



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108821266 B

(45)授权公告日 2020.01.17

(21)申请号 201811004564.7

B01J 27/24(2006.01)

(22)申请日 2018.08.30

C07C 213/02(2006.01)

C07C 215/76(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108821266 A

(43)申请公布日 2018.11.16

(73)专利权人 徐州工程学院

地址 221000 江苏省徐州市新城区丽水路2号

(56)对比文件

WO 2015066691 A1,2015.05.07,

CN 105032469 A,2015.11.11,

CN 105417532 A,2016.03.23,

审查员 孙晓妍

(72)发明人 蔡可迎 周颖梅 王鹏 宋明

杨华美 王晓辉

(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

代理人 李妮

(51)Int.Cl.

C01B 32/184(2017.01)

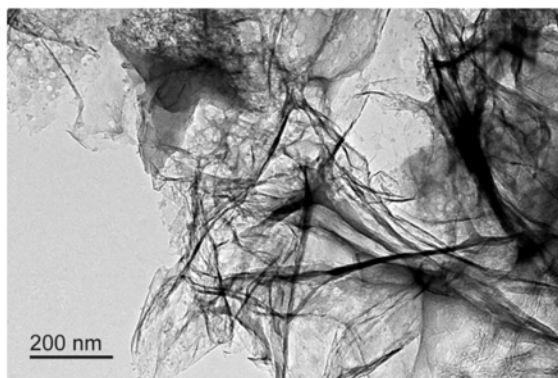
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种氮掺杂石墨烯的制备方法

(57)摘要

一种氮掺杂石墨烯的制备方法,将计量后的石灰氮、碳源和去离子水分别加入烧杯中,控制水浴温度为60~80℃,搅拌,调节反应物料pH为9~12,反应3~5h后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,干燥后将物料研磨均匀得到固体粉末;将固体粉末转移到瓷舟内,将其置于管式炉中进行热解,炉内通氮气保护,管式炉以1~3℃/min升温至540~580℃,保温2~3h,再以3~8℃/min升温至750~950℃,保温1~2h,随后自然冷却到室温,用稀盐酸浸泡产物,用水多次洗涤至中性,干燥后得到氮掺杂石墨烯。该方法以廉价的石灰氮为原材料,且制备过程中无需使用金属催化剂,可降低生产成本和简化生产工艺。



1. 一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将计量后的石灰氮、碳源和去离子水分别加入烧杯中,边搅拌边水浴加热得到反应物料,控制水浴温度为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$,并向烧杯中通入二氧化碳气体至反应物料的pH为 $9\sim 12$,反应 $3\sim 5\text{h}$ 后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,然后将搪瓷盘放置于 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱内干燥 $3.5\sim 4.5\text{h}$,最后将搪瓷盘内干燥后的物料转移至研钵中研磨均匀,得到固体粉末;所述石灰氮、碳源、去离子水之间的质量比为 $(1\sim 4):1:(2\sim 20)$;所述碳源为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖、果糖中的一种或几种;

(2) 将步骤(1)得到的固体粉末转移到瓷舟内并一同置于管式炉中进行热解,管式炉内通氮气保护,管式炉先以 $1\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至炉腔内温度为 $540\sim 580^{\circ}\text{C}$,保温 $2\sim 3\text{h}$,然后以 $3\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至炉腔内温度为 $750\sim 950^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 2\text{h}$,随后当炉腔内温度自然冷却到室温后取出产物,将产物浸泡在稀盐酸中,经过洗涤和过滤后再用蒸馏水洗涤至中性,最后将产物放置于 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 $3.5\sim 4.5\text{h}$ 后得到氮掺杂石墨烯。

2. 根据权利要求1所述的一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中水浴温度为 70°C ,控制反应物料的pH为10,反应4h。

3. 根据权利要求1或2所述的一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中管式炉先以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至炉腔内温度为 550°C ,保温 2.5h 。

4. 根据权利要求1或2所述的一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中管式炉再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至炉腔内温度为 850°C ,保温 1.5h 。

5. 根据权利要求1或2所述的一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述石灰氮、碳源、去离子水之间的质量比为 $2.5:1:10$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的一种氮掺杂石墨烯的制备方法,其特征在于,步骤(1)中将搪瓷盘放置于 50°C 的鼓风干燥箱内干燥4h;步骤(2)中最后将产物放置于 80°C 条件下干燥4h后得到氮掺杂石墨烯。

