



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109351362 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811194356.8

B01J 37/00(2006.01)

(22)申请日 2018.10.15

B01J 37/08(2006.01)

(71)申请人 广州中国科学院沈阳自动化研究所
分所

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

地址 511458 广东省广州市南沙区海滨路
1121号

申请人 中国科学院沈阳自动化研究所

(72)发明人 陈志鸿 吕海钦 孟庆国 苑明哲

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 李斌 陈燕娴

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

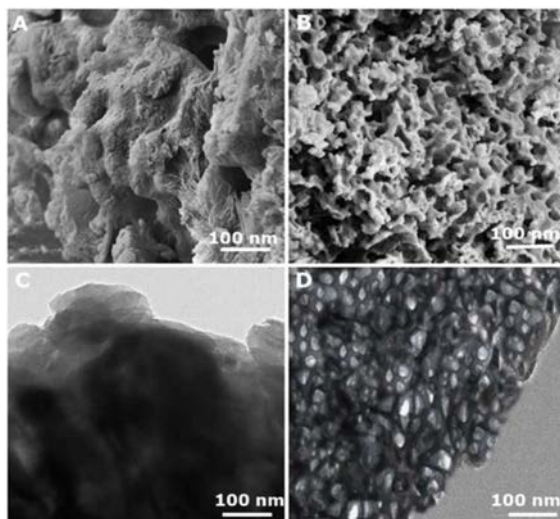
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明属于光催化材料制备技术领域,具体涉及一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂及其制备方法与应用。该方法将氮化碳前驱体和二氨基吡啶反应制备混合前驱体,然后用 HNO_3 溶液对混合前驱体进行氧化腐蚀,最后高温煅烧即可获得所述的光催化剂。其中,前驱体中二氨基吡啶的加入,以及对混合前驱体采用 HNO_3 溶液进行氧化腐蚀可显著增加光催化剂的比表面积,使获得的光催化剂比表面积高达 $28.6\sim 58.6\text{m}^2/\text{g}$,孔体积高达 $0.28\sim 0.34\text{cm}^3/\text{g}$,进而增加更多的反应位点。该方法无需模板,操作步骤简单。将该催化剂用于光催化降解苯酚,4小时后的降解率高达60%。



1. 一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 前驱体的制备

将氮化碳前驱体和二氨基吡啶 (DPY) 加入水中,加热搅拌,使两者溶解,得到澄清的溶液,对溶液进行干燥,得到混合前驱体;

(2) 前驱体的酸处理

向混合前驱体中加入 HNO_3 溶液,得到混合溶液,反应使混合前驱体溶解,干燥,得到酸处理的前驱体;

(3) 煅烧

对酸处理的前驱体进行高温煅烧,即得到所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(1)所述的溶液中的氮化碳前驱体与二氨基吡啶的质量比为 $3:0.01\sim 3:0.1$;

所述的溶液中,氮化碳前驱体与二氨基吡啶的质量之和与水的质量比为 $1:3\sim 1:10$ 。

3. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(1)所述的加热的温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(1)和步骤(2)中所述的干燥的温度为 100°C 。

5. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(2)中所述的 HNO_3 溶液的浓度为 0.6M 。

6. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(2)中所述的混合溶液中,混合前驱体与 HNO_3 溶液的固液比为 $1:50\sim 1:200\text{g/mL}$ 。

7. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(3)中所述的高温煅烧的温度为 $400\sim 650^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤

(3)中所述的高温煅烧的时长为 $2\sim 6$ 小时。

9. 一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂,其特征在于:由权利要求1~8所述的制备方法得到。

10. 权利要求9所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的应用,其特征在于:将所述的光催化剂用于光催化降解苯酚。

一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于光催化材料制备技术领域,具体涉及一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着现代工业的发展,能源资源逐渐减少乃至枯竭,环境污染日益严重。能源短缺和环境恶化是21世纪人类面临和亟待解决的重大问题。因此,开发利用可再生新能源和控制治理环境污染对发展国民经济、实现可持续发展战略具有重大的意义。半导体光催化这一新领域为人类开发利用太阳能开辟了崭新的途径。然而,传统TiO₂基无机半导体光催化剂存在太阳能利用率低、光量子效率低和易失活的弊端,严重地制约了光催化技术的实际应用。因此,开发新型高效光催化剂和拓宽光催化剂的光响应范围,成为当前光催化领域的研究热点。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有良好的化学惰性、热稳定性以及生物兼容性等,有可能在各种材料科学应用中替代石墨碳材料。g-C₃N₄是一种有机半导体材料,禁带宽度约2.7eV,具有合适的导带价带位置,在光催化领域有着诱人的应用前景。目前g-C₃N₄光催化剂的制备方法是高温煅烧热缩聚法,即将三聚氰胺、单氰胺、二氰二胺、三聚氰氯、尿素等前驱体加热至500~600℃,使其发生缩聚反应而得到产物。但由该方法得到的g-C₃N₄比表面积小,因此光催化性能往往不理想。

