

## (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  
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号  
**WO 2019/019866 A1**

(51) 国际专利分类号:

*B01J 27/24* (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)

*B01J 23/52* (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)

*B01J 27/20* (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/093953

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 2 日 (02.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710616480.8 2017 年 7 月 26 日 (26.07.2017) CN

(71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院(NANTONG TEXTILE AND SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市通州区新世纪大道 266 号江海智汇园 D1 号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW

UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。

(72) 发明人: 赖跃坤 (LAI, Yuekun); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道 266 号江海智汇园 D1 号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 董佳宁 (DONG, Jianing); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道 266 号江海智汇园 D1 号楼, Jiangsu 226300 (CN)。 黄剑莹 (HUANG, Jianying); 中国江苏省南通市通州区新世纪大道 266 号江海智汇园 D1 号楼, Jiangsu 226300 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所 (普通合伙) (CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区金芳路 18 号 B3 幢 2 层 214 室, Jiangsu 215000 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LIGNIN-REDUCED CARBON NITRIDE MODIFIED BY NANO GOLD PARTICLE FOR EFFICIENTLY TREATING ORGANIC POLLUTION

(54) 发明名称: 一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法

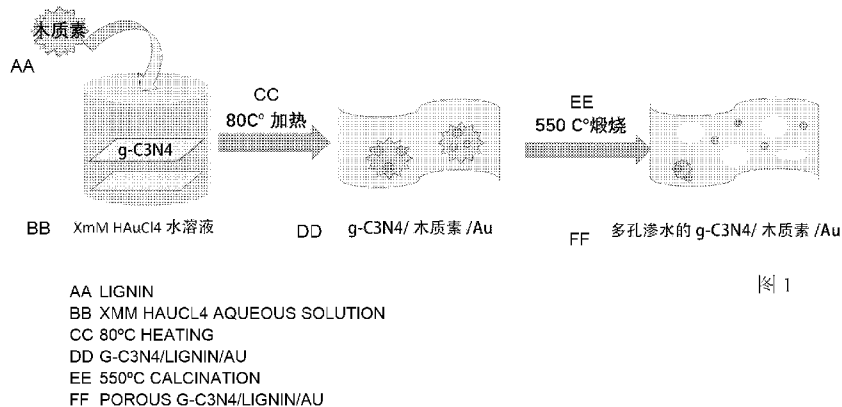


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing lignin-reduced carbon nitride modified by nano gold particles for efficiently treating organic pollution, the method involving first calcinating a precursor in a muffle furnace at a high temperature to prepare a semiconductor carbon nitride powder; then preparing the content of lignin according to a certain ratio, mixing same with the carbon nitride powder under acidic conditions, and adding a noble metal salt and reacting same for a period of time under water bath conditions; subjecting same to centrifugation and vacuum drying processing; and finally placing the dried powder in the muffle furnace for secondary calcination. The method not only has a simple process, low energy costs, and low raw material costs, but also has an outstanding effect with regard to the treatment of organic pollutants.

(57) 摘要: 一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法, 先利用前驱体在马弗炉高温煅烧制备半导体氮化碳粉末, 然后按照一定的比例配比木质素的含量, 在酸性条件下与氮化碳粉末混合, 并加入贵金属盐在水浴条件下反应一段时间, 离心真空干燥处理, 最后将干燥后的粉末置于马弗炉内二次煅烧。该方法不但工艺简单, 能源成本, 原料成本低廉, 而且对有机污染物的处理效果具有十分突出的效果。

(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))。

# 一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法

## 技术领域

本发明涉及材料技术领域，具体涉及一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法。

## 背景技术

半导体氮化碳（ $C_3N_4$ ）作为热点材料在科学界被深度研究，广泛应用于各个领域：如在利用光催化对空气、水及其他物质的净化、细胞成像、生物分子的检测、气相检测、生物医疗应用以及其他方面都产生了十分突出的作用。石墨相氮化碳是由碳原子和单原子组成的一类二维聚合材料，除了具有与普通纳米材料一样的表面效应、低尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应外，还具有其他特殊的性质。如：光致发光、电化学发光、高催化性能以及光电子特性（传感、成像）等。氮化碳能隙带为 2.7eV，可吸收可见光作为能量驱动。然而，由于其较快的电子空穴复合效率和差的导电性导致的低载流子传输效率阻碍了其催化效率限制了其大规模的推广应用。

## 发明内容

本发明目的是：提供一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，解决上述问题。

本发明的技术方案是：

一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，该方法包括如下步骤：

（1）制备半导体氮化碳粉末：称取前驱体置于氧化铝坩埚中，将所述氧化铝坩埚置于马弗炉内煅烧，制得高效催化性能的氮化碳粉体；

（2）水浴还原制备纳米金颗粒复合氮化碳粉末：取木质素、所述氮化碳粉体与氯金酸盐溶于酸性溶液中，得混合溶液，利用水浴加热的方法不断搅拌所述混合溶液，将还原的纳米金颗粒均匀分散在氮化碳中，制得纳米金颗粒复合氮化碳粉末；

（3）二次煅烧制备高效复合产物：将所述纳米金颗粒复合氮化碳粉末离心干燥后，置于研钵中进行研磨，在马弗炉内进行二次煅烧，制得木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳。

进一步的，步骤（1）中所述步骤（1）中所述前驱体为尿素、三聚氰胺或硫脲中的任意

一种。

进一步的，步骤(1)中所述称取前驱体置于氧化铝坩埚中具体为称取 10mg 尿素置于 15ml 氧化铝坩埚内。

进一步的，步骤(1)中所述煅烧具体为在 2℃/min 的升温速率的条件下，550℃煅烧 2h，然后在 3~5℃/min 退火速率条件下退火。

进一步的，步骤(2)中所述木质素与氮化碳粉体的质量比为 1: 5，所述氯金酸盐为 0.5~4mM。

进一步的，步骤(2)中所述酸性溶液为 50mL 的 20mM 的盐酸溶液。

进一步的，步骤(2)中所述水浴加热为：将混合溶液倒入 50ml 离心管中，在温度为 80℃的条件下水浴加热 12h。

进一步的，步骤(3)中所述离心的条件为以 4000r/min 的离心速率离心 15min 分离粉体。

进一步的，步骤(3)中所述干燥为在 60℃的条件下真空干燥粉末 12h。

进一步的，步骤(3)中所述二次煅烧具体为在马弗炉内以 2℃/min 的升温速率的条件下，550℃煅烧 2h，然后在 3~5℃退火速率条件下退火。

本发明提供了一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，该方法采用高温煅烧制备氮化碳半导体粉末；水浴还原纳米金修饰氮化碳，可将金属、非金属以及半导体纳米粒子与氮化碳粉末相复合。从而，大大改善氮化碳粉体的光电及催化性能，提高太阳能的利用率。一方面，贵金属纳米颗粒分散在氮化碳内可以有效捕获光生电子，促进了电子和空穴的分离，抑制光生电子和空穴的复合。同时木质素广泛存在于木质组织中，是世界第二位丰富的有机物，具有低成本、高效还原性的特性。木质素高分子内部拥有大量的酚羟基和醇羟基，作为对游离在溶液中的 Au 离子起着还原剂、稳定剂和附着剂的作用。再者，木质素本身具有对有机污染物的高吸附性与氮化碳多孔结构相结合进一步促进了对水污染的处理。其所需设备，工艺简单，成本低廉，所得产品具有良好的稳定性、光吸收、高催化，高效处理有机染料好的性能，为进一步应用于大规模工业化生产做出了坚实的铺垫。