一种氮掺杂石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳材料的制备及应用技术领域,具体涉及一种氮掺杂石墨烯的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构,具有高导电性、高热导性和高机械强度等优点,其复合材料也表现出优异的性能。然而,由于石墨烯没有能带隙,其导电性能不能像传统的半导体一样完全被控制,而且石墨烯表面光滑、呈惰性,与其他介质的相互作用较弱,另外,石墨烯片之间有较强的作用力,容易聚集,导致石墨烯不易与其他材料的复合,从而阻碍了其应用。目前主要通过向石墨烯中掺杂氮元素来改变石墨烯的电子结构和增加石墨烯表面吸附的金属粒子活性位,从而提高石墨烯的导电性和稳定性,增强石墨烯与金属粒子的相互作用,进而扩大其应用范围。

[0003] 目前常用的制备氮掺杂石墨烯的方法主要有:(1)化学气相沉积法(CVD),该法是使用气态前驱体在基体上反应,形成薄膜。Cui P,Choi J-H等以五氯吡啶为前驱体,在铜表面制备氮掺杂石墨烯(Cui P,Choi J-H,Zeng C,Li Z,Wang J,Zhang Z.J.Am.Chem.Soc.,2017,139:7196-7202.),该方法需要用到金属催化剂,分离金属催化剂和氮掺杂石墨烯比较困难,工艺较复杂;(2)氧化石墨烯掺氮法,该法是以氧化石墨烯为原料,以含氮物质为氮源,在高温或水热条件下掺氮。Tang P,Gao Y J等以氧化石墨烯为原料,以乙腈或氨水为氮源,在高温下进行掺氮,得到氮掺杂氧化石墨烯(Tang P,Gao Y J,Yang J H,Li W J,Zhao H Z,Ma D.Chin.J.Catal.,2014,35(6):922~928.);公开号为CN104465113的专利公开了水热法制备氮掺杂石墨烯的方法,该法是以氧化石墨烯为原料,与尿素和硫酸混合后,在180℃水热反应2h,得到氮掺杂石墨烯。由于氧化石墨烯不易获得,成本较高,该法受到限制;(3)含氮前驱体转换法,该法是将含氮物质与过渡金属化合物催化剂(如铁盐、钴盐、镍盐)混合后,在高温下反应,除去金属化合物后得到氮掺杂石墨烯。Wang C,Kang J等将葡萄糖、氯化铁和尿素溶解在水中,80℃干燥24h后,在700℃进行热解,用盐酸除去铁得到氮掺杂石墨烯(Wang C,Kang J,Sun H,Ang H M,Tade M O,Wang S.Carbon,2016,102:279~287.),该法中使用的金属催化剂会生成金属碳化物,难以彻底除去,影响后期使用。由于上述方法存在诸多问题,因此,寻求一种工艺简单、原料易得、成本较低、无需使用金属催化剂的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氮掺杂石墨烯的制备方法,该方法无需使用金属催化剂,从而省去分离金属催化剂和氮掺杂石墨烯这一困难的步骤,而且可在制造过程中避免生成金属碳化物,简化工艺;另外,本发明以廉价的石灰氮为原材料,可降低生产成本。

[0005] 为实现上述目的,一种氮掺杂石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将计量后的石灰氮、碳源和去离子水分别加入烧杯中,边搅拌边水浴加热得到

反应物料,控制水浴温度为60~80℃,并向烧杯中通入二氧化碳气体至反应物料的pH为9~12,反应3~5h后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,然后将搪瓷盘放置于45~55℃的鼓风干燥箱内干燥3.5~4.5h,最后将搪瓷盘内干燥后的物料转移至研钵中研磨均匀,得到固体粉末;所述石灰氮、碳源、去离子水之间的质量比为(1~4):1:(2~20);

[0007] (2)将步骤(1)得到的固体粉末转移到瓷舟内并一同置于管式炉中进行热解,管式炉内通氮气保护,管式炉先以1~3℃/min的速率升温至炉腔内温度为540~580℃,保温2~3h,然后以3~8℃/min的速率升温至炉腔内温度为750~950℃,保温1~2h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温后取出产物,将产物浸泡在稀盐酸中,经过洗涤和过滤后再用蒸馏水洗涤至中性,最后将产物放置于75~85℃条件下干燥3.5~4.5h后得到氮掺杂石墨烯。

[0008] 优选的,步骤(1)中水浴温度为70℃,控制反应物料的pH为10,反应4h。

[0009] 优选的,步骤(2)中管式炉先以2℃/min的速率升温至炉腔内温度为550℃,保温2.5h。

[0010] 优选的,步骤(2)中管式炉再以5℃/min的速率升温至炉腔内温度为850℃,保温1.5h。

[0011] 优选的,步骤(1)中所述的石灰氮与碳源、去离子水的质量比为2.5:1:10。

[0012] 优选的,所述碳源为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖、果糖中的一种或几种。

