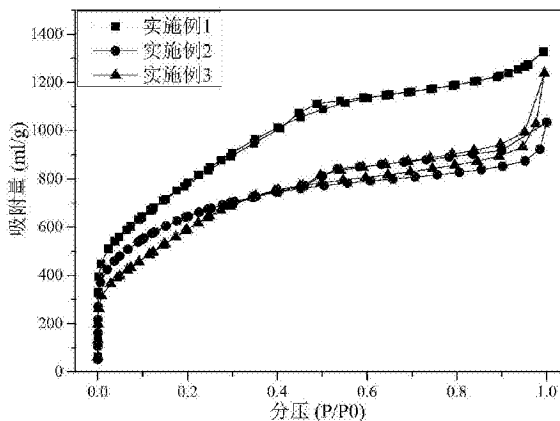
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法,该方法以生物质废弃物(蔗渣)为碳源,调控KOH与尿素比例,一锅法制备比表面积、孔体积和氮含量可调控的氮掺杂碳材料。将经KOH和尿素浸渍过的蔗渣置于氩气环境的管式炉中高温碳化,收集得到的粉体材料经洗涤和干燥后,得到目标产物(多孔的氮掺杂碳材料)。本发明通过调节KOH和尿素比例,实现氮掺杂碳材料的比表面积、孔体积与氮含量的有效控制。本发明操作流程简便、原料价格低廉、且环境友好,所得到的材料比表面积积极高(>2000 m²/g),微孔孔体积大(>1 cm³/g)和氮掺杂含量高(>7%),是一种极具潜力的制备方法。



1. 一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 蔗渣、KOH和尿素的浸渍混合:将粉碎的蔗渣、KOH和尿素加入水中,混合均匀,磁力搅拌,再旋转蒸发除去多余的水分,得前驱体混合物,然后移入铜箔中等待煅烧;

(2) 前驱体混合物热分解:将装有前驱体混合物的铜箔送入管式炉中,通入氩气或氮气保护气体,将前驱体混合物煅烧,然后自然冷却至室温;

(3) 碳材料的洗涤和干燥:将煅烧得到的碳材料研磨后,移入圆底烧杯中,加入盐酸于圆底烧瓶中,常温下磁力搅拌,抽滤后得到黑色物质,将黑色物质水洗至滤液至中性并真空干燥,得到多孔的氮掺杂碳材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述蔗渣、KOH和尿素的质量比例为1:1:1-1:1:3。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述蔗渣、KOH和尿素的质量比例为1:1:1、1:1:2或1:1:3。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述磁力搅拌的温度为80℃,时间为3小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述旋转蒸发的温度为75℃。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述煅烧的升温速率为5℃/min。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述煅烧的温度为800℃,时间为2小时。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述盐酸的浓度为4.5 mol/L,用量为100 mL。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述磁力搅拌的时间为1小时。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述真空干燥的温度为50℃。

一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于杂原子掺杂多孔碳材料制备领域,具体涉及一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法。

背景技术

[0002] 碳材料具有优异的高导热、价格低廉、导电性优良及理化性能稳定等众多优点,广泛应用于电化学储能和其它领域。在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。其中,N元素部分取代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,提高材料比电容性能。因此,氮掺杂碳材料的新型制备方法近年来得到非常大的关注。

[0003] 为了达到对氮掺杂碳材料中氮含量、比表面积与孔体积/结构的有效调控,研究者们为此进行了大量的工作。M. Zhang等以氮含量较高的蚕丝作为原材料,采用一锅法以KCl为活化剂,将蚕丝于KCl浸渍混合后于氩气环境中热解碳化,从而制得蜂窝状的氮掺杂碳材料(Electrochim. Acta. 2016, 215, 223),该材料氮含量较高(高达4.7%),作为非金属的析氢反应催化剂表现出了良好的催化性能。然而,该材料的比表面仅有 $349.3\text{m}^2/\text{g}$,同时,蚕丝作为原材料成本过于高昂不适于规模化制备。Z. G. Liu等使用鱼类废弃物作为原料,采用两步法(先碳化后活化)制备高比表面积($2146\text{m}^2/\text{g}$)的氮掺杂多孔碳材料(含氮量为4.7%),即先将鱼类废弃物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化,再将碳化得到的材料与KOH浸渍混合后置于氩气环境中高温活化(J. Environ. Manag. 2016, 182, 446)。然而,该方法使用的氮源来自于生物质,在制备过程中难以对N含量进行有效的控制。另外,该方法采用两步法,操作较复杂,制备得到的氮掺杂碳材料产率较低。因此,寻求一种廉价、绿色且简单可行的制备氮掺杂碳材料的方法,并能有效调控其含氮量、比表面积和孔体积/结构,具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种以生物质废弃物(蔗渣)为碳源,调控KOH与尿素比例,一锅法制备比表面积、孔体积和氮含量可调控的氮掺杂碳材料。将经KOH和尿素浸渍过的蔗渣置于氩气环境的管式炉中高温碳化,收集得到的粉体材料经洗涤和干燥后,得到目标产物(多孔的氮掺杂碳材料)。本发明通过调节KOH和尿素比例,实现氮掺杂碳材料的比表面积、孔体积和与氮含量的有效控制。本发明操作流程简便、原料价格低廉、且环境友好,所得到的材料比表面积高($>2000\text{m}^2/\text{g}$),微孔孔体积大($>1\text{cm}^3/\text{g}$)和氮掺杂含量高($>7\%$),是一种极具潜力的新型制备方法。

