



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109850857 A

(43)申请公布日 2019.06.07

(21)申请号 201711237699.3

(22)申请日 2017.11.30

(71)申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

(72)发明人 李琦 杨炜沂 肖军

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 许宗富 周秀梅

(51) Int. Cl.

C01B 21/082(2006.01)

B01J 27/24(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

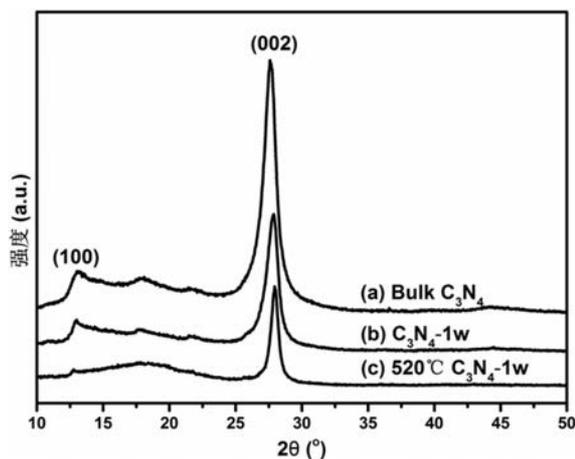
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮
化碳材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种富纳米孔的二维超薄纳
米片石墨相氮化碳材料及其制备方法和应用,属
于功能纳米材料制备、太阳能利用与环境保护技
术领域。该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材
料采用导向热聚合结合两步热处理的工艺制备
获得,具体通过液相模板剂控制纳米片g-C₃N₄材
料的厚度,再通过两步热处理工艺参数的设计在
纳米片上制造纳米孔,纳米孔的存在可引入更多
的活性位点,使最终获得的纳米片g-C₃N₄材料不
仅具有合适的光吸收特性,而且具有较高的光生
电子与空穴分离效率,改善了块状g-C₃N₄材料光
催化效率低的缺陷,可直接应用于太阳光下有机
物的分解、微生物病原体的灭活及光催化还原
CO₂制有机物。



1. 一种富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料,其特征在于:该纳米片石墨相氮化碳材料的厚度2-10nm,片上纳米孔孔径为10-50nm。

2. 根据权利要求1所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的制备方法,其特征在于:该纳米片石墨相氮化碳材料采用导向热聚合结合两步热处理的工艺制备获得。

3. 根据权利要求2所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的制备方法,其特征在于,该纳米片g-C₃N₄材料的制备方法包括以下具体步骤:

(1) 导向热聚合:将聚乙二醇和三聚氰胺溶解于去离子水中,聚乙二醇与三聚氰胺的重量比例为1:(10-100),在80℃下搅拌蒸发掉水分,接着继续干燥12小时后得到前驱物;

(2) 两步热处理:将步骤(1)所得前驱物经研磨后,置于密闭坩埚中在450-610℃条件下进行第一步热处理,将经第一步热处理后的块状粉末经研磨后,置于敞口坩埚中在500-520℃条件下进行第二步热处理,即得到所述富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料。

4. 根据权利要求2-3所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述聚乙二醇的分子量为1000-40000。

5. 根据权利要求2-3所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,第一步热处理的时间为2-4小时。

6. 根据权利要求2-3所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,第二步热处理的时间为2-6小时。

7. 根据权利要求2-6所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料,其特征在于:所述富纳米孔的二维超薄二维纳米g-C₃N₄的光吸收特性比不富纳米孔的g-C₃N₄纳米片发生明显蓝移。

8. 根据权利要求1所述的富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料的应用,其特征在于:该材料可直接应用于太阳光下有机物的分解、微生物病原体的灭活及光催化还原CO₂制有机物。

一种富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料及其制备方法 and 应用

技术领域

[0001] 本发明涉及功能纳米材料制备、太阳能利用与环境保护技术领域,具体涉及一种富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在过去的几十年中,光催化技术由于其在解决全球能源危机和环境污染问题上的巨大潜力而受到广泛关注。目前,大多数光催化材料体系依然集中在传统的无机过度金属氧化物半导体上,特别是对传统无机半导体光催化材料改性(如金属、非金属掺杂,金属颗粒沉积和构建异质结等)及新型半导体光催化材料的探索。

[0003] 近年来,新型非金属有机聚合物半导体g-C₃N₄光催化材料由于其具有环境友好、成本低廉、低温稳定性好及优良的光吸收性能等优点而受到广泛关注。但采用传统制备方法获取的多为光催化活性低的块体C₃N₄,进而限制了其进一步走向实际应用。为了提高半导体g-C₃N₄光催化材料的光催化效率,科研人员提出了多种技术手段,如:金属/非金属原子掺杂(例如:C,B,O,S,P,Br,I,V,Fe),在其晶体结构中嵌入丙二酰脲或含有其它杂质原子的分子,通过剥离的手段形成薄纳米片,调整结晶度、缺陷和与其它半导体复合等;近些年的研究表明,构建超薄二维纳米片和缺陷调控的技术手段能显著提高g-C₃N₄(石墨相氮化碳)光催化性能。

