



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107297217 A

(43)申请公布日 2017.10.27

(21)申请号 201710404429.0

(22)申请日 2017.06.01

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 师进文 张亚周 刘茂昌 陈玉彬
郭烈锦

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 岳培华

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C01B 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂及其制备方法和应用,该方法首先选择三聚氰胺作为原料,采用热解法制备石墨相氮化碳;然后将石墨相氮化碳在空气气氛下快速升至高温并短时间处理,得到多孔薄层石墨相氮化碳,最后将快速高温后处理得到的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载贵金属铂,即得到目标产品。本发明制备的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂与未经快速高温后处理的石墨相氮化碳相比具有高效的可见光催化制氢性能,并且具有良好的稳定性。本发明操作简单,重复性好,有效地改善了石墨相氮化碳的光催化性能,进而扩展了改性石墨相氮化碳的高效手段。

1. 一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将三聚氰胺粉末加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,然后将坩埚转移至高温炉中进行热处理,再随炉冷却至室温,得到石墨相氮化碳粉末;

步骤二:将步骤一得到的石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉中,在空气气氛下进行高温处理,然后利用循环冷却水将快速升温管式炉降至室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

步骤三:将步骤二制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂,即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂,其中负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%。

2. 根据权利要求1所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤一中的热处理具体为:以3~10℃/min的升温速度从室温升温至520~550℃,并在该温度下煅烧2~4h。

3. 根据权利要求1所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二中的高温处理具体为:以5~20℃/s的升温速度从室温升温至700~900℃,并保温0~15min。

4. 根据权利要求1所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二中的循环冷却水的温度为15~25℃。

5. 根据权利要求1所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤三中负载铂的具体步骤如下:

1) 在反应器中加入多孔薄层石墨相氮化碳、牺牲剂和六水合氯铂酸水溶液;其中加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%;

2) 向反应器中通入氮气吹扫,以除去反应器中的氧气,然后打开氙灯和磁力搅拌器,使反应体系在氙灯的照射及搅拌条件下进行1~3h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

6. 根据权利要求5所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述牺牲剂是体积分数为5~20%的三乙醇胺水溶液,且每加入10~200mg多孔薄层石墨相氮化碳时需要加入50~300mL牺牲剂。

7. 根据权利要求5所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,其特征在于:所述六水合氯铂酸水溶液中铂的浓度为0.0005~0.001g/mL。

8. 根据权利要求1-7中任意一项所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂,其特征在于:所述多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂由多孔薄层石墨相氮化碳及负载在其上的铂组成,其中负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%;多孔薄层石墨相氮化碳的微观形貌为含有大孔和介孔的多孔薄层片层状;所述多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢时的产氢活性为45~1380 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

9. 权利要求8所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢方面的应用。

一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于氢能制备技术领域,涉及氢能的光催化洁净制备技术,即模拟太阳光可见光照射条件下以水为原料的光催化制氢技术,特别涉及一种制备多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的简易快速高温后处理方法及其光催化制氢应用。

背景技术

[0002] 由于石油、煤炭和天然气等不可再生的传统化石能源的消耗,以及严重的环境问题,能源危机的影响逐渐显露出来。因此,发展洁净可再生的替代能源是目前人类需要投入研究的方向。目前具有发展潜力的可再生能源包括太阳能、地热能、风能、海洋能以及生物质能等。其中,理论上太阳能是一种取之不尽的清洁能源,有很好的研究价值。但是太阳能的不稳定、分散、不连续和不均匀等劣势限制其发展,因此高效的将太阳能转化为化学能或电能是目前太阳能研究的重中之重。我国坚持走可持续发展的路线,开发利用可再生能源符合我国现下国情,如果能够实现太阳能的高效利用,对我国未来的经济发展和建设特色社会主义可起到极大的作用。

[0003] 氢气由于其具有燃烧直接生成水,能量密度高,而且地球上丰富的水资源可以循环利用,以及可储存、可运输、无污染等诸多优点,因此是一种理想的二次能源。当今氢能的利用围绕着以燃料电池为代表的各种利用技术迅猛发展,可以预见氢能的未来需求量必将猛增,氢经济时代到来的可能性非常高。但是目前依然有制约氢能发展的难题需要克服,比如氢能大规模利用的前提是要解决氢能的规模生产、储存及输送等一系列关键问题。由能量守恒定理可知氢能制备过程必然需要消耗能量,目前已有的研究指出,水、生物质、天然气和煤等物质都可作为制氢原料。基于可持续发展和可再生能源等因素,选取水和生物质等原料,利用太阳能制氢是其中一种很有可行性的制氢手段。利用太阳能光催化分解水制氢,为太阳能转化氢能提供了一种可能实现的方向,是目前很有潜力实现工业化应用并获得廉价氢气的高新技术。