[0005] 本发明具体通过以下技术方案实现。

[0006] 一锅法制备高比表面积、高孔体积和高氮含量的氮掺杂碳材料的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 蔗渣、KOH和尿素的浸渍混合:将粉碎的蔗渣、KOH和尿素加入水中,混合均匀,磁力搅拌,再旋转蒸发除去多余的水分,得前驱体混合物,然后移入铜箔中等待煅烧;

[0008] (2) 前驱体混合物热分解:将装有前驱体混合物的铜箔送入管式炉中,通入氩气或氮气保护气体,将前驱体混合物煅烧,然后自然冷却至室温;

[0009] (3) 碳材料的洗涤和干燥:将煅烧得到的碳材料研磨后,移入圆底烧杯中,加入盐酸于圆底烧瓶中,常温下磁力搅拌,抽滤后得到黑色物质,将黑色物质水洗至滤液至中性并真空干燥,得到多孔的氮掺杂碳材料。

[0010] 优选的,步骤(1)所述蔗渣、KOH和尿素的质量比例为1:1:1-1:1:3。

[0011] 进一步优选的,步骤(1)所述蔗渣、KOH和尿素的质量比例为1:1:1、1:1:2或1:1:3。最优选用量为蔗渣(5.0g)、KOH(5.0g)和尿素(5.0、10.0或者15.0g)。

[0012] 优选的,步骤(1)所述水的用量为250mL。

[0013] 优选的,步骤(1)所述磁力搅拌的温度为80℃,时间为3小时。

[0014] 优选的,步骤(1)所述旋转蒸发的温度为75℃。

[0015] 优选的,步骤(2)所述煅烧的升温速率为5℃/min。

[0016] 优选的,步骤(2)所述煅烧的温度为800℃,时间为2小时。

[0017] 优选的,步骤(3)所述盐酸的浓度为4.5mol/L,用量为100mL。

[0018] 优选的,步骤(3)所述磁力搅拌的时间为1小时。

[0019] 优选的,步骤(3)所述真空干燥的温度为50℃。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和技术效果:

[0021] (1) 本发明使用生物质废弃物(蔗渣)这种廉价、绿色和环保的物质为碳源,在水溶液中与KOH及尿素混合后,直接煅烧得到均相多孔的氮掺杂碳材料。

[0022] (2) 本发明所制备的氮掺杂碳材料同时具有高比表面积、高孔体积与较高的氮含量。

[0023] (3) 本发明可以通过调节原料的比例和煅烧条件,有效调节氮掺杂碳材料的比表面积、孔体积、孔径和氮含量。

[0024] (4) 本发明无需对原料进行预处理,采用一锅法,操作流程简便,原料价格低廉,且环境友好。

附图说明

[0025] 图1为实施例1、实施例2和实施例3中采用不同尿素加入量制得的氮掺杂碳材料的氮气吸脱附曲线图(BET)。

[0026] 图2为实施例1、实施例2和实施例3中采用不同尿素加入量制得的氮掺杂碳材料的x-ray粉末衍射图(XRD)。

具体实施方式

[0027] 以下通过具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明的保护范围不限于以下实施例。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 称取蔗渣粉末(5.0g)、KOH(5.0g)和尿素(5.0g),加入装有250mL水的圆底烧瓶

中,混合均匀后,于80℃油浴中磁力搅拌3个小时,将得到的混合物于75℃条件下旋转蒸发除去大部分的水分,置于真空干燥箱中干燥后移入磁舟里的铜箔中;

[0030] (2) 将磁舟送入管式炉中,通入氮气保护气体,以5℃/min的升温速率,将混合物升温至800℃并在该温度条件下保温2小时,然后自然冷却到室温;

[0031] (3) 将步骤(2)煅烧得到的材料经研磨后,移入250mL的圆底烧杯中,加入100mL盐酸(4.5mol/L)于圆底烧瓶中,常温下磁力搅拌1小时,抽滤得到黑色物质,再将黑色物质水洗至滤液pH=7,于50℃的真空干燥箱中干燥过夜后得到目标材料氮掺杂碳材料。