[0013] 优选的,步骤(1)中将搪瓷盘放置于50℃的鼓风干燥箱内干燥4h;步骤(2)中最后将产物放置于80℃条件下干燥4h后得到氮掺杂石墨烯。

[0014] 本发明以廉价的石灰氮为氮源,经水解、聚合后得到双氰胺和碳酸钙的混合物,双氰胺、碳酸钙与碳源进行高温热解,热解过程中双氰胺聚合生成石墨相氮化碳,同时碳源以石墨相氮化碳和碳酸钙为模板剂在其表面碳化。随着温度的继续升高,热解反应的持续进行,石墨相氮化碳进一步分解为小分子含氮化合物,这些化合物作为氮掺杂剂对碳化产物进行掺氮,最终得到氮掺杂石墨烯。

[0015] 与现有技术相比,本发明是在高温常压下通过热解法获得氮掺杂石墨烯,工艺简单,无需使用复杂昂贵的仪器设备,易于工业化生产;本发明中的原料廉价易得且无需任何特殊处理,石灰氮的水解产物既作为模板剂,又作为氮掺杂剂,在制备过程中也无需另外加入金属及金属化合物,有效简化了生产工艺和降低了生产成本;通过本发明制备方法得到氮掺杂石墨烯并将其作为硼氢化钠还原对硝基苯酚的催化剂,具有较高的催化活性,在污水处理方面具有潜在的利用价值。

附图说明

[0016] 图1是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯的透射电镜图;

[0017] 图2是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯的X-射线衍射图;

[0018] 图3是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯的X-射线光电子能谱图;

[0019] 图4是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯的孔径分布曲线;

[0020] 图5是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯的等温吸附-脱附曲线;

[0021] 图6是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯催化硼氢化钠还原对硝基苯酚的紫外-可见光谱图;

[0022] 图7是本发明实施例二所制备的氮掺杂石墨烯催化硼氢化钠还原对硝基苯酚的重

复性柱状图。

具体实施方式

[0023] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0024] 实施例一

[0025] 一种氮掺杂石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 将计量后的石灰氮、碳源、和去离子水加入烧杯中,边搅拌边水浴加热得到反应物料,控制水浴温度为60℃,并向烧杯中通入二氧化碳气体至反应物料的pH为9,反应5h后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,然后将搪瓷盘放置于45℃的鼓风干燥箱内干燥4.5h,最后将搪瓷盘内干燥后的物料转移至研钵中研磨均匀,得到固体粉末;所述的石灰氮与碳源、去离子水的质量比为1:1:2;所述碳源为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖、果糖中的一种或几种;

[0027] (2) 将步骤(1)得到的固体粉末转移到瓷舟内并一同置于管式炉中进行热解,管式炉内通氮气保护,管式炉先以1℃/min的速率升温至炉腔内温度为540℃,保温3h,然后以3℃/min的速率升温至炉腔内温度为750℃,保温2h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温后取出产物,将产物浸泡在稀盐酸中,经过洗涤和过滤后再用蒸馏水洗涤至中性,最后将产物放置于75℃条件下干燥4.5h后得到氮掺杂石墨烯。

[0028] 通过对制备的样品进行透射电镜、X-射线衍射、X-射线光子能谱、孔径分布和等温吸附-脱附曲线等表征,结果表明制备得到的样品为氮掺杂石墨烯,孔径主要为微孔,比表面积为181.5m²/g,含氮量(原子百分比)为10.89%。

[0029] 实施例二

[0030] 一种氮掺杂石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 将计量后的石灰氮、碳源、和去离子水分别加入烧杯中,边搅拌边水浴加热得到反应物料,控制水浴温度为70℃,并向烧杯中通入二氧化碳气体至反应物料的pH为10,反应4h后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,然后将搪瓷盘放置于50℃的鼓风干燥箱内干燥4h,最后将搪瓷盘内干燥后的物料转移至研钵中研磨均匀,得到固体粉末;所述石灰氮、碳源、去离子水之间的质量比为2.5:1:10;所述碳源为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖、果糖中的一种或几种;

[0032] (2) 将步骤(1)得到的固体粉末转移到瓷舟内并一同置于管式炉中进行热解,管式炉内通氮气保护,管式炉先以2℃/min的速率升温至炉腔内温度为550℃,保温2.5h,然后以5℃/min的速率升温至炉腔内温度为850℃,保温1.5h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温后取出产物,将产物浸泡在稀盐酸中,经过洗涤和过滤后再用蒸馏水洗涤至中性,最后将产物放置于80℃条件下干燥4h后得到氮掺杂石墨烯。

[0033] 上述步骤所制备得到的氮掺杂石墨烯的透射电镜图、X-射线衍射图、X-射线光子能谱图、孔径分布曲线和等温吸附-脱附曲线分别如图1、图2、图3、图4和图5所示。

