



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110302824 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910719279.1

(22)申请日 2019.08.06

(71)申请人 辽宁大学

地址 110000 辽宁省沈阳市沈北新区道义南大街58号

(72)发明人 范晓星 李晓菲 孙钰涵 陆丽莲

(74)专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限公司 21207

代理人 金春华

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C07C 45/39(2006.01)

C07C 49/08(2006.01)

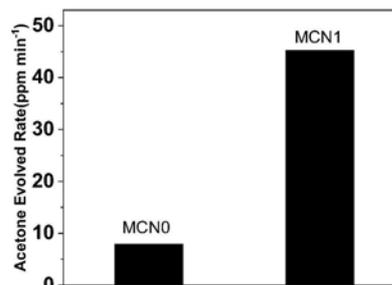
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

钼掺杂石墨相氮化碳催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了钼掺杂石墨相氮化碳光热催化剂及其制备方法和应用。以三聚氰胺为前驱体,加入乙醛酸和钼酸铵,在氮气环境中焙烧,即得到产物钼掺杂石墨相氮化碳催化剂。本发明制备的催化剂拥有大的比表面积和高孔隙率。多孔结构能够有效提高能量转换的效率,增加半导体比表面积,从而提供更多的表面活性位,提高光热催化活性。同时构建出钼掺杂结构有效使光生电子-空穴分离,降低复合率,提高光热催化活性。该方法具有成本低和方便操作的优点。利用其在可见光照射下可降解异丙醇等有害物质,在环境净化和清洁能源生产中具有重要的实际应用价值。



1. 钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,制备方法如下:

1) 将含氮有机物溶于去离子水中,加热溶解,然后加入乙醛酸和钼酸铵,充分搅拌,烘干,得前驱体A;

2) 将前驱体A,研磨,与管式炉中,氮气保护下,煅烧,得目标产物。

2. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤1)中,所述的含氮有机物是三聚氰胺、双氰胺、硫脲、尿素中的一种。

3. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤1)中,按摩尔比,含氮有机物:乙醛酸=50-200:1。

4. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤1)中,按质量比,含氮有机物:钼酸铵=1:0.0295-0.1386。

5. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤1)所述搅拌的温度为50-100℃,时间为0.5-5h。

6. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤1)所述烘干的温度为60-120℃。

7. 如权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,其特征在于,步骤2)中,于管式炉中,煅烧温度为300-800℃,时间为1-10h。

8. 权利要求1所述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂在可见光下降解气体污染物异丙醇中的应用。

钼掺杂石墨相氮化碳催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于光热催化材料技术领域,具体涉及钼掺杂石墨相氮化碳催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着人类社会的发展,环境污染问题日益严重,光热催化技术作为一种可持续发展的环境友好型技术,可利用太阳光降解有机污染物并具有无二次污染、可循环再生等特点。光热催化材料是实现光热催化技术的主要载体,一种高效的光热催化剂除了要安全无毒、制备简单、成本低廉之外,还要具备化学性质稳定、可见光响应度高等特点。但是目前的石墨相氮化碳比表面积小、光生电子复合率高、禁带宽度大和量子效率低等问题限制着其应用。因此为提高石墨相氮化碳的光催化能力,科研工作者们通过离子、分子的掺杂,半导体复合和异质结等来对石墨相氮化碳进行改性。众所周知,金属掺杂不仅可以改变电子结构,产生缺陷或形成新的化学键来抑制电子与空穴的复合,因此金属掺杂的研究对光催化材料性能的提高发挥着重要的作用。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种大比表面积钼掺杂石墨相氮化碳催化剂及其制备方法,该方法易操作、成本低、条件温和、有利于大规模生产。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0005] 钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,制备方法如下:

[0006] 1) 将含氮有机物溶于去离子水中,加热溶解,然后加入乙醛酸和钼酸铵,充分搅拌,烘干,得前驱体A;

[0007] 2) 将前驱体A,研磨,与管式炉中,氮气保护下,煅烧,得目标产物。

[0008] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤1)中,所述的含氮有机物是三聚氰胺、双氰胺、硫脲、尿素中的一种。