[0032] 实施例2

[0033] (1) 称取蔗渣粉末(5.0g)、KOH(5.0g)和尿素(10.0g),加入装有250mL水的圆底烧瓶中,混合均匀后,于80℃油浴中磁力搅拌3个小时,将得到的混合物于75℃条件下旋转蒸发除去大部分的水分,置于真空干燥箱中干燥移入磁舟里的铜箔中;

[0034] (2) 将磁舟送入管式炉中,通入氮气保护气体,以5℃/min的升温速率,将混合物升温至800℃并在该温度条件下保温2小时,然后自然冷却到室温;

[0035] (3) 将步骤(2)煅烧得到的材料经研磨后,移入250mL的圆底烧杯中,加入100mL盐酸(4.5mol/L)与圆底烧瓶中,常温下磁力搅拌1小时,抽滤得到黑色物质,再将黑色物质水洗至滤液pH=7,于50℃的真空干燥箱中干燥过夜后得到目标材料氮掺杂碳材料。

[0036] 实施例3

[0037] (1) 称取蔗渣粉末(5.0g)、KOH(5.0g)和尿素(15.0g),加入装有250mL水的圆底烧瓶中,混合均匀后,于80℃油浴中磁力搅拌3个小时,将得到的混合物于75℃条件下旋转蒸发除去大部分的水分,置于真空干燥箱中干燥移入磁舟里的铜箔中;

[0038] (2) 将磁舟送入管式炉中,通入氮气保护气体,以5℃/min的升温速率,将混合物升温至800℃并在该温度条件下保温2小时,然后自然冷却到室温;

[0039] (3) 将步骤(2)煅烧得到的材料经研磨后,移入250mL的圆底烧杯中,加入100mL盐酸(4.5mol/L)与圆底烧瓶中,常温下磁力搅拌1小时,抽滤得到黑色物质,再将黑色物质水洗至滤液pH=7,于50℃的真空干燥箱中干燥过夜后得到目标材料氮掺杂碳材料。

[0040] 实施例1、实施例2和实施例3所得的氮掺杂碳材料的氮气吸附脱附曲线图如图1所示。由于KOH与尿素在浸渍过程中的相互作用,导致尿素与KOH的比例在前驱体中发生改变,从而实现氮掺杂碳材料的氮含量、比表面积和孔体积/结构的有效调控。当KOH与尿素比例由1:1增大到1:2时,氮掺杂碳材料的比表面积减小,大孔比例增加,中孔与微孔的比例减少。当KOH与尿素的比由1:1增大到1:3时,两种条件下制备的氮掺杂碳材料具有相近的比表面积,然而,氮含量和孔结构发生较大变化。

[0041] 实施例1、实施例2和实施例3所得的氮掺杂碳材料的制得的氮掺杂碳材料的x-ray粉末衍射图(XRD)如图2所示。可见热解过程中的KOH含量比例越高,越有利于促进碳材料形成正交晶系石墨晶体结构。

[0042] 表1是本发明实施例1、实施例2和实施例3中采用不同实验条件下制得的氮掺杂碳材料氮含量、比表面积、平均孔径、总孔体积、微孔体积和产率(相对蔗渣质量)的测试结果。

[0043] 表1

[0044]

实 施 例	原料比例 蔗渣: KOH: 尿素	产率 g/g 蔗渣	比表面积 m ² /g	总孔体 积 ml/g	微孔体 积 ml/g	平均孔 径 nm	N%	C%	H%
4	1: 1: 1	0.104	2905.4379	2.0522	1.55139	2.8253	2.63	81.97	0.086
2	1: 1: 2	0.260	2200.608	1.6001	1.02156	2.9085	2.51	85.07	0.944
5	1: 1: 3	0.180	2236.7122	1.9146	0.98416	3.424	7.17	77.02	0.186

