



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115805092 B

(45) 授权公告日 2024.05.03

(21) 申请号 202211459090.1

CN 104959156 A, 2015.10.07

(22) 申请日 2022.11.18

WO 2014169258 A1, 2014.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 116764658 A, 2023.09.19

申请公布号 CN 115805092 A

CN 110665525 A, 2020.01.10

(43) 申请公布日 2023.03.17

CN 104496775 A, 2015.04.08

(73) 专利权人 南开大学

CN 114272947 A, 2022.04.05

地址 300350 天津市津南区海河教育园南开大学

Yongchao Bao et al.. "AgCl/Ag/g-C₃N₄ Hybrid Composites: Preparation, Visible Light-Driven Photocatalytic Activity and Mechanism". 《Nano-Micro Lett.》. 2015, 第8卷 (第2期), 第182-192页.

(72) 发明人 程雅慧 靳昊坤 刘晖

刘谋圳; 从宪玲; 蒲锡鹏; 张大凤; 邵鑫; 李文智. g-C₃N₄/Ag/AgCl/TiO₂复合材料的制备及其光催化性能研究. 化工新型材料. 2016, (07), 第93-95、第98页.

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务所(普通合伙) 12210

专利代理师 付长杰

万建新; 任学昌; 刘宏伟; 付宁; 陈作雁. ZnO/g-C₃N₄复合型光催化剂的制备及其光催化性能. 环境化学. 2018, (04), 第792-797页.

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

C07C 45/38 (2006.01)

C07C 47/54 (2006.01)

艾建平等. "Ag/AgCl/ZnO纳米复合材料的制备及其光催化性能". 《现代技术陶瓷》. 第39卷 (第1期), 第40-50页.

(56) 对比文件

CN 104437649 A, 2015.03.25

审查员 权桂英

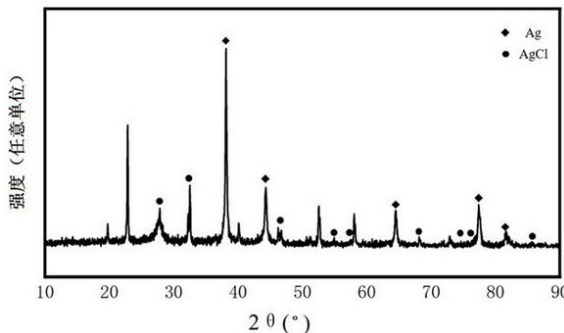
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法及产品

(57) 摘要

一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法及产品,制备方法包括以下步骤:1)用光还原法将Ag生长在C₃N₄上获得g-C₃N₄/Ag;2)采用化学沉淀法将AgCl/Ag沉积在步骤1)获得的g-C₃N₄/Ag上,获得g-C₃N₄/Ag/AgCl复合光催化剂,3)采用吸附法将ZnO沉积在步骤2)获得的g-C₃N₄/Ag/AgCl上,获得g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂。



1. 一种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂的制备方法,其特征是所述方法包括以下步骤:

1) 用光还原法将Ag生长在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$,具体包括以下步骤:取 $0.3\text{g } g\text{-C}_3\text{N}_4$,与 0.2565g AgNO_3 加入 30mL 去离子水中得到混悬液I,将混悬液I在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 光强、 420nm 波长的紫外光下照射并搅拌 30min ,得到混悬液II;

2) 采用化学沉淀法,利用步骤1) 制备的混悬液I获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{AgCl}/\text{Ag}$

2.1) 称取NaOH和 0.2565g AgNO_3 ,且 AgNO_3 和NaOH摩尔比固定为 1.85 ,与 $3\text{mL } 28\text{wt}\%$ 氨水一同加入步骤1) 获得的混悬液II中搅拌 10min 得到混悬液III;

2.1) 向混悬液III中加入 0.1485g SnCl_2 , $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 下搅拌 30min 得到混悬液IV;