[0004] 光催化分解水制氢的原理如下所述。在合适能量的光的照射下,光催化剂吸收光能,受到激发产生光生电子和空穴对。之后,产生的电子和空穴对迁移到光催化剂表面,与水进行氧化还原反应得到氢气。为了实现太阳能光催化分解水制氢的目标,其关键是发展高效、低成本和稳定的可见光催化剂。尽管目前已有的研究报道了各种各样的可见光响应的光催化剂,但是研究的成果依然与高效、低成本等要求相距甚远。

[0005] 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种无金属的有机半导体,因其良好的热稳定、光学、电学以及催化等性能广受科研工作者关注。石墨相氮化碳由于其合适的能带结构能够在可见光下进行光催化分解水制氢制氧(Wang et al. Nature Materials. 2009, 8, 76; ACS Catalysis. 2015, 5: 941-947)。但是由于其较小的比表面积和较少的活性位点,导致其光催化性能低下,严重限制了其在光催化领域的应用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂及其制备方法和应用,该方法通过简易快速的高温后处理方式将石墨相氮化碳的形貌变为多孔薄层状,从而实现石墨相氮化碳高效地进行可见光催化制氢的目的。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤一:将三聚氰胺粉末加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,然后将坩埚转移至高温炉中进行热处理,再随炉冷却至室温,得到石墨相氮化碳粉末;

[0010] 步骤二:将步骤一得到的石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉中,在空气气氛下进行高温处理,然后利用循环冷却水将快速升温管式炉降至室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0011] 步骤三:将步骤二制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂,即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂,其中负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%。

[0012] 所述步骤一中的热处理具体为:以3~10°C/min的升温速度从室温升温至520~550°C,并在该温度下煅烧2~4h。

[0013] 所述步骤二中的高温处理具体为:以5~20°C/s的升温速度从室温升温至700~900°C,并保温0~15min。

[0014] 所述步骤二中的循环冷却水的温度为15~25°C。

[0015] 所述步骤三中负载铂的具体步骤如下:

[0016] 1) 在反应器中加入多孔薄层石墨相氮化碳、牺牲剂和六水合氯铂酸水溶液;其中加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%;

[0017] 2) 向反应器中通入氮气吹扫,以除去反应器中的氧气,然后打开氙灯和磁力搅拌器,使反应体系在氙灯的照射及搅拌条件下进行1~3h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0018] 所述牺牲剂是体积分数为5~20%的三乙醇胺水溶液,且每加入10~200mg多孔薄层石墨相氮化碳时需要加入50~300mL牺牲剂。

[0019] 所述六水合氯铂酸水溶液中铂的浓度为0.0005~0.001g/mL。

[0020] 所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂,所述多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂由多孔薄层石墨相氮化碳及负载在其上的铂组成,其中负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的1~5%;多孔薄层石墨相氮化碳的微观形貌为含有大孔和介孔的多孔薄层片层状;所述多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢时的产氢活性为45~1380 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0021] 所述的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢方面的应用。

[0022] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0023] 本发明提供的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的制备方法,首先选择三聚氰胺作为原料,采用热解法制备石墨相氮化碳;然后将石墨相氮化碳放入快速升温管式炉中,在空气气氛下快速升至高温并做短时间保温处理,得到多孔薄层石墨相氮化碳,最后将经简易快速高温后处理得到的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载贵金属铂,即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。石墨相氮化碳是由团聚的片层构成,而片层之间仅仅存在较弱的范德华力,所以对其进行有效处理,分离开团聚的石墨相氮化碳片层,可以有效地提高其比表面积,继而促进其光催化性能。本发明通过简易快速的高温后处理方式将石墨相氮化碳的形貌变为多孔薄层状,从而实现石墨相氮化碳高效地进行可见光催化制氢的目的。本发明制备的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂与未经快速高温后处理的石墨相氮化碳相比具有高效的可见光催化制氢性能,并且具有良好的稳定性。本发明操作简单,重复性好,有效地改善了石墨相氮化碳的光催化性能,进而扩展了改性石墨相氮化碳的高效手段。