[0034] 从图1中可以看出,表明本实施例制备得到的样品是由透明并带有皱褶的薄片状材料无规则堆积而成,表明产物为石墨烯。

[0035] 从图2中可以看出,图中在26°和43°左右有两个衍射峰,分别对应石墨的(002)和(100)晶面,表明本实施例制备得到的样品为石墨化的碳材料,26°处的衍射峰较尖锐,表明

本实施例制备得到的样品石墨化程度较高。

[0036] 从图3中可以看出,在结合能为285、400和530eV处出现三个峰,分别为C、N和O的1s峰,表明氮成功掺杂在本实施例制备得到的样品中,根据图中峰面积可计算出氮的含量(原子百分比)为8.25%。

[0037] 从图4可以看出,本实施例制备得到的样品以微孔为主,大部分孔径小于3nm。

[0038] 从图5可计算出本实施例制备得到的样品的BET比表面积为166.0m²/g。

[0039] 为进一步验证本实施例制备的氮掺杂石墨烯的催化性能,将本实施例制备得到的氮掺杂石墨烯用于催化硼氢化钠还原对硝基苯酚的反应,测试其催化活性和重复性。具体验证过程如下:

[0040] 取5mL 40mmol/L的对硝基苯酚溶液放入烧杯中,加水稀释至100mL,再向烧杯中加入0.32g硼氢化钠,开动磁力搅拌使硼氢化钠溶解,控制水浴温度为30℃,然后向烧杯中加入0.01g本实施例所制备的氮掺杂石墨烯,立即取样并计时,然后每隔1min取样,用紫外-可见分光光度计扫描样品。由于在碱性溶液中对硝基苯酚在400nm处的吸光度和其浓度呈正比,因此通过监测样品在400nm处吸光度的变化来监测反应进程。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,测试重复性。

[0041] 图6为本实施例所制备的氮掺杂石墨烯催化还原对硝基苯酚的紫外-可见光谱图,从图中可以看出,随着反应的进行,400nm处的吸光度逐渐减小,即对硝基苯酚的浓度逐渐减小,5min基本反应完全,催化效果显著。

[0042] 图7为本实施例所制备的氮掺杂石墨烯作为催化剂硼氢化钠还原对硝基苯酚的重复性柱状图,从图可知,前10次活性变化不大,第9次有明显下降,表明该材料的催化活性较稳定;前10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。

[0043] 实施例三

[0044] 一种氮掺杂石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 将计量后的石灰氮、碳源、和去离子水分别加入烧杯中,边搅拌边水浴加热得到反应物料,控制水浴温度为80℃,并向烧杯中通入二氧化碳气体至反应物料的pH为12,反应3h后将反应物料均匀摊开到搪瓷盘中,然后将搪瓷盘放置于55℃的鼓风干燥箱内干燥3.5h,最后将搪瓷盘内干燥后的物料转移至研钵中研磨均匀,得到固体粉末;所述石灰氮、碳源、去离子水之间的质量比为(1~4):1:(2~20);所述碳源为柠檬酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、蔗糖、果糖中的一种或几种;

[0046] (2) 将步骤(1)得到的固体粉末转移到瓷舟内并一同置于管式炉中进行热解,管式炉内通氮气保护,管式炉先以3℃/min的速率升温至炉腔内温度为580℃,保温2h,然后以8℃/min的速率升温至炉腔内温度为950℃,保温1h,随后当炉腔内温度自然冷却到室温后取出产物,将产物浸泡在稀盐酸中,经过洗涤和过滤后再用蒸馏水洗涤至中性,最后将产物放置于85℃条件下干燥3.5h后得到氮掺杂石墨烯。

[0047] 通过对制备的样品进行透射电镜、X-射线衍射、X-射线光电子能谱、孔径分布和等温吸附-脱附曲线等表征,结果表明制备得到的样品为氮掺杂石墨烯,孔径主要为微孔,比表面积为134.5m²/g,含氮量(原子百分比)为7.82%。