[0045] 由表1可得,本发明所制备的氮掺杂碳材料同时具有高比表面积、高孔体积与较高的氮含量。

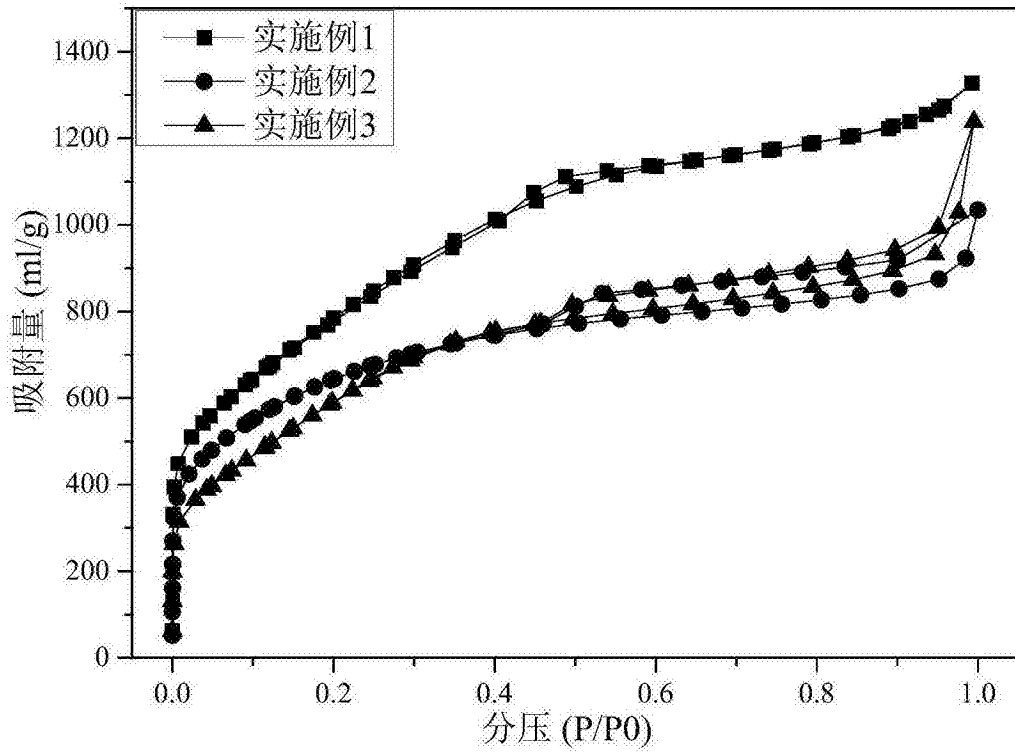


图1

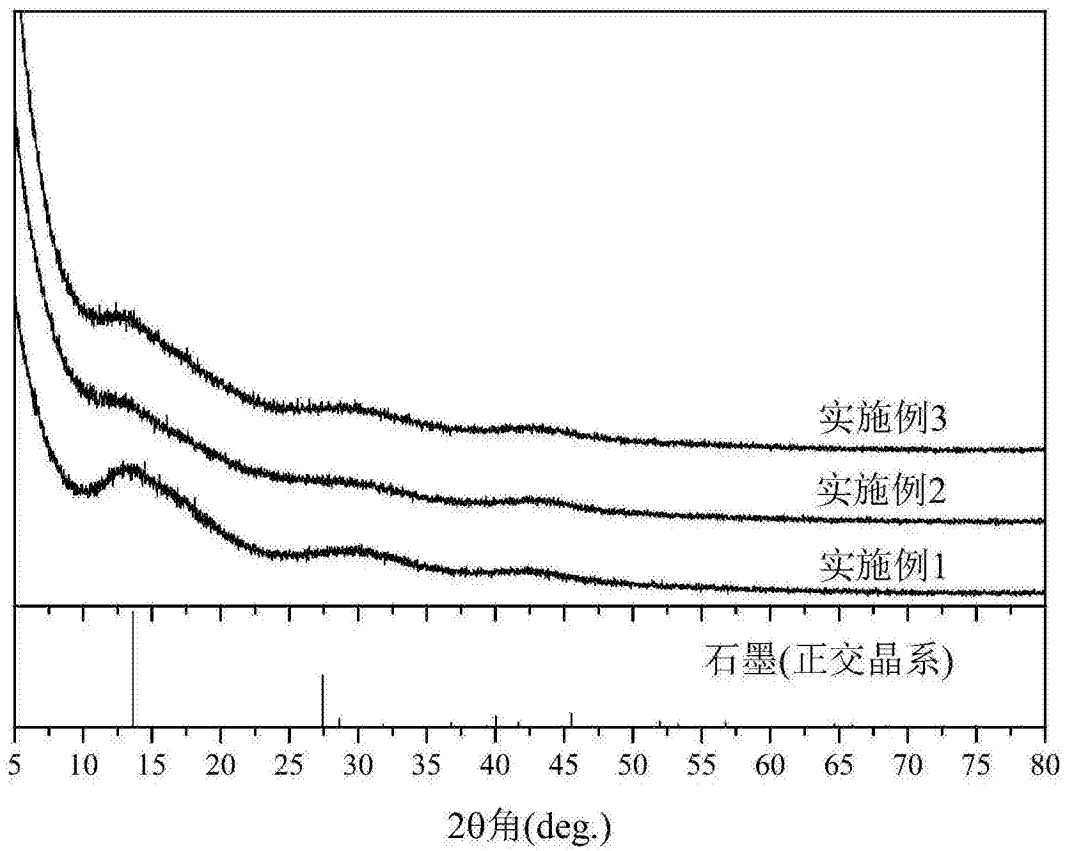


图2