[0004] 超薄二维纳米片和引入利用光生电子-空穴分离的缺陷,能够在g-C₃N₄表面提供更多的活性位点,同时减少光生载流子由体相向表面迁移的距离,最终提高g-C₃N₄材料的整体光催化效率。另外,适当的缺陷还有利于调整材料的能带位置,从而改变材料的光吸收性能和调整光生载流子的氧化还原能力。目前,为了获取超薄g-C₃N₄纳米片通常采取将g-C₃N₄块体材料利用超声、化学或热处理等方法;然而,这些往往会带来费时、产率低和容易造成环境污染等问题。另一方面,为了获取多孔大比表面积g-C₃N₄材料;通常采用模板法来合成,但在后期处理中往往需要HF或NH₄HF₂等毒性较强的物质来处理。然而,不管通过什么方法都很难获得较高产量的同时具有二维超薄和多孔性质的g-C₃N₄材料。因此,探寻“绿色”合成较高产量的二维超薄多孔性质的g-C₃N₄材料是太阳能高效利用与环境修复领域一个十分重要的研究方向。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料及其制备方法和应用,该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料采用导向热聚合结合二步热处理的工艺制备获得,具体通过液相模板剂控制纳米片g-C₃N₄材料的厚度,再通过二步热处理工艺参数的设计在纳米片上制造纳米孔,纳米孔的存在可引入更多的活性为,使最终获得的纳米片g-C₃N₄材料不仅具有合适的光吸收特性,而且具有较高的光生电子与空穴分离效率,改善了块状g-C₃N₄材料光催化效率低的缺陷,可直接应用于太阳光下有机物的分解、微

生物病原体的灭活及光催化还原CO₂制有机燃料。

[0006] 本发明所采用的技术方案如下：

[0007] 一种富纳米孔的二维超薄纳米片石墨相氮化碳材料，其特征在于，该纳米片的厚度2-10nm，片上纳米孔孔径为10-50nm。

[0008] 该纳米片g-C₃N₄材料采用导向热聚合结合两步热处理的工艺制备获得，包括以下具体步骤：

[0009] (1) 导向热聚合：将聚乙二醇和三聚氰胺溶解于去离子水中，聚乙二醇与三聚氰胺的重量比例为1：(10-100)，在80℃下搅拌蒸发掉水分，接着继续干燥12小时后得到前驱物；

[0010] (2) 两步热处理：将步骤(1)所得前驱物经研磨后，置于密闭坩埚中在450-610℃条件下进行第一步热处理，将经第一步热处理后的块状粉末经研磨后，置于敞口坩埚中在500-520℃条件下进行第二步热处理，即得到所述富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料。

[0011] 该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料的制备方法步骤(1)中，所述聚乙二醇的分子量为1000-40000。

[0012] 该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料的制备方法步骤(2)中，第一步热处理的时间为2-4小时。

[0013] 该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料的制备方法步骤(2)中，第二步热处理的时间为2-6小时。。

[0014] 该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料的光吸收特性比不富纳米孔的g-C₃N₄纳米片发生明显蓝移。

[0015] 该富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料直接应用于太阳光下有机物的分解、微生物病原体的灭活及光催化还原CO₂制有机物。

[0016] 本发明的设计原理如下：

[0017] 采用导向热聚合结合两步热处理的工艺制备获得，具体通过液相模板剂控制纳米片g-C₃N₄材料的厚度，再通过两步热处理工艺参数的设计在纳米片上制造纳米孔，纳米孔的存在可引入更多的活性为，使最终获得的纳米片g-C₃N₄材料不仅具有合适的光吸收特性，而且具有较高的光生电子与空穴分离效率，改善了块状g-C₃N₄材料光催化效率低的缺陷，可直接应用于太阳光下有机物的分解、微生物病原体的灭活及光催化还原CO₂制有机物。

[0018] 本发明最根本的出发点是制约半导体光催化材料应用于实际的主要瓶颈是光生载流子的极易复合和材料表面催化反应活性位点少从而导致光催化效率低下；为了解决这一难题成功合成了富纳米孔的二维超薄g-C₃N₄光催化纳米片材料，以减少光生电子与空穴的体相扩散距离增强材料体系的光催化氧化还原能力。最终的目的是通过材料设计，使半导体光催化材料具有更高的光催化活性和潜在的商用价值。在材料选择方面我们选择价格低廉的三聚氰胺作为反应前驱体，利用直链结构的结构“导向剂”聚乙二醇为模板；在合成工艺上我们仅仅采用简单的热处理最终成功合成出具有多孔结构的g-C₃N₄纳米片光催化材料。