[0024] 本发明制备的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂,经简易快速的高温后处理,一方面形成了多孔薄层的微观结构,因而具有较高的比表面积,为光催化反应提供了更多的反应位点,另一方面产生了氮空位,因而改变了石墨相氮化碳的电子结构特性,促进了其对可见光的吸收,并抑制了光生载流子的复合,最后强化了光催化反应,本发明制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢时的产氢活性为 $45\sim 1380\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,其光催化制氢活性可达石墨相氮化碳的25.5倍,在可见光下光催化分解水制氢方面具有良好的应用前景。

附图说明

[0025] 图1是对比例制得的石墨相氮化碳(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳(图中标记为CN-800)的X-射线衍射图;

[0026] 图2是扫描电镜照片,其中(a)是对比例制得的石墨相氮化碳的扫描电镜照片,(b)是实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳的扫描电镜照片;

[0027] 图3是透射电镜照片,其中(a)是对比例制得的石墨相氮化碳的透射电镜照片,(b)是实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳的透射电镜照片;

[0028] 图4是对比例制得的石墨相氮化碳(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳(图中标记为CN-800)的氮气吸附-脱附曲线;

[0029] 图5是对比例制得的石墨相氮化碳(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳(图中标记为CN-800)的荧光光谱;

[0030] 图6是对比例制得的石墨相氮化碳载铂光催化剂(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂(图中标记为CN-800)的可见光催化制氢曲线;

[0031] 图7是实施例5制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的可见光催化制氢稳定性测试图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和本发明较优的实施例对本发明做进一步详细说明。

[0033] 对比例:

[0034] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以5°C/min的升温速度从室温升温至520°C,并在520°C下煅烧4h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳,简称为CN;

[0035] 步骤2:将制备的石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为石墨相氮化碳质量的1%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。具体负载铂的步骤如下:

[0036] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.05g石墨相氮化碳作为光催化剂,200mL体积分数为10%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0007g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的石墨相氮化碳质量的1%;

[0037] 2) 向反应器中通氮气吹扫15min,以除去体系中的氧气;

[0038] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及800rpm/min的搅拌条件下进行1h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0039] 实施例1:

[0040] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以3°C/min的升温速度从室温升温至550°C,并在550°C下煅烧3h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0041] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:OTF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率5°C/s,高温处理温度为700°C,保温时间为10min;之后,利用20°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0042] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的2%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0043] 具体负载铂的步骤如下:

[0044] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.01g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂,50mL体积分数为15%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0005g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的2%;

[0045] 2) 向反应器中通氮气吹扫10min,以除去体系中的氧气;

[0046] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及300rpm/min的搅拌条件下进行3h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0047] 实施例2:

[0048] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以7°C/min的升温速度从室温升温至530°C,并在530°C下煅烧3.5h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0049] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:OTF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率15°C/s,高温处理温度为900°C,保温时间为5min;之后,利用25°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0050] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的4%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0051] 具体负载铂的步骤如下:

[0052] 1) 在容积为400mL的反应器中加入0.2g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂,300mL体积分数为5%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0006g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的4%;

[0053] 2) 向反应器中通氮气吹扫20min,以除去体系中的氧气;

[0054] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及1200rpm/min的搅拌条件下进行1.5h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0055] 实施例3:

[0056] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以5°C/min的升温速度从室温升温至520°C,并在520°C下煅烧4h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0057] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:0TF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率10°C/s,高温处理温度为800°C,保温时间为15min;之后,利用15°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳,简写为CN-800;

[0058] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的1%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0059] 具体负载铂的步骤如下:

[0060] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.05g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂,200mL体积分数为10%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0007g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的1%;

[0061] 2) 向反应器中通氮气吹扫15min,以除去体系中的氧气;

[0062] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及800rpm/min的搅拌条件下进行1h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0063] 实施例4:

[0064] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以6°C/min的升温速度从室温升温至540°C,并在540°C下煅烧2h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0065] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:0TF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率20°C/s,高温处理温度为750°C,保温时间为2min;之后,利用18°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0066] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多

