



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109317179 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201811232012.1

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2018.10.22

审查员 杨磊

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109317179 A

(43)申请公布日 2019.02.12

(73)专利权人 苏州大学

地址 215137 江苏省苏州市相城区济学路8号

(72)发明人 路建美 李娜君

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 孙周强 陶海锋

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

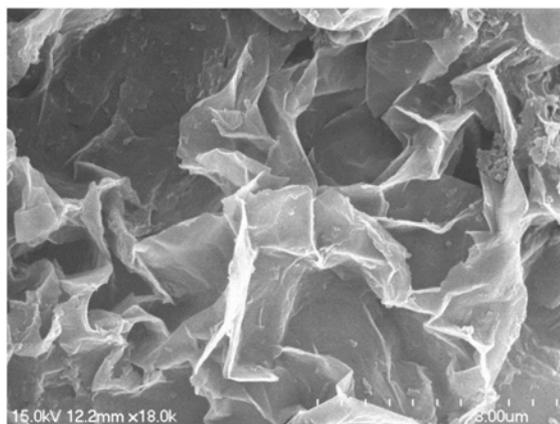
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法与在降解去除水中有机污染物中的应用

(57)摘要

本发明的目的是提供一种二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法与在降解去除水中有机污染物中的应用,利用自身结构中同时含有Ti和C的2D层状材料 $Ti_3C_2$  MXene自身带负电荷以及易氧化的特性,将表面静电自组装带正电荷的阳离子含氮发化化合物的 $Ti_3C_2$ 纳米片在可控的氧化条件下直接转化为氮掺杂的碳基二氧化钛N-(C/ $TiO_2$ )复合材料。本发明通过元素掺杂途径来拓展 $TiO_2$ 在可见光区的响应范围,提高其对光的吸收和利用效率,从而提高光催化性能,克服了 $TiO_2$ 带隙宽、可见光利用率低的问题;针对 $TiO_2$ 的光生电子和空穴易复合的问题,将其负载于导电性能优异、比表面积较大的纳米碳基材料形成碳基二氧化钛复合材料(C/ $TiO_2$ ),是一种有效的改性方法。



1. 一种二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用LiF/HCl刻蚀 $Ti_3AlC_2$ ,制备二维过渡金属碳化物纳米片;

(2) 二维过渡金属碳化物纳米片与带正电荷的含氮阳离子化合物静电自组装制备纳米片聚集体;

(3) 纳米片聚集体经过焙烧制备二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料;

步骤(1)中, $Ti_3AlC_2$ 、LiF的摩尔比为(7~15):1;盐酸的浓度为6~9 mol/L;刻蚀的温度为20~35 °C;时间为24~48 h;先将LiF加入盐酸溶液中,搅拌5分钟使溶液混合均匀,然后再加入 $Ti_3AlC_2$ ,进行刻蚀,加入 $Ti_3AlC_2$ 的时间为5分钟;

步骤(1)中, $Ti_3AlC_2$ 、LiF的摩尔比为12:1;盐酸的浓度为9 mol/L;刻蚀的温度为35 °C;时间为24 h;

步骤(2)中,含氮阳离子化合物与 $Ti_3C_2$  MXene纳米片的质量比为4:1;

步骤(2)中,先将含氮阳离子化合物配成均一溶液,然后与 $Ti_3C_2$  MXene混合,搅拌,离心,取沉淀冷冻干燥制备纳米片聚集体;

步骤(3)中,纳米片聚集体用高温管式炉焙烧,焙烧气氛为 $CO_2$ ,流速为75~90 sccm,焙烧温度为550~700 °C,升温速率为6~10 °C/min,保持时间为2~4 h,最后自然冷却,制备二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料。

2. 根据权利要求1所述二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的制备方法制备的二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料。

## 二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法与在降解去除水中有机污染物中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米复合材料技术领域,具体涉及一种一步法原位构建的二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法与对水体中有机污染物的光催化降解去除。

### 技术背景

[0002] 太阳能的利用和环境污染的治理是人类面临的重要课题,如何利用太阳这一大自然的力量解决环境污染问题成为了人们关注的热点。光催化技术作为一种条件温和、能耗低、环境友好的污染治理新技术,其核心是光催化材料。因此,开发出高效、稳定、价格低廉的光催化材料,必将带来巨大的环境效益和社会效益。二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )作为一种极具前景的环境友好型光催化剂,具有光催化活性高、化学稳定性好、安全无毒、价格低廉等优点,广泛应用于废水处理、空气净化、自清洁表面、染料敏化等多个领域。