发明内容

[0003] 为了克服氮化碳在现有技术中存在的比表面积小,可见光利用率较低等不足,本发明的首要目的在于提供一种比表面积更高,活性更强并对苯酚污水具有优越光催化活性的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法。

[0004] 本发明的另一目的在于提供由上述制备方法得到的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂。

[0005] 本发明的再一目的在于提供上述多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的应用。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 前驱体的制备

[0009] 将氮化碳前驱体和二氨基吡啶(DPY)加入水中,加热搅拌,使两者溶解,得到澄清的溶液,对溶液进行干燥,得到混合前驱体;

[0010] (2) 混合前驱体的酸处理

[0011] 向混合前驱体中加入HNO₃溶液,得到混合溶液,反应使混合前驱体溶解,干燥,得到酸处理的前驱体;

[0012] (3) 煅烧

[0013] 对酸处理的前驱体进行高温煅烧,即得到所述的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂(P-DCN)。

- [0014] 优选的,步骤(1)所述的氮化碳前驱体为二氰二胺(DCDA)、三聚氰胺、单氰胺或尿素。
- [0015] 优选的,步骤(1)所述的溶液中的氮化碳前驱体与二氨基吡啶的质量比为3:0.01~3:0.1。
- [0016] 优选的,步骤(1)所述的溶液中,氮化碳前驱体与二氨基吡啶的质量之和与水的质量比为1:3~1:10。
- [0017] 优选的,步骤(1)所述的加热的温度为80~100℃。
- [0018] 优选的,步骤(1)所述的搅拌的时长为0.5~2小时。
- [0019] 优选的,步骤(1)和步骤(2)中所述的干燥的方法为用电热板或者恒温箱烘干。
- [0020] 优选的,步骤(1)和步骤(2)中所述的干燥的温度为100℃。
- [0021] 优选的,步骤(2)中所述的HNO₃溶液的浓度为0.6M。
- [0022] 优选的,步骤(2)中所述的混合溶液中,混合前驱体与HNO₃溶液的固液比为1:50~1:200g/mL。
- [0023] 优选的,步骤(3)中所述的高温煅烧的升温速率为2.3~10℃/min。
- [0024] 优选的,步骤(3)中所述的高温煅烧的温度为400~650℃。
- [0025] 优选的,步骤(3)中所述的高温煅烧的时长为2~6小时。
- [0026] 本发明进一步提供由上述制备方法得到的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂。
- [0027] 本发明进一步提供上述多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的应用,将所述光催化剂用于光催化降解苯酚。
- [0028] 本发明中多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的制备原理为:
- [0029] 本发明首先将二氰二胺(DCDA)与2,6-二氨基吡啶(DPY)反应制备成前驱体,再使用HNO₃溶液对前驱体进行氧化腐蚀,最后通过高温煅烧进行缩聚反应来制备得到多孔状、高催化活性的多孔分子掺杂氮化碳。
- [0030] 本发明与现有技术相比,具有以下优点和有益效果:
- [0031] (1) 本发明将氮化碳前驱体和二氨基吡啶反应制备混合前驱体,然后用HNO₃溶液对混合前驱体进行氧化腐蚀,最后高温煅烧即可获得所述的光催化剂。其中,前驱体中二氨基吡啶的加入,以及对混合前驱体采用HNO₃溶液进行氧化腐蚀可显著增加光催化剂的比表面积,制备得到的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的比表面积高达28.6~58.6m²/g,孔体积高达0.28~0.34cm³/g。其可提供更多的反应位点,使其在可见光的照射下对有机污染物具有较强的光催化降解能力。
- [0032] (2) 本发明制备的多孔分子掺杂氮化碳的方法为无模板法,操作步骤简单,催化剂活性高。
- [0033] (3) 将本发明制备得到的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂用于光催化降解苯酚,4小时后的降解率高达60%。

