



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113941354 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 202111177905.2

C02F 1/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.09

C09K 11/65 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C02F 101/30 (2006.01)

申请公布号 CN 113941354 A

C02F 101/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.01.18

C02F 101/36 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

(73) 专利权人 徐州工程学院

(56) 对比文件

地址 221000 江苏省徐州市云龙区丽水路2号

CN 107890878 A, 2018.04.10

(72) 发明人 王鹏 卫帅 何昌春 李靖

CN 110560120 A, 2019.12.13

蔡可迎 周颖梅 葛奉娟 徐艳

CN 105664996 A, 2016.06.15

堵锡华

CN 104174437 A, 2014.12.03

CN 110026229 A, 2019.07.19

(74) 专利代理机构 成都东恒知盛知识产权代理有限公司 (特殊普通合伙)

FR 3095598 A1, 2020.11.06

(续)

51304

审查员 朱雅光

代理人 何健雄

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图6页

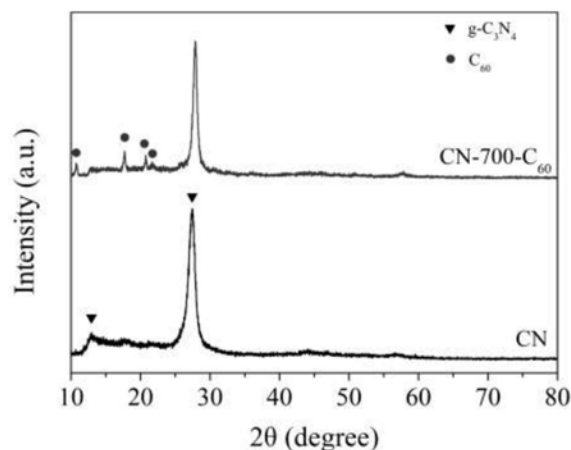
(54) 发明名称

一种纳米复合氮化碳催化材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米复合氮化碳催化材料及其制备方法和应用,以小分子含氮化合物为原料、 C_{60} 为助剂,采用高温煅烧-球磨法简便制备具有红光响应氮化碳催化剂。首先称取计量的小分子含氮化合物放入带盖的坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中焙烧,自然冷却后,将所得氮化碳与适量 C_{60} 均匀混合后滴加少量水或醇,置于球磨机中球磨,干燥后即得到所需纳米复合氮化碳催化材料。复合氮化碳催化材料具有明显的上转换能力,材料能在可见光及红光照射下(波长420~660nm)有效光催化降解罗丹明B,具有较高的

催化活性及较好的重复性,在污水处理方面具有潜在的利用价值。该制备方法简便、易操作、成本低,适宜规模化生产。



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Xiang Chen et al. "a facile mechanochemical route to a covalently bonded graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and fullerene hybrid toward enhanced visible light photocatalytic hydrogen production".《NANOSCALE》.2017,第9卷

Xiang Chen et al. "a facile mechanochemical route to a covalently bonded graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)

and fullerene hybrid toward enhanced visible light photocatalytic hydrogen production".《NANOSCALE》.2017,第9卷

Bo Chai et al. "Fullerene modified C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation".《DALTON TRANSACTIONS》.2013,第43卷

章单伟. "纳米光催化材料的改性及降解有机染料废水研究".《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》.2018,(第01期),

1. 一种纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

S1、将计量好的小分子含氮化合物放入容器中,并将容器置于马弗炉中焙烧,保温一段时间后,冷却至室温,即得氮化碳;

S2、将氮化碳与 C_{60} 均匀混合后再滴加少量去离子水,置于球磨机中球磨一段时间,干燥后得到纳米复合氮化碳催化材料;

在步骤S1中,所述的焙烧是以 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$,所述的保温一段时间是保温 $3\sim 6\text{h}$;

在步骤S2中,所述氮化碳、 C_{60} 、去离子水的质量比为 $5:0.1\sim 0.25:8$ 。

2. 根据权利要求1所述的纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,其特征在于:所述的小分子含氮化合物是三聚氰胺、尿素、双氰胺、硫脲中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,其特征在于:在步骤S1中,所述的焙烧是以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,所述的保温一段时间是保温 4h 。

4. 根据权利要求1所述的纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,其特征在于:在步骤S2中,所述的球磨速率为 $300\sim 600$ 转/分,所述的球磨时间为 $2\sim 12\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,其特征在于:所述 C_{60} 的掺杂量为 $0.1\%\sim 10\%$ 。

6. 一种纳米复合氮化碳催化材料,其特征在于:包括采用权利要求1~5中任意一项所述的制备方法制备得到纳米复合氮化碳催化材料。

7. 根据权利要求6所述的纳米复合氮化碳催化材料,其特征在于:所述纳米复合氮化碳催化材料的形貌为均匀薄层状, C_{60} 高分散于片状氮化碳上。

8. 一种权利要求6或7所述的纳米复合氮化碳催化材料在红光照射下催化降解罗丹明B中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于:所述的红光波长为 660nm 。

一种纳米复合氮化碳催化材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化材料的制备及应用技术领域,具体涉及一种纳米复合氮化碳催化材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 光催化反应在环境净化与能源转换方面有着极大的潜能,而在太阳光谱中,可见光与红外光占太阳辐照能量的95%以上。因此如何高效地利用可见光及红外光成为研究的热点。此外,设计高效污水降解光催化剂是光催化领域一个挑战性任务,光催化系统需同时满足高效供给以及催化转化光生电荷的能力,方可实现污染物有效转化。