[0003] 然而 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度(3.2 eV左右)较大,仅吸收5%的太阳光;其光生电子和空穴复合几率很高,导致光生载流子利用效率低。因此,如何有效提高 $\text{TiO}_2$ 的太阳能利用率和光量子效率,是推进 $\text{TiO}_2$ 光催化剂在环境和能源领域得以大规模应用的关键科学问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种一步法原位构建的二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法,利用自身结构中同时含有Ti和C的2D层状材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene自身带负电荷以及易氧化的特性,将表面静电自组装带正电荷的阳离子含氮化合物的 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米片在可控的氧化条件下直接转化为氮掺杂的碳基二氧化钛N-(C/ $\text{TiO}_2$ )复合材料。本发明通过元素掺杂途径来拓展 $\text{TiO}_2$ 在可见光区的响应范围,提高其对光的吸收和利用效率,从而提高光催化性能,克服了 $\text{TiO}_2$ 带隙宽、可见光利用率低的问题;针对 $\text{TiO}_2$ 的光生电子和空穴易复合的问题,将其负载于导电性能优异、比表面积较大的纳米碳基材料形成碳基二氧化钛复合材料(C/ $\text{TiO}_2$ ),是一种有效的改性方法。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用如下具体技术方案:

[0006] 一种二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料及其制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 采用 $\text{LiF}/\text{HCl}$ 刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 的方法制备二维过渡金属碳化物纳米片( $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene);

[0008] (2) 二维过渡金属碳化物纳米片与带正电荷的含氮阳离子化合物静电自组装制备纳米片聚集体;

[0009] (3) 纳米片聚集体经过焙烧制备二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(2D N-(C/ $\text{TiO}_2$ )),为多孔层状结构。

[0010] 一种降解去除水中有机污染物的方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 采用 $\text{LiF}/\text{HCl}$ 刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 的方法制备二维过渡金属碳化物( $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene)纳米片;

[0012] (2) 二维过渡金属碳化物纳米片与带正电荷的含氮阳离子化合物静电自组装制备纳米片聚集体;

[0013] (3) 纳米片聚集体经过焙烧制备二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(2D N-(C/TiO<sub>2</sub>));

[0014] (4) 将二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料置入含有机污染物的水中,实现水中有机污染物的降解去除。

[0015] 上述技术方案中,步骤(1)中,Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、LiF的摩尔比为(7~15):1,优选12:1;盐酸的浓度为6~9 mol/L,优选9 mol/L;刻蚀的温度为20~35 °C,优选35 °C;时间为24~48 h,优选24 h;优选的,先将LiF加入盐酸溶液中,搅拌5分钟使溶液混合均匀,然后再加入Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,进行刻蚀,加入Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的时间为5分钟。

[0016] 本发明首先采用LiF/HCl刻蚀Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的方法制备Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, LiF/HCl刻蚀方法相比HF刻蚀法更为温和,安全性更高,制备过程中Li<sup>+</sup>自发插层,无需另加插层剂插层及其超声分层,只需刻蚀即能分层,且重复性好,所以LiF/HCl刻蚀剂制备的纳米片片比表面积较大。与传统的二维材料相比, MXene在具有优良的类金属导电性的同时,表面的丰富的-F、-OH等官能团也赋予其优良的化学反应活性; MXene拥有很大的比表面积,提供更多的吸附位点和催化活性位点,促进催化性能,是一种良好的载体材料。

[0017] 上述技术方案中,步骤(2)中,含氮阳离子化合物与Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的质量比为4:1;优选的,先将含氮阳离子化合物配成均一溶液,然后与Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene混合,搅拌,离心,取沉淀冷冻干燥制备纳米片聚集体。

[0018] 本发明采用简单的静电自组装的方法,将含氮阳离子化合物插入Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片层间,有效抑制纳米片之间的堆叠,增大纳米片内部层间距,得到明确的多孔结构和更高的比表面积。