[0019] 本发明的优点在于：

[0020] 1. 本发明采用超分子聚合物聚乙二醇作为模板导向剂，通过调节导向剂的分子量成功实现对g-C₃N₄光催化纳米片厚度的可控合成。

[0021] 2. 本发明通过对合成的纳米片进行后期热处理，可通过热处理工艺参数的设计来

实现纳米片上纳米孔的调控。

[0022] 3. 本发明工艺流程简单、操作简便, 能耗低, 适合大批量生产。

[0023] 4. 本发明的富纳米孔的二维超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片光催化材料实现了光生电子与空穴的高效分离, 具有很高的光催化还原活性可以直接用来降解水中有机污染物和杀灭微生物, 也可用于光解制氢和光还原 CO_2 。

附图说明

[0024] 图1为实施例1所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片和多孔 $g-C_3N_4$ 纳米片与块体 $g-C_3N_4$ 晶体结构表征XRD图。

[0025] 图2为实施例2所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片晶体结构表征XRD图。

[0026] 图3为实施例2所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片晶体结构表征SEM图; 其中: (a) 块体 C_3N_4 , (b) C_3N_4-1w 纳米片, (c) C_3N_4-1w 多孔纳米片。

[0027] 图4为实施例3所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片晶体结构表征SEM图; 其中: (a) C_3N_4-1w 纳米片, (b) C_3N_4-2w 纳米片, (c) C_3N_4-4w 纳米片。

[0028] 图5为实施例1所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片晶体结构表征TEM图; 其中: (a) C_3N_4-1w 纳米片, (b) C_3N_4-1w 多孔纳米片。

[0029] 图6为实施例1所制备 $g-C_3N_4$ 纳米片光吸收曲线图; 其中: (a) C_3N_4-1w 纳米片, (b) C_3N_4-1w 多孔纳米片。

[0030] 图7为实施例1、2和实施例3制备的 $g-C_3N_4$ 纳米片和多孔 $g-C_3N_4$ 纳米片及块体 $g-C_3N_4$ 光催化降解5ppm罗丹明B性能。

[0031] 图8为实施例1与块体 $g-C_3N_4$ 光催化灭活大肠杆菌性能。

[0032] 图9为实施例1中所制备的多孔超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片光催化还原 CO_2 性能。

具体实施方式

[0033] 以下结合附图和实施例详述本发明。

[0034] 本发明富纳米孔的二维超薄纳米片 $g-C_3N_4$ 材料的制备方法如下:

[0035] (1) 导向热聚合: 将聚乙二醇和三聚氰胺溶解于去离子水中, 聚乙二醇与三聚氰胺的重量比例为1: (10-100), 在 $80^\circ C$ 下搅拌蒸发掉水分, 接着继续干燥12小时后得到前驱物(块体 C_3N_4);

[0036] (2) 二步热处理: 将步骤(1)所得前驱物经研磨后, 置于密闭坩埚中在 $450-610^\circ C$ 条件下进行第一步热处理, 获得 C_3N_4-2w 纳米片; 将经第一步热处理后的块状粉末经研磨后, 置于敞口坩埚中在 $500-520^\circ C$ 条件下进行第二步热处理, 即得到所述富纳米孔的二维超薄纳米片 $g-C_3N_4$ 材料(多孔纳米片)。可调控超薄二维多孔纳米片 $g-C_3N_4$ 光催化材料的孔径约为 $50nm$, 产量约为30%; 该多孔二维纳米 $g-C_3N_4$ 光催化材料的吸收峰较 $g-C_3N_4$ 纳米片发生明显蓝移。

[0037] 实施例1

[0038] 1). 将5g的三聚氰胺和0.05g聚乙二醇(相对分子质量约为10000)溶解在30mL的去离子水中, 在 $80^\circ C$ 下搅拌蒸发掉水分, 接着继续干燥12小时后得到前驱物;

[0039] 2). 将1)步骤中所得前驱物经研磨后, 置于密闭坩埚中放入马弗炉在空气氛围下

600℃烧结,升温速度5℃/min,保温2小时,得到结块的g-C₃N₄纳米片;

[0040] 3).将2)步骤中结块的g-C₃N₄纳米片研磨成粉状颗粒后,取一定量放入刚玉坩埚,置于敞口坩埚中再次放入马弗炉在空气氛围下520℃烧结,升温速度2℃/min,保温6小时,得到多孔的g-C₃N₄纳米片1。

