



(10) 授权公告号 CN 110560121 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201910759092.4

CN 107098323 A, 2017.08.29

(22) 申请日 2019.08.16

CN 109603881 A, 2019.04.12

CN 104446330 A, 2015.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110560121 A

(43) 申请公布日 2019.12.13

(73) 专利权人 徐州工程学院

地址 221000 江苏省徐州市云龙区丽水路2号

(72) 发明人 蔡可迎 周颖梅 王轩 王月鑫

王鹏 徐蕾

(74) 专利代理机构 北京淮海知识产权代理事务

所(普通合伙) 32205

专利代理师 李妮

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103626150 A, 2014.03.12

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法及多孔氮化碳材料及其用途

(57) 摘要

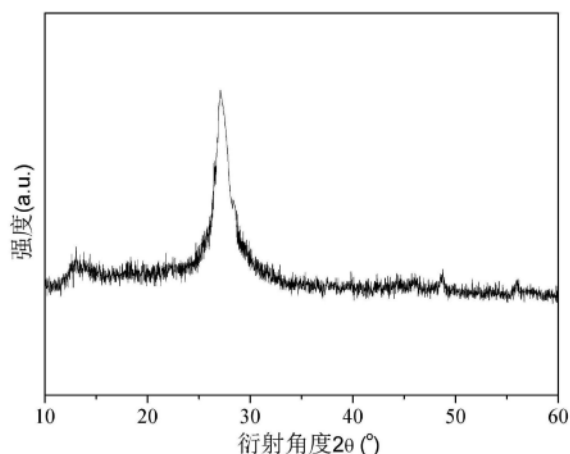
一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法及多孔氮化碳材料及其用途,采用反应-煅烧两步法,其制备步骤包括:按称取计量的三聚氰胺加入反应釜中,加入计量的去离子水,通入二氧化碳进行反应,反应温度为50~100℃,反应压力为0.01~1.0MPa,反应时间为2~6h;反应结束后自然冷却,抽滤得到中间体;将中间体转移至带盖坩埚中,并一同置于马弗炉中进行煅烧,马弗炉以2~6℃/min的速率升温至炉腔内温度为540~580℃,保温2~5h,冷却到室温后得到多孔氮化碳。本方法原料来源丰富、成本低廉、环境友好、产品收率高、制备工艺简单;制备的多孔氮

Shadong Sun et al., "Mesoporous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets synthesized from carbonated beverage-reformed commercial melamine for enhanced photocatalytic hydrogen evolution".《Mater. Chem. Front.》.2019,第3卷第597-605页.

Shadong Sun et al., "Mesoporous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets synthesized from carbonated beverage-reformed commercial melamine for enhanced photocatalytic hydrogen evolution".《Mater. Chem. Front.》.2019,第3卷第597-605页. (续)

审查员 魏莹菲

化碳材料比表面积大,能够有效催化光降解罗丹明B。



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Menny Shalom et al., “Improving Carbon Nitride Photocatalysis by

Supramolecular Preorganization of Monomers”.《J. Am. Chem. Soc.》.2013,第135卷7118-7121页.

1. 一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将计量后的三聚氰胺加入反应釜中,加入计量后的去离子水,开动磁力搅拌,向去离子水中通入二氧化碳进行反应,控制反应温度为50~100 °C,保持反应釜内的压力为0.01~0.1 MPa,反应2~6 h,反应结束后自然冷却,抽滤,得到中间体;所述三聚氰胺和去离子水的质量比为1:(20~100);

(2) 将步骤(1)得到的中间体转移至带盖坩埚中,并一同置于马弗炉中进行煅烧,马弗炉以2~6 °C/min的速率升温至炉腔内温度为540~580 °C,保温2~5 h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温,取出产物得到多孔氮化碳。

2. 根据权利要求1所述的一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,其特征在于,步骤(1)中三聚氰胺和去离子水的质量比为1:50。

3. 根据权利要求1或2所述的一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,其特征在于,步骤(1)中控制反应温度为80 °C,反应釜内的压力为0.05 MPa,反应4 h。