3) 采用吸附法,利用步骤2) 获得的混悬液IV制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂:称取 0.03g ZnO 加入混悬液IV中,于 5°C 下搅拌 6h 后获得混悬液V,将混悬液V过滤、干燥、研磨后获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂。

2. 一种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ZnO}$ 复合光催化剂,其特征是以权利要求1所述制备方法制备得到。

一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法及产品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含碳氮化合物、卤素及银和氧化锌的复合光催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 苯甲醛作为重要的工业用芳香醛,年需求量很大,但传统的苯甲醛生产方式面临能耗过高、污染较重等缺陷,以半导体催化剂为基础的光催化技术为苯甲醛生产问题提供了一种全新的解决方案。g-C₃N₄是一种近似石墨烯的平面二维片层结构物质,有两种基本单元,分别以三嗪环和3-s-三嗪环为基本结构单元无限延伸形成网状结构,二维纳米片层间通过范德华力结合,因其较为规则的结构,简单易得的制备手段、较强的物理化学稳定性,便于调控的光催化性能而备受关注。但由于g-C₃N₄本身存在禁带宽度较大(2.73 eV),体内光生载流子复合严重、寿命较短,比表面积较小等问题。因此为了满足不同光催化反应的要求,需要对g-C₃N₄进行优化改性,以提高其对反应的催化效果,现有的g-C₃N₄改性的光催化剂在光催化氧化苯甲醇成为苯甲醛时反应转化率较低,如何对基于g-C₃N₄的复合光催化剂进行改性,提高其光催化氧化反应的效率成为现有技术中亟待解决的问题。

发明内容

[0003] 为解决现有技术中的上述问题,我们改进基于g-C₃N₄的复合光催化剂的异质结构和制备工艺,开发出一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,采用该方法得到的复合光催化剂,载流子分离效率、不同组分之间的界面结构得到了优化,改善了g-C₃N₄能带与目标反应氧化还原电位的相对位置,提升了g-C₃N₄载流子传输和分离能力,最终实现对光催化氧化苯甲醇为苯甲醛反应的高选择性与转化率。

[0004] 基于此,为解决前述问题,本发明提供的技术方案为:

[0005] 一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0006] 1) 用光还原法将Ag生长在C₃N₄上获得g-C₃N₄/Ag:取摩尔比范围为2~6.5的g-C₃N₄和硝酸银加入去离子水,使g-C₃N₄与去离子水的质量体积比范围为6g/L~10g/L,得到混悬液I;将混悬液I置于能量密度大于等于50 mW/cm²、波长小于等于420 nm的紫外灯下照射、搅拌20min~60 min,获得含g-C₃N₄/Ag的混悬液II。

[0007] 2) 采用化学沉淀法将AgCl沉积在步骤1)获得的g-C₃N₄/Ag上,获得g-C₃N₄/Ag/AgCl复合光催化剂,具体包括以下步骤:

[0008] 2.1) 称取重量百分比含量25%~28%的氨水及摩尔比为1.5~2的硝酸银和氢氧化钠加入步骤1)获得的混悬液II中得到混悬液III,硝酸银与氨水的质量体积比范围为80g/L~90g/L,硝酸银与混悬液II质量体积比范围为6.8g/L~8.6g/L;

[0009] 2.2) 称取无水氯化亚锡加入步骤2.1)获得的混悬液III中,无水氯化亚锡与混悬液III的质量体积比范围为4.0g/L~4.8g/L,在0℃~30℃的搅拌温度下搅拌25min~60min,将AgCl/Ag沉积在g-C₃N₄/Ag上得到含有g-C₃N₄/Ag/AgCl的混悬液IV。

[0010] 3) 采用吸附法将ZnO沉积在步骤2)获得的g-C₃N₄/Ag/AgCl上,获得g-C₃N₄/Ag/

AgCl/ZnO复合光催化剂:称取ZnO加入混悬液IV中获得混悬液V,其中所述ZnO与混悬液IV的质量体积比范围为0.25g/L~3.5g/L;将混悬液V在0℃~65℃温度条件下,搅拌5h~7h,获得混悬液VI;将混悬液VI过滤、干燥、研磨后获得g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂。

