



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103240119 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201310174297.9

(22) 申请日 2013.05.13

(73) 专利权人 福州大学

地址 350002 福建省福州市鼓楼区工业路
523 号

(72) 发明人 王心晨 郑云 张贵刚 任禾

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

B01J 31/06(2006.01)

C01B 3/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102874777 A, 2013.01.16,

WO 03/050036 A1, 2003.06.19,

Haiying Jin. Mesoporous Silicas

by Self-Assembly of Lipid Molecules:

Ribbon, Hollow Sphere, and Chiral Materials.

《Chem. Eur. J.》. 2008, 第 14 卷

Cristiano Geraldo de Faria

等. Conformational Analysis and

Electronic Structure of Chiral Carbon

and Carbon Nitride Nanotubes. 《Materials
Research》. 2011, 第 14 卷 (第 4 期),

Cristiano Geraldo de Faria

等. Conformational Analysis and

Electronic Structure of Chiral Carbon

and Carbon Nitride Nanotubes. 《Materials
Research》. 2011, 第 14 卷 (第 4 期),

檀波等. 介孔类石墨氮化碳的制备及其催化
Knoevenagel 缩合反应. 《化学通报》. 2013, 第
76 卷 (第 2 期),

审查员 刘蕾

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化
剂

(57) 摘要

本发明公开了一种手性石墨相氮化碳聚合物
半导体光催化剂及其制备方法和应用,属于材料
制备及光催化技术领域。手性石墨相氮化碳的
合成是以氰胺为前驱物,手性介孔二氧化硅为
硬模板,通过热聚合,最终除去模板得到的。本
发明制备的手性石墨相氮化碳具有手性螺旋棒
状形貌和微纳结构,与传统的体相氮化碳相比,
表现出特殊的圆二色性和光学活性,具有更大
的比表面积和更强的光吸收性能,在可见光下
展示出良好的光催化产氢性能。本发明合成了
手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂并改
进了制备工艺,具有重要的应用前景。

1. 一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂,其特征在于:所述手性石墨相氮化碳聚合物具有手性螺旋棒状的形貌和微纳结构,并且具有圆二色性和光学活性;

手性石墨相氮化碳聚合物的比表面积为 $50-100 \text{ m}^2/\text{g}$,吸收可见光,光吸收带边在 $450-600 \text{ nm}$;

制备方法包括以下步骤:

(1) 合成手性介孔二氧化硅;

(2)将手性介孔二氧化硅于 550°C 焙烧 6h,研磨,加入 1 mol/L HCl , 80°C 搅拌,离心,烘干,研磨;

(3)在圆底烧瓶中,加入质量比为 $8:1\sim 6:1$ 的氰胺和经步骤(2)处理后的手性介孔二氧化硅,抽真空、加热和超声, $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 搅拌;水洗,取沉淀,烘干,研磨;将固体粉末于 N_2 气氛中 $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 $1\text{h} \sim 10\text{h}$;焙烧后的固体中加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液,洗涤,烘干,即得手性石墨相氮化碳聚合物。

2. 一种如权利要求 1 所述的手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂的应用,其特征在于:所述的手性石墨相氮化碳聚合物应用于可见光下光催化分解水制取氢气,且产氢速率是体相石墨相氮化碳的 7 倍。

一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备及光催化技术领域,具体涉及一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 如果一种物质与它的镜像不重合,我们就称它具有手性,这种物质称为手性物质。手性物质广泛存在于自然界及人工合成的材料和药物中。由于其在材料、催化、传感、分子识别等方面具有重要作用,人工合成手性材料具有重要的意义。目前,人们已经制备了手性的二氧化硅、金属氧化物、金原子簇、分子筛、金属-有机框架材料、有机物、聚合物等等。其中比较典型的例子是手性介孔二氧化硅材料。最近,车顺爱等人成功合成了具有手性螺旋结构的介孔二氧化硅材料(Nature, 2004, 429, 281; Adv. Mater. 2006, 18, 593; Chem. Eur. J. 2008, 14, 6413)。由于手性二氧化硅具有精致的形貌、规则的孔道、大的比表面积和良好的物理化学稳定性,它可以作为一种硬模板来传递手性和合成新的手性材料。

