

(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
2017 年 1 月 26 日 (26.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/012210 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 27/24 (2006.01) *C01B 15/027* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/091192
- (22) 国际申请日: 2015 年 9 月 30 日 (30.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510430026.4 2015 年 7 月 21 日 (21.07.2015) CN
- (71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 项瑛 (XIANG, Xu); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。王瑞瑞 (WANG, Ruirui); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。潘科成 (PAN, Kecheng); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[见续页]

(54) Title: METAL OXIDE-CARBON NITRIDE COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 金属氧化物-氮化碳复合材料及其制备方法和应用

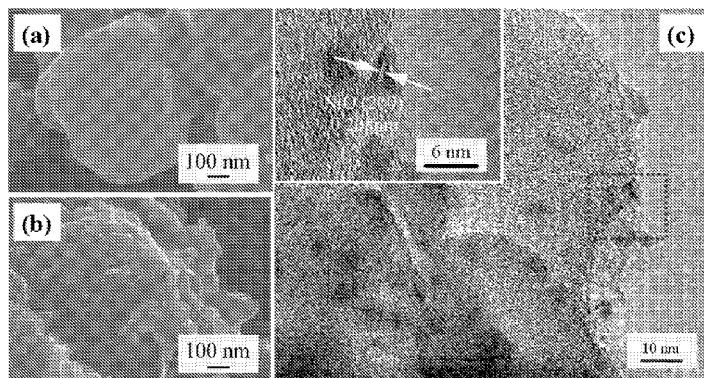


图 2

(57) Abstract: Provided are a metal oxide-carbon nitride composite material and a preparation method and use thereof. The composite material consists of carbon nitride and a composite metal oxide uniformly dispersed on its surface, and the mass ratio of the carbon nitride to the composite metal oxide is 10-200 : 1. The preparation method has a simple process, and mild reaction conditions. The catalytic performance of the composite material can be optimized by adjusting the ratio between the composite metal oxide and the carbon nitride. The composite material can catalyze H_2O and O_2 to cleanly produce H_2O_2 at normal temperature and normal pressure, and the concentration of H_2O_2 is high.

(57) 摘要: 提供一种金属氧化物-氮化碳复合材料及其制备方法和应用。该复合材料由氮化碳与均匀分散在其表面上的复合金属氧化物组成, 氮化碳与复合金属氧化物的质量比为 10-200:1。该制备方法过程简单, 反应条件温和, 可以通过调整复合金属氧化物与氮化碳之间的比例优化该复合材料的催化性能。该复合材料在常温、常压下即可催化 H_2O 和 O_2 清洁生产 H_2O_2 , 且 H_2O_2 的浓度高。



WO 2017/012210 A1

WO 2017/012210 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

金属氧化物-氮化碳复合材料及其制备方法和应用

技术领域

5 本发明涉及一种金属氧化物-氮化碳复合材料及其制备方法和应用，属于催化材料技术领域。

背景技术

当今社会对能源的需求越来越迫切，但随之而来的能源短缺和环境恶化等问题则日益突出，发展可再生、清洁能源是解决这些问题的重要途径。由于太阳能具有能源总量
10 巨大及使用过程清洁无污染的特征，其被视为新能源利用的重要对象之一。过氧化氢（ H_2O_2 ）是可以通过光合成的太阳能燃料的重要形式，其作为能源使用时，产物仅为 H_2O 或 O_2 ，无碳排放，是极具开发前景的清洁能源。 H_2O_2 作为一种太阳能燃料，从其生产过程的能量来源，到转化为最终使用产物均不产生污染，可实现全链条绿色过程。而且， H_2O_2 是一种清洁、绿色的氧化剂，在造纸、纺织、印染、电子、食品、环保和化
15 学品合成等众多生产领域有着广泛的应用。

目前工业上生产 H_2O_2 的主要方法是蒽醌法，该方法具有装置易于大型化、产率较高等优点。不足之处是生产系统复杂，生产过程能耗大，且 H_2O_2 与有机物质在反应体系里同时存在，易产生爆炸危险与高毒性。因此，人们开发了以 H_2 和 O_2 为原料的 H_2O_2 直接合成法（Science, 2009, 323, 1037-1041.），这种方法通常是以贵金属 Au、Pd 或双金
20 属 AuPd 作为催化剂，水为介质，通过 H_2 和 O_2 的反应，选择性生成 H_2O_2 。该方法基本不使用有机溶剂，比蒽醌法更绿色、环保。但是， H_2 和 O_2 的气体混合体系在很宽的浓度范围内具有爆炸风险，难以控制，在合成时需精细调节两者的比例，或加入稀释剂（例如： N_2 气、Ar 气），但这会对反应产生影响，导致 H_2O_2 选择性不高，产率较低。

文献[1]（ACS Catal., 2012, 2, 599-603; J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7850-7851.）公开了以氧化物（如： TiO_2 ）或负载贵金属 Au、Ag 的氧化物为催化剂，在光激发下产生的光生电子还原氧，然后经过一系列自由基转化过程可以形成 H_2O_2 的技术方案。但这种方法的催化剂需要使用贵金属，资源非常有限，价格昂贵，不适于工业生产与推广。

文献[2]（Energy Environ. Sci., 2014, 7, 4023-4028.）公开了使用石墨烯- TiO_2 复合材料，促进 TiO_2 的导带电子快速传导到表面，参与生产 H_2O_2 的反应。但是 TiO_2 极易使
30 H_2O_2 分解，需要外加磷酸溶液抑制 H_2O_2 分解，从而增加了生产复杂性，提高了对设备