[0003] 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具备良好的化学稳定性,廉价易得,环境友好,且具有合适的带隙、独特的物理化学性质及可控制的电子结构。通常,氮化碳的吸收边约为460nm,显示出较窄的可见光响应范围,因此,如何提高 $g-C_3N_4$ 的光捕获能力,提升对可见光与红光的利用率,成为研究的热点。如,Zhang等人通过尿素和草酰胺共缩合,然后在熔融盐中煅烧,大幅缩小了 $g-C_3N_4$ 能带间隙,扩展了可见光利用范围(Angewandte Chemie International Edition,2017,56:13445-13449)。Yang等人通过紫外光引导聚合三聚氰氨与三聚氰氯,成功合成吸收边高达到735nm的氮化碳样品。(Angewandte Chemie International Edition,2018,57:8674-8677)。

[0004] 除了光捕获能力外,电荷分离是决定半导体光催化剂催化效率的另一个关键因素。 C_{60} 作为新型碳材料,具有优异的电子转移能力,可以有效抑制氮化碳上光生电子-空穴对的复合,故将 C_{60} 与 $g-C_3N_4$ 复合能有效提升氮化碳的光催化性能。近年来,半导体材料中普遍存在的缺陷/空位受到极大地关注,表面缺陷能作为捕获位点捕获电子或空穴,从而实现光生载流子的分离。此外,表面缺陷的形成也会导致缺陷周围局部配位环境和电子结构发生变化,缺陷可以作为氧化还原催化的活性位点,从而加速反应速率(Applied Catalysis B:Environmental,2018,238:465-470.)。因此将高温焙烧所得氮化碳与 C_{60} 通过球磨的方式进行复合,可构造成大量缺陷位,有利于催化材料在可见光及红光下的催化反应。

[0005] 采用简便的方法制备具有红光响应的复合材料是一个极具创新性的挑战。因此,开发一种环境友好、成本低、工艺简单的制备的纳米复合氮化碳材料的方法具有十分重要的现实意义。

发明内容

[0006] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供了一种纳米复合氮化碳催化材料及其制备方法和应用,将小分子含氮化合物煅烧后与 C_{60} 球磨复合,得到具有丰富缺陷位的纳米催化材料,制备的纳米复合氮化碳材料具有明显的上转换能力,方法简便、易操作、成本低,解决了上述背景技术中提到的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种纳米复合氮化碳催化材料的制备方法,步骤如下:

[0008] S1、将计量好的小分子含氮化合物放入容器中,并将容器置于马弗炉中焙烧,保温一段时间后,冷却至室温,即得氮化碳;

[0009] S2、将氮化碳与 C_{60} 均匀混合后再滴加少量去离子水或醇,置于球磨机中球磨一段时间,干燥后得到纳米复合氮化碳催化材料。

[0010] 优选的,所述的小分子含氮化合物是三聚氰胺、尿素、双氰胺、硫脲中的一种或几种。

[0011] 优选的,在步骤S1中,所述的焙烧是以 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $550\sim 900^{\circ}\text{C}$,所述的保温一段时间是保温 $3\sim 6\text{h}$ 。

[0012] 优选的,在步骤S1中,所述的焙烧是以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,所述的保温一段时间是保温 4h 。

[0013] 优选的,在步骤S2中,所述氮化碳、 C_{60} 、醇或去离子水的质量比为 $5:0.1\sim 0.25:8$;所述的球磨速率为 $300\sim 600$ 转/分,所述的球磨时间为 $2\sim 12\text{h}$ 。

[0014] 优选的,所述 C_{60} 的掺杂量为 $0.1\%\sim 10\%$ 。

[0015] 一种纳米复合氮化碳催化材料,包括采用所述的制备方法制备得到纳米复合氮化碳催化材料。

[0016] 优选的,所述纳米复合氮化碳催化材料的形貌为均匀薄层状, C_{60} 高分散于片状氮化碳上。

[0017] 一种纳米复合氮化碳催化材料在红光照射下催化降解罗丹明B中的应用。

[0018] 优选的,所述的红光波长为 660nm 。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明以廉价、易得的小分子含氮化合物为主要原料,采用高温焙烧-球磨法制备了红光响应的纳米复合氮化碳材料。在制备过程中,随着温度的不断升高,小分子含氮化合物逐渐聚合生成氮化碳。在煅烧过程中没有隔绝空气,随着焙烧温度的升高,所得氮化碳收率减少。在球磨过程中,加入少量醇或水,使 C_{60} 能均匀分散及嵌入在氮化碳表面。

[0020] 与现有技术相比,本发明以廉价、易得的小分子含氮化合物为原料,能显著降低生产成本;煅烧后球磨复合,直接得到多缺陷纳米复合氮化碳材料,简化了生产工艺。本发明在常压下进行,无需使用复杂的设备,易于工业化生产。通过本发明制备方法得到红光响应的纳米复合氮化碳材料,将其作为在红光下光降解罗丹明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。该制备方法简便、易操作、成本低,适宜规模化生产。

附图说明

[0021] 图1是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的X-射线衍射图;

[0022] 图2是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的红外谱图;

[0023] 图3是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的等温吸附-脱附曲线;

[0024] 图4是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的电子顺磁共振谱图;

[0025] 图5(a)是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的紫外-可见光吸

收谱图,图5(b)是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的能带间隙图;

[0026] 图6(a)是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳与对比例1制备的氮化碳的荧光发射光谱图,图6(b)是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳在不同激发波长下的荧光发射谱图;

[0027] 图7是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳在730nm激光照射下的共聚焦显微镜照片;

[0028] 图8(a)和图8(b)是对比例1制备的氮化碳的透射电镜图,图8(c)和图8(d)是实施例1制备的 C_{60} 复合氮化碳的透射电镜图;