[0011] 所述的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,进一步的,g-C₃N₄厚度为10nm~150nm,ZnO呈球状且直径为100nm~800nm。

[0012] 所述的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,进一步的,步骤1)中,所述g-C₃N₄与硝酸银摩尔比的范围为2~2.5,g-C₃N₄与去离子水的质量体积比范围为8g/L~10g/L。

[0013] 所述的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,进一步的,步骤2.1)中,所述的硝酸银与混悬液II质量体积比范围为7.5g/L~8.6g/L。

[0014] 所述的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,进一步的,步骤2.2)中,所述无水氯化亚锡与混悬液III的质量体积比范围为4.4g/L~4.6 g/L。

[0015] 所述的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法,进一步的,步骤3)中,所述ZnO与混悬液IV的质量体积比范围为0.3g/L~1g/L,所述混悬液V搅拌温度范围为0℃~10℃;更进一步的所述ZnO与混悬液IV的质量体积比范围为0.8g/L~1g/L。

[0016] 本发明还提供了以所述任一种制备方法得到的一种g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂。

[0017] 本发明提供了的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的制备方法通过优选的制备方法以优化了复合光催化剂的界面结构,并通过构建多重异质结以增加载流子寿命,最终改善了C₃N₄的能带位置,提升了载流子分离能力,优化了催化性能,采用本发明提供制备方法制备的光催化剂,能够实现高效光催化氧化苯甲醇为苯甲醛,同时提高了催化反应的转化率和选择性,尤其是采用优选制备方法(实施例1-2)得到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂,在高选择性基础上,具有了更高的转化率。为清洁、安全、绿色地生产苯甲醛提供了一种全新方案。

附图说明

[0018] 图1为实施例1中采用的g-C₃N₄的SEM图;

[0019] 图2为实施例1-1中g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的XRD图;

[0020] 图3为实施例1-1中g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的SEM图。

具体实施方式

[0021] 下面通过具体实例对本发明作进一步的说明。

[0022] g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂中各组分相对分子质量如下表所示

[0023]

AgCl	g-C ₃ N ₄	ZnO	SnCl ₂	Ag	AgNO ₃
143.3	92.1	81.4	189.6	107.9	169.9

[0024] 实施例1

[0025] 1) 用光还原法将Ag生长在g-C₃N₄上获得g-C₃N₄/Ag,具体包括以下步骤:取0.3gg-C₃N₄(3.2573mmol分子量92.1),与AgNO₃加入30 mL去离子水中得到混悬液I,将混悬液I在

100 mW/cm²光强、420 nm波长的紫外光下照射并搅拌30 min,得到混悬液II。

[0026] 2) 采用化学沉淀法,利用步骤1) 制备的混悬液I获得g-C₃N₄/AgCl/Ag:

[0027] 2.1) 称取AgNO₃和NaOH,且AgNO₃和NaOH摩尔比固定为1.85,与3 mL28 wt%氨水一同加入步骤1) 获得的混悬液II中搅拌10min得到混悬液III;

[0028] 2.1) 向混悬液III中加入SnCl₂,室温下(20~25℃) 搅拌30min得到混悬液IV。

[0029] 3) 采用吸附法,利用步骤2) 获得的混悬液IV制备g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂:称取ZnO加入混悬液IV中,于5℃下搅拌6h后获得混悬液V。将混悬液V过滤、干燥、研磨后获得g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂。

[0030] 实施例1-1~实施例1-4得到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂的各组分摩尔比见下表:

编号 物质用量及比例	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4
步骤 1) AgNO ₃ 用量	0.0855g (0.5032mmol)	0.2565g (1.5097 mmol)	0.2565g (1.5097mmol)	0.2565g (1.5097mmol)
步骤 2) AgNO ₃ 用量	0.2565g (1.5097mmol)	0.2565g (1.5097 mmol)	0.2565g (1.5097mmol)	0.2565g (1.5097mmol)
步骤 2) SnCl ₂ 用量	0.1485g (0.7832mmol)	0.1485g (0.7832 mmol)	0.0955g (0.5037mmol)	0.1485g (0.7832mmol)
步骤 3) ZnO 用量	0.01g (0.1229mmol)	0.03g (0.3686mmol)	0.03g (0.3686mmol)	0.1g (1.2285mmol)
ZnO: Ag:AgCl: g-C ₃ N ₄ 摩尔比	0.038:0.463:0.4 63:1	0.113:0.463:0.4 63:1	0.113:0.618:0.30 9:1	0.377:0.463:0.4 63:1

[0032] 利用X射线衍射仪(XRD)对实施例1-1得到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂样品进行了物相分析,测试结果如图2所示;利用扫描电镜(SEM)对实施例1-2得到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂样品进行了形貌分析及元素分布图分析,测试结果如图3所示。同时利用描电镜(SEM)对实施例所用g-C₃N₄进行了形貌分析,测试结果如图1所示。

[0033] 其中,图2为XRD图,发现在27.83°、32.23°、46.23°、54.82°、57.48°、67.47°、74.47°、76.73°有多个衍射峰,对应AgCl;在38.11°、44.27°、64.42°、77.47°、81.54°有多个衍射峰,对应Ag。

[0034] 图1为实验所用g-C₃N₄SEM图,图3为实施例1-2得到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂SEM形貌图及元素分布。通过对比图1及图3的SEM形貌图可以辨别出ZnO/Ag/AgCl/C₃N₄复合光催化剂中C₃N₄的存在,且所述复合光催化剂中g-C₃N₄呈石墨相,厚度为10~100 nm。通过图3的SEM元素分布图,可以看出g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂中ZnO的存在及分布,Ag及AgCl的分布情况。

[0035] 上述测试结果表明,采用本发明提供的技术方案,按照先光还原沉积Ag,再化学沉淀法沉积AgCl/Ag(其中大部分为AgCl,少量为经SnCl₂还原形成的Ag),最后吸附ZnO颗粒的制备方法,能够稳定获得含有ZnO、AgCl、Ag、g-C₃N₄成分、特定形貌的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂。

[0036] 产品性能测试:苯甲醇光催化氧化实验。

[0037] 取实施例所用g-C₃N₄、实施例1-1~实施例1-4制备的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂各30 mg,分别加入25.52 mL体积分数为2.04%的苯甲醇乙醇溶液中,并于阴暗处搅拌10 min以达到吸附平衡。随后向反应装置中通入30 min氧气,密封反应装置,并置于辐照度为100 mW/cm²、波长420 nm的紫外光光源下,光照搅拌4h。反应结束后,离心、过滤获得澄清液体,即为实验产物。使用液相色谱法测试反应前后苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸相对浓度,计算出不同实施例催化剂光催化氧化苯甲醇为苯甲醛的转化率和选择性。得到实验结果如下表所示:

编号		实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	g-C ₃ N ₄
[0038] 实验 结果	转化率	87.41%	93.56%	83.22%	87.31%	37.5%
	选择性	≥99%	≥99%	≥99%	≥99%	47%

[0039] 从苯甲醇的光催化氧化实验中可以看出,本发明所述的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂在光催化氧化苯甲醇为苯甲醛的反应中具有较高转化率和极高选择性,说明本方法制备的催化剂具有良好的催化活性,改善了g-C₃N₄催化剂原有的缺陷和问题,能够实现光催化氧化苯甲醇为苯甲醛的高效转换。尤其是实施例2其转化率数据不但远高于g-C₃N₄,也高于配方类似的其他实施例。