的要求。

文献[3] (Chem. Commun., 2005, 2627-2629) 公开了利用氟离子 (F^-) 改性 TiO_2 , 可以减少 H_2O_2 在 TiO_2 表面的分解, 提高产率的技术方案。但是所使用的氟化氢 (HF) 具有强腐蚀性, 操作危险大, 增加了工业生产的成本与风险。

- 5 文献[4] (Energy Environ. Sci., 2013, 6, 3756-3764.) 公开了利用 Ru 配合物 ($[Ru^{II}(Me_2phen)_3]^{2+}$) 为光敏剂, 配合水氧化催化剂 ($Ir(OH)_3$ 或 $[Co^{III}(Cp^*)(bpy)(H_2O)]^{2+}$) 共同生产 H_2O_2 的方法。但是该方法需要使用贵金属 (Ru 和 Ir), 价格昂贵, 不适于规模化生产。

- 10 文献[5] (ACS Catal., 2014, 4, 774-780) 研究发现氮化碳能催化 H_2O_2 选择性生成, 这是因为在生成 H_2O_2 时, 过氧基团 ($-O-O-$) 与氮化碳形成稳定的内过氧化物, 可以抑制 H_2O_2 的分解, 因而可以提高 H_2O_2 的产率和选择性。但是, 这种方法需要使用有机醇来提供氢源, 显著增加了生产成本, 而且会产生碳排放污染问题, 不能实现清洁生产。

因此, 开发一种仅以水和氧气为原料, 在催化剂作用下温和反应, 清洁生产 H_2O_2 的方法将极具推广前景和工业生产前景。

15 发明内容

为解决上述技术问题, 本发明的目的在于提供一种金属氧化物-氮化碳复合材料。

本发明的目的还在于提供一种上述金属氧化物-氮化碳复合材料的制备方法。

本发明的目的还在于提供一种上述金属氧化物-氮化碳复合材料在催化水和氧气制备 H_2O_2 中的应用。

- 20 为达到上述目的, 本发明提供一种金属氧化物-氮化碳复合材料, 该复合材料由复合金属氧化物与氮化碳组成, 所述复合金属氧化物均匀分散在氮化碳表面, 氮化碳与复合金属氧化物的质量比为 10-200:1。

根据本发明优选的实施方式, 所述复合金属氧化物包括 NiFe 复合氧化物、CoFe 复合氧化物或 CoNiFe 复合氧化物。

- 25 根据本发明优选的实施方式, 所述 NiFe 复合氧化物、CoFe 复合氧化物或 CoNiFe 复合氧化物均呈非晶态。

根据本发明优选的实施方式, 所述氮化碳呈片状, 尺寸为 30-600nm, 晶体结构属于石墨相。本发明所用到的氮化碳的扫描电镜图如图 3 所示, 上述的“尺寸”是指扫描电镜图中不规则颗粒在最大长度方向的大小, 其可以通过氮化碳的扫描电镜图观察得出。

30

本发明还提供了上述金属氧化物-氮化碳复合材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

- a、将所述金属盐、沉淀剂、络合剂溶于去离子水中，超声，得到溶液 A；
- b、向溶液 A 中加入氮化碳，在超声条件下搅拌均匀后，进行反应，反应结束后，
- 5 经冷却、过滤、洗涤及干燥，得到复合金属氢氧化物-氮化碳复合材料；
- c、将所述复合金属氢氧化物-氮化碳复合材料进行焙烧，得到所述金属氧化物-氮化碳复合材料。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程步骤 a 中，本发明对金属盐、沉淀剂、络合剂的加入顺序没有要求。另外，步骤 a 中的超声操作是为了使金属盐、沉淀剂、络合剂更好地溶于去离子水中，因此，本领域技术人员可以根据现场作业需要选择合适的超声时间，在本发明优选的实施方式中，超声的时间为 3-30min。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程步骤 b 中，由于氮化碳在水中不易分散，搅拌无法将其在水中分散开，所以步骤 b 中必须在超声条件下进行以将氮化碳分散均匀。本领域技术人员也可以根据现场作业需要选择合适的超声搅拌时间，在本发明优选的实

15 施方式中，步骤 b 中，在超声条件下搅拌的时间为 10-30min。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，当所述金属盐含有镍盐时，所述镍盐包括硝酸镍、硫酸镍或氯化镍；

当所述金属盐含有铁盐时，所述铁盐包括硝酸铁、硫酸铁或氯化铁；

当所述金属盐含有钴盐时，所述钴盐包括硝酸钴、氯化钴或硫酸钴。

20 根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，所述溶液 A 中镍盐和/或钴盐的浓度为 0.004-0.3 mol/L。其中，所述镍盐和钴盐的浓度为 0.004-0.3 mol/L 是指镍盐和钴盐的浓度之和为 0.004-0.3 mol/L。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，所述镍盐和/或钴盐与铁盐的摩尔比为 2-4:1。其中，所述镍盐和钴盐与铁盐的摩尔比为 2-4:1 是指镍盐和钴盐的摩尔数之和与铁盐的摩尔数之比为 2-4:1。

25

根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，所述氮化碳与铁盐的摩尔比为 25-600:1。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，所述沉淀剂与金属盐的摩尔比为 2-8:1。其中，当复合金属氧化物为 NiFe 复合氧化物时，金属盐包括镍盐和铁盐，所述沉淀剂与金属盐的摩尔比为 2-8:1 是指沉淀剂的摩尔数与镍盐和铁盐的摩尔数之和的比为

30

2-8:1;