## 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。其中，

图 1 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备

方法的过程示意图；

图 2 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 EDS 能谱图；

图 3 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的荧光光谱图；

图 4 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳在不同溶液中还原纳米金的 XRD 谱图；

图 5 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法的金的 HRTEM 图；

图 6 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的比表面积测试图；

图 7 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳半导体 SEM 图；

图 8 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳与木质素结合的 SEM 图；

图 9 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 SEM 图；

图 10 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳半导体 TEM 图；

图 11 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳与木质素结合的 TEM 图；

图 12 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 TEM 图；

图 13 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的吸附性能表征图。

## 具体实施方式

本发明提供一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，包括以下步骤：

(1) 采用在马弗炉高温煅烧制备氮化碳半导体，通过控制前驱体的类型，升温速率，煅烧温度，煅烧时间，退火方式等制备更优催化性能的氮化碳粉末；

(2) 通过将一定量的木质素与煅烧的氮化碳粉末混合加入氯金酸盐,在水浴加热的条件下,控制溶液的酸碱度,加热的温度及时间,通过 X 射线能谱仪获取最优的贵金属纳米金沉积的氮化碳;

(3) 将贵金属沉积的氮化碳复合物质高速离心分离,真空条件下干燥后,置于马弗炉内高温煅烧,进一步优化氮化碳复合结构的催化和传感性能。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法,包括:

步骤一:制备半导体氮化碳粉末:称取前驱体置于氧化铝坩埚中,将所述氧化铝坩埚置于马弗炉内煅烧,制得高效催化性能的氮化碳粉体;

在一个实施例中,该步骤可以具体如下执行:称取 10mg 尿素与 15ml 氧化铝坩埚内,以 2°C/min 的升温速率,550°C 煅烧 2h,3~5°C 退火速率处理粉体。

步骤二:水浴还原制备纳米金颗粒复合氮化碳粉末:取木质素、所述氮化碳粉体与氯金酸盐溶于酸性溶液中,得混合溶液,利用水浴加热的方法不断搅拌所述混合溶液,将还原的纳米金颗粒均匀分散在氮化碳中,制得纳米金颗粒复合氮化碳粉末。

在一个实施例中,称取质量比为 1:5 的木质素和氮化碳粉体混合,制备 20mM 的盐酸溶液 50ml 并加入氯金酸盐(0.5~4mM),在磁力搅拌的作用下,水浴 80°C 加热 12h,4000r/min 离心 15min,60°C 真空干燥 12h。

步骤三:二次煅烧制备高效复合产物:将所述纳米金颗粒复合氮化碳粉末离心干燥后,置于研钵中进行研磨,在马弗炉内进行二次煅烧,制得木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳。

在一个实施例中,该步骤可以具体如下执行:将干燥后的粉末置于研钵中研磨成细粉,倒入氧化铝坩埚内,以 2°C/min 的升温速率,550°C 煅烧 2h,3~5°C 退火速率处理粉体。

上述步骤所得的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳,其性能请参阅图 1-图 6,请参阅图 1,图 1 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法的过程示意图。如图 1 所示,氮化碳、木质素首先经过水浴加热还原纳米金,然后经马弗炉煅烧修饰获得多孔氮化碳木质素纳米金复合结构。

请参阅图 2,图 2 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 EDS 能谱图。如图 2 所示,为制备的微纳结构氮化碳表面 EDS 能谱及元素 C, N, O, Au 的分布图。

请参阅图 3,图 3 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的荧光光谱图。如图 3 所示,

处理过的氮化碳粉体相比较初始的氮化碳半导体荧光强度更低，表示光生载流子分离效率得到提高，进一步促进处理有机水污染效率。

请参阅图 4，图 4 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳在不同溶液中还原纳米金的 XRD 谱图。如图 4 所示，经该方法整理后的氮化碳出现了明显的 Au 纳米颗粒的峰，说明已成功还原了纳米金颗粒。

请参阅图 5，图 5 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法的金的 HRTEM 图。如图 5 所示，经该方法还原的纳米金颗粒出现明显的晶格条纹，经测量晶格间距为纳米金（111）晶面的晶格间距。

请参阅图 6，图 6 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的比表面积测试图。如图 6 所示，经该方法整理后的氮化碳的比表面积得到提升，同时出现微孔、介孔，进一步表征了其高效的吸附能力。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图和实施例进一步说明本发明的技术方案。但是本发明不限于所列出的实施例，还应包括在本发明所要求的权利范围内其他任何公知的改变。

首先，此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例，也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

其次，本发明利用结构示意图等进行详细描述，在详述本发明实施例时，为便于说明，示意图会不依一般比例作局部放大，而且所述示意图只是实例，其在此不应限制本发明保护的范围。此外，在实际制作中应包含长度、宽度及深度的三维空间。

另外，本发明中所讲的字母简称，均为本领域固定简称，其中部分字母文解释如下：SEM 图：电子扫描显像图；EDS 图：能谱图；XRD 谱图：X 射线荧光衍射；TEM 图：透射电子显微镜；BET 图：比表面积测试图；PL 图：荧光光谱图；HRTEM 谱图：高分辨率透射电镜；mM 代表毫摩尔每升。

#### 实施例一

本实施案例按如下步骤展示一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法：

##### 步骤一：高温煅烧氮化碳粉体的制备

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：称取 10mg 尿素于 15ml 氧化铝坩埚内，以

2°C/min 的升温速率, 550°C 煅烧 2h, 3~5°C 退火速率处理粉体。

#### 步骤二: 水浴加热纳米金颗粒的还原

在一个实施例中, 该步骤可以具体如下执行: 称取 100mg 木质素与 500mg 氮化碳粉体混合, 制备 20mM 的盐酸溶液 50ml 并加入氯金酸盐 (2mM), 在磁力搅拌的作用下, 水浴 80°C 加热 12h, 4000r/min 离心 15min, 60°C 真空干燥 12h。

#### 步骤三: 二次煅烧复合产物

在一个实施例中, 该步骤可以具体如下执行: 将干燥后的粉末置于研钵中研磨成细粉, 倒入氧化铝坩埚内, 以 2°C/min 的升温速率, 550°C 煅烧 2h, 3~5°C 退火速率处理粉体。

本实施例制备的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的不同组分表面形貌请参阅图 7-9, 图 7 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳半导体 SEM 图; 图 8 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳与木质素结合的 SEM 图; 图 9 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 SEM 图。

### 实施例二

本实施例按如下步骤展示一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法:

#### 步骤一: 高温煅烧氮化碳粉体的制备

在一个实施例中, 该步骤可以具体如下执行: 称取 10mg 尿素于 15ml 氧化铝坩埚内, 以 2°C/min 的升温速率, 550°C 煅烧 2h, 3~5°C 退火速率处理粉体。

#### 步骤二: 水浴加热纳米金颗粒的还原

在一个实施例中, 该步骤可以具体如下执行: 称取 200mg 木质素与 1g 氮化碳粉体混合, 制备 20mM 的盐酸溶液 50ml 并加入氯金酸盐 (4mM), 在磁力搅拌的作用下, 水浴 80°C 加热 12h, 4000r/min 离心 15min, 60°C 真空干燥 12h。

#### 步骤三: 二次煅烧复合产物

在一个实施例中, 该步骤可以具体如下执行: 将干燥后的粉末置于研钵中研磨成细粉, 倒入氧化铝坩埚内, 以 2°C/min 的升温速率, 550°C 煅烧 2h, 3~5°C 退火速率处理粉体。

### 实施例三

本实施例按如下步骤展示一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法:

### 步骤一：高温煅烧氮化碳粉体的制备

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：称取 10mg 尿素于 15ml 氧化铝坩埚内，以 2°C/min 的升温速率，550°C 煅烧 2h，3~5°C 退火速率处理粉体。

### 步骤二：水浴加热纳米金颗粒的还原

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：称取 100mg 木质素与 500mg 氮化碳粉体混合，制备 20mM 的盐酸溶液 50ml 并加入氯金酸盐（0.5mM），在磁力搅拌的作用下，水浴 80°C 加热 12h，4000r/min 离心 15min，60°C 真空干燥 12h。

### 步骤三：二次煅烧复合产物

在一个实施例中，该步骤可以具体如下执行：将干燥后的粉末置于研钵中研磨成细粉，倒入氧化铝坩埚内，以 2°C/min 的升温速率，550°C 煅烧 2h，3~5°C 退火速率处理粉体。

在以上三个实施例中，木质素还原纳米金颗粒修饰的氮化碳可以高效处理水有机物污染，请参阅图 10-12，图 10 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳半导体 TEM 图；图 11 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的氮化碳与木质素结合的 TEM 图；图 12 为本发明所述的一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法所制备的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的 TEM 图。如图 12 所示，纳米金颗粒分散在氮化碳粉体内。