[0003] 近年来,石墨相氮化碳半导体聚合物材料作为一种不含金属的可见光光催化剂,受到科学家和研究者们的关注(Nat. Mater. 2009, 8, 76)。但由于它是体相物质,缺陷多,比表面积小,活性位少,影响了它的量子效率和光催化活性。于是人们希望通过控制氮化碳的结构和形貌来提高其光催化活性。我们课题组在氮化碳的结构和形貌调控上做了大量的工作,如合成SBA-15型有序介孔氮化碳、球状氮化碳等(Adv. Funct. Mater. 2013, doi:10.1002/adfm.201203287; Nature Communications 2012, 3, 1139)。但是将手性和螺旋的微纳结构引入氮化碳的研究工作尚未见报道。对氮化碳进行手性调控,是一种全新的改性修饰手段,有望改变其结构参数及光学、电学、光催化性能。手性螺旋石墨相氮化碳聚合物材料将会在手性光开关、分子识别、选择性吸附分离、传感器和催化等领域中有广泛的应用前景。此外,将手性从无机材料二氧化硅传递到聚合物氮化碳,实现了材料学上的手性复制过程,对于合成手性材料具有重要的指导作用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂及其制备方法和应用。本发明制备的手性石墨相氮化碳具有手性螺旋棒状形貌和微纳结构,与传统的体相氮化碳相比,表现出特殊的圆二色性和光学活性,具有更大的比表面积和更强的光吸收性能,在可见光下展示出良好的光催化产氢性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂为具有手性螺旋棒状的形貌和微纳结构的半导体聚合物,化学式为 C_3N_4 ,且为类石墨相,比表面积为 $50-100\text{ m}^2/\text{g}$,吸收可见光,光吸收带边在 $450-600\text{ nm}$,并具有光催化分解水制取氢气的性能,可作为一种光催化剂,同时具有特殊的圆二色性和光学活性。

[0007] 制备如上所述的手性石墨相氮化碳聚合物半导体光催化剂的方法是以氰胺为前驱物和手性介孔二氧化硅为硬模板,进行热聚合,除去模板,得到手性石墨相氮化碳聚合物。包括以下步骤:

[0008] (1)合成手性介孔二氧化硅(Adv. Mater. 2006, 18, 593; Chem. Eur. J. 2008, 14, 6413)。将L-丙氨酸(或D-丙氨酸)、氢氧化钠溶液、30%的丙酮溶液混合,在0℃下分别滴加十四烷基酰氯和NaOH溶液,维持pH 12,反应结束后,加入HCl溶液调节pH 1~pH5,搅拌,洗涤,烘干,得到C₁₄-L-AlaA(或C₁₄-D-AlaA)。取0.3g~1g C₁₄-L-AlaA(或C₁₄-D-AlaA)加1g~15g水和1g~10g NaOH(0.1mol/L)溶液,室温搅拌溶解,再加入1g~10gHCl(0.01mol/L)溶液,22℃下搅拌1h,加入0.23g~5.46g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和1.46g~6.23g正硅酸乙酯的混合物,搅拌0.5h,静置1~3天,离心,水洗,烘干。

[0009] (2)将手性介孔二氧化硅于450℃~600℃焙烧1~10h,研磨,加入1 mol/L HCl,80℃搅拌,离心,烘干,研磨。

[0010] (3)在圆底烧瓶中,加入质量比为8:1~6:1的氰胺和步骤(2)的手性介孔二氧化硅,抽真空、加热和超声,60℃~90℃搅拌;水洗,取沉淀,烘干,研磨;将固体粉末于N₂气氛中450℃~600℃焙烧1h~10h;焙烧后的固体中加入4 mol/L氟化氢铵溶液,洗涤,烘干,即得手性石墨相氮化碳聚合物。

[0011] 所述的手性石墨相氮化碳聚合物应用于可见光下光催化分解水制取氢气,且产氢速率是体相石墨相氮化碳的7倍。

[0012] 本发明的显著优点在于:

[0013] (1)本发明首次合成了具有手性形貌和纳米结构的石墨相氮化碳聚合物,并表现出有别于传统氮化碳材料的特殊的圆二色性和光学活性。

[0014] (2)本发明合成的手性石墨相氮化碳聚合物不含金属,具有廉价、环保、稳定、质轻等优点。

[0015] (3)本发明的制备方法能够有效地将二氧化硅的手性复制到氮化碳中,并适用于合成其他形貌和微纳结构的氮化碳,具有良好的可调控性和广谱性。

[0016] (4)本发明首次将手性螺旋聚合物材料应用于光催化制取氢气,发现手性调控有利于提高氮化碳的光催化产氢性能,而且手性氮化碳具有良好的活性稳定性。

附图说明

[0017] 图1为实施例1所得的手性石墨相氮化碳的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0018] 图2为实施例1所得的手性石墨相氮化碳的固体¹³C核磁共振(¹³C NMR)图。

[0019] 图3为实施例1所得的手性石墨相氮化碳的扫描电镜(SEM)图。

[0020] 图4为实施例1所得的手性石墨相氮化碳的透射电镜(TEM)图。

[0021] 图5为实施例1所得的手性石墨相氮化碳的固体漫反射圆二色性光谱(DRCD)和紫外可见吸收光谱图,并与传统的体相氮化碳进行对比。

[0022] 图6为实施例1所得的手性石墨相氮化碳与传统的体相氮化碳进行光催化分解水制取氢气的性能比较图。

[0023] 在上述图中,a表示所制备的手性石墨相氮化碳;b表示传统的体相氮化碳。

具体实施方式

[0024] 以下是本发明的几个实施例,进一步说明本发明,但是本发明不仅限于此。

[0025] 实施例 1

[0026] 将 L-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合,在 0℃ 下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液,维持 pH 12,反应结束后,加入 HCl 溶液调节 pH 1,搅拌,洗涤,烘干,得到 C₁₄-L-AlaA。取 0.3g C₁₄-L-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液,室温搅拌溶解,再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液,22℃ 下搅拌 1h,加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物,搅拌 0.5h,静置 1 天,离心,水洗,烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃ 焙烧 6h,研磨,加入 1 mol/L HCl,80℃ 搅拌,离心,烘干,研磨。在圆底烧瓶中,加入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅(质量比为 6:1),抽真空、加热和超声,60℃ 搅拌。水洗,取沉淀,烘干,研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃ 焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液,洗涤,烘干,就合成了手性氮化碳。

[0027] 实施例 2

[0028] 将 L-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合,在 0℃ 下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液,维持 pH 12,反应结束后,加入 HCl 溶液调节 pH 1,搅拌,洗涤,烘干,得到 C₁₄-L-AlaA。取 0.3g C₁₄-L-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液,室温搅拌溶解,再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液,22℃ 下搅拌 1h,加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物,搅拌 0.5h,静置 1 天,离心,水洗,烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃ 焙烧 6h,研磨,加入 1 mol/L HCl,80℃ 搅拌,离心,烘干,研磨。在圆底烧瓶中,加入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅(质量比为 7:1),抽真空、加热和超声,60℃ 搅拌。水洗,取沉淀,烘干,研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃ 焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液,洗涤,烘干,就合成了手性氮化碳。

[0029] 实施例 3

[0030] 将 L-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合,在 0℃ 下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液,维持 pH 12,反应结束后,加入 HCl 溶液调节 pH 1,搅拌,洗涤,烘干,得到 C₁₄-L-AlaA。取 0.3g C₁₄-L-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液,室温搅拌溶解,再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液,22℃ 下搅拌 1h,加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物,搅拌 0.5h,静置 1 天,离心,水洗,烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃ 焙烧 6h,研磨,加入 1 mol/L HCl,80℃ 搅拌,离心,烘干,研磨。在圆底烧瓶中,加入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅(质量比为 8:1),抽真空、加热和超声,60℃ 搅拌。水洗,取沉淀,烘干,研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃ 焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液,洗涤,烘干,就合成了手性氮化碳。