当复合金属氧化物为 CoFe 复合氧化物时, 金属盐包括钴盐和铁盐, 所述沉淀剂与金属盐的摩尔比为 2-8:1 是指沉淀剂的摩尔数与钴盐和铁盐的摩尔数之和的比为 2-8:1;

当复合金属氧化物为 CoNiFe 复合氧化物时, 金属盐包括钴盐、镍盐及铁盐, 所述
5 沉淀剂与金属盐的摩尔比为 2-8:1 是指沉淀剂的摩尔数与钴盐、镍盐及铁盐的摩尔数之和的比为 2-8:1。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述沉淀剂包括脲、六次甲基四胺或氨水。氨水为本领域使用的常规试剂, 本发明对氨水的浓度不作要求, 在本发明优选的实施方式中使用的氨水的浓度为 25 wt%, 该氨水浓度为本领域通常使用的浓度。

10 根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述络合剂与金属盐的摩尔比为 4-10:1。其中, 当复合金属氧化物为 NiFe 复合氧化物时, 金属盐包括镍盐和铁盐, 所述络合剂与金属盐的摩尔比为 4-10:1 是指络合剂的摩尔数与镍盐和铁盐的摩尔数之和的比为 4-10:1;

当复合金属氧化物为 CoFe 复合氧化物时, 金属盐包括钴盐和铁盐, 所述络合剂与
15 金属盐的摩尔比为 4-10:1 是指络合剂的摩尔数与钴盐和铁盐的摩尔数之和的比为 4-10:1;

当复合金属氧化物为 CoNiFe 复合氧化物时, 金属盐包括钴盐、镍盐及铁盐, 所述络合剂与金属盐的摩尔比为 4-10:1 是指络合剂的摩尔数与钴盐、镍盐及铁盐的摩尔数之和的比为 4-10:1。

20 根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述络合剂包括氟化铵。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 步骤 b 中所述反应的温度为 100-150°C, 反应时间为 10-24h。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述冷却为冷却至室温。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述洗涤为将反应产物洗涤至 pH 值
25 为 7。洗涤操作为本领域常规的技术手段, 本领域技术人员可以根据作业需要对反应产物进行洗涤, 以将反应产物洗涤至 pH 值为 7, 在本发明优选的实施方式中可以使用普通自来水、去离子水等对反应产物进行洗涤。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述干燥为在 60-80°C 下干燥 6-12 h。

根据本发明优选的实施方式, 在制备过程中, 所述焙烧为在氮气或气氛中, 升温
30 至 250-400°C 焙烧 1-8 h。

根据本发明优选的实施方式，在制备过程中，所述升温的升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

本发明还提供上述金属氧化物-氮化碳复合材料在催化水和氧气制备 H_2O_2 中的应用。

本发明提供的金属氧化物-氮化碳复合材料，其制备方法为：将金属盐、沉淀剂、
5 络合剂溶于水形成溶液，向其中加入氮化碳，经过超声、充分搅拌均匀后，放入水热釜中进行反应，生成双金属氢氧化物-氮化碳 ($\text{LDH}-\text{C}_3\text{N}_4$) 复合材料。然后将其在空气或惰性气氛下焙烧，使双金属氢氧化物脱水、脱除层间阴离子，结构转变为复合金属氧化物，而氮化碳在此过程中结构未发生变化，得到金属氧化物-氮化碳复合材料 ($\text{MMO}-\text{C}_3\text{N}_4$)。该复合材料用作以水和氧气为原料、生产 H_2O_2 的催化剂，在常温、常
10 压下即可实现 H_2O_2 的清洁生产。

本发明提供的金属氧化物-氮化碳复合材料为复合氧化物与 C_3N_4 组成的复合材料，其中复合氧化物为 NiFe 复合氧化物，呈非晶态，均匀分散在氮化碳表面； C_3N_4 呈片状，尺寸为 $30-200\text{ nm}$ ； C_3N_4 与 NiFe 复合氧化物的质量比为 $10-200:1$ 。

本发明还提供的金属氧化物-氮化碳复合材料 (NiFe 复合氧化物-氮化碳复合材料)
15 的制备方法可以包括以下具体制备步骤：

A. 将镍盐、铁盐、脲、氟化铵溶于去离子水中，其中，镍盐浓度是 $0.004-0.3\text{ mol/L}$ ，镍盐与铁盐的摩尔浓度比为 $2-4:1$ ，脲的摩尔浓度是镍盐和铁盐摩尔浓度之和的 $2-8$ 倍，氟化铵的摩尔浓度是镍盐和铁盐摩尔浓度之和的 $4-10$ 倍，超声 $3-30\text{ min}$ ，得到溶液 A；

所述的镍盐是硝酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种，铁盐是硝酸铁、硫酸铁、氯化铁
20 中的一种；

B. 向溶液 A 中加入 C_3N_4 ，其中 C_3N_4 与铁盐的摩尔浓度比为 $25-600$ ，边超声边搅拌 $10-30\text{ min}$ ，然后移至水热釜，在 $100^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $10-24\text{ h}$ ，冷却至室温，抽滤洗涤至 $\text{pH}=7$ ， $60-80^{\circ}\text{C}$ 干燥 $6-12\text{ h}$ ，得到 $\text{NiFe-LDH}-\text{C}_3\text{N}_4$ ；所述的 C_3N_4 为片状，尺寸为 $30-200\text{ nm}$ ，晶体结构属石墨相；

25 C. 将步骤 B 得到的 $\text{NiFe-LDH}-\text{C}_3\text{N}_4$ 置于马弗炉，在氮气或气氛中焙烧，以 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $250-400^{\circ}\text{C}$ ，保温 $1-8\text{ h}$ ，得到 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 。