木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳还具有高效吸附有机染料的性能（亚甲基蓝 50mg/L），请参阅图 13，图 13 为在暗室磁力搅拌的作用下吸附 20min、40min、60min 从图 13 可以看出，仅需要 20min 1mMAu 含量的氮化碳木质素复合物对 50mg/L 的亚甲基蓝的吸附率可高达近 100%。

木质素还原纳米金颗粒修饰的氮化碳具有多孔、高比表面积、优异催化效率、高灵敏传感性能等适用于多领域的优点。

综上所述，本发明公开了一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，本方法在现有技术基础上充分采用高温煅烧制备氮化碳水浴加热还原纳米金颗粒，其所需设备、工艺简单，成本低廉，所得产品具有很好的高吸附性能，高催化降解，多孔，高比表面积进一步促进了应用于大规模工业化生产。具体表现为：优点是（1）采用一步高温煅烧制备氮化碳粉体。生产所需的工艺、设备极其简单，成本低，同时产品具有多孔，高比表面积，优异催化效率，高灵敏传感性能等适用于多领域的优点。

（2）采用具有多羟基、世界第二丰富有机物同时作为造纸厂废水中的主要物质木质素作为还原剂，绿色环保低价将贵金属沉积在氮化碳中，同时其具有高吸附性能，进一步提升复

合结构处理有机水污染的能力。

(3) 制备出的氮化碳复合物质不仅能够高效处理污染物,同时还可以应用于 SERS 基底、生物医疗应用,细胞成像等领域。

应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

## 权 利 要 求 书

1、一种高效处理有机污染的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：

(1) 制备半导体氮化碳粉末：称取前驱体置于氧化铝坩埚中，将所述氧化铝坩埚置于马弗炉内煅烧，制得高效催化性能的氮化碳粉体；

(2) 水浴还原制备纳米金颗粒复合氮化碳粉末：取木质素、所述氮化碳粉体与氯金酸盐溶于酸性溶液中，得混合溶液，利用水浴加热的方法不断搅拌所述混合溶液，将还原的纳米金颗粒均匀分散在氮化碳中，制得纳米金颗粒复合氮化碳粉末；

(3) 二次煅烧制备高效复合产物：将所述纳米金颗粒复合氮化碳粉末离心干燥后，置于研钵中进行研磨，在马弗炉内进行二次煅烧，制得木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳。

2、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述前驱体为尿素、三聚氰胺或硫脲中的任意一种。

3、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述称取前驱体置于氧化铝坩埚中具体为称取10mg尿素置于15ml氧化铝坩埚内。

4、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述煅烧具体为在2°C/min的升温速率的条件下，550°C煅烧2h，然后在3~5°C/min退火速率条件下退火。

5、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述木质素与氮化碳粉体的质量比为1：5，所述氯金酸盐为0.5~4mM。

6、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述酸性溶液为50mL的20mM的盐酸溶液。

7、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述水浴加热为：将混合溶液倒入50ml离心管中，在温度为80°C的条件下水浴加热12h。

8、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(3)中所述离心的条件为以4000r/min的离心速率离心15min分离粉体。

9、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤(3)中所述干燥为在60°C的条件下真空干燥粉末12h。

10、根据权利要求1所述的木质素还原纳米金颗粒修饰氮化碳的制备方法，其特征在于：步骤（3）中所述二次煅烧具体为在马弗炉内以  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率的条件下， $550^{\circ}\text{C}$  煅烧 2h，然后在  $3\sim 5^{\circ}\text{C}$  退火速率条件下退火。