4. 根据权利要求1或2所述的一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,其特征在于,步骤(2)中马弗炉以4 °C/min的速率升温至炉腔内温度为550 °C,保温3 h。

5. 一种多孔氮化碳材料,所述多孔氮化碳材料由根据权利要求1至4中任意一项所述的制备方法制备得到。

一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法及多孔氮化碳材料及其用途

技术领域

[0001] 本发明属于材料的制备及应用技术领域,具体涉及一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法及多孔氮化碳材料及其用途。

背景技术

[0002] 氮化碳作为一种无机金属材料,其稳定性高、耐酸碱、且具有半导体性质,在多相催化、燃料电池、气体吸附及储存等领域具有广阔的应用前景。制备氮化碳通常采用热聚合含氮前驱体(如三聚氰胺、双氰胺、尿素、硫脲、氰尿酸等)。但是普通热聚合法制备的氮化碳比表面积和孔体积均较小,导致氮化碳的催化性能不高。提高氮化碳的比表面积是提高其性能的关键。目前,制备高比表面积氮化碳的方法主要有:硬模板法、软模板法和无模板法。

[0003] 硬模板法是利用已有的固体作为模板,向其中引入液态有机前驱体如氰胺、双氰胺、尿素,使液态有机前驱体填充到硬模板的孔道或空隙中,然后经过高温焙烧后,用酸或碱刻蚀除去模板得到多孔氮化碳材料(王悦,蒋权,尚介坤,许杰,李永昕.物理化学学报,2016,32(8):1913-1928)。然而,硬模板法在除去模板时要用到大量的酸或碱,不利于环保。软模板法是利用表面活性剂作为软模板,前驱体与软模板自组装形成有序结构,在高温聚合阶段软模板分解形成孔道,得到多孔石墨相氮化碳(李荣荣,王锐,宫红,姜恒.化工新型材料,2017,45(1):35-37.)。与硬模板法相比,软模板法制备简便、环境友好,但是软模板价格较高,不利于大规模生产。无模板法是利用原料在高温聚合过程中释放的气体作为致孔剂制备多孔氮化碳材料。以尿素或硫脲为原料,直接在空气中煅烧,煅烧过程中生成的气体会以鼓泡的方式形成孔结构,得到氮化碳材料(范乾靖,刘建军,于迎春,左胜利.化工进展,2014,33(5):1185-1194.)。但是,采用此方法产品收率一般只有4~6%,产品收率较低。因此,开发一种工艺简单、成本低、环境友好的高效制备方法具有十分重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法及多孔氮化碳材料及其用途,该方法可简化制备过程、降低生产成本和对环境的污染、提高产品收率;制备的多孔氮化碳材料的比表面积大,能有效催化光降解罗丹明B。

[0005] 为实现上述目的,一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将计量后的三聚氰胺和去离子水加入反应釜中,开动磁力搅拌,向去离子水中通入二氧化碳进行反应,控制反应温度为50~100℃,保持反应釜内的压力为0.01~0.1MPa,反应2~6h,反应结束后自然冷却,抽滤,得到中间体;所述三聚氰胺和去离子水之间的质量比为1:(20~100);

[0007] (2) 将步骤(1)所得到的中间体转移至带盖坩埚中,并一同置于马弗炉中进行煅烧,马弗炉以2~6℃/min的速率升温至炉腔内温度为540~580℃,保温2~5h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温,取出产物得到多孔氮化碳。