本发明还提供了金属氧化物-氮化碳复合材料的应用，该复合材料用于以水和氧气为原料，以太阳光作为能源供体生产 H_2O_2 过程的催化剂。

本发明制备的金属氧化物-氮化碳材料，其为氧化物与氮化碳 (C_3N_4) 组成的复合
30 材料，其中氧化物为 NiFe 复合氧化物，呈非晶态，均匀分散在氮化碳表面； C_3N_4 呈片

状，尺寸为 30-200 nm；氮化碳与 NiFe 复合氧化物的质量比为 10-200:1。

金属氧化物-氮化碳材料的具体制备步骤如下：

A. 将镍盐、铁盐、脲、氟化铵溶于去离子水中，其中，镍盐浓度是 0.004-0.3 mol/L，镍盐与铁盐的摩尔浓度比为 2-4，脲的摩尔浓度是镍盐和铁盐摩尔浓度之和的 2-8 倍，
5 氟化铵的摩尔浓度是镍盐和铁盐摩尔浓度之和的 4-10 倍，超声 3-30 min，得到溶液 A。

所述的镍盐是硝酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种，铁盐是硝酸铁、硫酸铁、氯化铁中的一种。

B. 向溶液 A 中加入 C_3N_4 ，其中 C_3N_4 与铁盐的摩尔浓度比为 25-600，超声同时搅拌 10-30 min，然后移至水热釜，在 100°C -150°C 条件下反应 10-24 h，冷却至室温，抽
10 滤洗涤至 pH=7，60-80°C 干燥 6-12 h，得到 NiFe-LDH- C_3N_4 。所述的 C_3N_4 为片状，尺寸为 30-200 nm，晶体结构属石墨相，所述氮化碳是根据文献 (J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 4605-4612.) 公开的方法进行制备的。

C. 将步骤 B 得到的 NiFe-LDH- C_3N_4 置于马弗炉，在氮气或气氛中焙烧，焙烧条件为：以 1-10°C /min 的升温速率升至 250-400°C，保温 1-8 h，得到 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 。

15 对得到的样品用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行表征，结果见图 1 所示，由图 1 可发现两个衍射峰，分别对应石墨相氮化碳的 (100) 和 (002) 晶面，没有出现金属氧化物的衍射，说明金属氧化物的含量较少或呈非晶态存在。

将上述制备的 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 用作生产 H_2O_2 的催化剂，具体方法 (该方法是根据文献 Energy Environ. Sci. 2014, 7, 4023-4028. 进行的) 如下：向玻璃 (或不锈钢)
20 反应器中加入 15 mL-2 L 去离子水，称取 15 mg-10 g 催化剂加入到反应器中，在室温、磁力搅拌条件下滴加 0.1M-1M 的 $HClO_4$ 至 pH=3.0，首先在无光照、磁力搅拌 (转速为 300-1000 转/min) 条件下通入纯度大于 99% 的 O_2 30min (通气速率为 5-100 mL/min)，使溶液达到溶解氧饱和状态，然后使用氙灯照射 (光照强度为 60-120 mW/cm²)，保持搅拌状态，反应 3-24 小时，定时取样测试生成 H_2O_2 的浓度，结果见表 1 所示。

25 本发明具有如下的显著效果：

(1) 以地球丰富元素镍、铁、碳为组成制备金属氧化物-氮化碳材料，作为 H_2O_2 生产的催化剂，具有低成本、可持续的特点，适合规模化开发。

(2) 仅以水和氧气为原料、以太阳光作为能源供体生产 H_2O_2 ，整个过程不涉及有机试剂、有机溶剂，无碳排放，反应条件温和 (常温、常压)，是真正绿色的清洁生产
30 过程；且产物 H_2O_2 的浓度高于现有技术公开的非贵金属、贵金属催化剂对应的浓度。

(3) 复合材料的制备过程简单, 反应条件温和, 对设备要求不苛刻; 金属氧化物与氮化碳之间比例可灵活调变, 使催化剂的性能达到最优, 非常适合产品的工程化放大。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的金属氧化物-氮化碳产品的 XRD 图;

5 图 2 为本发明实施例 1 制备得到的金属氧化物-氮化碳复合材料的电镜图:(a)为 C_3N_4 的扫描电镜图, (b)为 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的扫描电镜图, (c)为 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的透射电镜图;

图 3 为本发明所用到的氮化碳的扫描电镜图。

具体实施方式

10 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解, 以下将通过具体的实施例及说明书附图详细地说明本发明的实施过程和产生的有益效果, 旨在帮助读者更好地理解本发明的实质和特点, 但是不作为对本案可实施范围的限定。

实施例 1

本实施例提供了一种 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包
15 括以下步骤:

a、称量 0.0872g 硝酸镍、0.0404g 硝酸铁、0.1201g 脲、0.0741g 氟化铵溶于 50mL 去离子水中, 超声 5 min, 得到溶液 A;

b、向溶液 A 中加入 2.76g C_3N_4 , 超声同时搅拌 20 min, 移至水热釜, 在 120°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 70°C 干燥 12 h, 得到 NiFe-LDH- C_3N_4 ;

20 c、将步骤 b 得到的 NiFe-LDH- C_3N_4 置于马弗炉, 空气中焙烧, 焙烧条件为: 以 5°C/min 的升温速率升至 300°C, 保温 1h, 得到 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料, 其中 C_3N_4 与 NiFe 复合氧化物的质量比为 50:1。