[0029] 图9是实施例1所制备的 C_{60} 复合氮化碳红光催化降解罗丹明B溶液的活性图;

[0030] 图10是实施例1所制备的 C_{60} 复合氮化碳红光催化降解罗丹明B溶液的重复性图。

具体实施方式

[0031] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 实施例1

[0033] 将30g三聚氰胺研磨均匀装入带盖坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中进行焙烧,马弗炉以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,保温4h,自然冷却,即得氮化碳。将氮化碳、 C_{60} 、去离子水按照质量比为5:0.1:8置于球磨机中,以300转/分的速率球磨,保持8h,干燥后得到纳米复合氮化碳材料,记为CN-700- C_{60} 。

[0034] 为测试本实施例制备的 $C_{60}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 材料的光催化性能,将本实施例制备得到的材料用于红光催化降解罗丹明B(RhB)的反应,测试其光催化活性。量取50mL $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的罗丹明B水溶液放入试管中,加入0.03g本实施例制备的 $C_{60}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$,以波长660nm、功率50W的LED灯作为红光光源。打开磁力搅拌,光照前避光搅拌0.5小时,以达到吸附平衡;开光后每隔0.5小时取样一次,每次取4mL,放入8000r/min的高速离心机中离心得澄清液体。降解速率为 1.547h^{-1} 。

[0035] 实施例2

[0036] 将30g三聚氰胺研磨均匀装入带盖坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中进行焙烧,马弗炉以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,保温4h,自然冷却,即得氮化碳。将氮化碳、 C_{60} 、去离子水按照质量比为5:0.05:8置于球磨机中,以300转/分的速率球磨,保持8h,干燥后得到纳米复合氮化碳材料。

[0037] 将本实施例制备得到的 $C_{60}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 材料用于红光(660nm)催化降解罗丹明B的反应,反应条件与实施例1相同,光照90min,降解速率为 1.399h^{-1} 。

[0038] 实施例3

[0039] 将30g三聚氰胺研磨均匀装入带盖坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中进行焙烧,马弗炉以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ,保温3h,自然冷却,即得氮化碳。将氮化碳、 C_{60} 、去离子水按照质量比为5:0.15:8置于球磨机中,以400转/分的速率球磨,保持7h,干燥后得到纳米复合氮化碳材料。

[0040] 将本实施例制备得到的 $C_{60}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 材料用于红光(660nm)催化降解罗丹明B的反应,反应条件与实施例1相同,光照90min,降解速率为 1.097h^{-1} 。

[0041] 实施例4

[0042] 将30g三聚氰胺研磨均匀装入带盖坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中进行焙烧,马弗炉以10℃/min的速率升温至900℃,保温5h,自然冷却,即得氮化碳。将氮化碳、C₆₀、去离子水按照质量比为5:0.20:8置于球磨机中,以500转/分的速率球磨,保持7h,干燥后得到纳米复合氮化碳材料。

[0043] 将本实施例制备得到的C₆₀/g-C₃N₄材料用于红光(660nm)催化降解罗丹明B的反应,反应条件与实施例1相同,光照90min,降解速率为1.128h⁻¹。

[0044] 实施例5

[0045] 将30g三聚氰胺研磨均匀装入带盖坩埚中,并将坩埚置于马弗炉中进行焙烧,马弗炉以5℃/min的速率升温至650℃,保温6h,自然冷却,即得氮化碳。将氮化碳、C₆₀、去离子水按照质量比为5:0.25:8置于球磨机中,以600转/分的速率球磨,保持10h,干燥后得到纳米复合氮化碳材料。

[0046] 将本实施例制备得到的C₆₀/g-C₃N₄材料用于红光(660nm)催化降解罗丹明B的反应,反应条件与实施例1相同,光照90min,降解速率为1.116h⁻¹。

[0047] 对比例1

[0048] 三聚氰胺焙烧温度550℃,不加C₆₀,按照实施例1的步骤制备氮化碳材料,记为CN。

[0049] 用X-射线衍射粉末衍射仪、傅里叶红外光谱仪、物理吸附仪、电子顺磁共振仪、紫外-可见-近红外分光光度计、荧光光谱仪、共聚焦显微镜、透射电镜等表征所制备的材料,图1、图2、图3、图4、图5、图6、图7和图8分别是按上述实施例1和对比例1步骤制备材料的X-射线衍射谱图、傅里叶红外光谱图、氮气吸附-脱附等温曲线、电子顺磁共振谱图、紫外-可见光吸收谱图、荧光发射光谱图、共聚焦显微镜照片及透射电镜图。

[0050] 从图1可以看出,CN与CN-700-C₆₀样品的X-射线衍射谱图在13.0°以及27.5°处都出现衍射峰,13.0°处的弱衍射峰代表平面层的3-s-三嗪结构单元,对应g-C₃N₄的(100)晶面;27.5°的强衍射峰,为共轭芳香物层间堆积特征峰,对应石墨相氮化碳的(002)晶面;CN-700-C₆₀样品在10.9°、17.7°、20.7°、21.7°处的衍射峰为可归属为C₆₀的特征峰。图1表明,三聚氰胺经高温焙烧后会得到石墨相氮化碳,采用球磨法可成功将C₆₀掺入g-C₃N₄之中。

[0051] 由图2可知,CN与CN-700-C₆₀样品的红外光谱特征峰几乎完全相同,说明在球磨制备过程中C₆₀掺杂并未改变g-C₃N₄的成键结构,所有样品具有相似的化学组成。红外光谱中,吸收峰主要集中在三个区域:810.7cm⁻¹处尖锐的吸收峰,主要是由于三嗪环状化合物的弯曲震动吸收所引起的;1240-1645cm⁻¹处的吸收峰源于典型的氮化碳杂环伸缩振动模式;3000~3300cm⁻¹处的宽吸收峰对应的是O-H及N-H的伸缩振动。