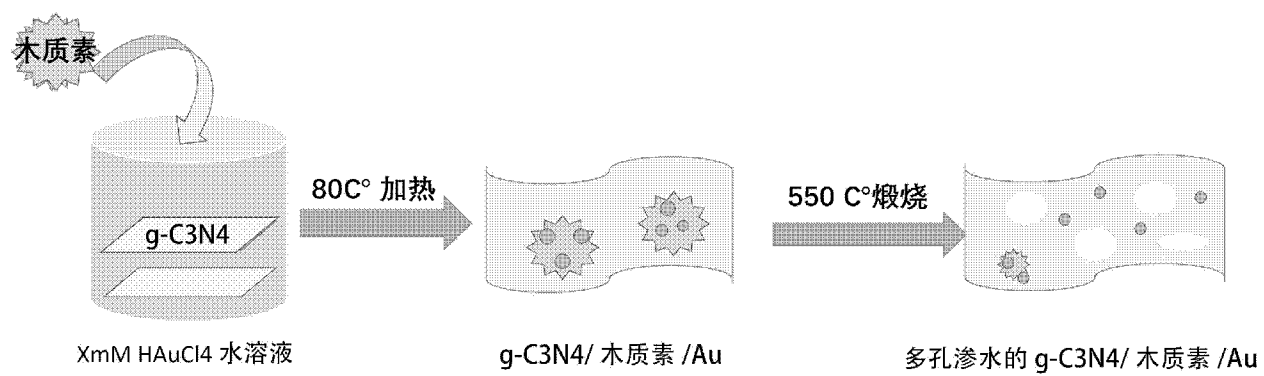


图 1

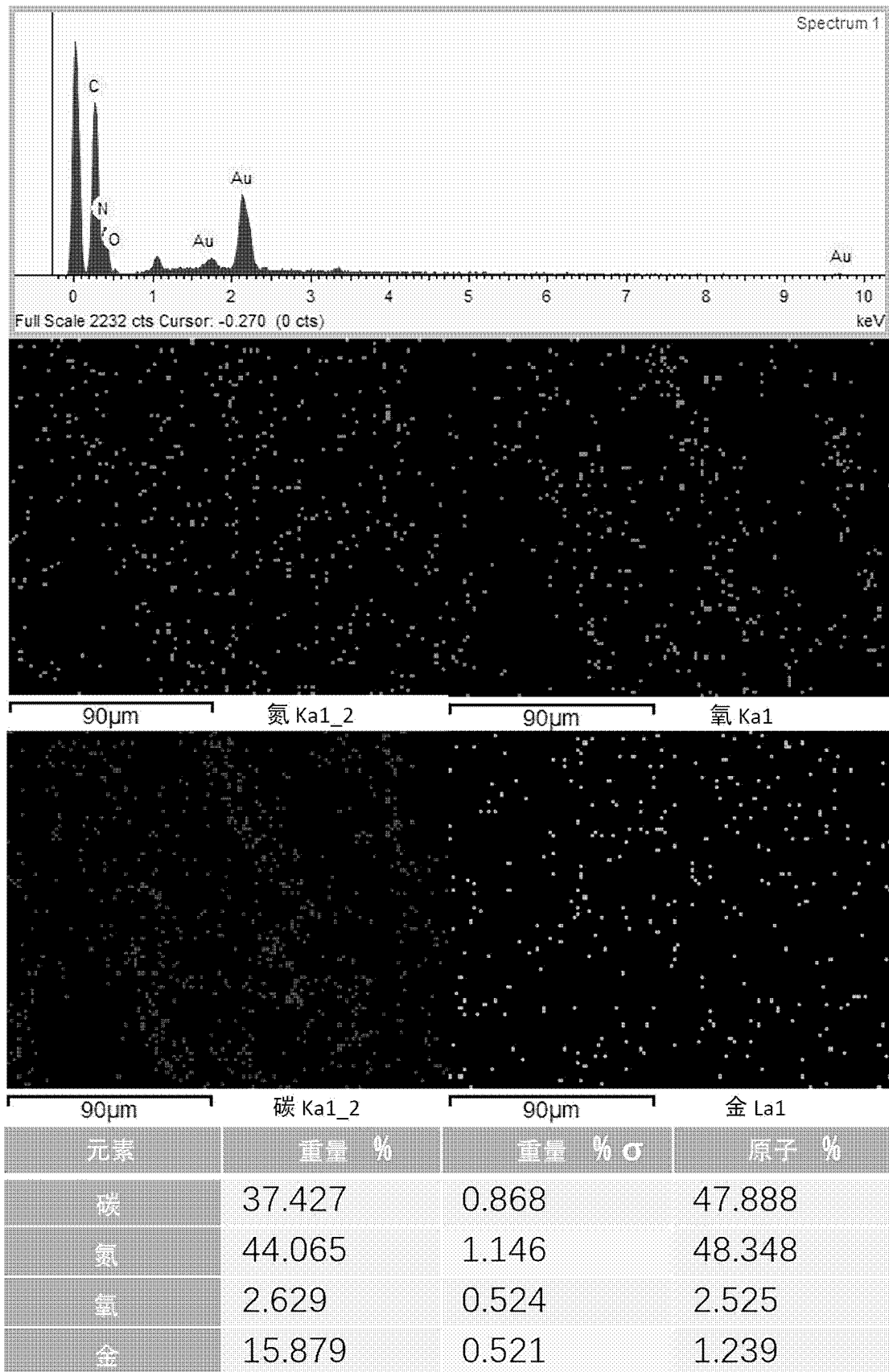


图 2

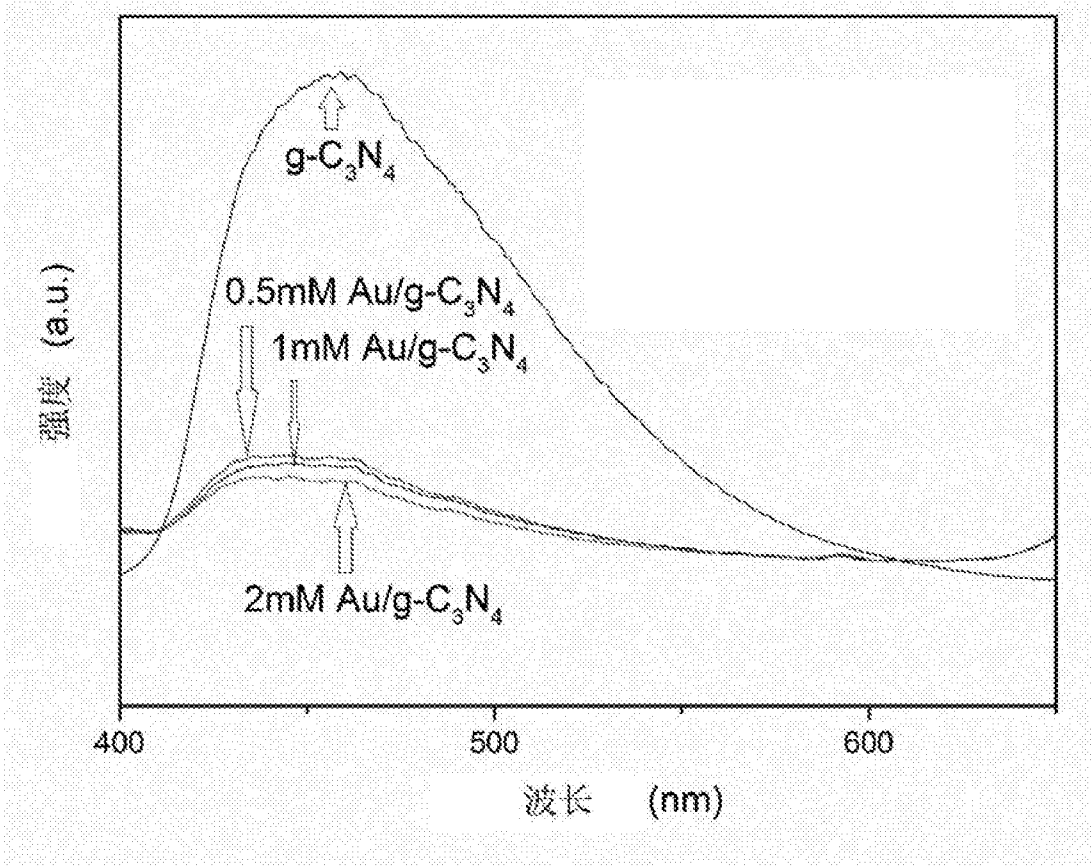


图 3