- [0008] 优选的,步骤(1)中三聚氰胺和去离子水之间的质量比为1:50。
- [0009] 优选的,步骤(1)中控制反应温度为80℃,反应釜内的压力为0.05MPa,反应4h。
- [0010] 优选的,步骤(2)中马弗炉以4℃/min的速率升温至炉腔内温度为550℃,保温3h。
- [0011] 一种多孔氮化碳材料,所述多孔氮化碳材料由上述制备方法制备得到。
- [0012] 上述制备方法制备得到的多孔氮化碳材料在催化光降解罗丹明B中的应用。
- [0013] 本发明以廉价的三聚氰胺为原料,以二氧化碳为辅料,二者以水为介质在反应釜中进行反应生成三聚氰胺碳酸盐,三聚氰胺碳酸盐在煅烧过程中不断分解放出二氧化碳气体,形成孔道,同时三聚氰胺不断聚合,最终形成多孔氮化碳材料。
- [0014] 与现有技术相比,本发明以廉价、无毒的二氧化碳为辅料和致孔剂,能显著降低生产成本;煅烧过程中逸出的二氧化碳易处理,且对环境的影响小;煅烧后直接得到多孔氮化碳,无需后处理,简化了生产工艺;另外,采用本发明制备多孔氮化碳材料的收率高达48%,提高了产品收率。本发明无需使用复杂昂贵的仪器设备,易于工业化生产。通过本发明制备方法得到多孔氮化碳材料,比表面积大,将其作为光降解罗丹明B的催化剂,具有较高的催化活性和较好的重复性,在污水处理方面具有潜在的利用价值。

附图说明

- [0015] 图1是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料的X-射线衍射图;
- [0016] 图2是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料的扫描电镜图;
- [0017] 图3是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料的红外光谱图;
- [0018] 图4是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料的等温吸附-脱附曲线;
- [0019] 图5是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料催化光降解罗丹明B溶液的活性图;
- [0020] 图6是本发明实施例一所制备的多孔氮化碳材料催化光降解罗丹明B溶液的重复性图。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0022] 实施例一

[0023] 一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,包括以下步骤:

[0024] (1) 将计量后的三聚氰胺加入反应釜中,加入计量的去离子水,开动磁力搅拌,向去离子水中通入二氧化碳进行反应,控制反应温度为80℃,保持反应釜内的压力为0.05MPa,反应4h,反应结束后自然冷却,抽滤,得到中间体;所述三聚氰胺和去离子水的质量比为1:50;

[0025] (2) 将中间体转移到带盖坩埚内并一同置于马弗炉中进行煅烧,马弗炉以4℃/min的速率升温至炉腔内温度为550℃,保温3h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温,取出产物得到多孔氮化碳,通过计算得到多孔氮化碳的收率为45%。

[0026] 通过X-射线衍射仪、扫描电镜、红外光谱仪和物理吸附仪等表征材料。上述步骤所制备得到材料的X-射线衍射图、扫描电镜图、红外光谱图、等温吸附-脱附曲线分别如图1、图2、图3和图4所示。

[0027] 从图1中可以看出,图中在 13.1° 和 27.1° 处有两个明显的衍射峰,这是氮化碳材料的特征峰,分别对应氮化碳的(100)和(002)晶面。 27.1° 处处的衍射峰较尖锐,表明材料的结晶度较高,表明制备得到的样品为多孔氮化碳材料。

[0028] 从图2中可以看出,本实施例制备得到的样品为块状堆积成的不规则材料。

[0029] 从图3中可以看出,本实施例制备得到的样品在 1259cm^{-1} 、 1329cm^{-1} 、 1405cm^{-1} 、 1468cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处为C-N键的伸缩振动峰, 1646cm^{-1} 处为C=N键伸缩振动峰, 813cm^{-1} 为三嗪环的伸缩振动峰, 3164cm^{-1} 处为吸附水分子的O-H和N-H的伸缩振动峰,进一步表明制备得到的样品为多孔氮化碳材料。

[0030] 从图4可计算出本实施例制备得到的样品的BET比表面积为 $48.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0031] 一种多孔氮化碳材料,所述多孔氮化碳材料由上述制备方法制备得到。

[0032] 为进一步验证本实施例制备的多孔氮化碳材料的催化性能,将本实施例制备得到的多孔氮化碳材料用于催化光降解罗丹明B的反应,测试其催化活性。具体验证过程如下:

[0033] 量取300mL 10mg/L的罗丹明B溶液放入烧杯中,加入0.3g本实施例制备的多孔氮化碳材料,将烧杯放入光催化反应器中,光源为500W氙灯。先进行1h的暗反应,即不开灯反应,暗反应结束后打开氙灯进行光催化反应,每隔20min用带有滤膜的针管抽取5mL液体,用紫外-可见分光光度计测定其在554nm处的吸光度,监测反应进程。另外,做一个不加多孔氮化碳材料的对比实验,其余过程相同。反应完成后,离心分离催化剂,用去离子水洗涤3次后重复使用,测试材料的重复性。

[0034] 图5为本实施例所制备的多孔氮化碳催化光降解罗丹明B溶液的效果图。上面一条曲线代表不加氮化碳材料的反应结果,下面一条曲线代表加入本实施例制备的多孔氮化碳材料作为催化剂的反应结果。从图中可以看出,经过100min光照后,对照组中罗丹明B的浓度变化不大。而加入氮化碳材料的实验组,在暗反应初始阶段,罗丹明B的浓度有明显下降,然后基本不变,说明达到了吸附平衡,光照开始后,罗丹明B的浓度逐渐降低,100min基本降解完全,说明催化效果显著。

[0035] 图6为本实施例所制备的多孔氮化碳材料用于催化光降解罗丹明B的重复性柱状图,从图可知,前6次活性变化不大,第7次有明显下降,表明该材料的催化活性较稳定;前6次每次使用后,催化活性均有小幅度下降,主要是由于分离过程中该材料少量损失所致。

[0036] 实施例二

[0037] 一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 将计量后的三聚氰胺加入反应釜中,加入计量的去离子水,开动磁力搅拌,向去离子水中通入二氧化碳进行反应,控制反应温度为 50°C ,保持反应釜内的压力为0.01MPa,反应6h,反应结束后自然冷却,抽滤,得到中间体;所述三聚氰胺和去离子水的质量比为1:100;

[0039] (2) 将中间体转移到带盖坩埚内并一同置于马弗炉中进行热解,马弗炉以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至炉腔内温度为 540°C ,保温5h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温,取出产物得到多孔氮化碳,通过计算得到多孔氮化碳的收率为43%。

[0040] 一种多孔氮化碳材料,所述多孔氮化碳材料由上述制备方法制备得到。

[0041] 用X-射线衍射仪、扫描电镜、红外光谱仪和物理吸附仪等表征制备的样品,结果表明制备得到的样品为多孔氮化碳材料,比表面积为 $35.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] 将本实施例制备得到的多孔氮化碳材料用于催化光降解罗丹明B的反应,测试结果显示材料具有较高的催化活性和较好的重复性。

[0043] 实施例三

[0044] 一种二氧化碳辅助制备多孔氮化碳材料的方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 将计量后的三聚氰胺加入反应釜中,加入计量的去离子水,开动磁力搅拌,向去离子水中通入二氧化碳进行反应,控制反应温度为100℃,保持反应釜内的压力为0.1MPa,反应2h,反应结束后自然冷却,抽滤,得到中间体;所述三聚氰胺和去离子水的质量比为1:20;

[0046] (2) 将中间体转移到带盖坩埚内并一同置于马弗炉中进行热解,马弗炉以2℃/min的速率升温至炉腔内温度为580℃,保温2h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温,取出产物得到多孔氮化碳,通过计算得到多孔氮化碳的收率为48%。