[0052] 由图3可知,两样品的N₂-物理吸附等温线按照IUPAC分类,归属于第IV类等温线。且CN与CN-700-C₆₀样品呈现出典型的H1型回滞环,该类型回滞环可在孔径分布相对较窄的介孔材料中观察到,且发现回滞环的形状大小与织构参数分析一致。CN与CN-700-C₆₀样品的BET比表面积分别为6.53m²/g和37.34m²/g。结果表明,球磨复合C₆₀能大幅增大氮化碳的比表面积。

[0053] 由图4可知,电子顺磁共振光谱可以反映样品缺陷位的存在,两个样品具有相似的洛伦兹信号,CN-700-C₆₀样品的信号强度更大,说明其表面具有更多的缺陷位。

[0054] 根据图5中图5(a)可知,CN样品于467nm附近出现了明显的吸收边,C₆₀的掺杂使其

吸收边大幅“红移”至722nm,且发现CN-700-C₆₀样品在460nm-750nm区间内对可见光的吸收大幅增强。根据半导体禁带求导公式计算出样品的禁带宽度,如图5(b)所示,CN的禁带宽度为2.66eV,而CN-700-C₆₀的禁带宽度降至1.72eV,即C₆₀的球磨掺杂大幅提高了样品对可见光的利用率,具有利用红光的能力。

[0055] 根据图6可知,图6(a)为在360nm激发波长下所测CN与CN-700-C₆₀样品的荧光发射光谱图,一般,样品发射峰的强度越低,表明该样品内光生电子-空穴对的复合率就越小。由图可知,CN样品在468nm附近有很强的荧光发射峰,而CN-700-C₆₀样品的PL信号强度大幅减弱,发生明显的猝灭现象,说明C₆₀的掺杂可加速电子转移,且球磨掺杂带来的缺陷位有效阻止光生载流子的复合。进一步,采用PL研究CN-700-C₆₀的上转换性质,如图6(b)所示,以620-780nm的激发波长对CN-700-C₆₀进行测试,其发射波长都集中于468nm附近。由图可知,CN受到长波长(>600nm)、低能量的红光激发,发射出短波长(468nm)、高能量的蓝光。该结果表明CN-700-C₆₀样品具有上转换性能。

[0056] 图7为CN-700-C₆₀样品的共聚焦显微镜照片,当样品被波长730nm的激光激发后,都可发射出蓝色的荧光,更直观地证明了样品具有上转换性能。

[0057] 图8为CN样品与CN-700-C₆₀样品的透射电镜图。由图8(a-b)可知,CN样品为块状且厚度不均匀,衬度深的条状分布带为样品较厚的部位。经研磨掺杂后,CN-700-C₆₀样品的电镜图如图8(c-d)所示,可发现样品块体结构剥离,薄而均匀,且发现C₆₀高分散于片状氮化碳上。

[0058] 图9为本实施例1所制备的C₆₀/g-C₃N₄材料在660nm红光照射下催化降解RhB溶液的反应活性图。从图9可知,不加催化剂,在红光照射下,其浓度几乎不变;暗吸附阶段CN-700-C₆₀吸附能力较强与其较大的比表面相关,在660nm红光照射下,两样品均可降解RhB溶液,但CN-700-C₆₀的光催化活性明显优于CN;经计算,红光降解反应过程符合准一级动力学模型,CN样品的降解速率常数为0.159h⁻¹,CN-700-C₆₀样品为1.547h⁻¹,约为CN降解速率的9.73倍。证明C₆₀球磨掺杂可大幅增强样品利用红光的能力。

[0059] 图10为本实施例所制备的C₆₀/g-C₃N₄材料用于红光(660nm)照射下催化降解RhB的重复性图。从图10可知,重复3次活性几乎未变,表明该复合材料较稳定,可以多次使用。

[0060] 本发明以廉价、易得的小分子含氮化合物为原料,能显著降低生产成本;煅烧后球磨复合,直接得到多缺陷纳米复合氮化碳材料,简化了生产工艺。本发明在常压下进行,无需使用复杂的设备,易于工业化生产。通过本发明制备方法得到红光响应的纳米复合氮化碳材料,将其作为在红光下光降解罗丹明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。制备方法简便、易操作、成本低,适宜规模化生产。