孔薄层石墨相氮化碳质量的5%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0067] 具体负载铂的步骤如下:

[0068] 1) 在容积为400mL的反应器中加入0.1g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂,250mL体积分数为20%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0008g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的5%;

[0069] 2) 向反应器中通氮气吹扫25min,以除去体系中的氧气;

[0070] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及500rpm/min的搅拌条件下进行2.5h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0071] 实施例5:

[0072] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以5°C/min的升温速度从室温升温至520°C,并在520°C下煅烧4h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0073] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:0TF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率10°C/s,高温处理温度为800°C,保温时间为15min;之后,利用15°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0074] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的3%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0075] 具体负载铂的步骤如下:

[0076] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.05g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂,200mL体积分数为10%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂;并加入铂含量为0.0007g/mL的六水合氯铂酸水溶液,且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的3%;

[0077] 2) 向反应器中通氮气吹扫15min,以除去体系中的氧气;

[0078] 3) 打开磁力搅拌器,打开300W的氙灯(波长大于420nm),使反应体系在氙灯的照射及800rpm/min的搅拌条件下进行1h的光还原反应,即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0079] 实施例6:

[0080] 步骤1:在室温条件下,将4g的三聚氰胺加入坩埚内,并盖上坩埚盖子,转移至高温炉中进行热处理,以10°C/min的升温速度从室温升温至525°C,并在525°C下煅烧2.5h,得到黄色粉末,也就是石墨相氮化碳;

[0081] 步骤2:取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号:0TF-1200X)中,在空气气氛下进行快速高温处理,升温速率12°C/s,高温处理温度为850°C,保温时间为0min;之后,利用22°C的循环冷却水进行降温,待温度降到室温,即得到多孔薄层石墨相氮化碳;

[0082] 步骤3:将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂(负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的3.5%),即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0083] 具体负载铂的步骤如下：

[0084] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.03g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂，100mL体积分数为8%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂；并加入铂含量为0.001g/mL的六水合氯铂酸水溶液，且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的3.5%；

[0085] 2) 向反应器中通氮气吹扫30min，以除去体系中的氧气；

[0086] 3) 打开磁力搅拌器，打开300W的氙灯（波长大于420nm），使反应体系在氙灯的照射及1000rpm/min的搅拌条件下进行2h的光还原反应，即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0087] 实施例7：

[0088] 步骤1：在室温条件下，将4g的三聚氰胺加入坩埚内，并盖上坩埚盖子，转移至高温炉中进行热处理，以8℃/min的升温速度从室温升温至535℃，并在535℃下煅烧3.8h，得到黄色粉末，也就是石墨相氮化碳；

[0089] 步骤2：取步骤一得到的1g石墨相氮化碳粉末置于快速升温管式炉（合肥科晶材料技术有限公司，型号：0TF-1200X）中，在空气气氛下进行快速高温处理，升温速率8℃/s，高温处理温度为820℃，保温时间为12min；之后，利用15℃的循环冷却水进行降温，待温度降到室温，即得到多孔薄层石墨相氮化碳；

[0090] 步骤3：将制备的多孔薄层石墨相氮化碳以光还原法负载铂（负载的铂的质量为多孔薄层石墨相氮化碳质量的2.5%），即得到多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂。

[0091] 具体负载铂的步骤如下：

[0092] 1) 在容积为270mL的反应器中加入0.08g多孔薄层石墨相氮化碳作为光催化剂，150mL体积分数为12%的三乙醇胺水溶液作为牺牲剂；并加入铂含量为0.0009g/mL的六水合氯铂酸水溶液，且加入的六水合氯铂酸水溶液中所含的铂的质量为加入的多孔薄层石墨相氮化碳质量的2.5%；

[0093] 2) 向反应器中通氮气吹扫18min，以除去体系中的氧气；

[0094] 3) 打开磁力搅拌器，打开300W的氙灯（波长大于420nm），使反应体系在氙灯的照射及700rpm/min的搅拌条件下进行1.2h的光还原反应，即将铂负载在多孔薄层石墨相氮化碳上。