[0047] 一种多孔氮化碳材料,所述多孔氮化碳材料由上述制备方法制备得到。

[0048] 用X-射线衍射仪、扫描电镜、红外光谱仪和物理吸附仪等表征制备的样品,结果表明制备得到的样品为多孔氮化碳材料,比表面积为42.3m²/g。

[0049] 将本实施例制备得到的多孔氮化碳材料用于催化光降解罗丹明B的反应,测试结果显示材料具有较高的催化活性和较好的重复性。

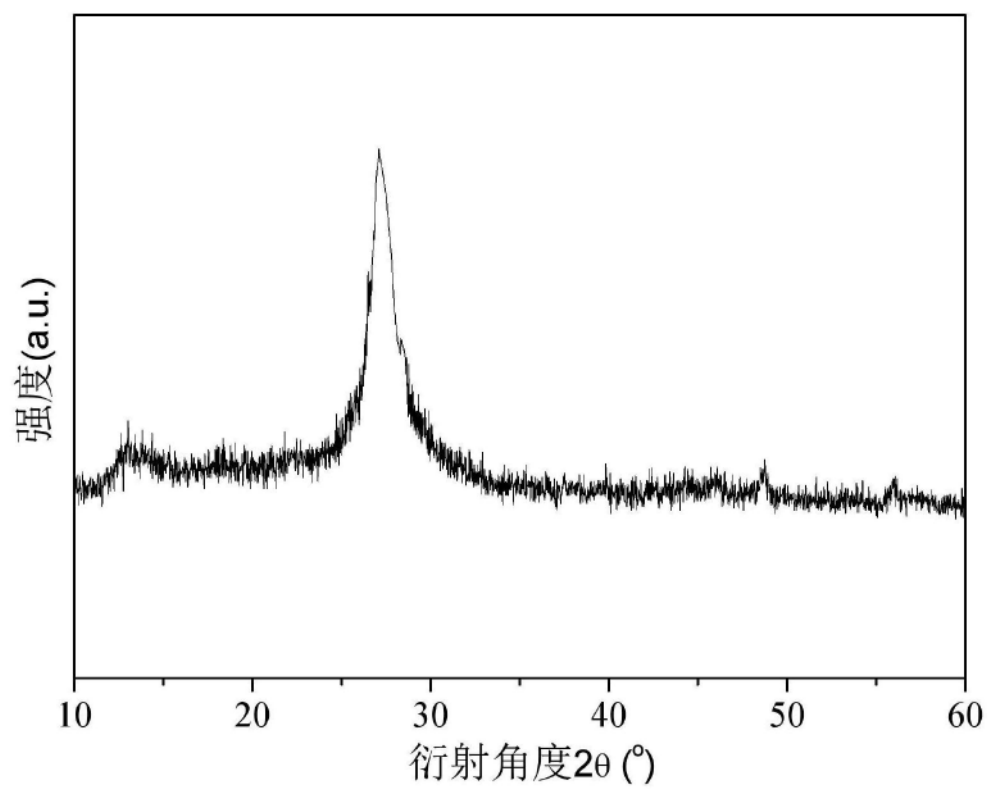


图1