[0041] 实施例2

[0042] 与实施例1不同之处在于:步骤(1)中对所用聚乙二醇的分子量进行调整。共两组实验,第一组:聚乙二醇(相对分子质量约为20000);第二组:聚乙二醇(相对分子质量约为40000)。

[0043] 实施例3

[0044] 与实施例1不同之处在于:步骤(3)中对放入马弗炉在空气氛围下烧结温度进行调整。共五组实验,第一组:马弗炉在空气氛围下500℃烧结;第二组:马弗炉在空气氛围下540℃烧结;第三组:马弗炉在空气氛围下560℃烧结;第四组:马弗炉在空气氛围下580℃烧结;第五组:马弗炉在空气氛围下600℃烧结。

[0045] 实施例4

[0046] 与实施例1不同之处在于:步骤(3)中对放入马弗炉在空气氛围下烧结时间进行调整。共五组实验,第一组:马弗炉在空气氛围下520℃烧结2小时;第二组:马弗炉在空气氛围下520℃烧结4小时;第三组:马弗炉在空气氛围下520℃烧结6小时。

[0047] 实施例5

[0048] 本实施例为实施例1制备的超薄二维多孔纳米片g-C₃N₄材料的光催化应用,过程如下:

[0049] 1)将20mg实施例1中得到的粉末加入5ppm罗丹明B水溶液中置于磁力搅拌器上黑暗条件下搅拌30分钟,置于300W氙灯光源下使光照射到悬浮液,光源波长为可见光400-700nm,强度为35mW/cm²,光照60分钟。

[0050] 2)每隔一定时间取10mL悬浮液离心分离纳米粉体,取上清液测定溶液中剩余的罗丹明B浓度。

[0051] 实施例6

[0052] 本例为实施例2、3、4制备的超薄二维多孔纳米片g-C₃N₄材料的应用,过程如下:

[0053] 1)分别将20mg实施例2和3中得到的粉末加入5ppm罗丹明B水溶液中置于磁力搅拌器上黑暗条件下搅拌30分钟,置于300W氙灯光源下使光照射到悬浮液,光源波长为可见光400-700nm,强度为35mW/cm²,光照60分钟。

[0054] 2)每隔一定时间取10mL悬浮液离心分离纳米粉体,取上清液测定溶液中剩余的溴酸根离子浓度。

[0055] 实施例7

[0056] 本例为实施例1制备的超薄二维多孔纳米片g-C₃N₄材料的应用,过程如下:

[0057] 1)分别将10mg实施例4中得到的粉末和9mL缓冲液(0.05mol/L KH₂PO₄+0.05mol/L K₂HPO₄,pH=7)加入60mm*15mm的培养皿中置于,材料与菌液的用量比为1mg/mL菌液。置于300W氙灯光源下使光照射到悬浮液,光源波长为可见光400~700nm,强度为35mW/cm²,光照120分钟。

[0058] 2)每隔一定时间取0.1mL菌液用缓冲溶液稀释到适当浓度(使得稀释培养后在培

养皿上所得菌落数在30-300之间),吸取三个0.1mL的平行样在三个90mm*15mm琼脂培养皿上涂抹均匀,然后37℃恒温培养15小时后,计算存活菌落数。

[0059] 实施例8

[0060] 本实施例为实施例1制备的超薄二维多孔纳米片g-C₃N₄材料的光催化应用,过程如下:

[0061] 1) 将20mg实施例1中得到的粉末加入0.1mol/L, 50mL NaHCO₃水溶液中置于磁力搅拌器上黑暗条件并一直持续通入高纯CO₂下搅拌30分钟,置于300W氙灯光源下全光谱使光照射到悬浮液,光照8小时。

[0062] 2) 每隔一定时间取1μL液体,注入气相色谱检测。

[0063] 实施例9

[0064] 本实施例为实施例2、3、4制备的超薄二维多孔纳米片g-C₃N₄材料的光催化应用,过程如下:

[0065] 1) 将20mg实施例2、3、4中得到的粉末加入0.1mol/L, 50mL NaHCO₃水溶液中置于磁力搅拌器上黑暗条件并一直持续通入高纯CO₂下搅拌30分钟,置于300W氙灯光源下全光谱使光照射到悬浮液,光照8小时。