[0095] 经过测试，本发明制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂在可见光下光催化分解水制氢时的产氢活性为45~1380 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0096] 图1展示了对比例制得的石墨相氮化碳（图中标记为CN）和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳（图中标记为CN-800）的X-射线衍射对比图。由图1可知，本发明经简易快速高温后处理得到的多孔薄层石墨相氮化碳仍然是石墨相氮化碳，不同的是（002）的衍射峰轻微地移向高角，表明简易快速高温后处理方法对石墨相氮化碳的晶体结构（尤其是属于层间距）有一定的影响。

[0097] 图2为扫描电镜照片，其中（a）是对比例制得的石墨相氮化碳的扫描电镜照片，（b）是实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳的扫描电镜照片。从图2中可以观察到，石墨相氮化碳具有团聚的层状结构（Wang et al. Nature Materials. 2009, 8, 76），而经本发明的简易快速高温后处理得到的多孔薄层石墨相氮化碳微观形貌发生了很大的变化，可以明显观

察到其是由多孔薄层的片层构成,表明本发明的简易快速高温后处理方法对石墨相氮化碳的微观形貌有很大的修饰作用。

[0098] 图3是石墨相氮化碳和多孔薄层石墨相氮化碳的透射电镜照片,其中(a)是对比例制得的石墨相氮化碳的透射电镜照片,(b)是实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳的透射电镜照片。从图3中可知,经过本发明的简易快速高温后处理,石墨相氮化碳明显变得更薄,并且多孔,与扫描电镜照片相符。

[0099] 图4是对比例制得的石墨相氮化碳(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳(图中标记为CN-800)的氮气吸附-脱附曲线。从图4中可以看出,经过本发明简易快速高温后处理得到的多孔薄层石墨相氮化碳生成了丰富的大孔和介孔,进而获得了更大的比表面积。

[0100] 图5是对比例制得的石墨相氮化碳(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳(图中标记为CN-800)的荧光光谱。从图5中可以看出,本发明制得的多孔薄层石墨相氮化碳的荧光强度远远低于石墨相氮化碳的荧光强度,表明其光生载流子的复合被有效地抑制。

[0101] 图6是对比例制得的石墨相氮化碳载铂光催化剂(图中标记为CN)和实施例3制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂(图中标记为CN-800)的可见光催化制氢曲线。制氢条件:光催化剂0.05g,光还原载铂(光催化剂质量的1%),反应液200mL,光源300W Xe灯($\lambda \geq 420\text{nm}$),牺牲剂:质量浓度10%的三乙醇胺水溶液(200mL)。从图6中可以看出,多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的光催化活性远远高于石墨相氮化碳载铂光催化剂的光催化活性,该多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的产氢活性为 $892.8\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,石墨相氮化碳载铂光催化剂的产氢活性为 $35\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,前者达后者的25.5倍,表明本发明的简易快速高温后处理方法是改善石墨相氮化碳载铂光催化剂的光催化性能的有效手段。

[0102] 图7是实施例5制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的光催化稳定性测试曲线。制氢条件:光催化剂0.05g,光还原载铂(光催化剂质量的3%),反应液200mL,光源300W Xe灯($\lambda \geq 420\text{nm}$),牺牲剂:质量浓度10%的三乙醇胺水溶液(200mL),每测试6到8小时,停止测试,用氮气吹扫15min,去除反应体系里生成的氢气,然后继续可见光催化制氢测试,测试三个周期。由图7可以看出该多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂的产氢活性最高可达到 $1380\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,并且三个周期的数据变化不大,说明本发明制得的多孔薄层石墨相氮化碳载铂光催化剂具有良好的光催化稳定性。

[0103] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变换,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