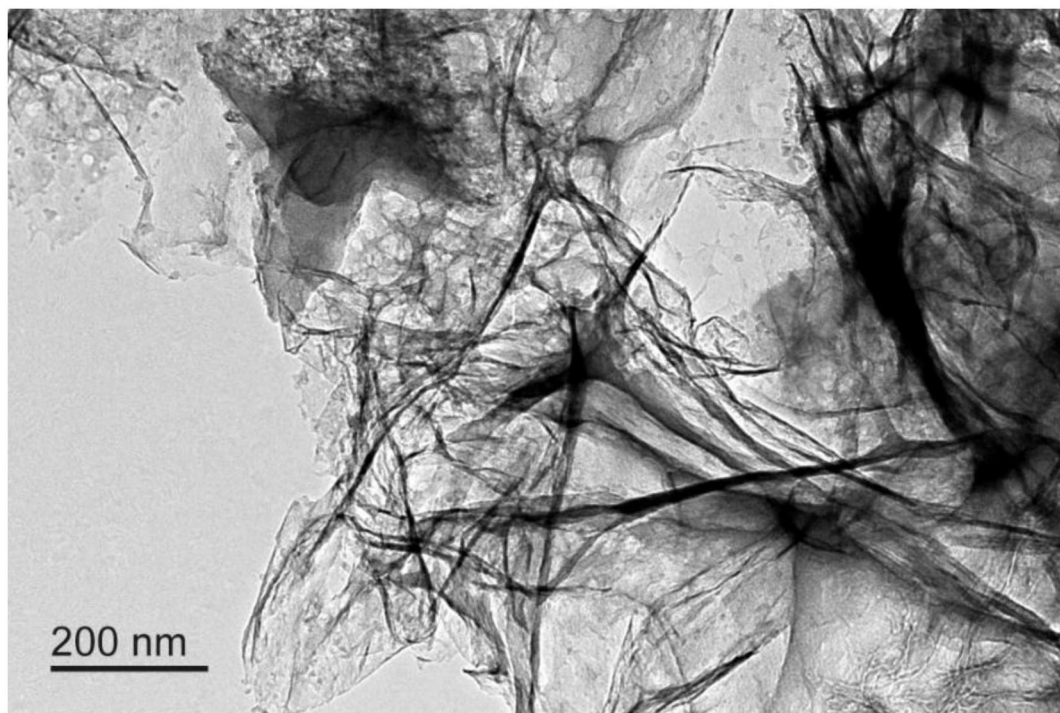


图1

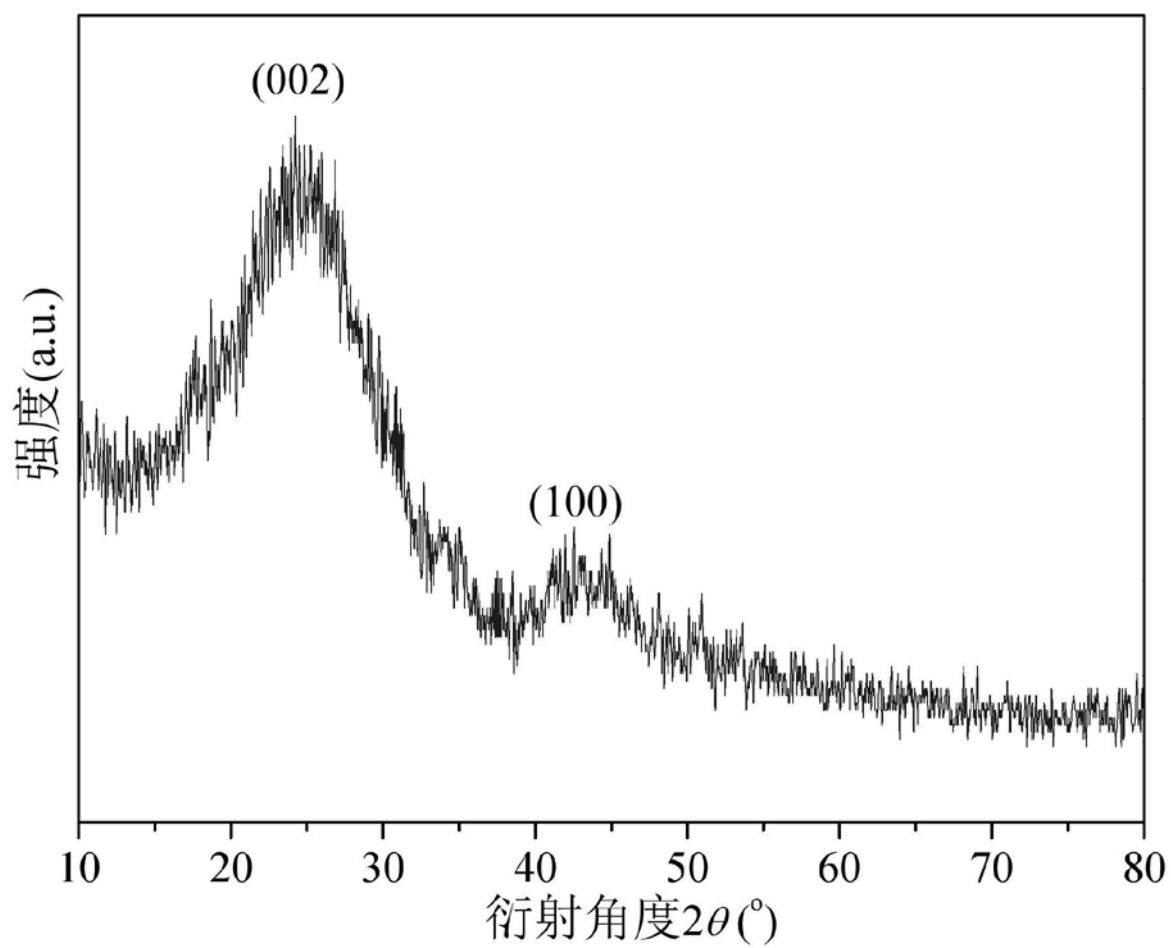