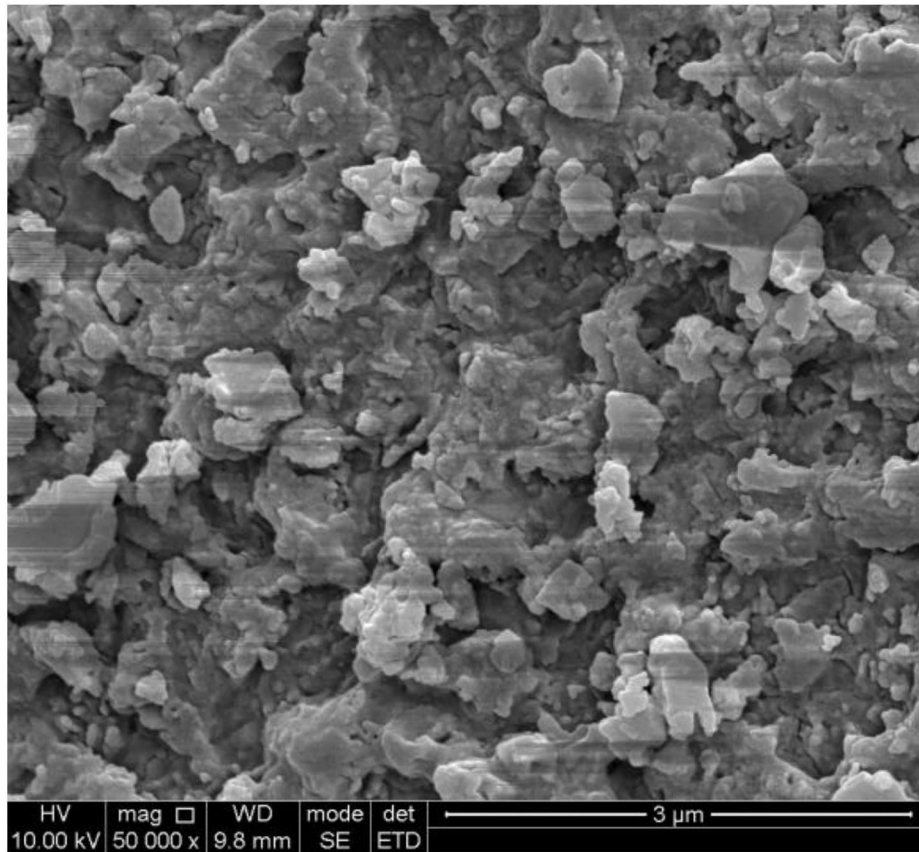


图2

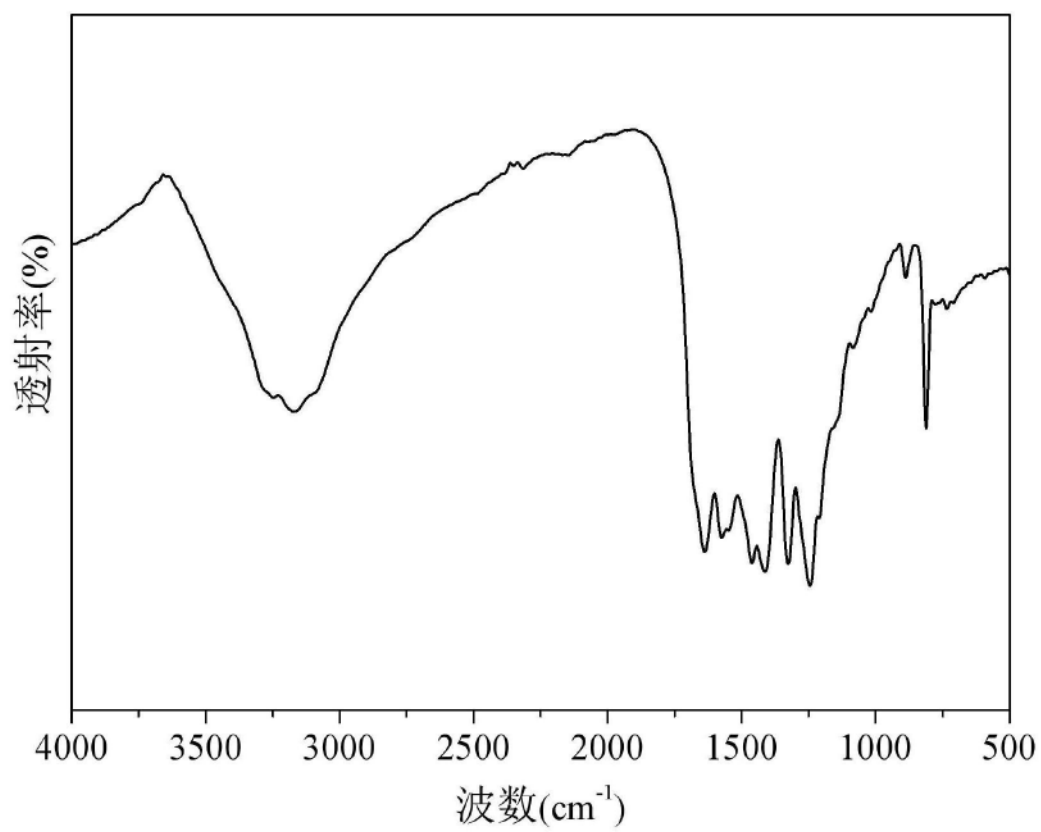


图3

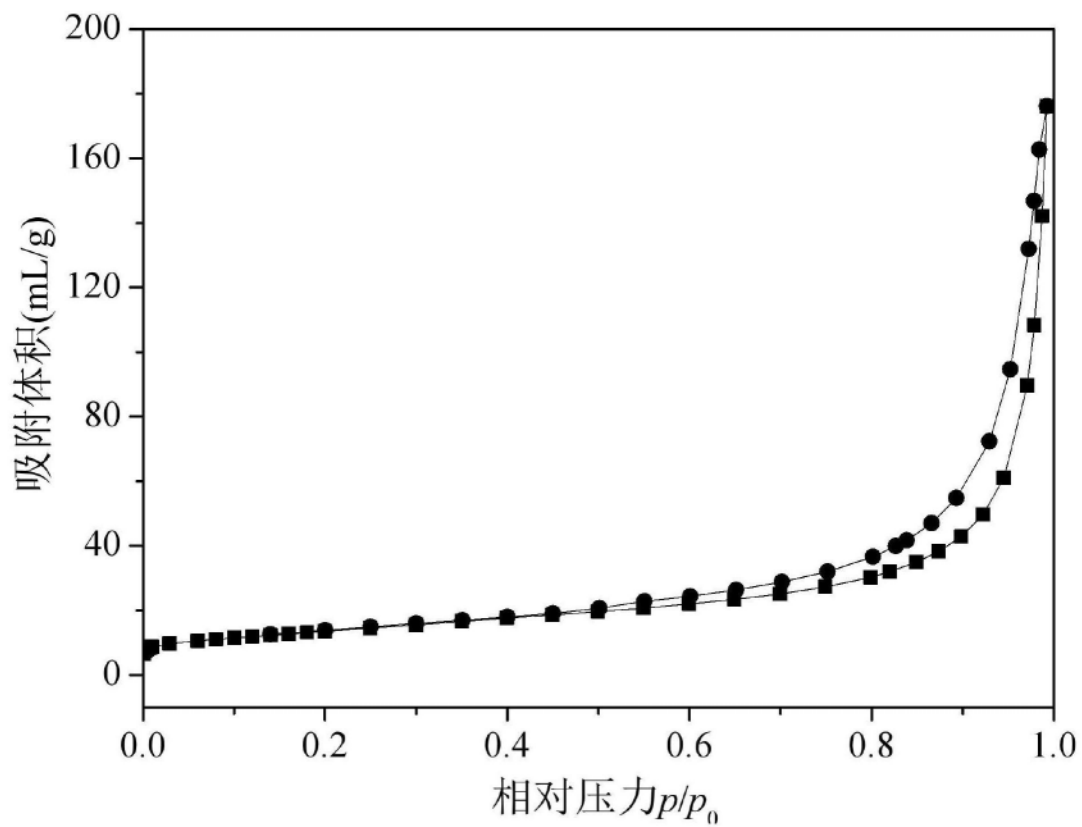