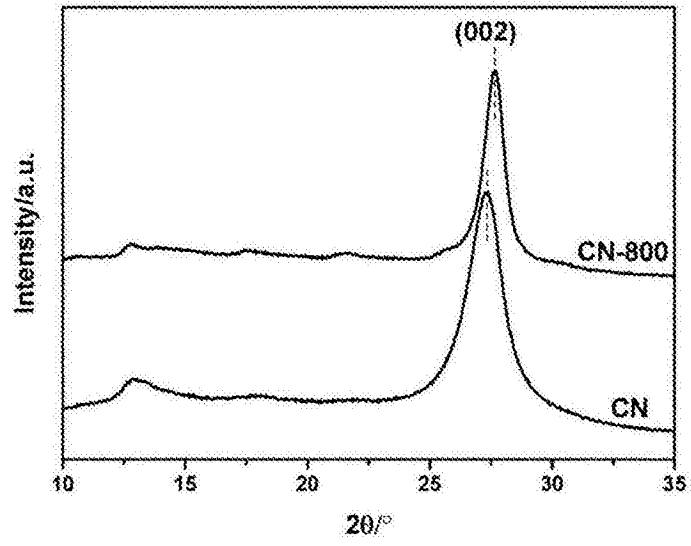


图1

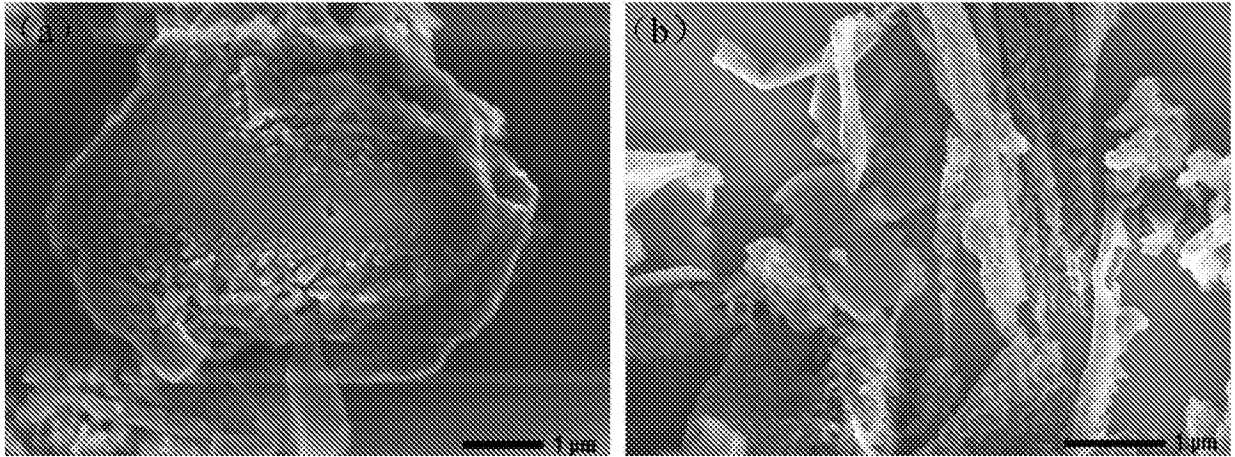


图2