[0066] 2) 每隔一定时间取1μL液体,注入气相色谱检测。

[0067] 图1为实施例1制备的g-C₃N₄纳米片与富纳米孔的g-C₃N₄纳米片晶体结构表征XRD图。

[0068] 图2为实施例2所制备g-C₃N₄纳米片晶体结构表征XRD图。

[0069] 图3为实施例1制备g-C₃N₄纳米片与富纳米孔的g-C₃N₄纳米片晶体结构表征SEM图。

[0070] 图4为实施例2制备g-C₃N₄纳米片与富纳米孔的g-C₃N₄纳米片晶体结构表征SEM图。

[0071] 图5为实施例1制备g-C₃N₄纳米片与富纳米孔的g-C₃N₄纳米片晶体结构表征TEM图。

[0072] 图6为实施例1制备的g-C₃N₄纳米片光吸收曲线图。

[0073] 图7为块体C₃N₄与实施例1、2及3所制备的纳米光催化材料在可见光条件下光催化降解水中罗丹明B实验结果,从图7中可以看出:①块体g-C₃N₄在可见光条件下能降解一定量的罗丹明B;②g-C₃N₄纳米片在可见光条件下降解效果均好于块体g-C₃N₄,而且多孔超薄的g-C₃N₄纳米片光催化效果好于超薄g-C₃N₄纳米片,最差的为块状g-C₃N₄;同时,聚乙二醇作为模板合成的g-C₃N₄纳米片性能明显优于没加聚乙二醇所合成的块状g-C₃N₄;但随着分子量的增加,当量增加到一定量时催化效果下降。

[0074] 图8所示为实施例1可见光光催化杀菌实验结果,结果表明,①块体g-C₃N₄在可见光条件下能降解一定量的罗丹明B;②g-C₃N₄纳米片在可见光条件下降解效果均好于块体g-C₃N₄,而且多孔超薄的g-C₃N₄纳米片光催化效果好于超薄g-C₃N₄纳米片,最差的为块状g-C₃N₄。

[0075] 图9所示为实施例1可见光光催化还原CO₂实验结果,结果表明,多孔超薄g-C₃N₄能在液相条件下能将CO₂转换成甲醇,并且具有较高的产率。

[0076] 实施例结果表明,本发明合成工艺的设计,成功实现富纳米孔的二维超薄纳米片g-C₃N₄材料的合成。该非金属基光催化材料可直接应用于太阳光下水中有机污染物和微生物的光催化净化及光催化还原CO₂制有机物,改进了传统C₃N₄光催化材料效率低的缺陷。