[0061] 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

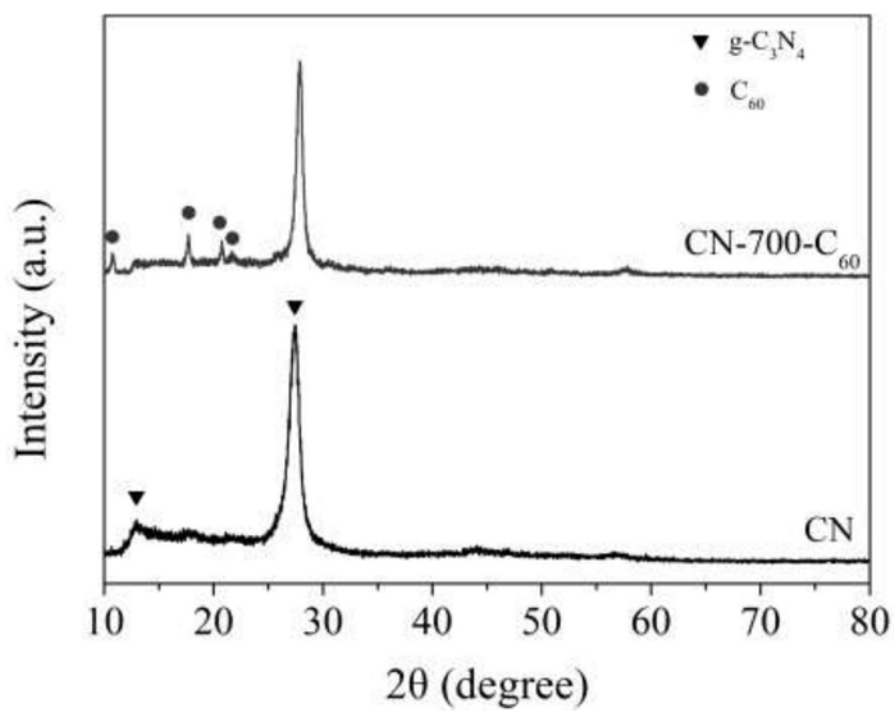


图1

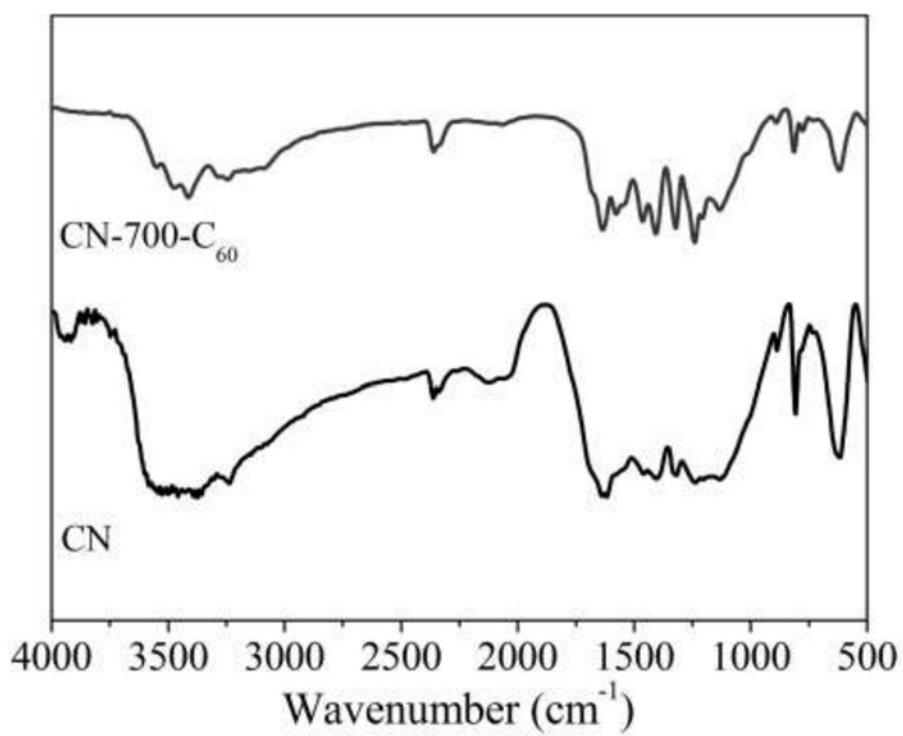