附图说明

- [0034] 图1是实施例1制得的P-DCN3的C元素的XPS光谱图。
- [0035] 图2是实施例1制得的P-DCN3的O元素的XPS光谱图。
- [0036] 图3是实施例1制得的P-DCN3的N元素的XPS光谱图。

- [0037] 图4是实施例1制备的DCN、P-DCN3的X射线衍射图(XRD)。
- [0038] 图5是实施例1制得的DCN、P-DCN3的红外光谱图(IR)。
- [0039] 图6是实施例1制得的DCN、P-DCN3的SEM及TEM图,其中图6中的图A为DCN的SEM图,图6中的图B为P-PCN3的SEM图,图6中的图C为DCN的TEM图,图6中的图D为P-PCN3的TEM图。
- [0040] 图7是实施例1制得的DCN、P-DCN3对苯酚的降解效果对比图。

具体实施方式

[0041] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步的详细说明,但本发明的实施方式不限于此。对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例提供一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN3及其制备方法。

[0044] 多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN3的制备方法如下:

[0045] (1) 将3g DCDA与0.07g DPY置于锥形瓶中,加入9.21mL水,加热至80℃,在500rpm下磁力搅拌至溶液澄清透明,转移到培养皿中,置于100℃恒温干燥箱中干燥5h,得到混合前驱体。

[0046] (2) 将混合前驱体研磨成粉,称取1g置于烧杯中,加入50mL浓度为0.6M的HNO₃溶液,置于100℃干燥箱中干燥5h,得到酸处理的前驱体。

[0047] (3) 将酸处理的前驱体置于在马弗炉中煅烧,煅烧温度为550℃,保温时间为4小时,升温速率为10℃/min;自然冷却后研磨成粉,得到多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN3。

[0048] 所得光催化剂P-DCN3的比表面积为58.6m²/g,孔体积为0.28cm³/g。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例作为实施例1的对照例,提供一种未进行酸处理的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂DCN及其制备方法。

[0051] DCN的制备方法如下:

[0052] (1) 将3g DCDA与0.07g DPY置于锥形瓶中,加入9.21mL水,加热至80℃,在500rpm下磁力搅拌至溶液澄清透明,转移到培养皿中,置于100℃恒温干燥箱中干燥5h,得到混合前驱体。

[0053] (2) 将混合前驱体研磨成粉,在马弗炉中煅烧,煅烧温度为550℃,保温时间为4小时,升温速率为10℃/min;自然冷却后研磨成粉,得到分子掺杂氮化碳光催化剂DCN。

[0054] 所得光催化剂DCN的比表面积为18.8m²/g,孔体积为0.018cm³/g。

[0055] 对实施例1制备的P-DCN3和本实施例制备的DCN光催化剂进行结构性能表征,结果如图1~6所示。

[0056] 图1~3所示分别是P-DCN3的C、N、O的XPS图,从图中看到C、O、N的键能及价态与氮化碳一致。

[0057] 图4所示是DCN、P-DCN3的XRD对比图,从图中主峰位置可以判断得到的物质皆为氮化碳。

[0058] 图5所示是DCN、P-DCN3的IR对比图,从图中可以看出两者的峰的位置及峰型相差不大,说明经过分子掺杂改性和酸处理后并未改变氮化碳的主要基团。

[0059] 图6为DCN、P-DCN3的SEM及TEM图,由图可知经过酸处理后得到的P-DCN3的表面较未酸处理的DCN出现了更多孔洞。

[0060] 实施例3

[0061] 本实施例作为实施例1的对照例,提供一种前驱体中不包含DPY的多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-CN及其制备方法。

[0062] P-CN的制备方法如下:

[0063] (1) 将3g DCDA置于锥形瓶中,加入9.21mL水,加热至80℃,在500rpm下磁力搅拌至溶液澄清透明,转移到培养皿中,置于100℃恒温干燥箱中干燥5h,得到前驱体。

[0064] (2) 将前驱体研磨成粉,称取1g置于烧杯中,加入50mL浓度为0.6M的HNO₃溶液,置于100℃干燥箱中干燥5h,得到酸处理后的前驱体。

[0065] (3) 将酸处理的前驱体置于在马弗炉中煅烧,煅烧温度为550℃,保温时间为4小时,升温速率为10℃/min;自然冷却后研磨成粉,得到多孔氮化碳光催化剂P-CN。