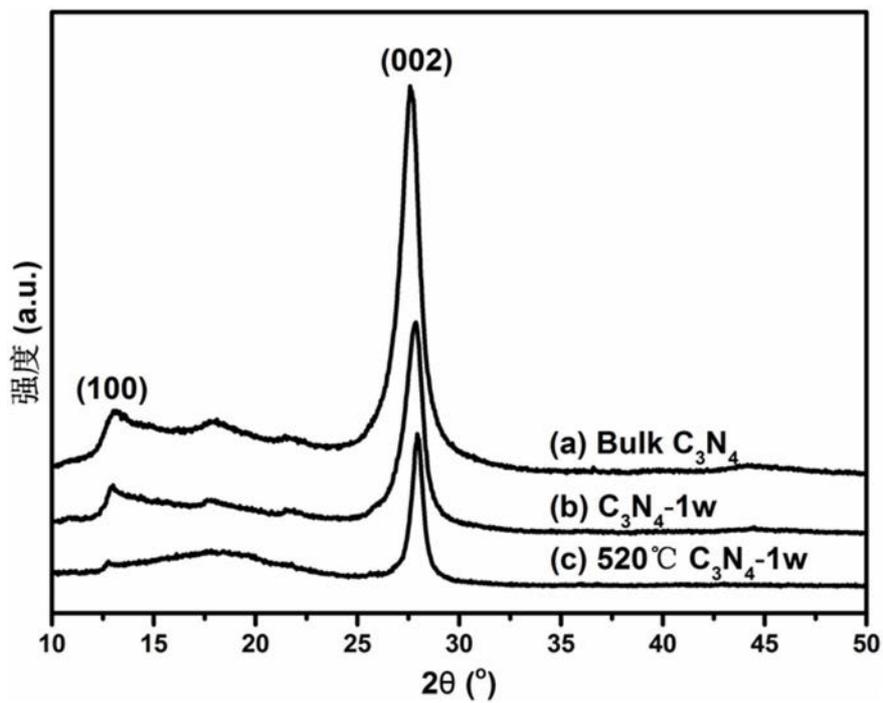


图1

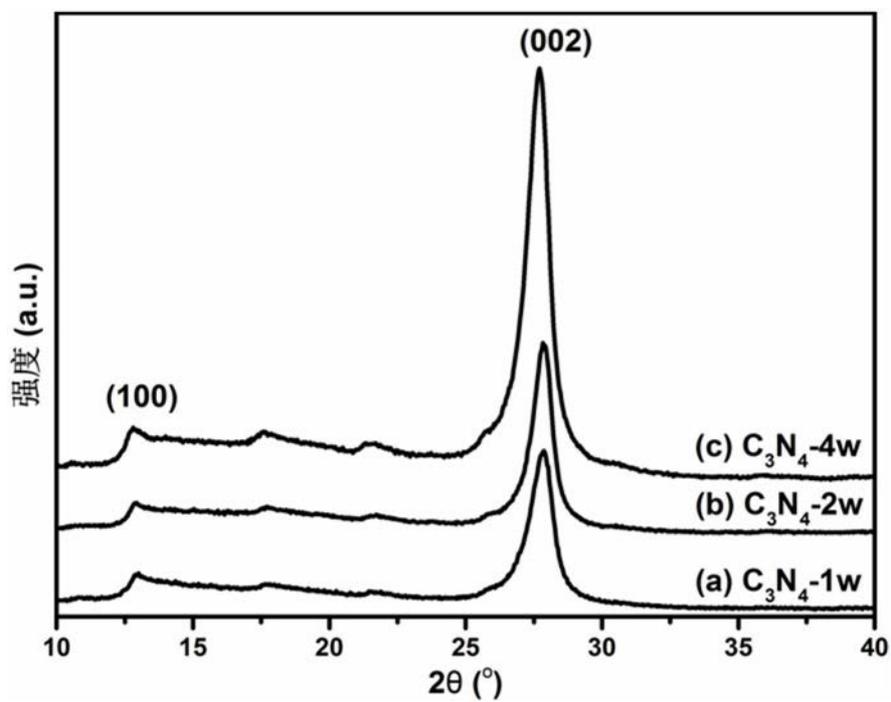


图2

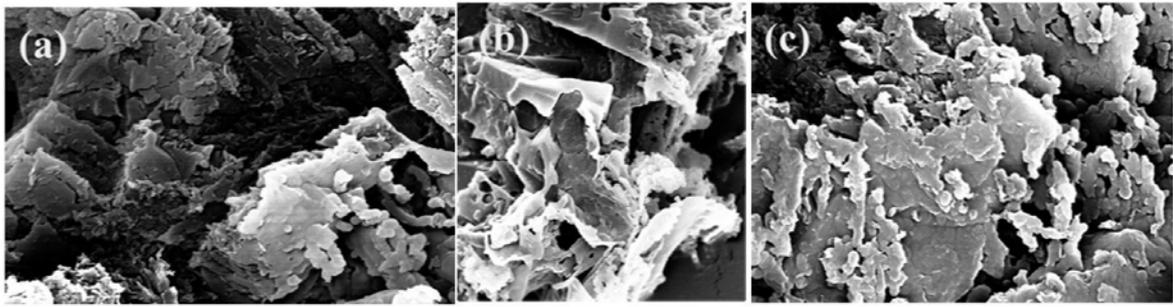


图3

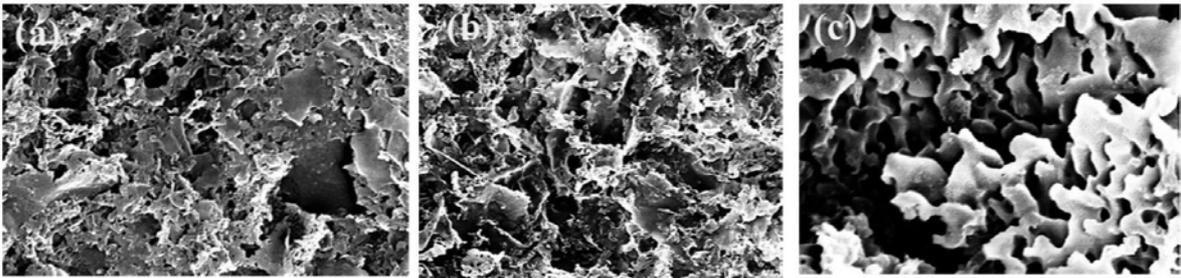
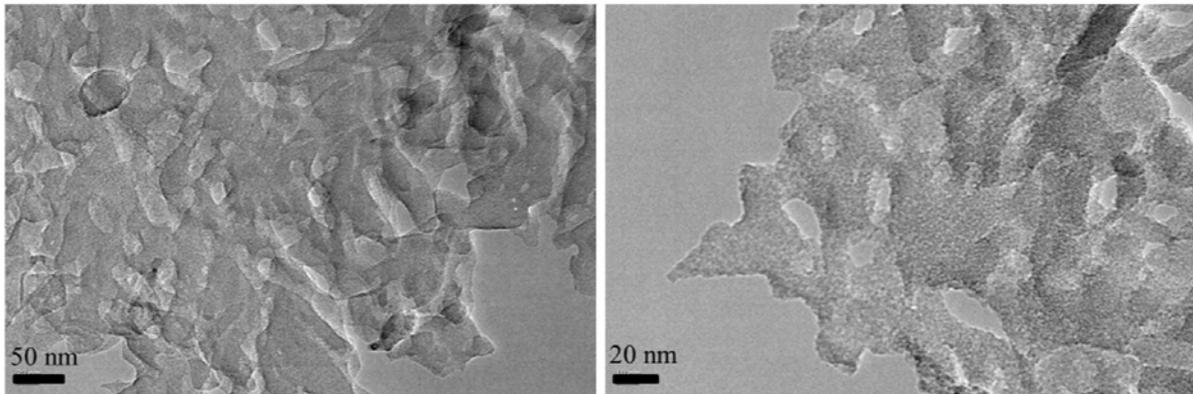