图2

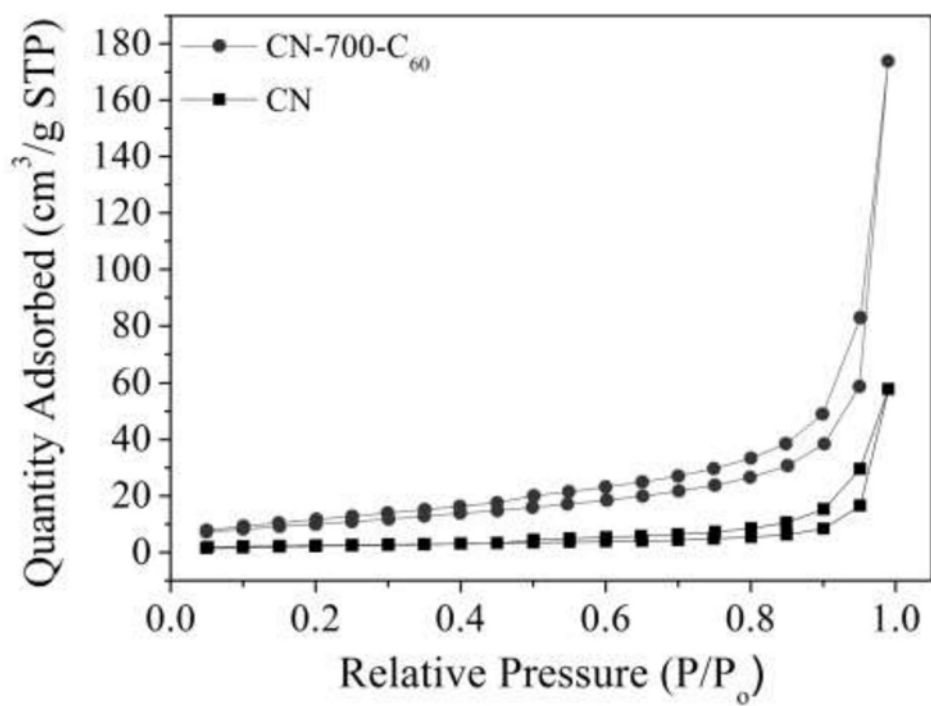


图3

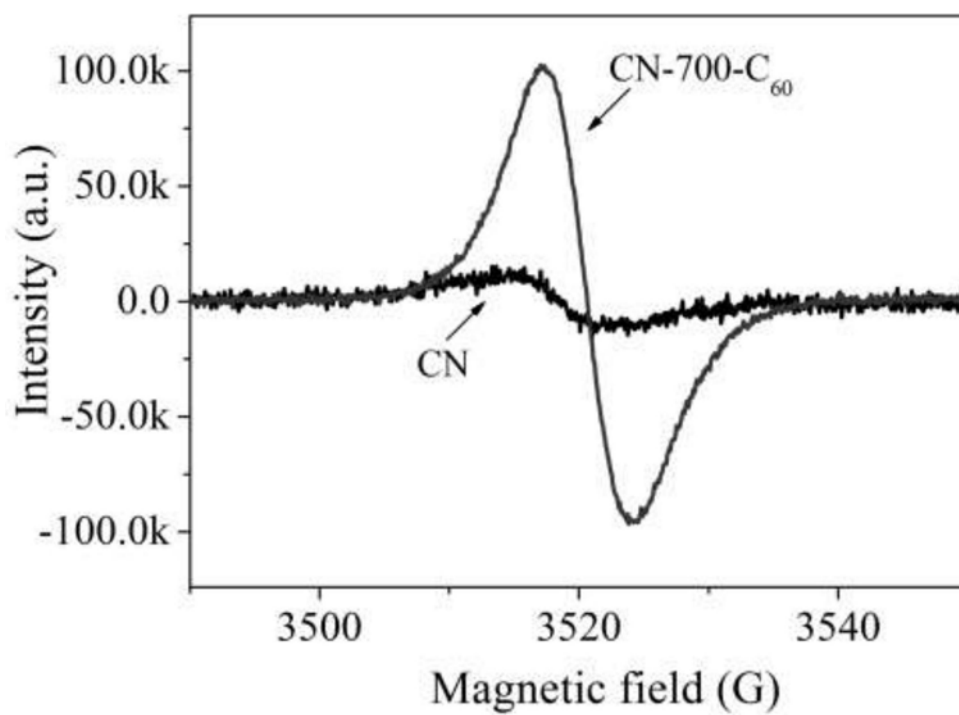


图4