[0066] 所得光催化剂P-CN的比表面积为37.3m²/g,孔体积为0.12cm³/g。与实施例1对比可知,通过在前驱体中添加DPY可显著提高多孔分子掺杂氮化碳光催化剂的比表面积和孔隙率。

[0067] 实施例4

[0068] 本实施例提供实施例1制备的P-DCN3,实施例2制备的DCN和实施例3制备的P-CN在光催化降解苯酚中的应用效果。

[0069] 向光反应器中加入150ml浓度为10mg/L的苯酚溶液,取50mg实施例1中制得的DCN、P-CN或P-DCN3投入其中,暗反应0.5h后达到吸附平衡,然后在300W氙灯下照射,每0.5h取一次样,对取样染色后,通过紫外-可见分光光度计测量溶液吸光度的方法计算剩余苯酚含量,降解结果见图7。由图可知,本实施例制备得到的P-DCN3具有明显的降解苯酚效果,其中P-DCN3的降解效果较好,经过4h氙灯照射后对苯酚的降解率高达60%,而DCN、P-CN对苯酚的降解率不佳,分别约为20%和42%。

[0070] 实施例5

[0071] 本实施例提供一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN1及其制备方法。

[0072] (1) 将3g三聚氰胺与0.01g DPY置于锥形瓶中,加入30.1mL水,加热至90℃,在500rpm下磁力搅拌至溶液澄清透明,转移到培养皿中,置于100℃恒温干燥箱中干燥5h,得到混合前驱体。

[0073] (2) 将混合前驱体研磨成粉,称取1g置于烧杯中,加入200mL浓度为0.6M的HNO₃溶液,置于100℃干燥箱中干燥5h,得到酸处理的前驱体。

[0074] (3) 将酸处理的前驱体置于在马弗炉中煅烧,煅烧温度为400℃,保温时间为6小时,升温速率为2.3℃/min;自然冷却后研磨成粉,得到多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN1。

[0075] 所得光催化剂P-DCN1的比表面积为28.6m²/g,孔体积为0.33cm³/g。

[0076] 实施例6

[0077] 本实施例提供一种多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN2及其制备方法。

[0078] (1) 将3g尿素与0.10g DPY置于锥形瓶中,加入15mL水,加热至100℃,在500rpm下磁力搅拌至溶液澄清透明,转移到培养皿中,置于100℃恒温干燥箱中干燥5h,得到混合前

驱体。

[0079] (2) 将混合前驱体研磨成粉,称取1g置于烧杯中,加入100mL浓度为0.6M的 HNO_3 溶液,置于100℃干燥箱中干燥5h,得到酸处理的前驱体。

[0080] (3) 将酸处理的前驱体置于在马弗炉中煅烧,煅烧温度为650℃,保温时间为2小时,升温速率为5℃/min;自然冷却后研磨成粉,得到多孔分子掺杂氮化碳光催化剂P-DCN2。