图4



(a)

(b)

图5

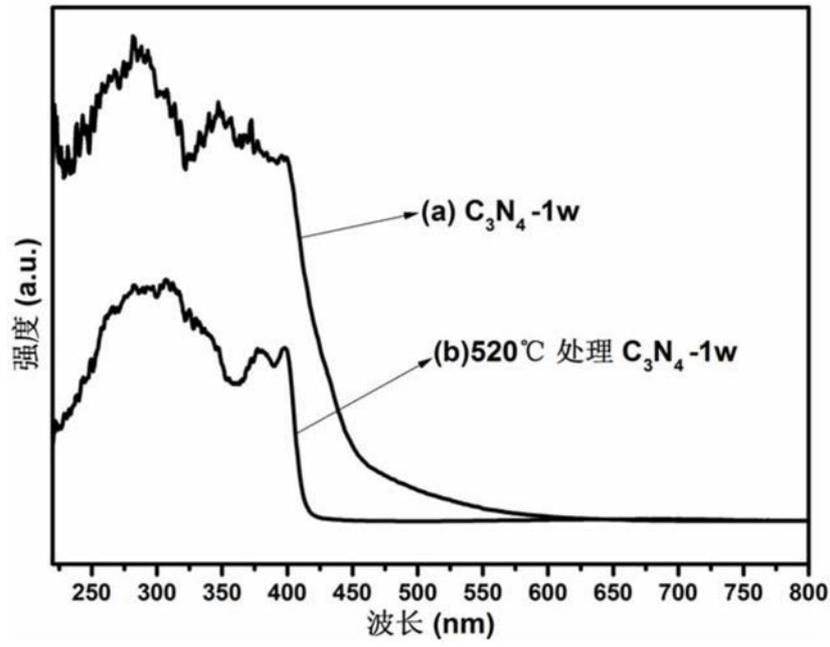


图6

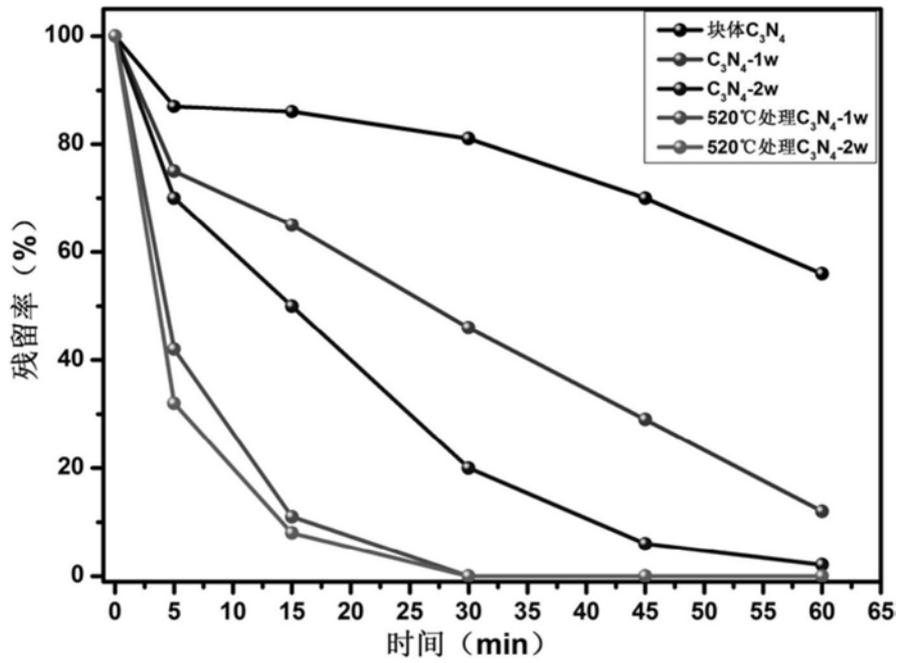