[0009] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤1)中,按摩尔比,含氮有机物:乙醛酸=50-200:1。

[0010] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤1)中,按质量比,含氮有机物:钼酸铵=1:0.0295-0.1386。

[0011] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤1)所述搅拌的温度为50-100℃,时间为0.5-5h。

[0012] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤1)所述烘干的温度为60-120℃。

[0013] 优选地,上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂,步骤2)中,于管式炉中,煅烧温度为300-800℃,时间为1-10h。

[0014] 上述的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂在可见光下降解气体污染物异丙醇中的应用。

[0015] 本发明的有益效果是:

[0016] 1. 本发明提供的钼掺杂石墨相氮化碳催化剂不仅成功得到无定型的Mo掺杂g-C₃N₄粉末,同时还形成新的键Mo-N键,这样更容易使光生电子-空穴有效分离,降低载流子的复合率,可以有效的提高催化活性。

[0017] 2. 本发明制备的催化剂拥有大的比表面积和高孔隙率。多孔结构能够有效提高能量转换的效率,增加半导体比表面积,从而提供更多的表面活性位,提高光热催化活性。

[0018] 3. 本发明所提供的制备方法,其原料廉价易得,操作简单快捷,极大程度降低了成本,而且对环境无污染,实现了绿色化学。

[0019] 4. 在可见光下降解异丙醇产生丙酮的速率是纯的石墨相氮化碳6.4倍左右。

附图说明

[0020] 图1为对比例制备的MCN0光催化剂的XRD测试。

[0021] 图2为对比例制备的MCN0光催化剂的SEM图。

[0022] 图3为实施例1制备的MCN1光催化剂的XRD测试。

[0023] 图4为实施例1制备的MCN1光催化剂的SEM图。

[0024] 图5为MCN0和MCN1光催化降解异丙醇气体的活性对比图。

[0025] 图6为MCN0和MCN1光催化剂XPS对比图。

具体实施方式

[0026] 对比例 纯g-C₃N₄ (MCN0) 光催化剂

[0027] (一) 制备方法

[0028] 直接将2.52g的三聚氰胺,放入氧化铝磁舟内,于管式炉中,在氮气的环境下,以5℃/min升温速率升温至550℃进行煅烧处理并保持4h,得纯的g-C₃N₄ (MCN0) 光催化剂。

[0029] (二) 检测

[0030] 图1为实施例1制备的MCN0的XRD测试图,由图1可见,样品在27°有衍射峰。

[0031] 图2为实施例1制备的MCN0的SEM图,由图2可见,纯的石墨相氮化碳为较大块状叠加而成的层状结构。

[0032] 实施例1钼掺杂石墨相氮化碳催化剂

[0033] (一) 制备方法

[0034] 将2.52g三聚氰胺溶于100ml去离子水搅拌,加热溶解,加入20μL乙醛酸和0.1236g钼酸铵,在50-100℃下,搅拌0.5-5h后将所得混合液放入烘箱中于100℃下加热烘干,研磨后置于氧化铝坩埚内,于管式炉中,在氮气保护下,以5℃/min的升温的速率升温至550℃,进行煅烧处理并保持4h,自然冷却得目标产物钼掺杂石墨相氮化碳g-C₃N₄催化剂(MCN1)。

[0035] (二) 检测

[0036] 图3为实施例2制备的MCN1的XRD测试图,由图3可见,样品在27°的衍射峰消失并在28°出现新的衍射峰,说明是钼的加入造成了g-C₃N₄的无定型转变。

[0037] 图4为实施例2制备的MCN1的SEM图,由图4可见,样品分别是由块状和网状两种形貌组成的结构,在不同的块状结构中间用网状相连,块状结构与纯g-C₃N₄层状结构类似,说明样品中含有g-C₃N₄。