[0081] 所得光催化剂P-DCN2的比表面积为38.1 m^2/g ,孔体积为0.34 cm^3/g 。

[0082] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

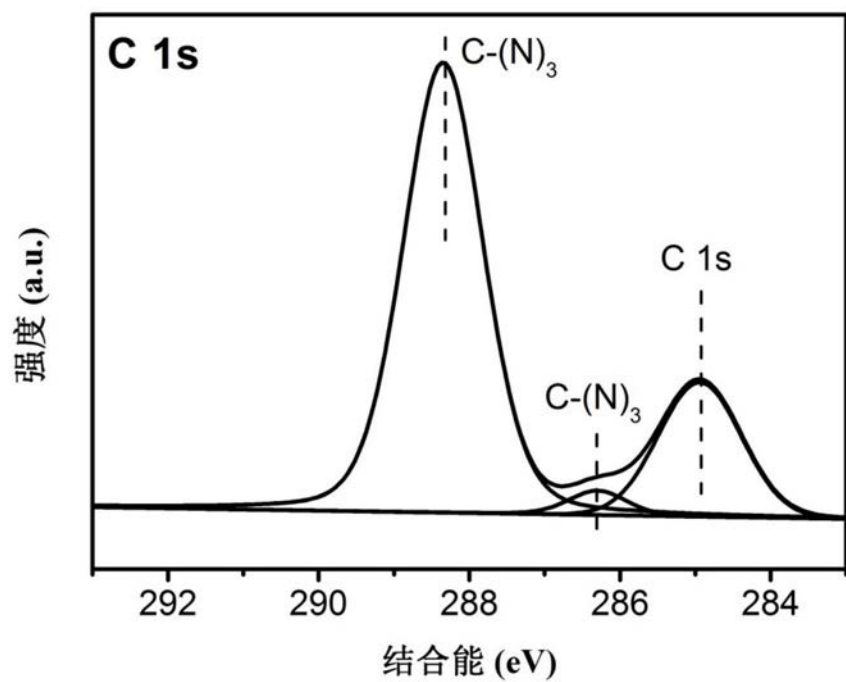