图7

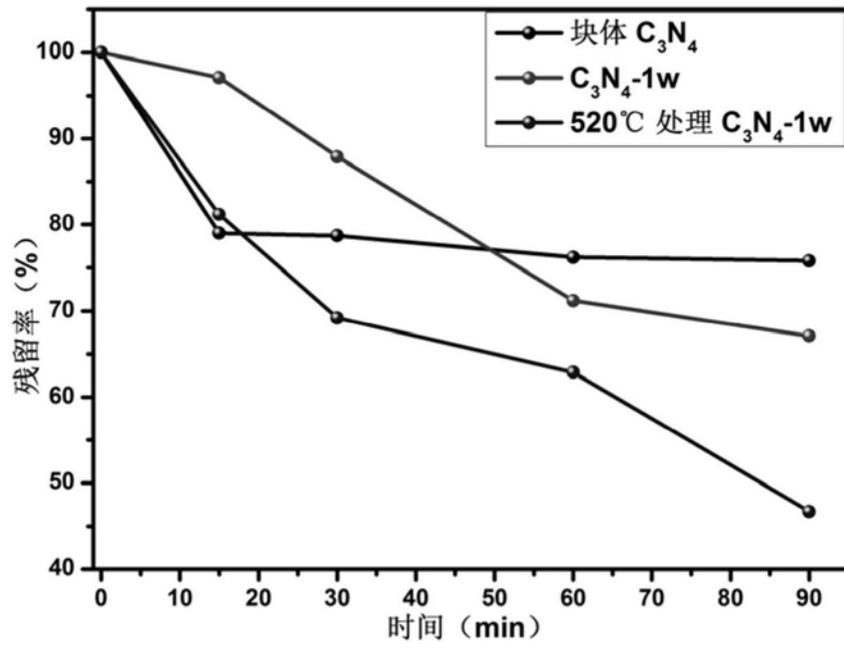


图8

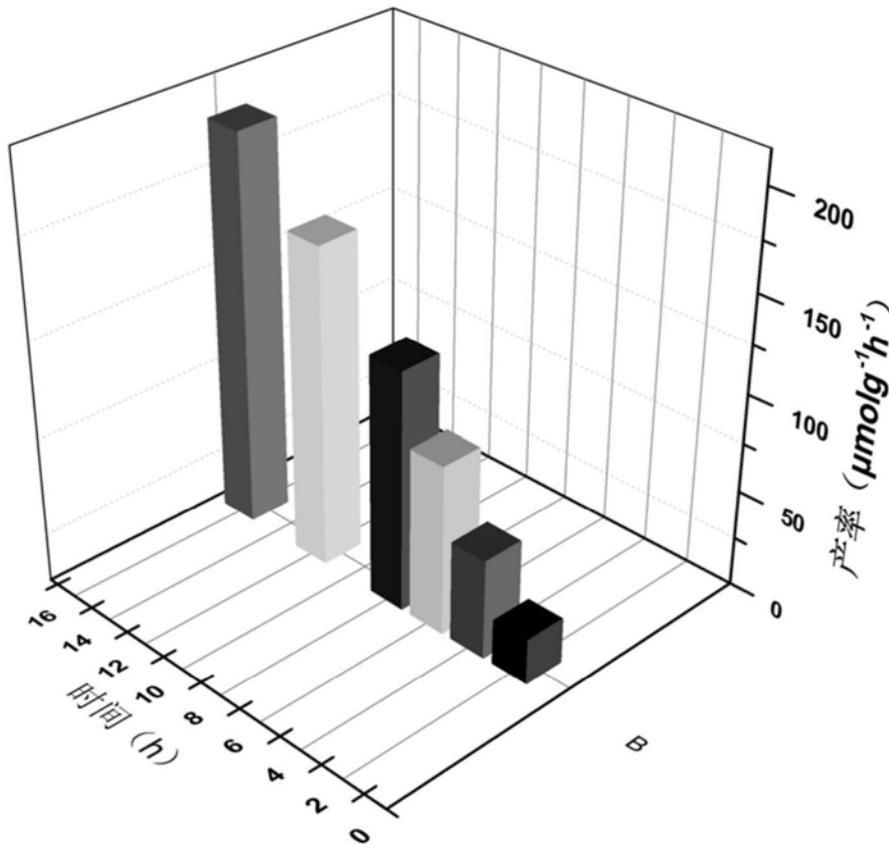


图9