对实施例 1 制备得到的 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 其 XRD 谱图如图 1 所示, 由图 1 可发现: 实施例 1 制备得到的 NiFe 复合氧化物
25 - C_3N_4 复合材料的 XRD 谱图具有两个衍射峰, 分别对应石墨相氮化碳的 (100) 和 (002) 晶面, XRD 谱图中没有出现复合金属氧化物的衍射峰, 说明复合金属氧化物的含量较少或呈非晶态存在。

对实施例 1 制备得到的 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料分别进行扫描电镜和透射电镜分析, 其电镜图如图 2 所示, 图 2 中, (a)为 C_3N_4 的扫描电镜图, (b)为 NiFe 复合氧化

物- C_3N_4 复合材料的扫描电镜图, (c)为 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的透射电镜图。从图 2 中的(a)、(b)可以看出, C_3N_4 的表面光滑, 而 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的表面较粗糙, 这是由于复合金属氧化物在氮化碳表面沉积生长造成的; 从图 2 中的(c)可以看出, 复合金属氧化物粒子分布在氮化碳的表面, 从晶格像可以观察到 NiO 的晶格, 说明有晶态的 NiO 存在。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 对实施例 1 制备得到的 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料中的元素组成进行测试, 经 ICP 分析, 镍元素的浓度为 5.27129 mg/L, 铁元素的浓度为 2.00255 mg/L, 由此计算得到镍、铁的质量比为 2.63:1, 再分别除以镍和铁的相对原子质量 (Ni:58.693, Fe:55.845), 最终得到实施例 1 制备得到的 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料中 Ni、Fe 的摩尔比为 2.50:1, 测试结果表明: 在 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料中 NiO 为主要成分, 而 Fe 的氧化物含量较少。

实施例 2

本实施例提供了一种 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包括以下步骤:

a、称量 0.1104g 硫酸镍、0.0735g 硫酸铁、0.1682g 脲、0.2074g 氟化铵溶于 70mL 去离子水中, 超声 5 min, 得到溶液 A;

b、向溶液 A 中加入 2.576g C_3N_4 , 超声同时搅拌 20 min, 移至水热釜, 在 140°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 80°C 干燥 10 h, 得到 NiFe-LDH- C_3N_4 ;

c、将步骤 b 得到的 NiFe-LDH- C_3N_4 置于马弗炉, 氮气中焙烧, 焙烧条件为: 以 5°C/min 的升温速率升至 300°C, 保温 2h, 得到 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料, 其中 C_3N_4 与 NiFe 复合氧化物的质量比为 30:1。

实施例 3

本实施例提供了一种 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包括以下步骤:

a、称量 0.1426g 氯化镍、0.05418g 氯化铁、0.2402g 脲、0.2963g 氟化铵溶于 100mL 去离子水中, 超声 5 min, 得到溶液 A;

b、向溶液 A 中加入 5.52g C_3N_4 , 超声同时搅拌 20 min, 移至水热釜, 在 120°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 70°C 干燥 12 h, 得到 NiFe-LDH- C_3N_4 ;

c、将步骤 b 得到的 NiFe-LDH- C_3N_4 置于马弗炉, 空气中焙烧, 煅烧条件为: 以 10°C/min 的升温速率升至 400°C, 保温 1h, 得到 NiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料, 其中

C₃N₄ 与 NiFe 复合氧化物的质量比为 50:1。

实施例 4

本实施例提供了一种 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包括以下步骤:

- 5 a、称量 0.0872g 硝酸镍、0.0404g 硝酸铁、0.1201g 脲、0.1482g 氟化铵溶于 50mL 去离子水中, 超声 5 min, 得到溶液 A;
- b、向溶液 A 中加入 5.52g C₃N₄, 超声同时搅拌 30 min, 移至水热釜, 在 120°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 70°C 干燥 12 h, 得到 NiFe-LDH-C₃N₄;
- c、将步骤 b 得到的 NiFe-LDH-C₃N₄ 置于马弗炉, 空气中焙烧, 煅烧条件为: 以 5°C/min
- 10 的升温速率升至 350°C, 保温 2h, 得到 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料, 其中 C₃N₄ 与 NiFe 复合氧化物的质量比为 100:1。

实施例 5

本实施例提供了一种 CoFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包括以下步骤:

- 15 a、称量 0.0873g 硝酸钴、0.0404g 硝酸铁、0.0741g 氟化铵溶于 50mL 去离子水中, 滴加 0.3mL 氨水, 超声 5 min, 得到溶液 A;
- b、向溶液 A 中加入 2.576g C₃N₄, 超声同时搅拌 20 min, 移至水热釜在 140°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 80°C 干燥 10 h, 得到 CoFe-LDH-C₃N₄;
- c、将步骤 b 得到的 CoFe-LDH-C₃N₄ 置于马弗炉, 氮气中焙烧, 焙烧条件为: 以
- 20 5°C/min 的升温速率升至 300°C, 保温 1h, 得到 CoFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料, 其中氮化碳与 CoFe 复合氧化物的质量比为 50:1。

实施例 6

本实施例提供了一种 CoNiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料的制备方法, 其中, 该方法包括以下步骤:

- 25 a、称量 0.0436g 硝酸钴、0.0436g 硝酸镍、0.0404g 硝酸铁、0.2804g 六次甲基四胺、0.2963g 氟化铵溶于 100mL 去离子水中, 超声 5 min, 得到溶液 A;
- b、向溶液 A 中加入 5.52g C₃N₄, 超声同时搅拌 20 min, 移至水热釜在 120°C 条件下反应 12 h, 冷却至室温, 抽滤洗涤至 pH=7, 80°C 干燥 12 h, 得到 CoNiFe-LDH-C₃N₄;
- c、将步骤 b 得到的 CoNiFe-LDH-C₃N₄ 置于马弗炉, 空气中焙烧, 煅烧条件为: 以
- 30 10°C /min 的升温速率升至 300°C, 保温 1h, 得到 CoNiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料,