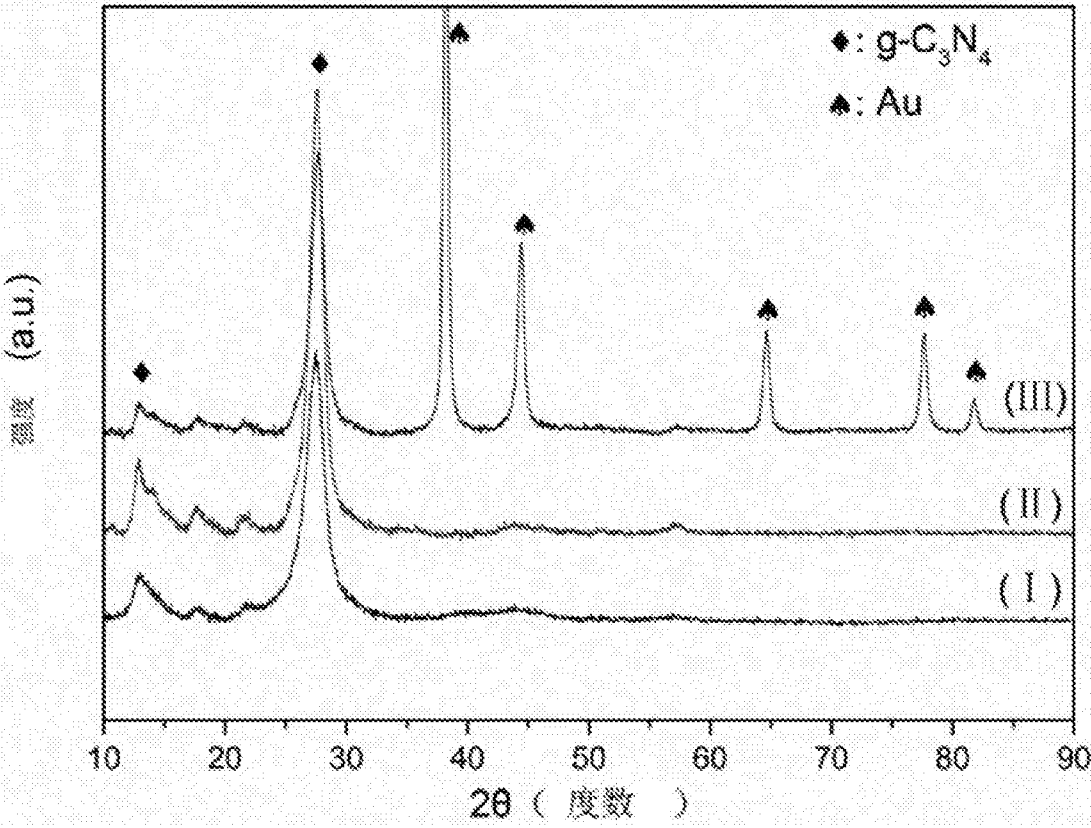


图 4

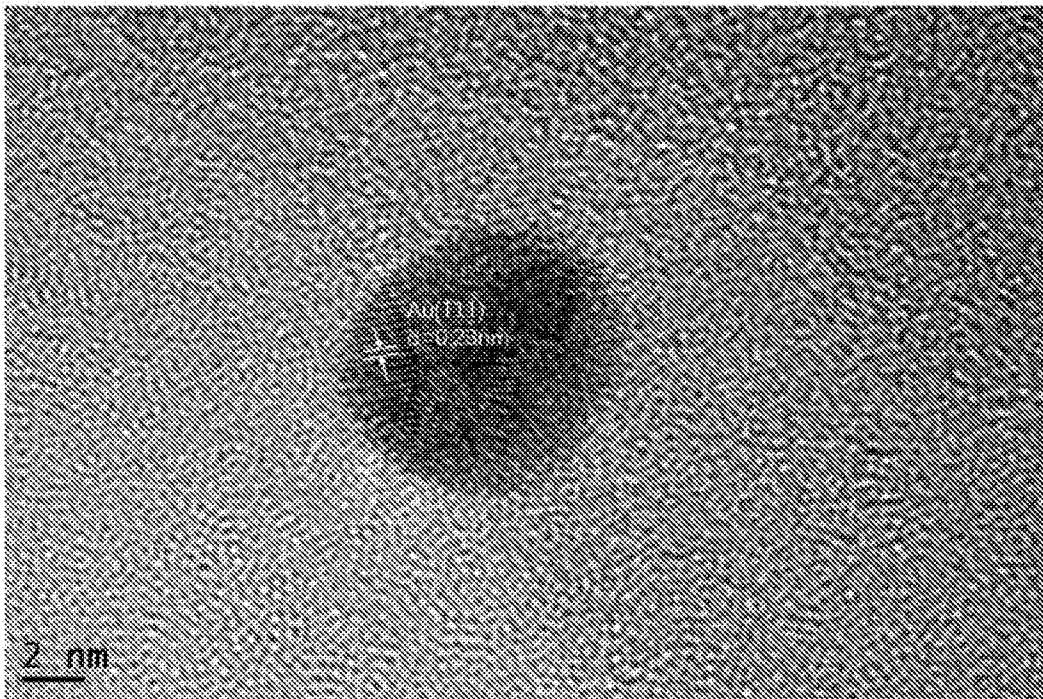


图 5

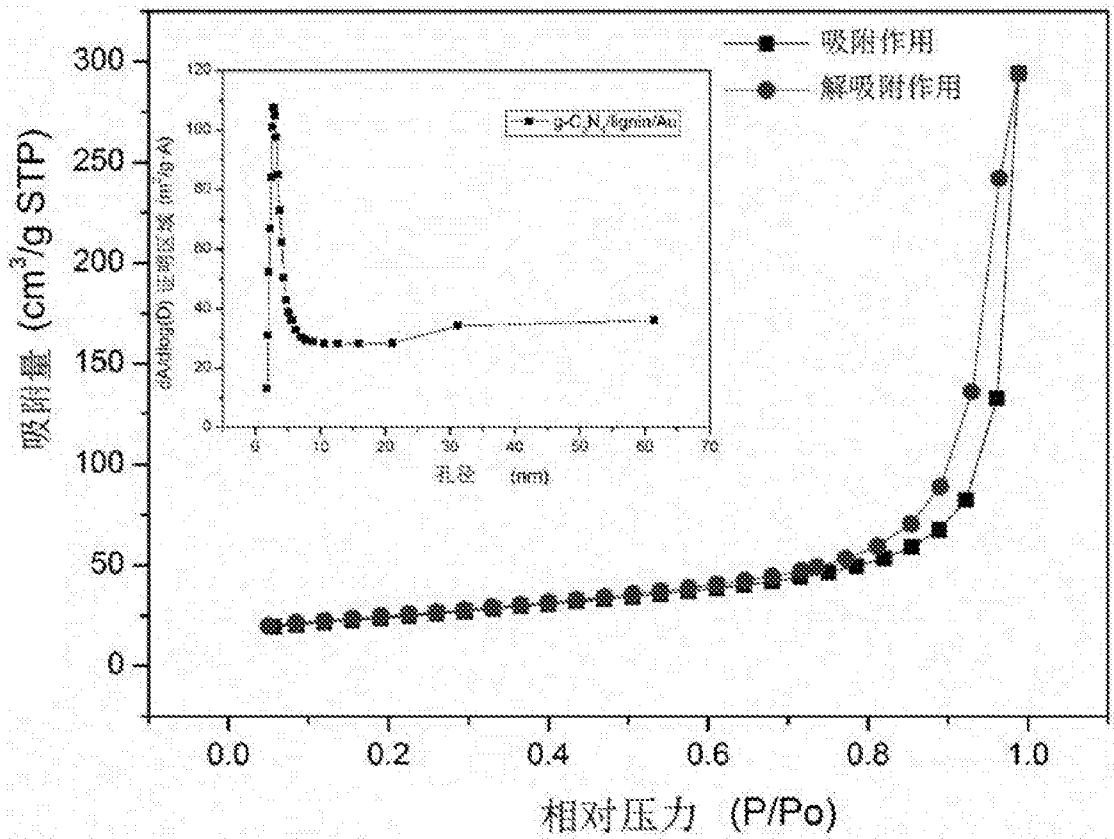
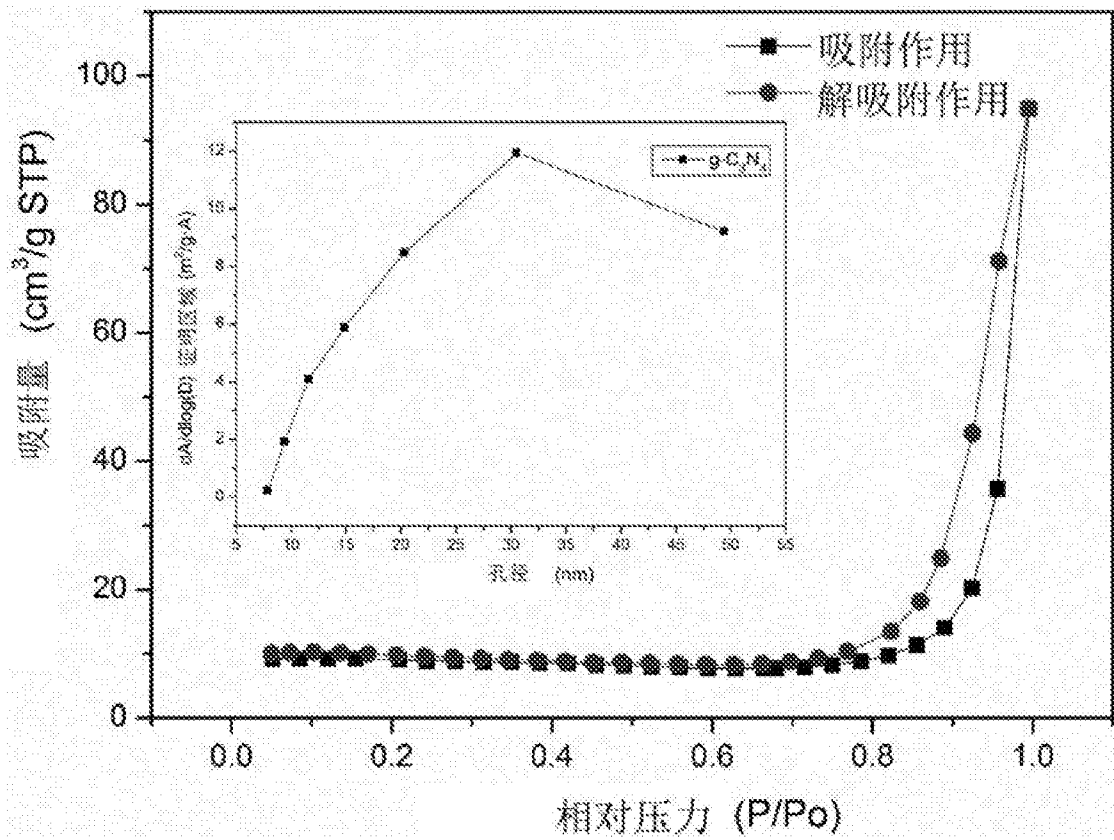