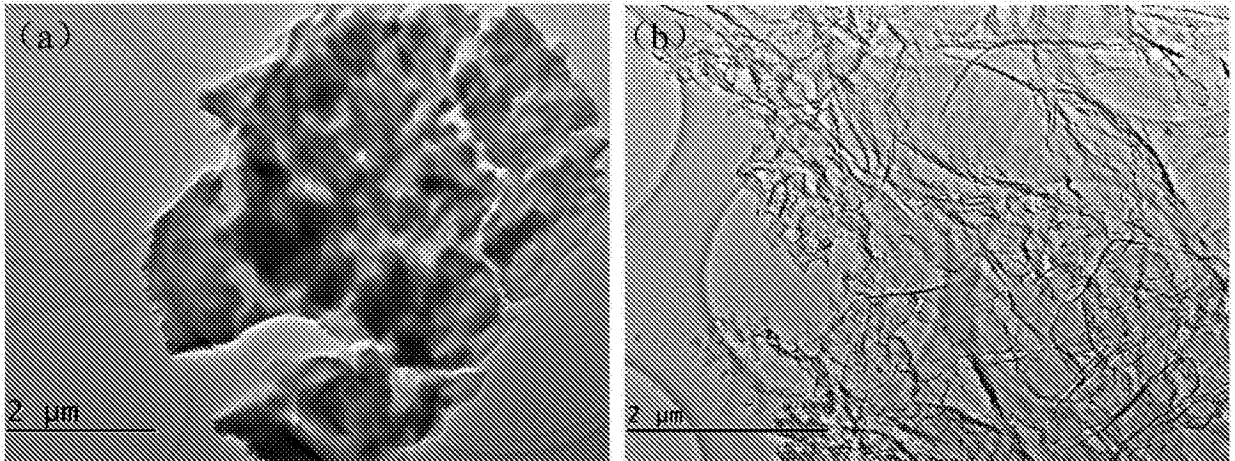


图3

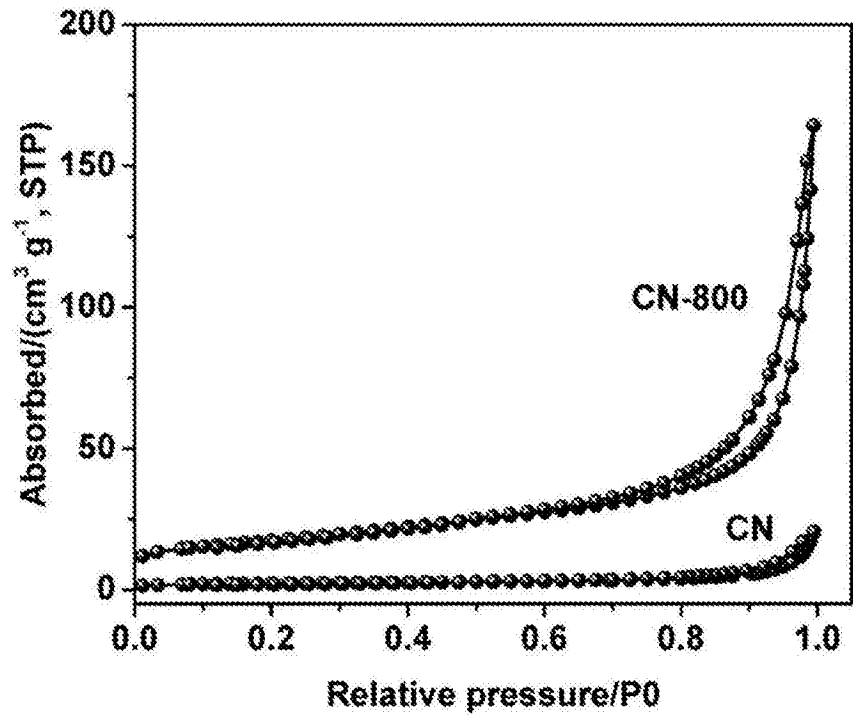


图4

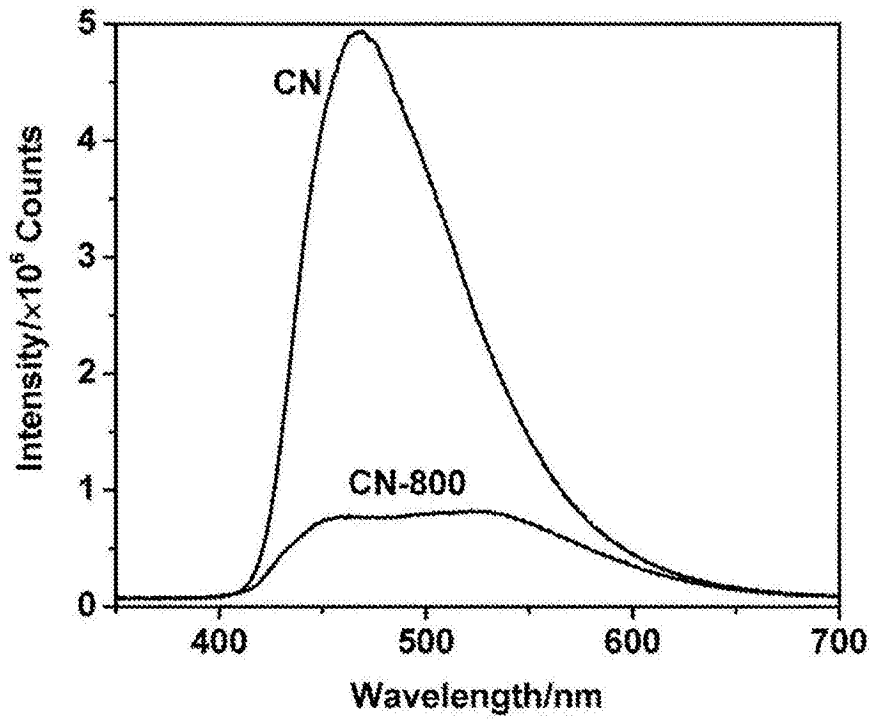