图2

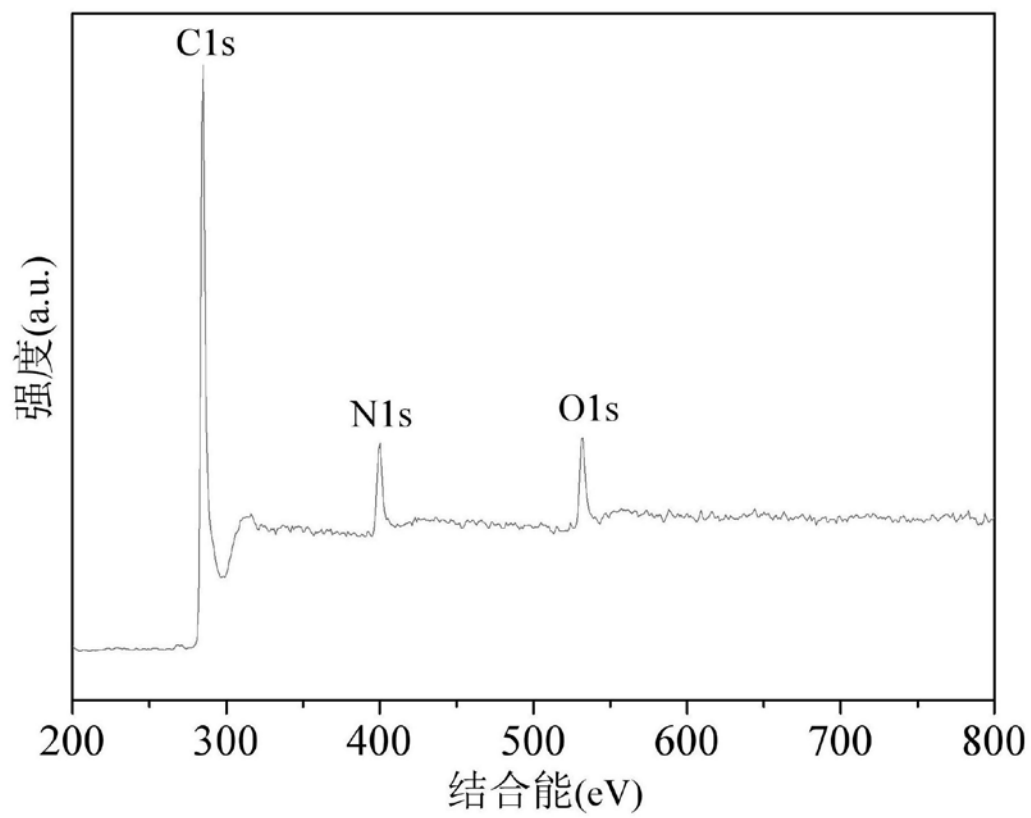


图3

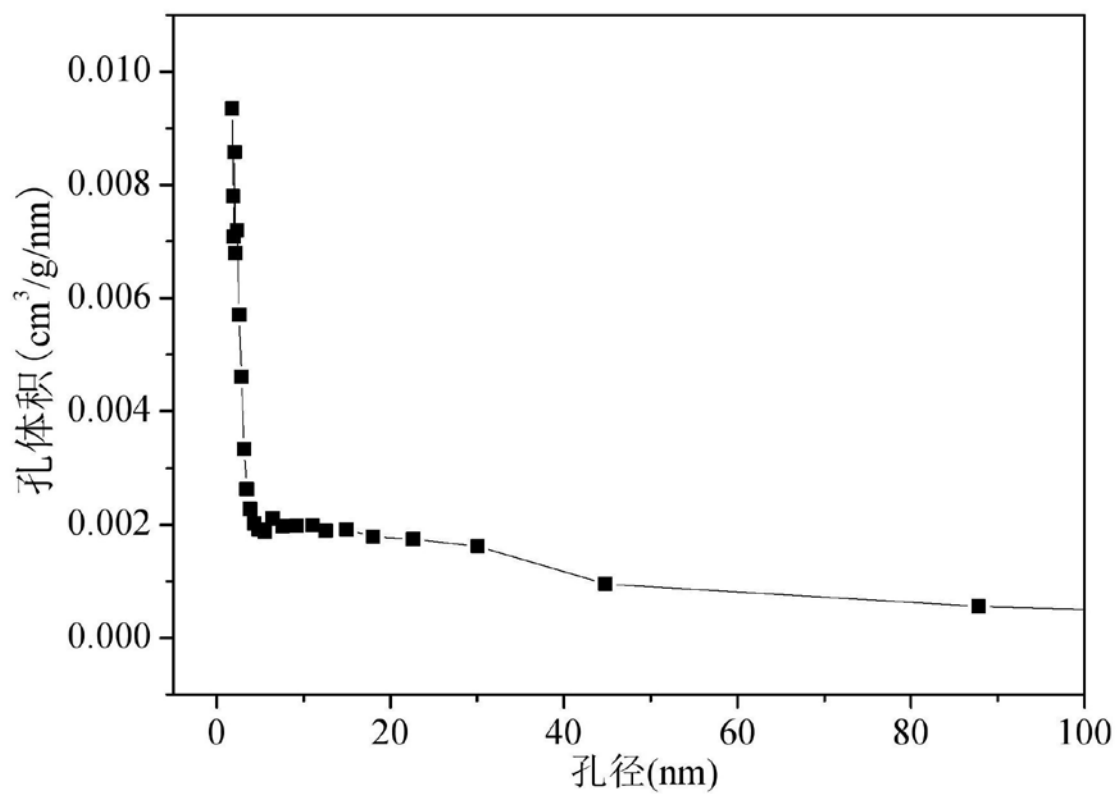