图 6

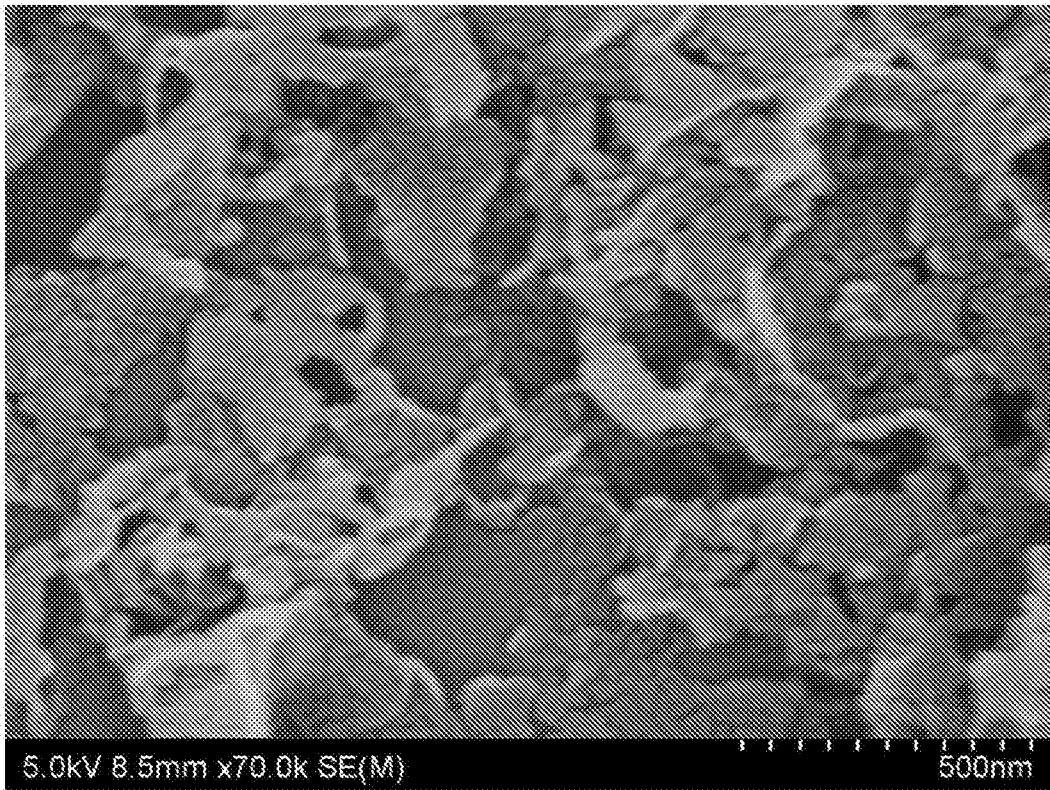


图 7

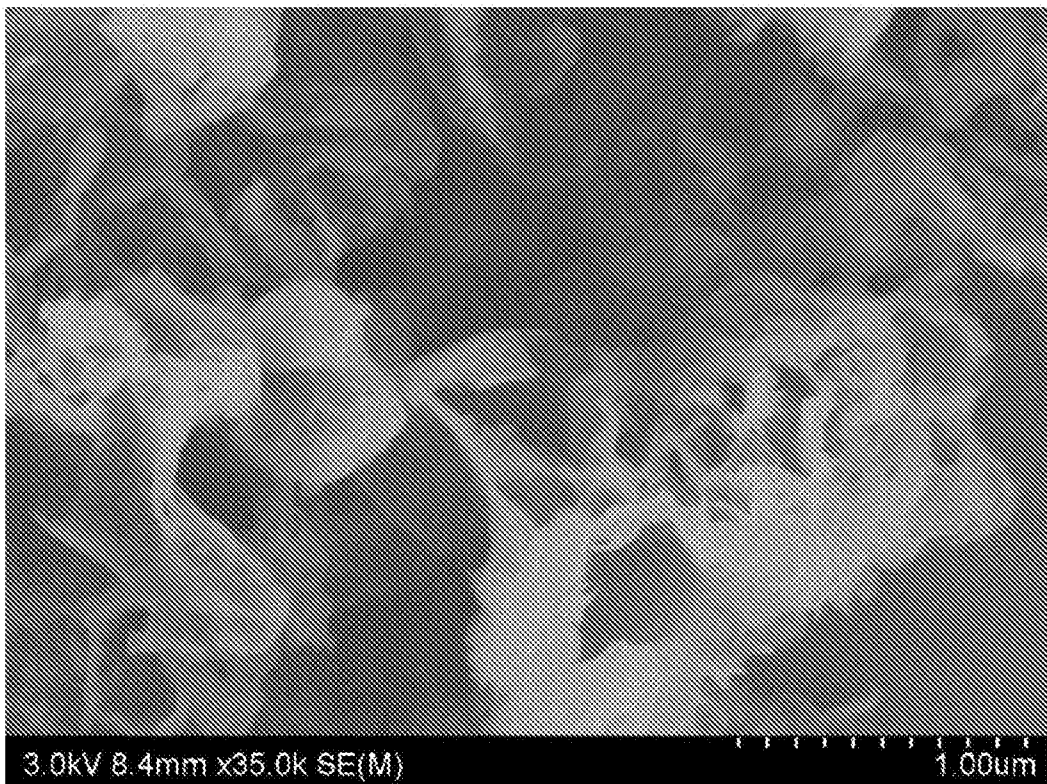


图 8

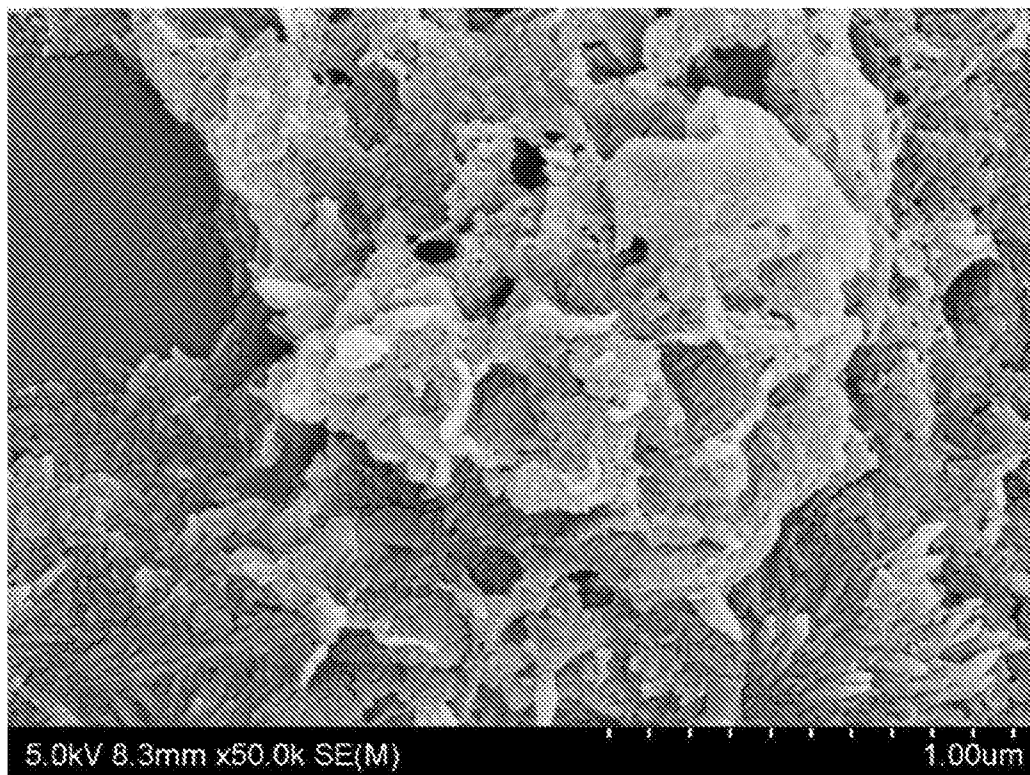


图 9

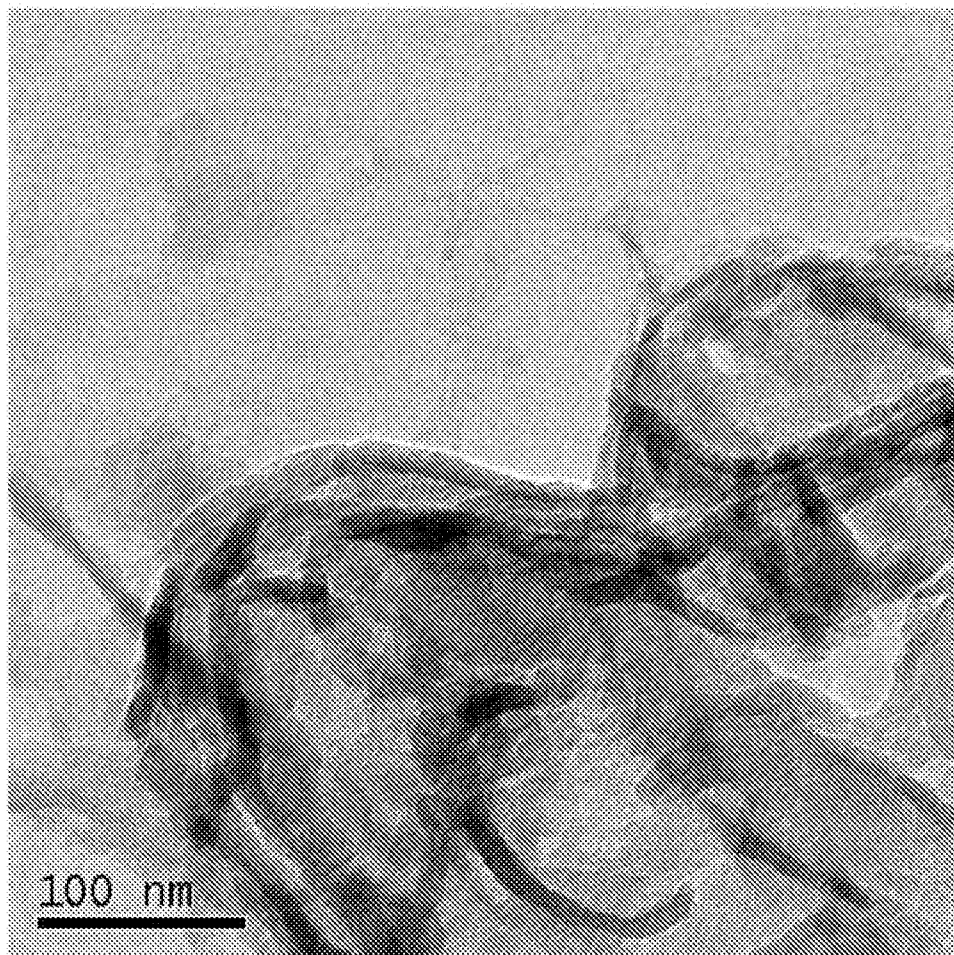


图 10

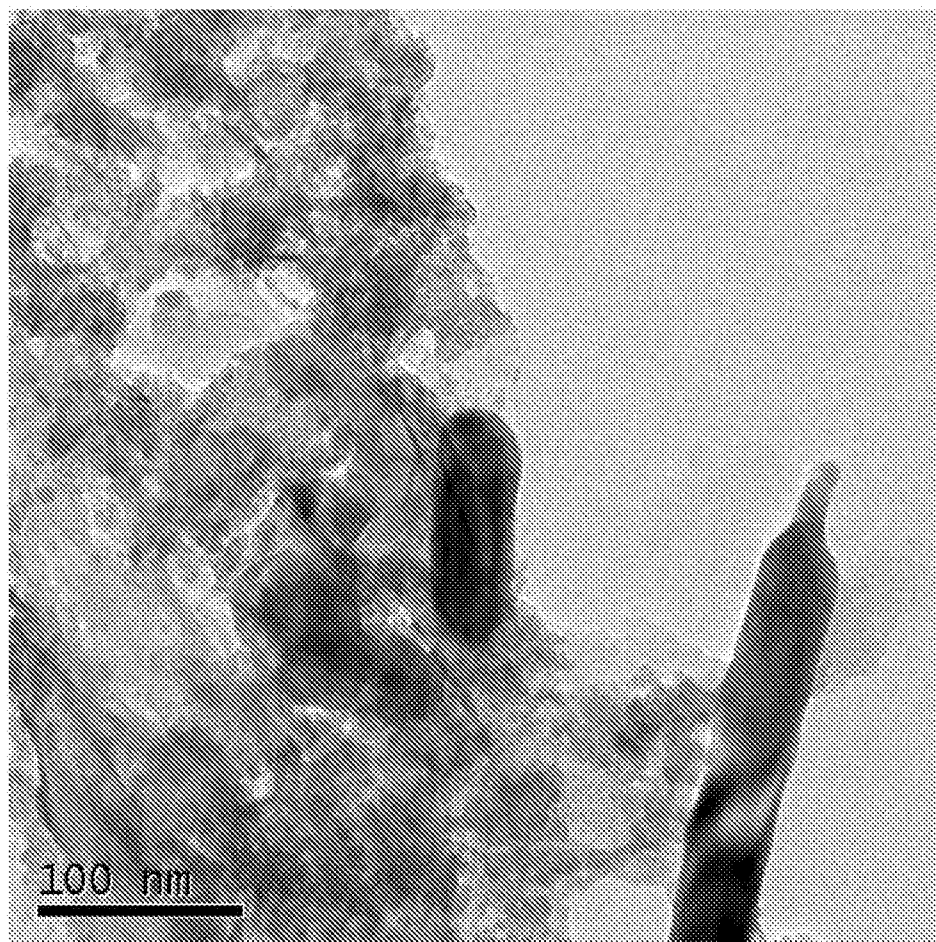


图 11

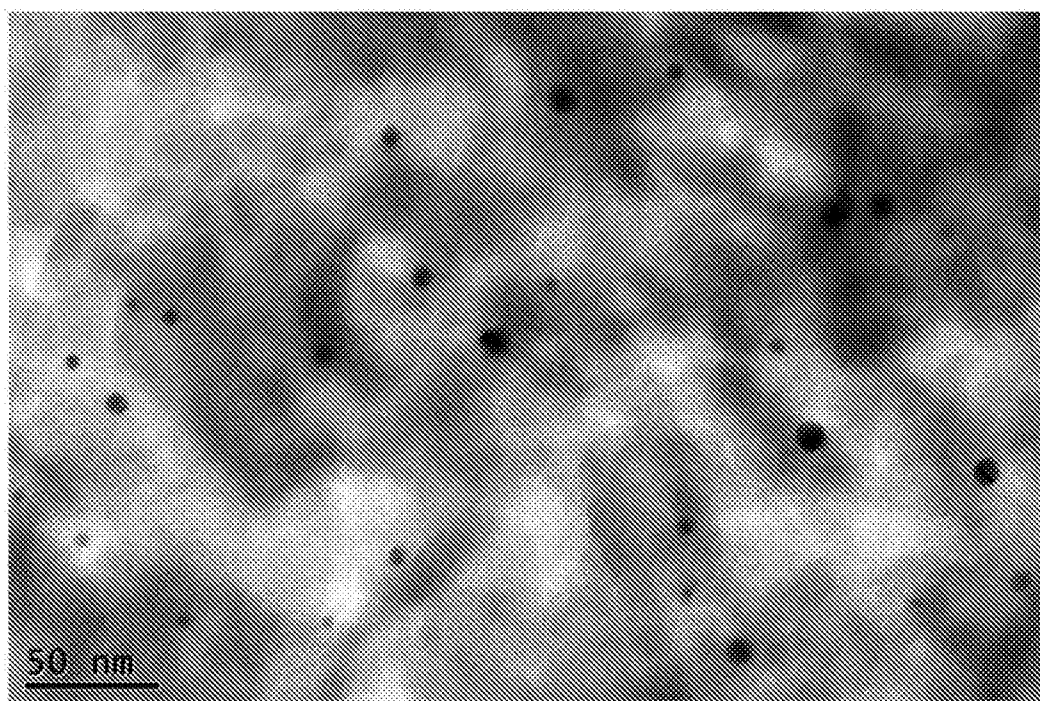


图 12

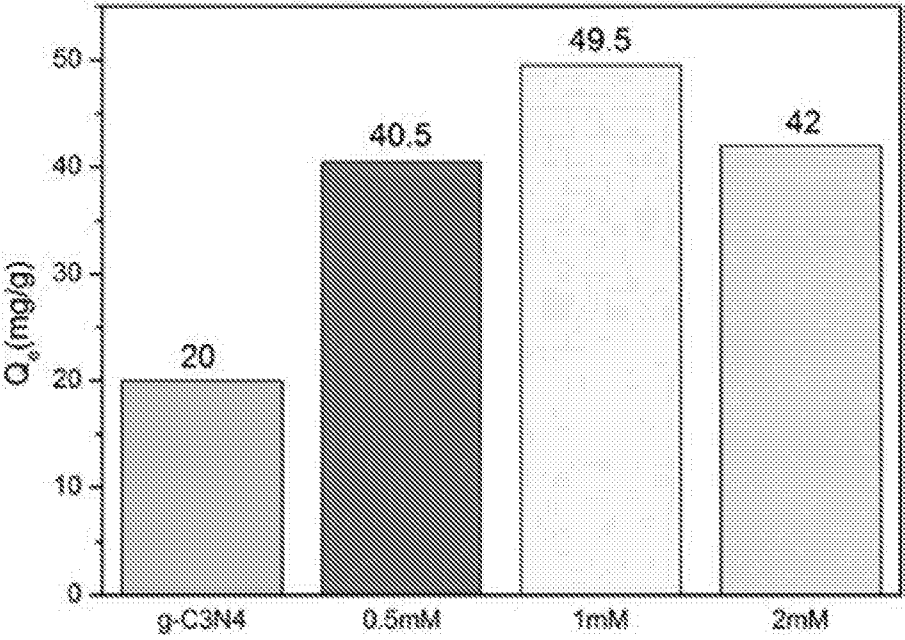
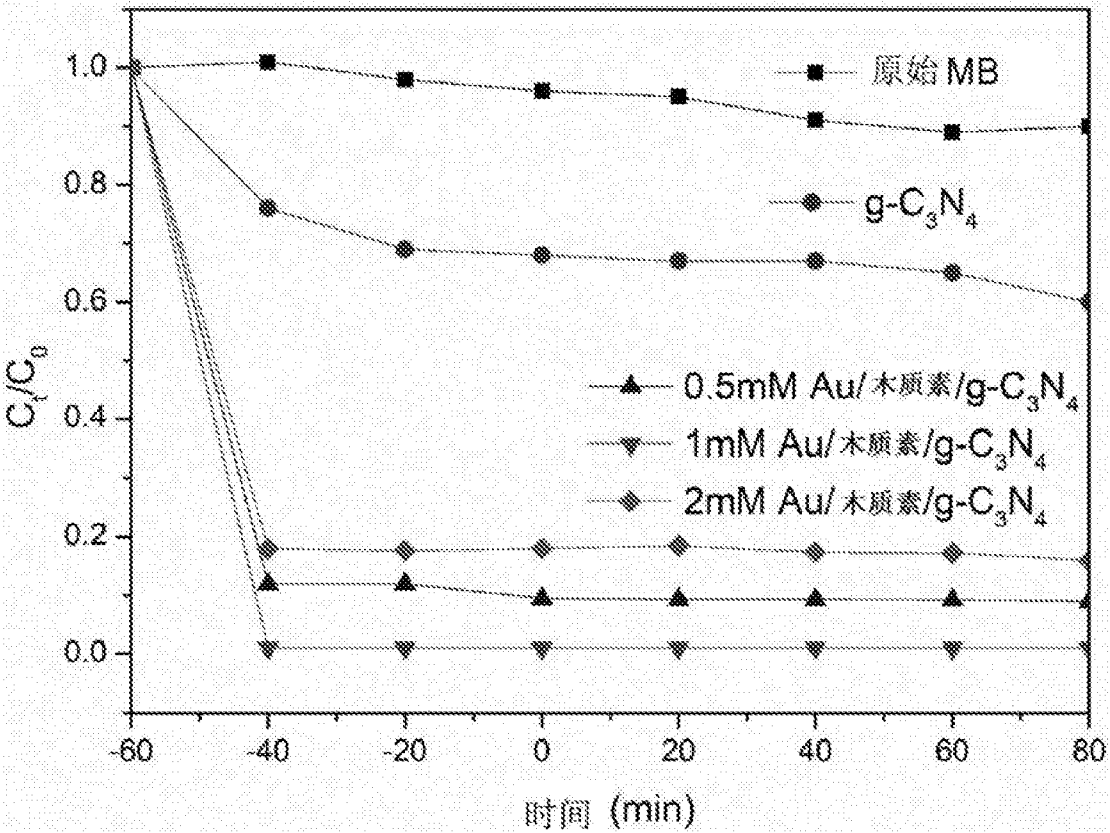


图 13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/093953

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 27/24(2006.01)i; B01J 23/52(2006.01)i; B01J 27/20(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)n

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)

B01J 27/-, B01J 23/-, B01J 37/-, C02F 1/-, C02F 101/-

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)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, WEB of SCIENCE: 氮化碳, 金, 木质素, 还原, C3N4, carbon nitride, Au, gold, lignin, reduc+

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 107233911 A (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 10 October 2017 (2017-10-10)<br>claims 1-10 | 1-10                  |
| Y         | CN 105110447 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 December 2015 (2015-12-02)<br>description, paragraphs 4-12  | 1-10                  |
| Y         | CN 104858448 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 August 2015 (2015-08-26)<br>description, paragraphs 6-15            | 1-10                  |
| A         | JP 5804251 B2 (OKURITSU GYOSEI HOJIN BUSSHITSU ZAIRYO) 04 November 2015 (2015-11-04)<br>entire document                      | 1-10                  |
| A         | KR 20160010151 A (KOREA INST SCI & TECH) 27 January 2016 (2016-01-27)<br>entire document                                     | 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

07 September 2018

Date of mailing of the international search report

18 September 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2018/093953**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 107233911   | A  | 10 October 2017                      | None                    |                                      |