[0031] 实施例 4

[0032] 将 D-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合,在 0℃ 下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液,维持 pH 12,反应结束后,加入 HCl 溶液调节 pH 1,搅拌,洗涤,烘干,得到 C₁₄-D-AlaA。取 0.3g C₁₄-D-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液,室温搅拌溶解,再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液,22℃ 下搅拌 1h,加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物,搅拌 0.5h,静置 1 天,离心,水洗,烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃ 焙烧 6h,研磨,加入 1 mol/L HCl,80℃ 搅拌,离心,烘干,研磨。在圆底烧瓶中,加

入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅（质量比为 6:1），抽真空、加热和超声，60℃搅拌。水洗，取沉淀，烘干，研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液，洗涤，烘干，就合成了手性氮化碳。

[0033] 实施例 5

[0034] 将 D-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合，在 0℃下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液，维持 pH 12，反应结束后，加入 HCl 溶液调节 pH 1，搅拌，洗涤，烘干，得到 C₁₄-D-AlaA。取 0.3g C₁₄-D-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液，室温搅拌溶解，再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液，22℃下搅拌 1h，加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物，搅拌 0.5h，静置 1 天，离心，水洗，烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃焙烧 6h，研磨，加入 1 mol/L HCl，80℃搅拌，离心，烘干，研磨。在圆底烧瓶中，加入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅（质量比为 7:1），抽真空、加热和超声，60℃搅拌。水洗，取沉淀，烘干，研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液，洗涤，烘干，就合成了手性氮化碳。

[0035] 实施例 6

[0036] 将 D-丙氨酸、氢氧化钠溶液、30% 的丙酮溶液混合，在 0℃下分别滴加十四烷基酰氯和 NaOH 溶液，维持 pH 12，反应结束后，加入 HCl 溶液调节 pH 1，搅拌，洗涤，烘干，得到 C₁₄-D-AlaA。取 0.3g C₁₄-D-AlaA 加 10g 水和 10g NaOH(0.1mol/L) 溶液，室温搅拌溶解，再加入 10g HCl (0.01mol/L) 溶液，22℃下搅拌 1h，加入 0.23g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 1.46g 正硅酸乙酯的混合物，搅拌 0.5h，静置 1 天，离心，水洗，烘干。将手性介孔二氧化硅于 550℃焙烧 6h，研磨，加入 1 mol/L HCl，80℃搅拌，离心，烘干，研磨。在圆底烧瓶中，加入氰胺和处理过的手性介孔二氧化硅（质量比为 8:1），抽真空、加热和超声，60℃搅拌。水洗，取沉淀，烘干，研磨。将固体粉末于 N₂ 气氛中 550℃焙烧 4h。焙烧后的固体加入 4 mol/L 氟化氢铵溶液，洗涤，烘干，就合成了手性氮化碳。

[0037] 性能测试

[0038] 图 1 为实施例 1 所得的手性石墨相氮化碳的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图。从图中可以发现手性氮化碳在 13.1° 和 27.6° 处出现两个明显的归属于石墨相氮化碳 (100) 和 (002) 晶面的 XRD 衍射峰，证实制备的产物为石墨相氮化碳。

[0039] 图 2 为实施例 1 所得的手性石墨相氮化碳的固体 ¹³C 核磁共振 (¹³C NMR) 图。从图中可以发现手性氮化碳在 155.6 ppm 和 164.3 ppm 处出现两个明显的核磁共振峰，分别归属于石墨相氮化碳七嗪环结构单元中的 C(i) 和 C(e) 的化学位移，证实制备的产物为石墨相氮化碳。

[0040] 图 3 为实施例 1 所得的手性石墨相氮化碳的扫描电镜 (SEM) 图。从图中可以发现手性石墨相氮化碳具有均匀的手性螺旋棒状形貌，棒的直径约 100~200 nm，长度在 0.5~2 μm，并同时具有左旋和右旋的棒。