[0038] 通过XRD测试图可确定MCN1为无定型的g-C₃N₄,由图3可见,样品在27°的衍射峰消

失,但在 28° 出现了新的衍射峰,说明钼的加入抑制了三聚氰胺聚合成 $g-C_3N_4$ 晶体。由图4可见,样品的块状结构相比于纯 $g-C_3N_4$ 明显变小并且出现了网状结构,说明样品中含有一定量的 $g-C_3N_4$,但是出现了新的形貌特征可与XRD结论相符。

[0039] 实施例2钼掺杂石墨相氮化碳催化剂在降解异丙醇中的应用

[0040] 将对比例、实施例1制备的催化剂进行光热催化剂材料性能测试。

[0041] 测试过程为:以300W氙灯为光源,光电流调节为20A,调节光强中心正照射到样品表面,固定好位置,分别称取0.1g的MCN0和MCN1放于 4cm^2 玻璃槽中,将载有光催化剂的玻璃槽分别放入内含一个大气压空气的224ml反应器中,最后向反应器中注入5 μ l异丙醇液体,光照20min之后开始计时,样品每隔20分钟抽取1mL异丙醇,进行光热催化能力测试,记录异丙醇的峰面积,分别记录6次(光照两个小时)后,经过计算求出每分钟降解异丙醇的速率,结果如图5所示。

[0042] 图5是制备的钼掺杂石墨相氮化碳和纯 $g-C_3N_4$ 的降解异丙醇的速率图。可以看出所制备的钼掺杂的光催化剂的催化活性比纯的样品活性高许多,MCN1样品降解异丙醇的速率是纯的 $g-C_3N_4$ 降解异丙醇速率的6.4倍左右,也是因为独特的形貌和掺杂的存在使得制备出的MCN1具有更高的活性。XPS是定性分析样品元素的化学态和分子结构的一种手段,如图6所示,通过XPS数据的对比可以知道MCN1和MCN0都存在C-N=C键和N-(C)₃键,MCN0中的C-N-H键发生断裂产生了Mo-N键,也就说明MCN0样品中的C-N-H键中的氢键内聚力较弱,C-N键内聚力较强,钼的加入使得氢键发生断裂产生新键但是C-N键仍然存在。因此可以说明制备出来的钼掺杂石墨相氮化碳产生的新键提供了新的电子和空穴转移的途径,因而更有利于电荷的分离,可以提供更高的催化活性。