图1

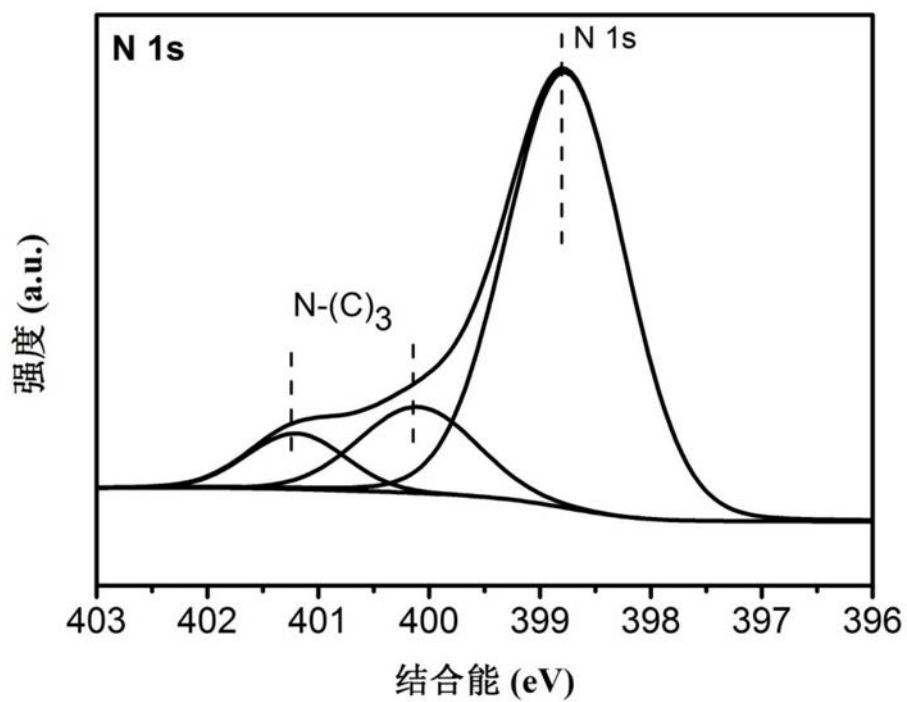


图2

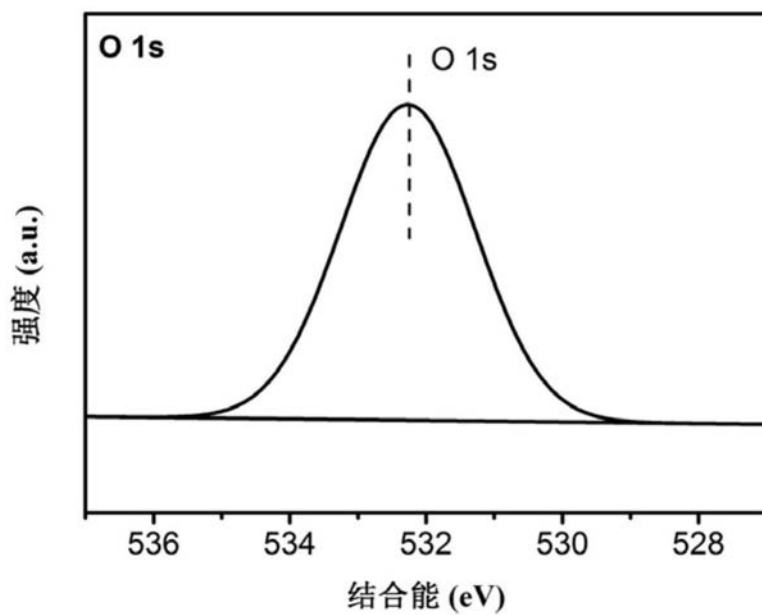


图3

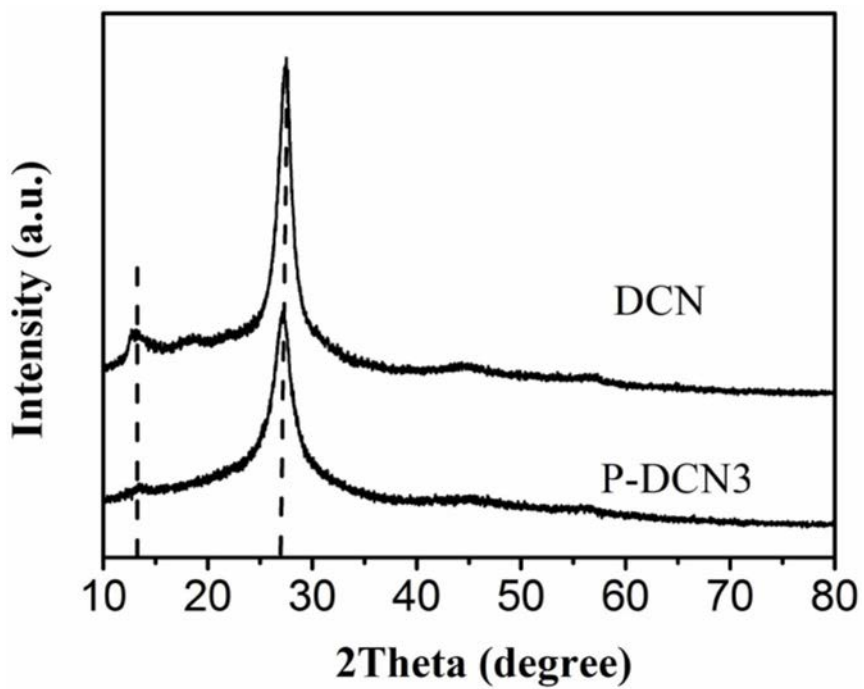