[0041] 图 4 为实施例 1 所得的手性石墨相氮化碳的透射电镜 (TEM) 图。从图中可以发现手性石墨相氮化碳具有均匀的手性螺旋棒状形貌。

[0042] 图 5 为实施例 1 所得的手性石墨相氮化碳的固体漫反射圆二色性光谱 (DRCD) 和紫外可见吸收光谱图。从图中可以发现手性石墨相氮化碳的光吸收范围在 200-450 nm，与体相氮化碳相比，吸收带边发生红移且光吸收强度增加。手性石墨相氮化碳在 420nm 处有

正的科顿效应,表现出圆二色性,进一步证明了其特殊的光学活性和手性。而体相氮化碳在圆二色性光谱中几乎没有信号。

[0043] 图6为实施例1所得的手性石墨相氮化碳与体相氮化碳光催化分解水制取氢气的性能比较图。从图中可以发现手性石墨相氮化碳在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)下的产氢速率达到 $74 \mu\text{mol h}^{-1}$,与体相氮化碳($10 \mu\text{mol h}^{-1}$)相比提高了7倍。同时手性石墨相氮化碳保持了较高的活性稳定性,在长达16 h的反应中未见明显失活。

[0044] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

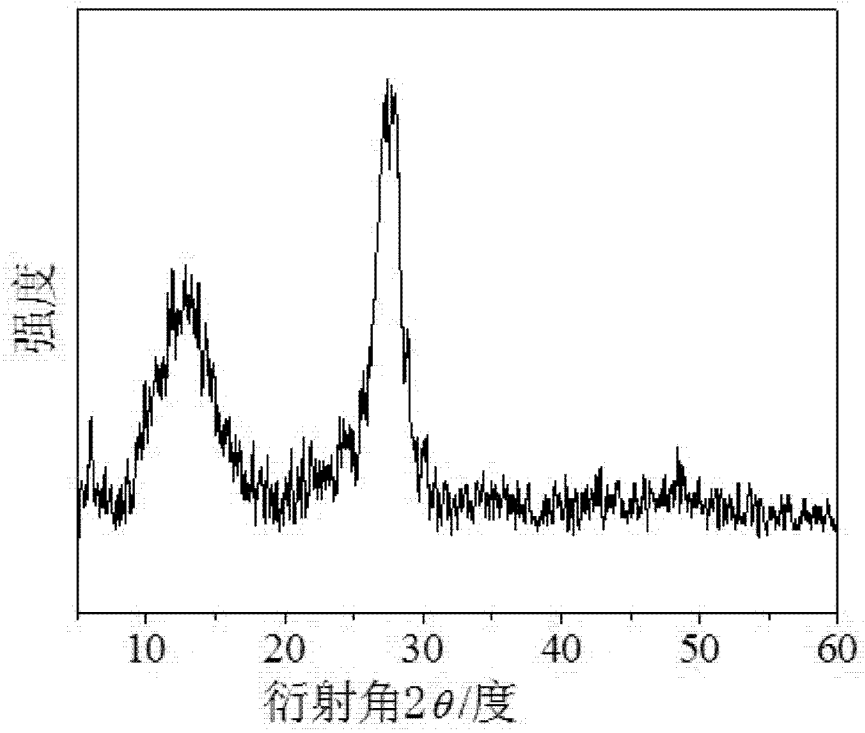


图 1

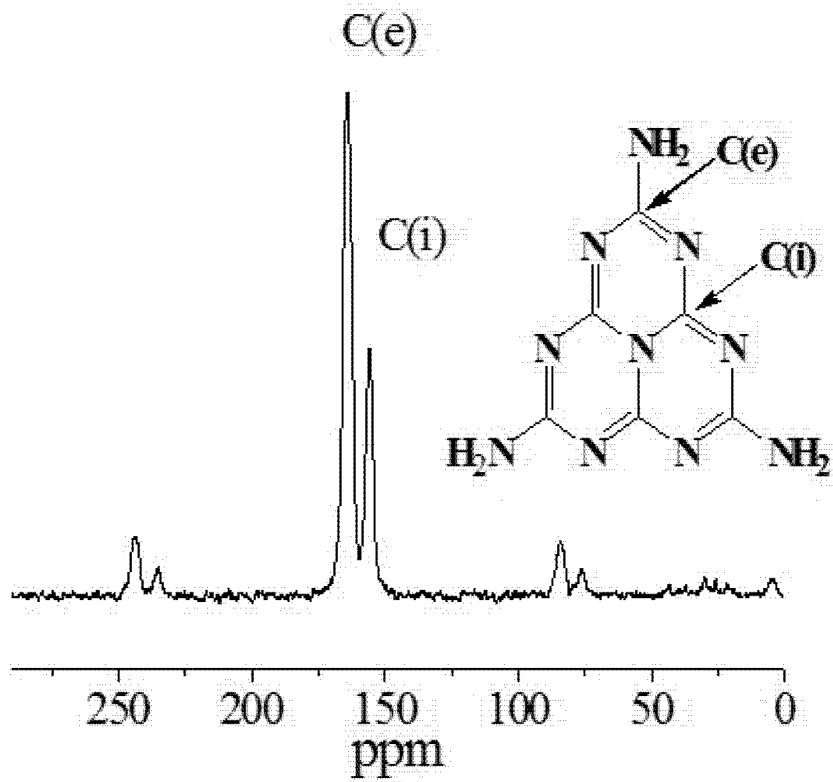


图 2

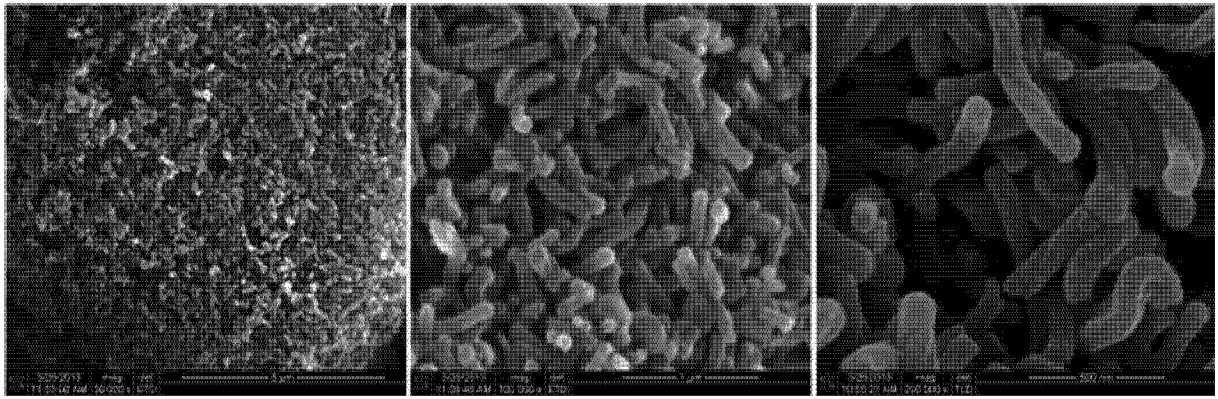


图 3

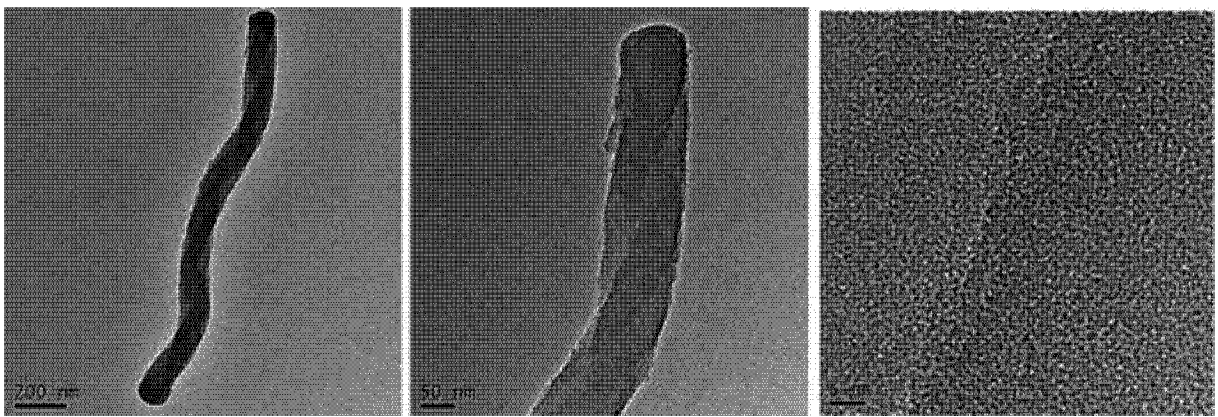


图 4

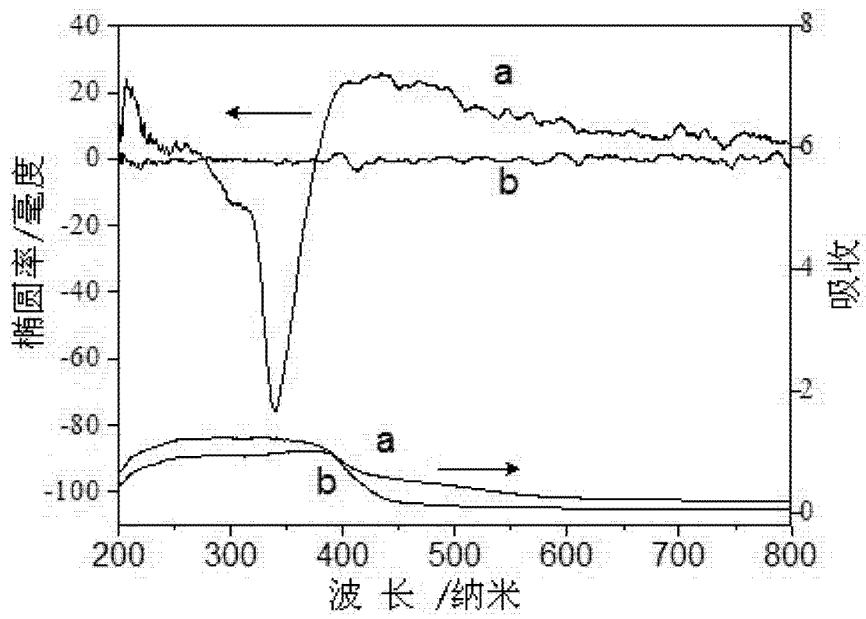


图 5

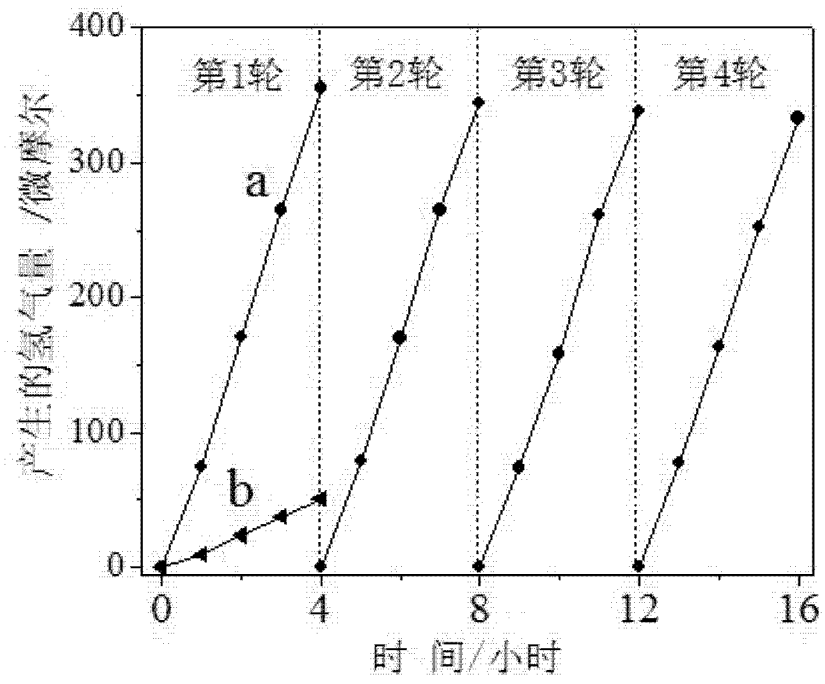


图 6