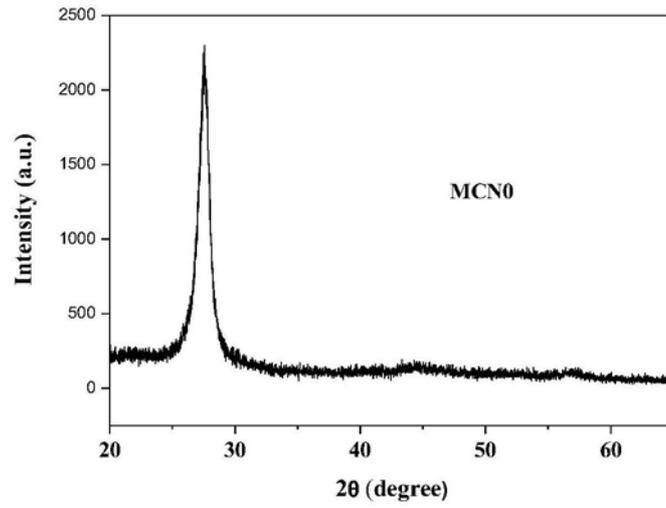


图1

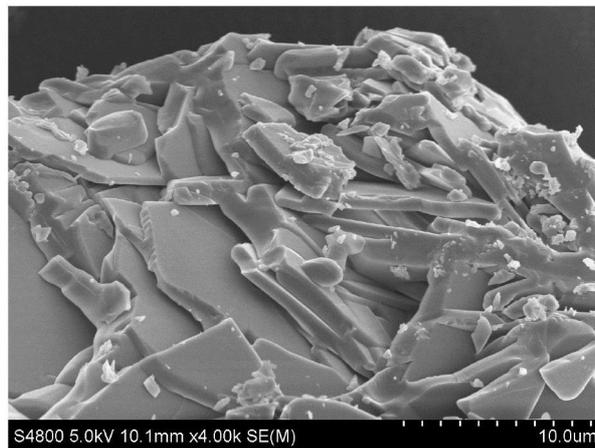


图2

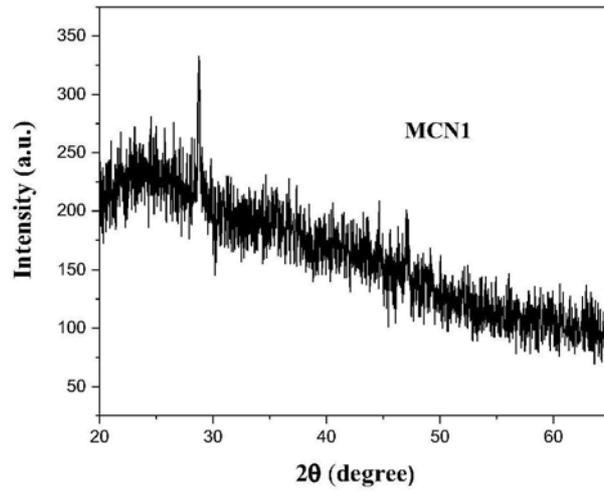


图3

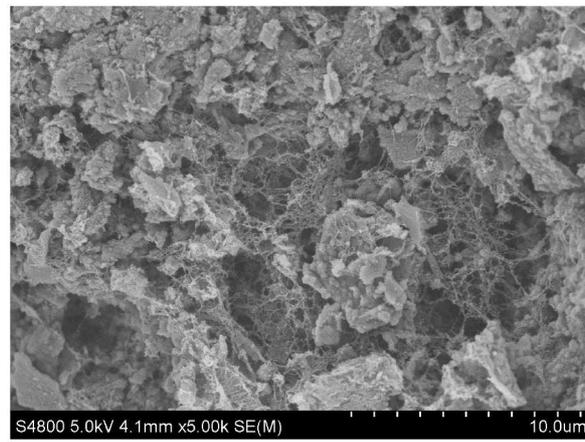


图4

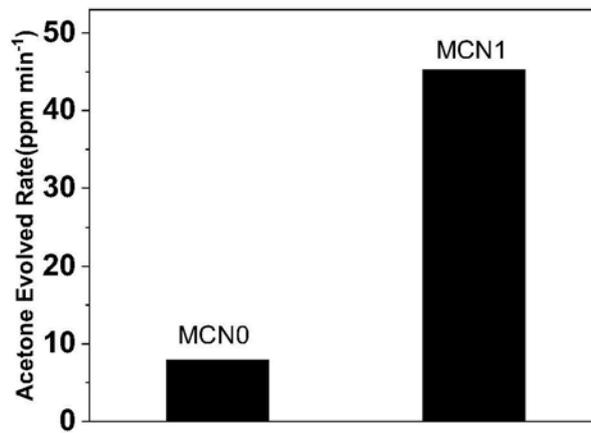


图5

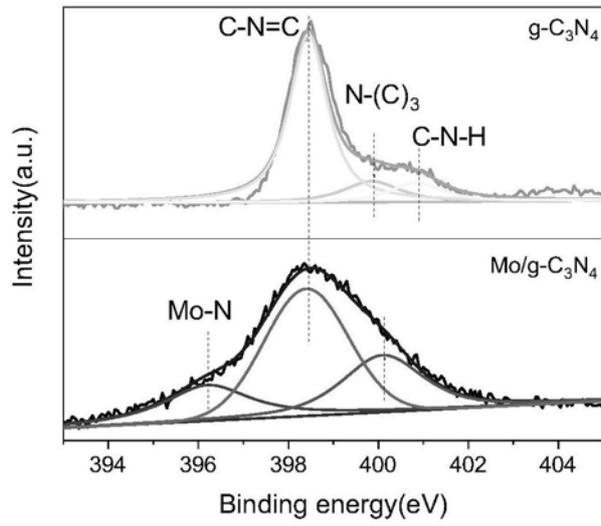


图6