图4

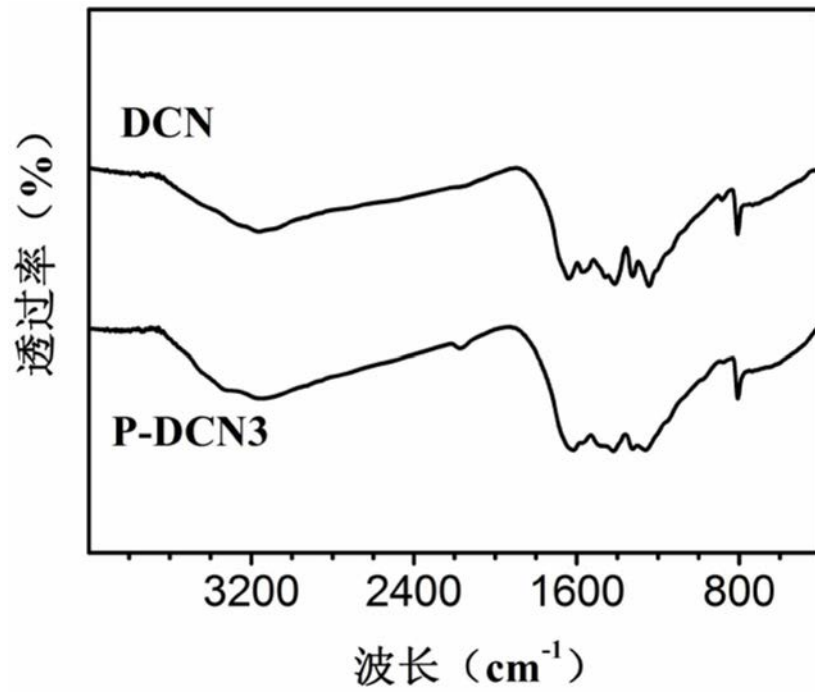


图5

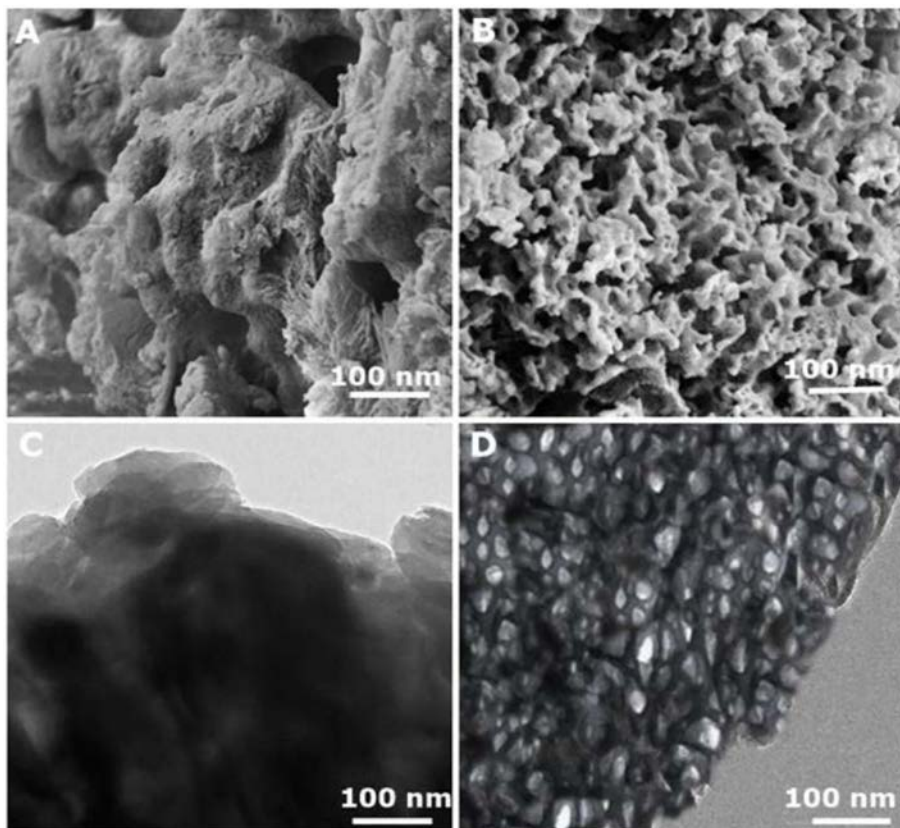


图6

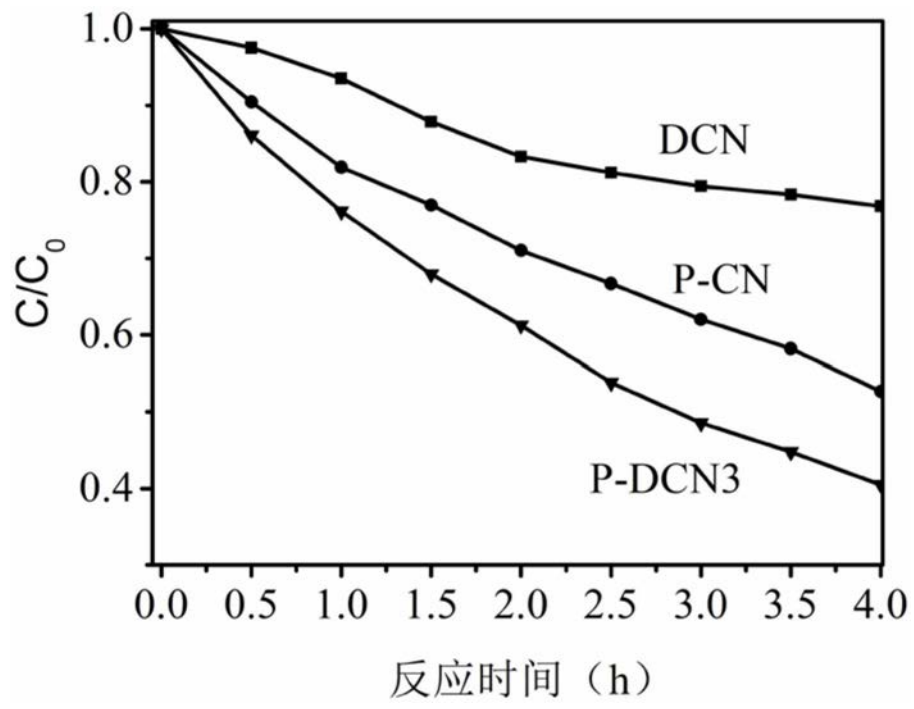


图7