其中氮化碳与 CoNiFe 复合氧化物的质量比为 50:1。

应用例1

本应用例将实施例 1-4 分别制备得到的 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料用于催化以水和氧气为原料生产 H₂O₂ 的反应，其中，具体包括以下步骤：

- 5 向反应器中加入 0.3 L 的去离子水，分别称取 0.6 g 催化剂（实施例 1-4 分别制备得到的 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料）加入到反应器中，在室温、磁力搅拌条件下滴加 1M 的 HClO₄ 至 pH=3.0，首先在无光照磁力搅拌（转速为 500 转/min）条件下通 O₂ 30min（通气速率为 10 mL/min）使溶液达到溶解氧饱和状态，然后使用氙灯照射（光照强度为 100mW/cm²），定时取样测试生成 H₂O₂ 的浓度，测得不同反应时间生成 H₂O₂ 的浓度
- 10 值，见表 1 所示。

表 1 不同反应时间 H₂O₂ 浓度值（ $\mu\text{mol/L}$ ）

	3 小时	6 小时	9 小时	12 小时
实施例 1	120	181	298	330
实施例 2	117	175	289	322
实施例 3	118	179	292	325
实施例 4	105	171	272	318
对比样品 1	18	-	-	-
对比样品 2	78	-	-	-
对比样品 3	100	150	185	-

表 1 中对比样品 1(TiO₂/CoPi)和对比样品 2(rGO/TiO₂/CoPi)的相关数据是文献[2]中公开的数据，其测试使用的溶液是 0.1mol·L⁻¹ 的磷酸缓冲液。

- 15 表 1 中对比样品 3（[Ru^{II}(Me₂phen)₃]²⁺配合 Ir(OH)₃）的相关数据是文献[4]中公开的数据，其测试使用的溶液是 2 mol·L⁻¹ 的硫酸。

- 20 由表 1 可以看出，本发明所制备得到的 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料催化剂在催化生产 H₂O₂ 的过程中，在相同反应时间下，产物 H₂O₂ 的浓度是现有技术公开的非贵金属催化剂对应浓度的 1.5-6 倍，是贵金属催化剂对应浓度的 1.2-1.5 倍，且本发明所制备得到的 NiFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料催化剂在催化生产 H₂O₂ 的过程中无需外加磷酸或使用强酸性溶液。

应用例 2

本应用例将实施例 5 制备得到的 CoFe 复合氧化物-C₃N₄ 复合材料用于催化以水和氧

气为原料生产 H_2O_2 的反应，其中，具体包括以下步骤：

向玻璃反应器中加入 30mL 去离子水，称取 15mg 实施例 5 制备得到的 CoFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料催化剂加入到反应器中，在室温、磁力搅拌条件下滴加 1M 的 HClO_4 至 $\text{pH}=3.0$ ，首先在无光照磁力搅拌（转速为 500 转/min）条件下通氧气 30min（通气速率为 10mL/min）使溶液达到溶解氧饱和状态，然后使用氙灯照射（光照强度为 100mW/cm²），反应 12 小时，此过程定时取样测试。

性能评价：测得反应进行 12h 时，产物 H_2O_2 的浓度值为 152 $\mu\text{mol/L}$ 。

应用例 3

本应用例将实施例 6 制备得到的 CoNiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料用于催化以水和氧气为原料生产 H_2O_2 的反应，其中，具体包括以下步骤：

向玻璃反应器中加入 30mL 去离子水，称取 45mg 实施例 6 制备得到的 CoNiFe 复合氧化物- C_3N_4 复合材料催化剂加入到反应器中，在室温、磁力搅拌条件下滴加 1M 的 HClO_4 至 $\text{pH}=3.0$ ，首先在无光照磁力搅拌（转速为 700 转/min）条件下通氧气 30min（通气速率为 10mL/min）使溶液达到溶解氧饱和状态，然后使用氙灯照射（光照强度为 90mW/cm²），反应 9 小时，此过程定时取样测试。

性能评价：测得反应进行 9h 时，产物 H_2O_2 的浓度值为 132 $\mu\text{mol/L}$ 。

权利要求书

1、一种金属氧化物-氮化碳复合材料，其中，该复合材料由复合金属氧化物与氮化碳组成，所述复合金属氧化物均匀分散在氮化碳表面，氮化碳与复合金属氧化物的质量比为 10-200:1。

2、根据权利要求 1 所述的复合材料，其中，所述复合金属氧化物包括 NiFe 复合氧化物、CoFe 复合氧化物或 CoNiFe 复合氧化物。

3、根据权利要求 2 所述的复合材料，其中，所述 NiFe 复合氧化物、CoFe 复合氧化物、CoNiFe 复合氧化物均呈非晶态。

4、根据权利要求 1 所述的复合材料，其中，所述氮化碳呈片状，尺寸为 30-600nm，晶体结构属于石墨相。

5、权利要求 1-4 任一项所述金属氧化物-氮化碳复合材料的制备方法，其中，该方法包括以下步骤：

a、将所述金属盐、沉淀剂、络合剂溶于去离子水中，超声，得到溶液 A；

b、向溶液 A 中加入氮化碳，在超声条件下搅拌均匀后，进行反应，反应结束后，经冷却、过滤、洗涤及干燥，得到复合金属氢氧化物-氮化碳复合材料；

c、将所述复合金属氢氧化物-氮化碳复合材料进行焙烧，得到所述金属氧化物-氮化碳复合材料。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，当所述金属盐含有镍盐时，所述镍盐包括硝酸镍、硫酸镍或氯化镍；