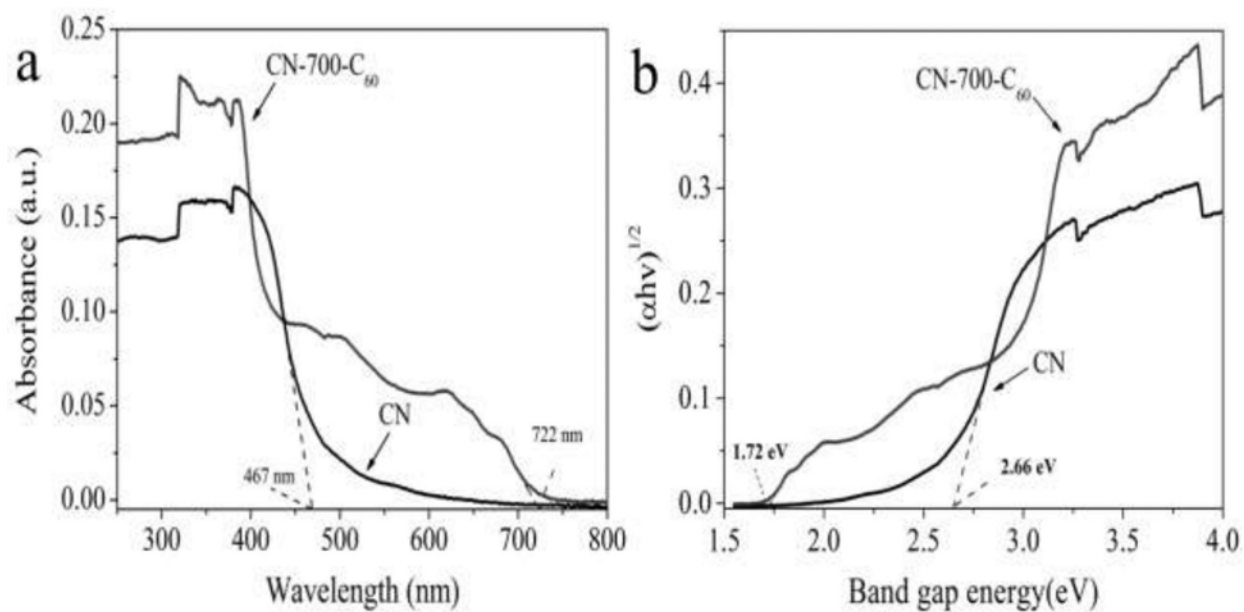


图5

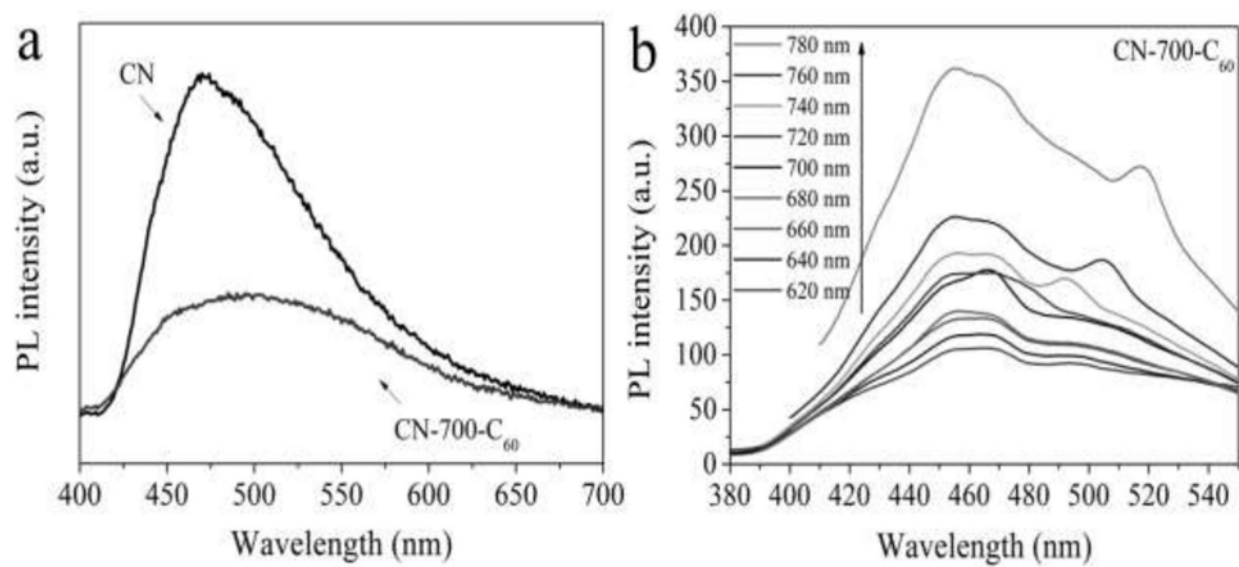


图6

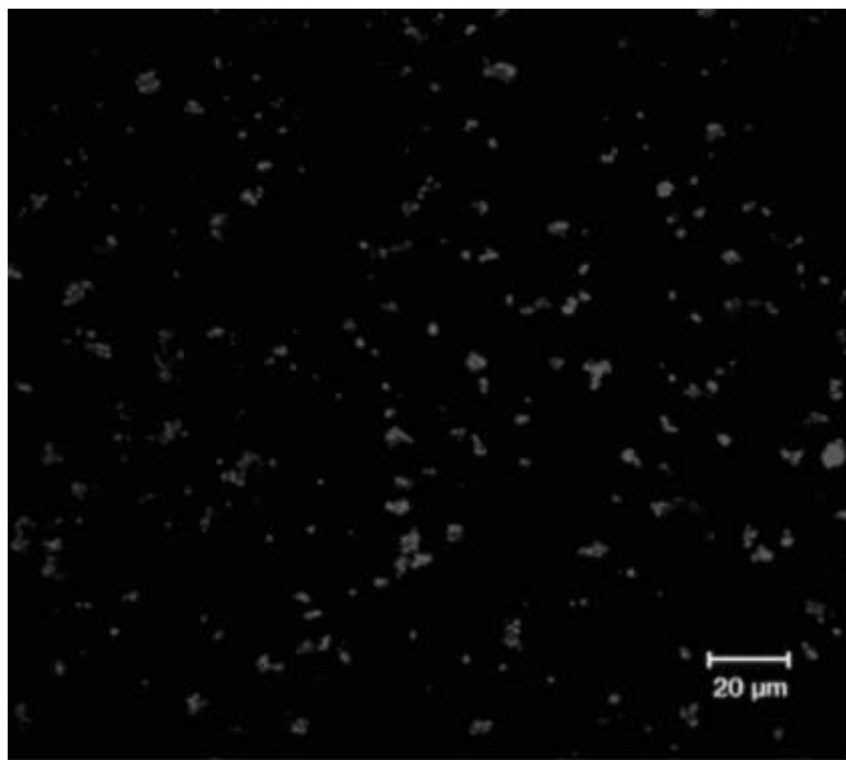


图7