图4

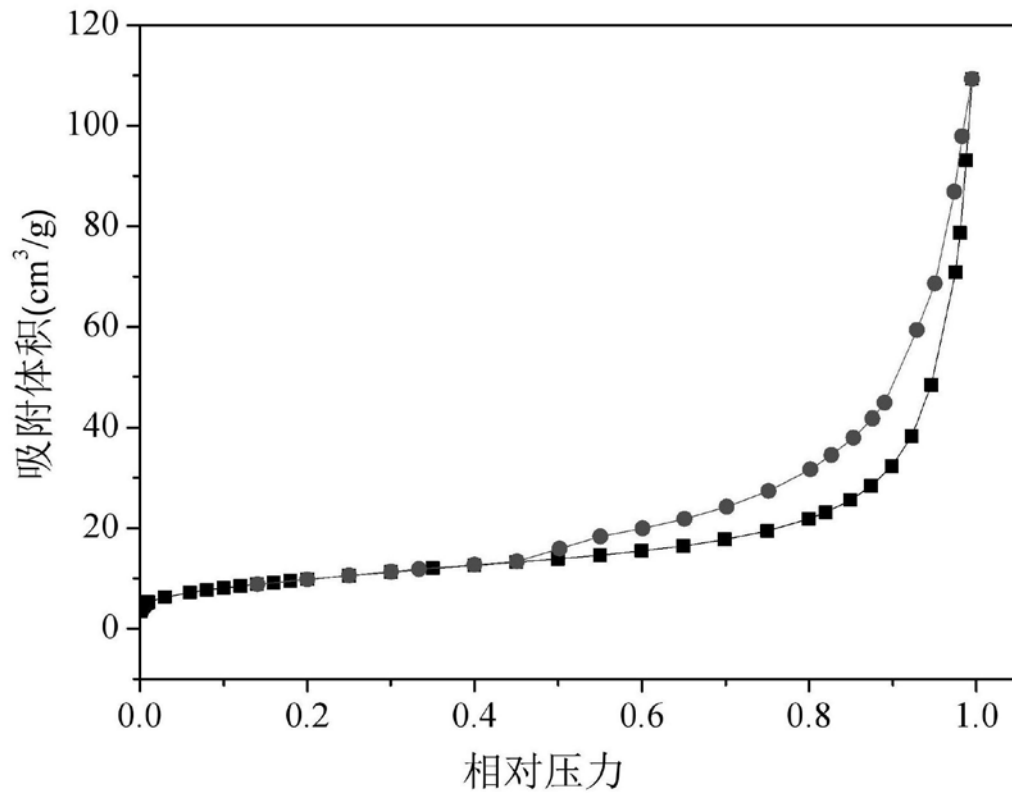


图5