图5

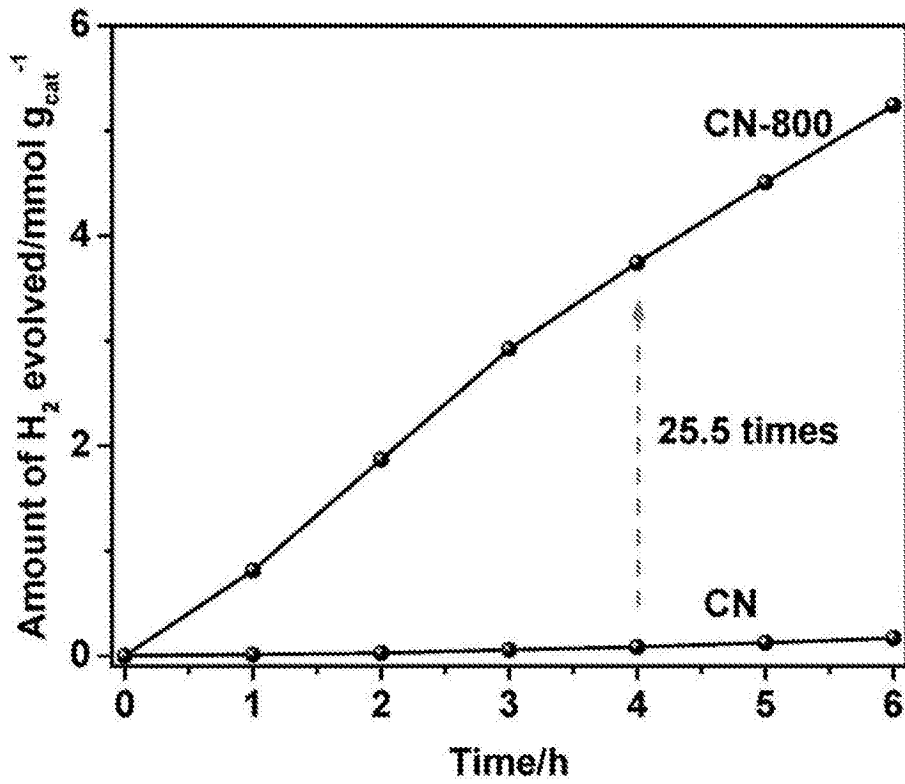


图6

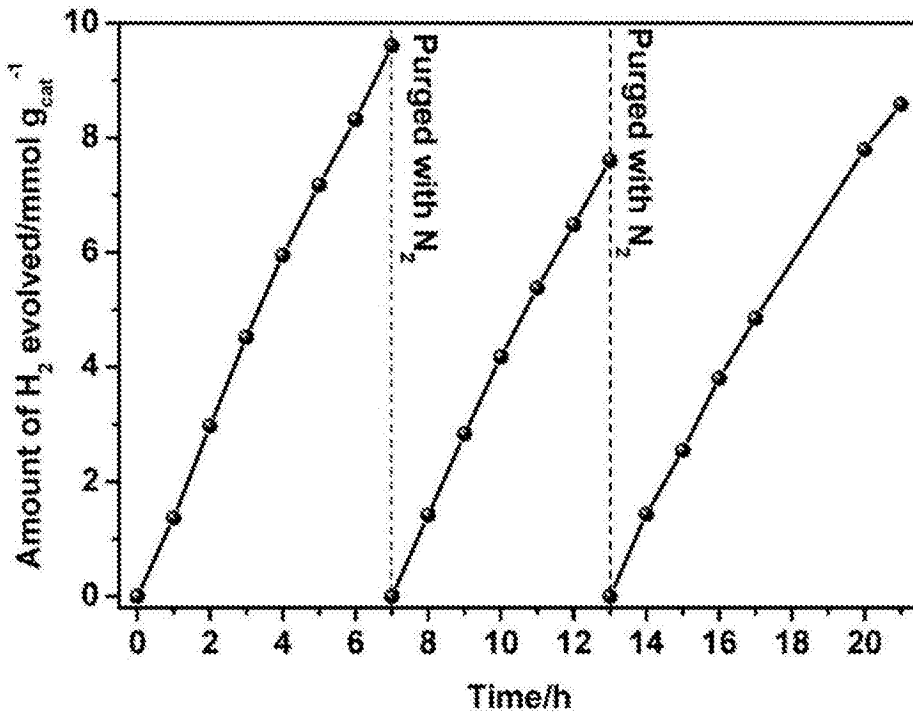


图7