当所述金属盐含有铁盐时，所述铁盐包括硝酸铁、硫酸铁或氯化铁；

当所述金属盐含有钴盐时，所述钴盐包括硝酸钴、氯化钴或硫酸钴。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述溶液 A 中镍盐和/或钴盐的浓度为 0.004-0.3 mol/L。

8、根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述镍盐和/或钴盐与铁盐的摩尔比为 2-4:1。

9、根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述氮化碳与铁盐的摩尔比为 25-600:1。

10、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述沉淀剂与金属盐的摩尔比为 2-8:1。

11、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述沉淀剂包括脲、六次甲基四胺或氨水。

12、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述络合剂与金属盐的摩尔比为 4-10:1。

13、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述络合剂包括氟化铵。

14、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述反应的温度为 100-150°C,反应时间为 10-24h。

5 15、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述冷却为冷却至室温。

16、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述洗涤为将反应产物洗涤至 pH 值为 7。

17、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述干燥为在 60-80°C 下干燥 6-12 h。

18、根据权利要求 5 所述的制备方法,其中,所述焙烧为在氮气或空气氛中,升温
10 至 250-400°C 焙烧 1-8 h。

19、根据权利要求 18 所述的制备方法,其中,所述升温的升温速率为 1-10°C/min。

20、权利要求 1-4 任一项所述金属氧化物-氮化碳复合材料在催化水和氧气制备 H₂O₂ 中的应用。

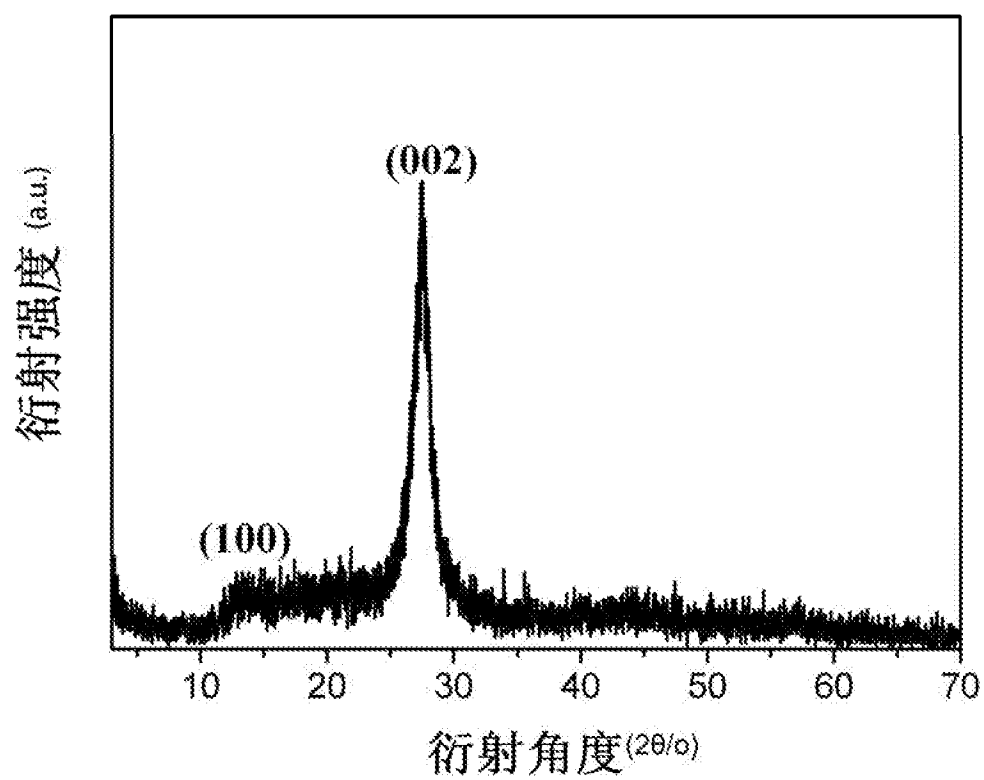


图 1

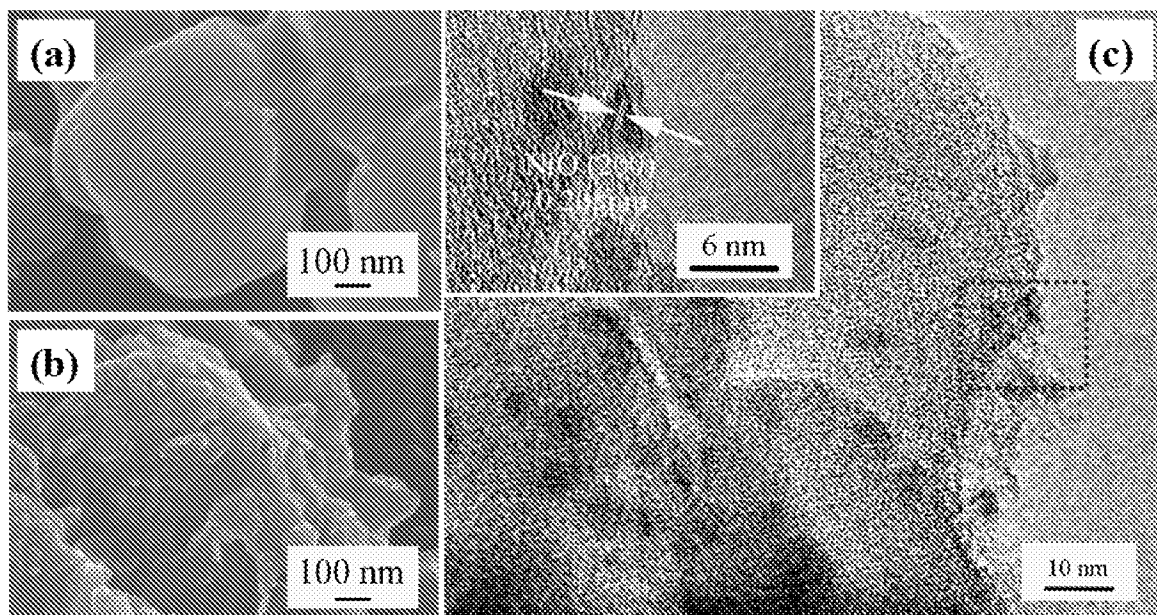


图 2

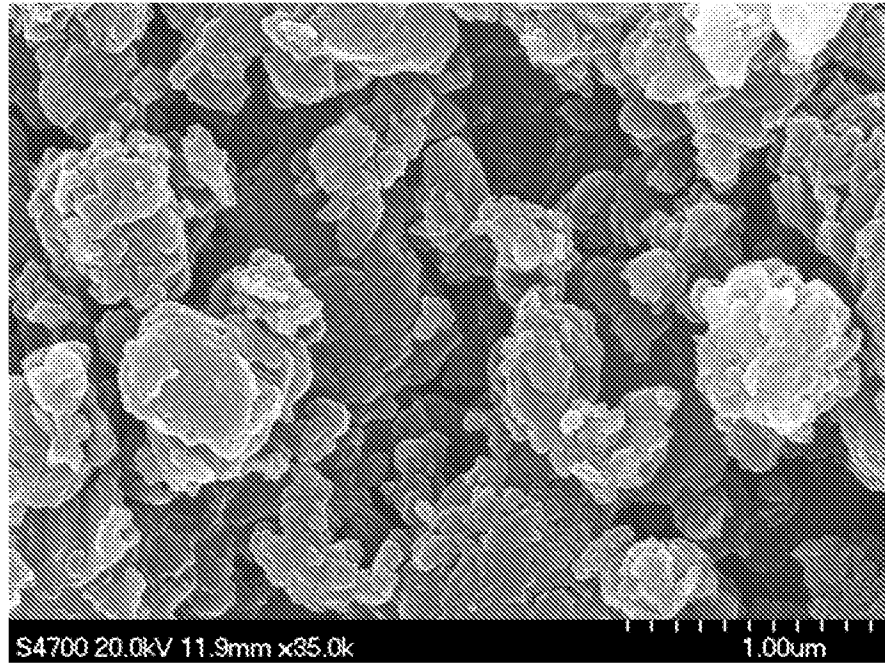


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/091192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/24 (2006.01) i; C01B 15/027 (2006.01) 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)

B01J 27/-; C01B 15/-

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)

CPRS, CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: carbon nitride, C₃N₄, metal, oxide, composite, catalyse, catalyze, deposit, precipitate, complexation, complexing, calcining, hydrogen peroxide, H₂O₂

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHEN, J.Y. et al. "Simple Preparation of CuFe ₂ O ₄ /C ₃ N ₄ Composites: Characterisation and Enhanced Photocatalysis", MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, vol. 19, no. 3, 18 July 2014 (18.07.2014), pages 187-191	1-20