图4

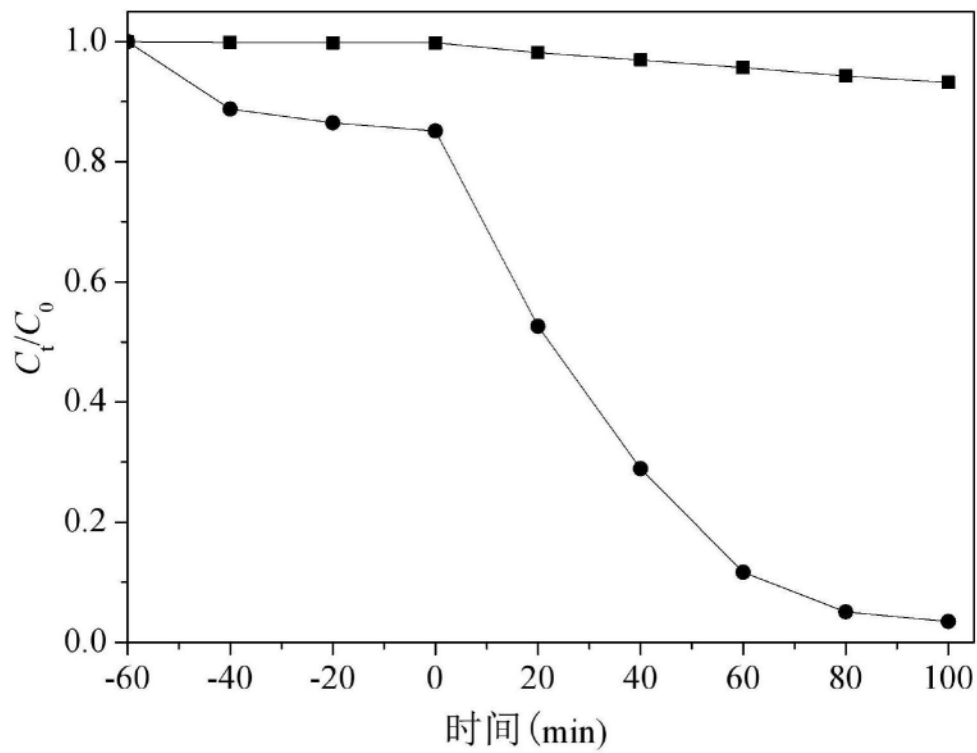


图5

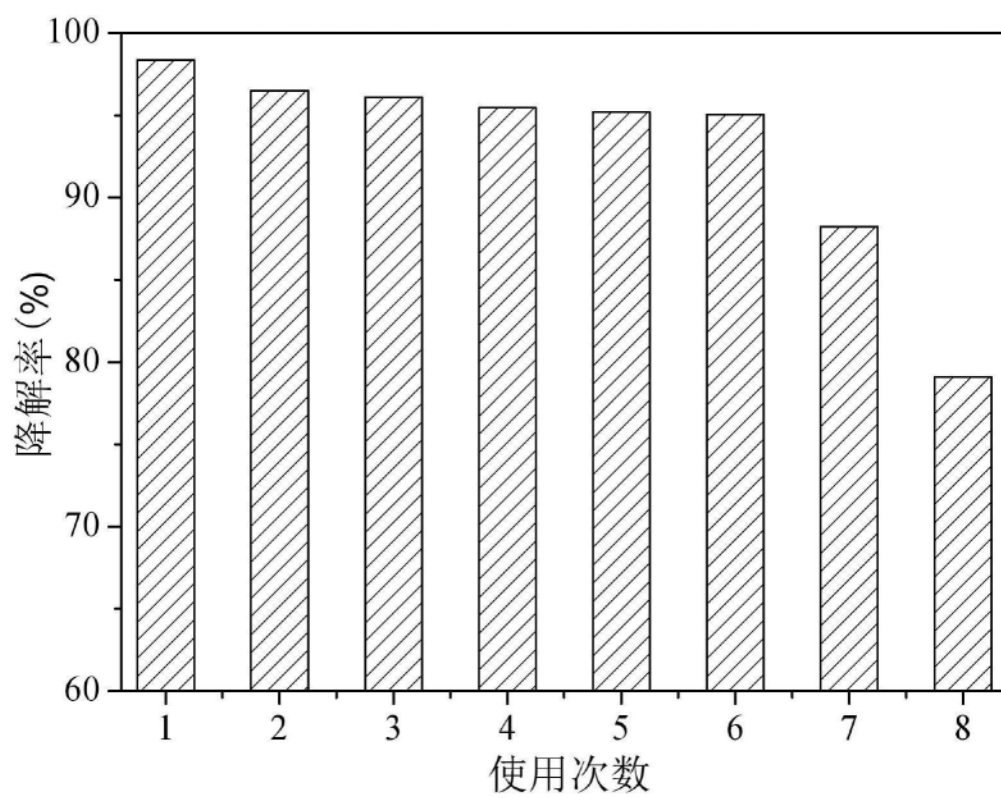


图6