[0040] 以上说明已经充分展示了本发明所涉及到的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂及其制备方法。本发明通过光还原法、化学沉淀法和吸附相结合的方式制备了g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂,并以此实现了光催化氧化苯甲醇为苯甲醛反应的高效进行。应该强调,本方法同样也适用各部分其它摩尔比的g-C₃N₄/Ag/AgCl/ZnO复合光催化剂,在不脱离本发明权利要求书范围的情况下,还可以做出一些修饰和润色,这些修饰和润色也属于本发明专利保护范围。

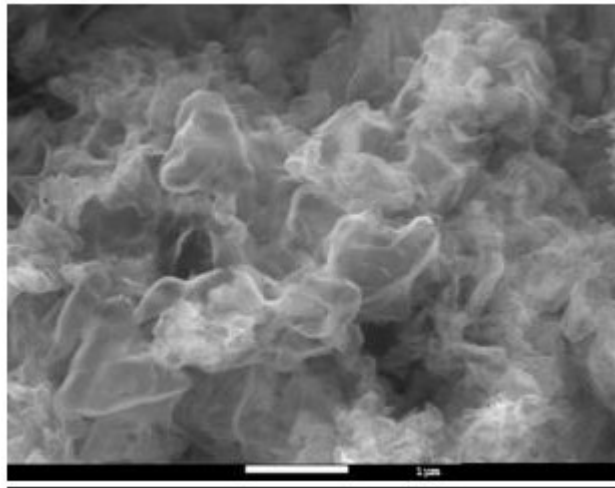


图1

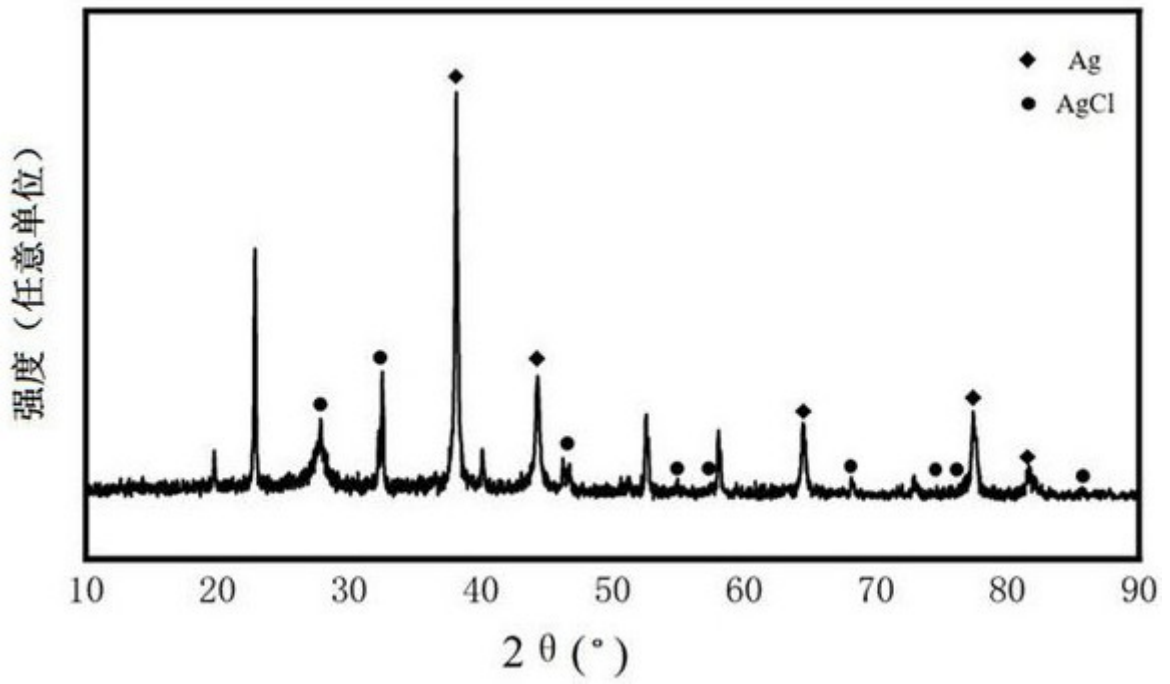


图2

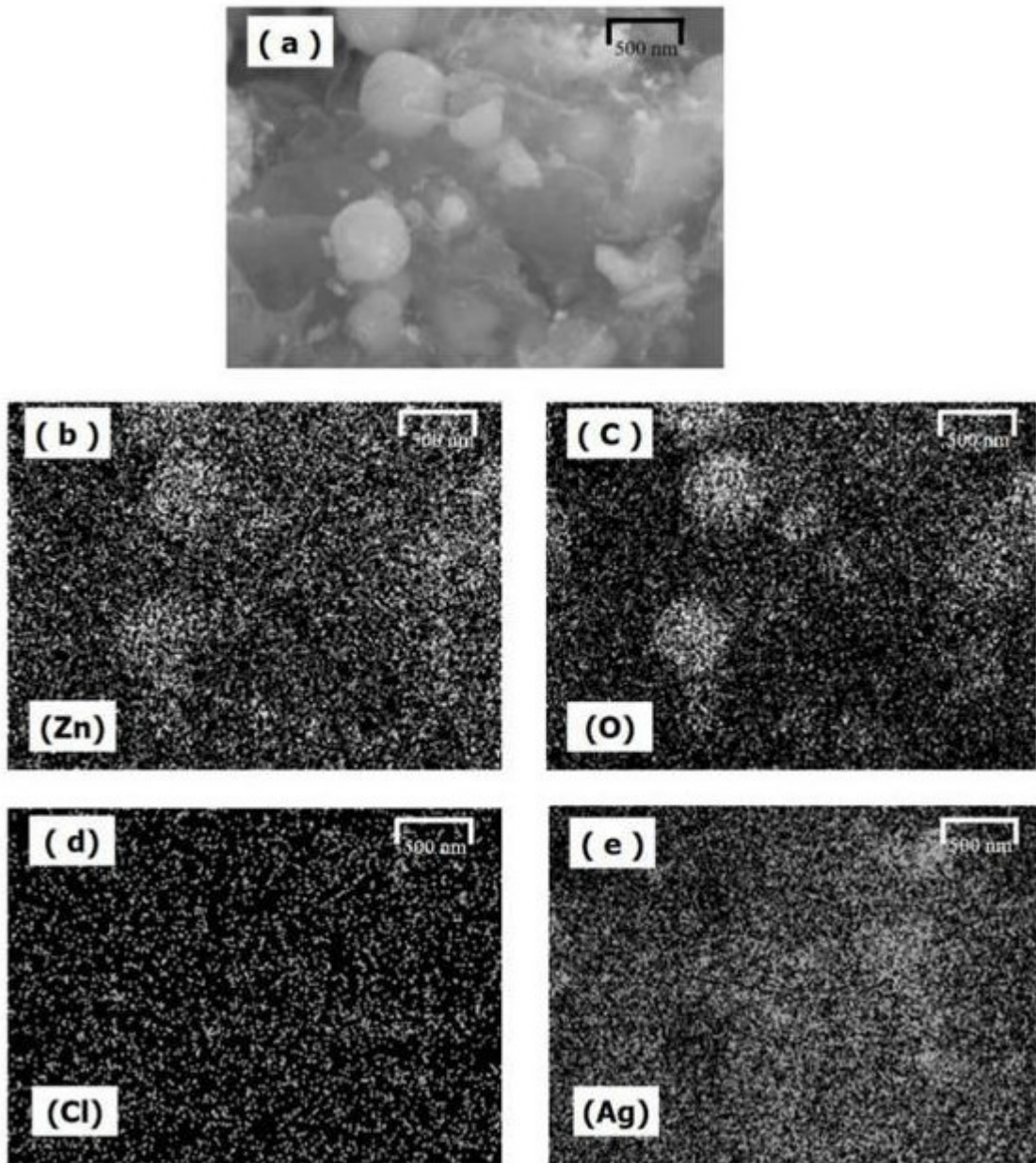


图3