X	CN 104549406 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 29 April 2015 (29.04.2015), claims 1-8	1-20
X	CN 103736514 A (FUYANG NORMAL UNIVERSITY), 23 April 2014 (23.04.2014), claims 1-9	1-4, 20
A	CN 103506141 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 15 January 2014 (15.01.2014), the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 March 2016 (18.03.2016)	Date of mailing of the international search report 13 April 2016 (13.04.2016)
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 SHI, Weiliang Telephone No.: (86-10) 62085011

International application No.
PCT/CN2015/091192

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/091192

A. 主题的分类

B01J 27/24(2006.01)i; C01B 15/027(2006.01)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)

B01J 27/-; C01B 15/-

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))

CPRS, CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 氮化碳, 金属, 氧化物, 复合, 催化, 沉淀, 络合, 焙烧, 过氧化氢, 双氧水, carbon nitride, C3N4, metal, oxide, composite, catalyse, catalyze, deposit, precipitate, complexation, complexing, calcining, hydrogen peroxide, H2O2

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
X	J. Y. Shen等. "Simple preparation of CuFe2O4/C3N4 composites: characterisation and enhanced photocatalysis" Materials Research Innovations, 第19卷, 第3期, 2014年 7月 18日 (2014 - 07 - 18), 第187-191页	1-20
X	CN 104549406 A (华南理工大学) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 权利要求1-8	1-20
X	CN 103736514 A (阜阳师范学院) 2014年 4月 23日 (2014 - 04 - 23) 权利要求1-9	1-4, 20
A	CN 103506141 A (太原理工大学) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 全文	1-20

☐ 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

2016年 3月 18日

国际检索报告邮寄日期

2016年 4月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

史卫良

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62085011

国际申请号	PCT/CN2015/091192
-------	-------------------

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	104549406	A	2015年 4月 29日	无			
CN	103736514	A	2014年 4月 23日	CN	103736514	B	2015年 7月 8日
CN	103506141	A	2014年 1月 15日	CN	103506141	B	2015年 8月 19日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)