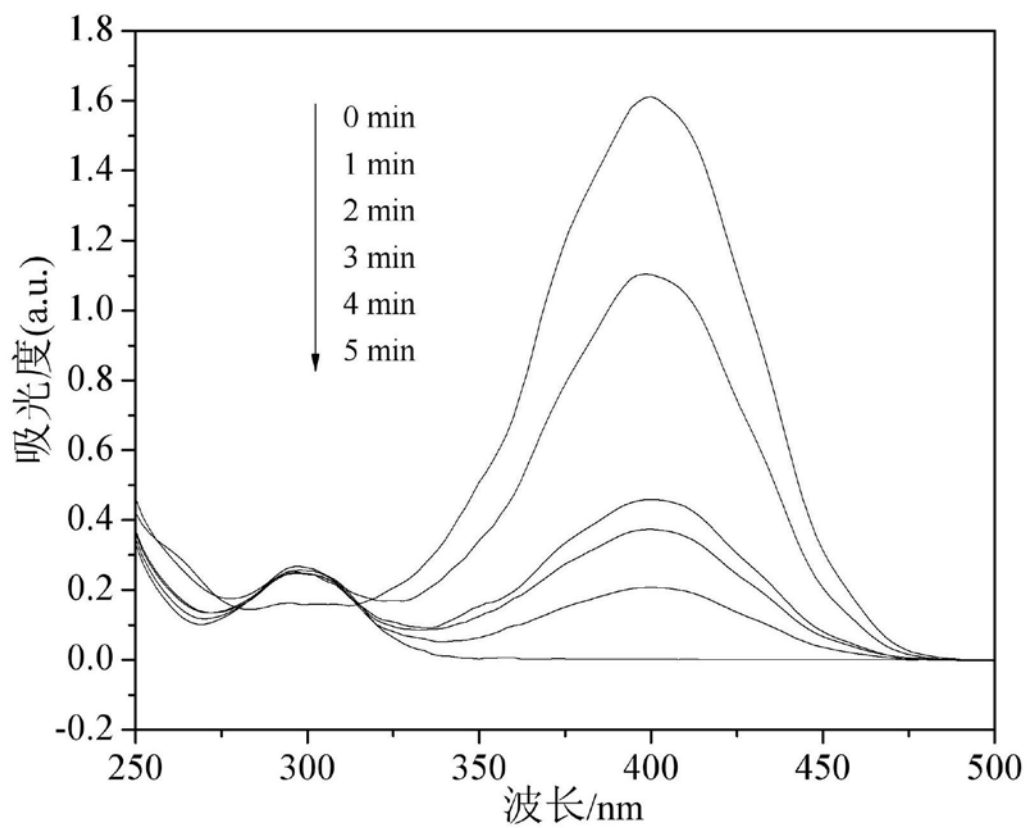


图6

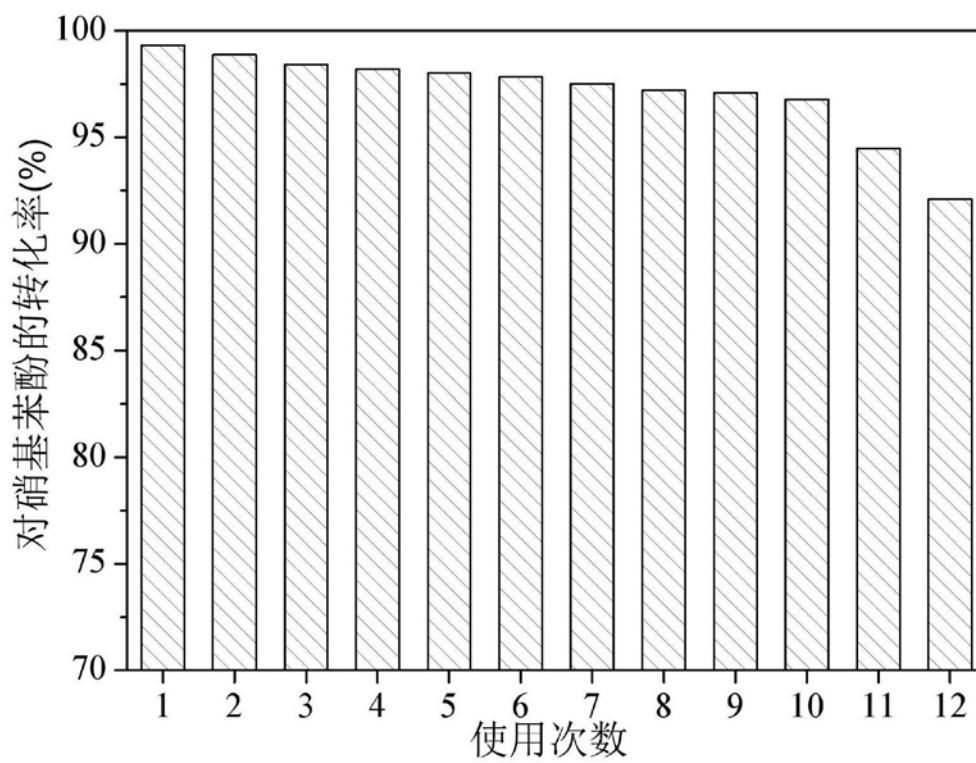


图7