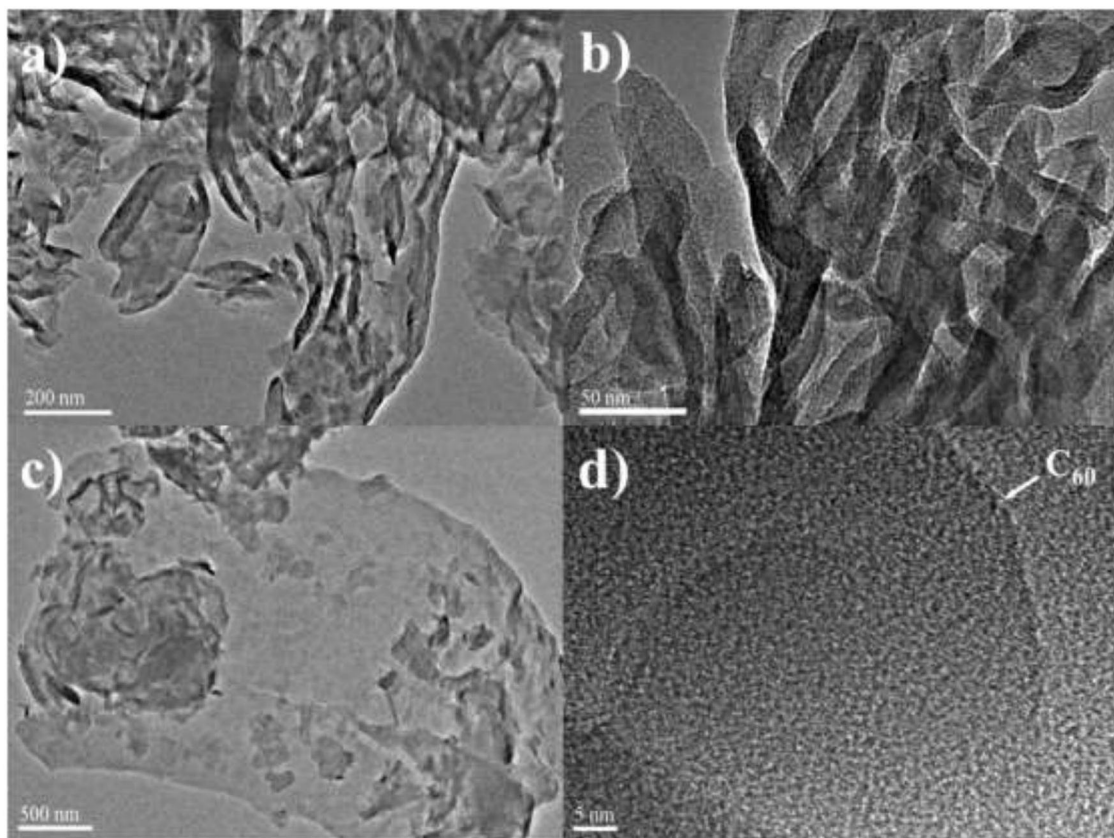


图8

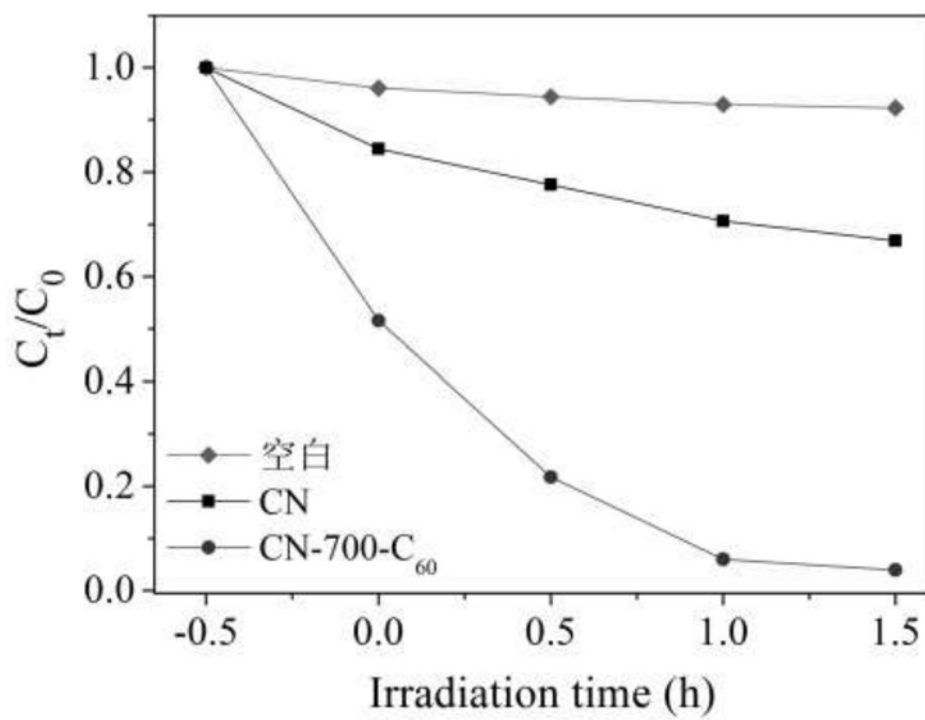


图9

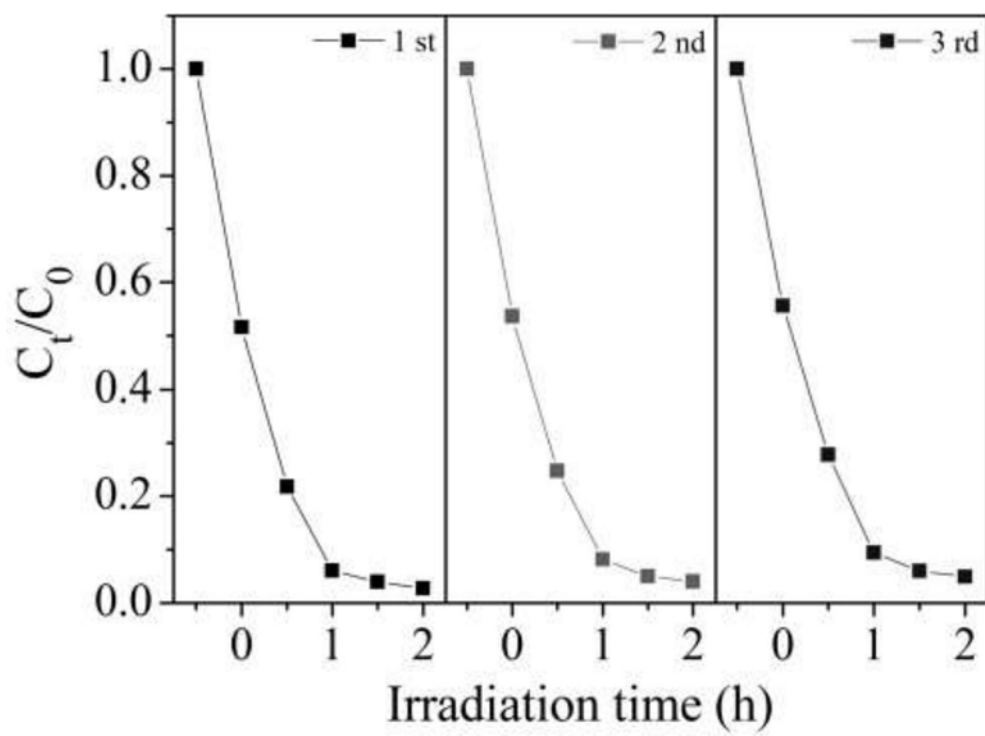


图10