| CN                                        | 105110447   | A  | 02 December 2015                     | None                    |                                      |
| CN                                        | 104858448   | A  | 26 August 2015                       | CN 104858448            | B 20 October 2017                    |
| JP                                        | 5804251     | B2 | 04 November 2015                     | JP 2012250884           | A 20 December 2012                   |
| KR                                        | 20160010151 | A  | 27 January 2016                      | None                    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/093953

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                            |                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>B01J 27/24(2006.01)i; B01J 23/52(2006.01)i; B01J 27/20(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 101/30(2006.01)n<br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>B01J 27/-, B01J 23/-, B01J 37/-, C02F 1/-, C02F 101/-<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>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))<br>CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, WEB of SCIENCE: 氮化碳, 金, 木质素, 还原, C3N4, carbon nitride, Au, gold, lignin, re-duc+                                                                                                                 |                                                                                            |                                      |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                            |                                      |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                          | 相关的权利要求                              |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | CN 107233911 A (南通纺织丝绸产业技术研究院) 2017年 10月 10日 (2017 - 10 - 10)<br>权利要求1-10                  | 1-10                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 105110447 A (南京理工大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02)<br>说明书第4-12段                         | 1-10                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 104858448 A (华南理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26)<br>说明书第6-15段                         | 1-10                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | JP 5804251 B2 (OKURITSU GYOSEI HOJIN BUSSHITSU ZAIRYO) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04)<br>全文 | 1-10                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | KR 20160010151 A (KOREA INST SCI & TECH) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27)<br>全文               | 1-10                                 |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                            |                                      |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |                                                                                            |                                      |
| 国际检索实际完成的日期<br>2018年 9月 7日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                            | 国际检索报告邮寄日期<br>2018年 9月 18日           |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                            | 受权官员<br>潘慧<br>电话号码 86-(010)-62084769 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/093953

| 检索报告引用的专利文件 |             |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利          | 公布日<br>(年/月/日)  |
|-------------|-------------|----|----------------|---------------|-----------------|
| CN          | 107233911   | A  | 2017年 10月 10日  | 无             |                 |
| CN          | 105110447   | A  | 2015年 12月 2日   | 无             |                 |
| CN          | 104858448   | A  | 2015年 8月 26日   | CN 104858448  | B 2017年 10月 20日 |
| JP          | 5804251     | B2 | 2015年 11月 4日   | JP 2012250884 | A 2012年 12月 20日 |
| KR          | 20160010151 | A  | 2016年 1月 27日   | 无             |                 |