[0019] 上述技术方案中,步骤(3)中,冻干后的纳米片聚集体用高温管式炉焙烧,焙烧气氛为CO<sub>2</sub>,流速为75~90 sccm,焙烧温度为550~700 °C,升温速率为6~10 °C/min,保持时间为2~4 h,最后自然冷却。从而一步法实现TiO<sub>2</sub>在碳基材料表面分子水平的负载以及碳基和TiO<sub>2</sub>的同步氮掺杂。

[0020] 本发明进一步公开了一步法原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料在降解处理水中污染物中的应用,优选污染物为苯酚。

[0021] 本发明的优点:

[0022] 1、本发明公开的一步法原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的制备方法中, LiF/HCl刻蚀方法相比HF刻蚀法比较温和,安全性更高,制备过程中Li<sup>+</sup>自发插层,无需另加插层剂插层及其超声分层,只需手摇就能分层,且重复性好,所以LiF/HCl刻蚀剂制备的纳米片尺寸较大,与传统的二维材料相比, MXene在具有优良的类金属导电性的同时,表面的丰富的-F、-OH等官能团也赋予其优良的化学反应活性; MXene拥有很大的比表面积提供更多的吸附位点和催化活性位点,促进催化性能,是一种良好的载体材料。

[0023] 2、本发明公开的一步法原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料,采用简单的静电自组装的方法,将含氮阳离子化合物插入Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片层间,有效抑制纳米片之间的堆叠,增大纳米片内部层间距,得到更高的比表面积。

[0024] 3、本发明由Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene出发,一步法原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材

料。Ti和C同源,既保留了原有碳材料的优点,同时原位生长使得负载牢固,分散均匀,不易团聚等;氮掺杂是使TiO<sub>2</sub>光吸收范围移至可见光区含氮阳离子化合物焙烧过程有致孔效应,进一步提高复合材料的比表面积,拥有更多的光催化活性位点。

[0025] 4、本发明一步法原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料,同步实现TiO<sub>2</sub>的氮掺杂及其在碳材料表面的负载,从而提高TiO<sub>2</sub>在可见光范围的吸收及其光量子效率,一次性克服TiO<sub>2</sub>光催化剂存在的两大弊端,使TiO<sub>2</sub>光催化剂在环境净化方面得到更为广泛的应用。

### 附图说明

[0026] 图1为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的扫描电镜图;

[0027] 图2为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的透射电镜图;

[0028] 图3为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片静电自组装后的扫描电镜图;

[0029] 图4为二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(2D N-(C/TiO<sub>2</sub>))的透射电镜图;

[0030] 图5为二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(2D N-(C/TiO<sub>2</sub>))的扫描电镜图;

[0031] 图6为复合材料2D N-(C/TiO<sub>2</sub>)在室温下对苯酚的可见光催化降解效果图。

### 具体实施方式

[0032] 实施例一

[0033] 二维Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的制备,具体步骤如下:

[0034] 将0.8 g氟化锂加入10 ml 9 mol/L HCl中并搅拌5分钟左右,然后在5分钟内分批加入Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,然后室温下搅拌反应24 h进行刻蚀,反应产物用水离心洗涤,待pH至6左右,加入超纯水,手摇10分钟分层,再次离心,得到二维过渡金属碳化物Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene,取黑色胶体悬浮液在4 °C冰箱储存。

[0035] 附图1为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene的扫描电镜图,附图2为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene的透射电镜图,从上述图中可以看出Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene为二维层状材料,纳米片厚度在纳米量级,平面尺寸大小在微米级别,表面缺陷较少,比表面积大。

[0036] 实施例二

[0037] 三聚氰胺的质子化及其与Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的静电自组装,具体步骤如下:

[0038] 将2 g三聚氰胺加入50 mL烧瓶中,再加入30 mL无水乙醇,剧烈搅拌1小时。然后,向上述混合溶液中加入3 mL浓盐酸。再将得到的混合物再搅拌1小时,然后离心,转移到烘箱中蒸发溶剂;最后将干燥后的固体研磨成粉末并用水和乙醇离心洗涤数次,得到质子化三聚氰胺,为含氮阳离子化合物。

[0039] 将上述质子化三聚氰胺溶于50 mL 0.1 M稀盐酸中,将实施例一所得Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene纳米片的胶体悬浮液50 mL与质子化三聚氰胺按照蚀刻的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene与质子化三聚氰胺的重量比1:4进行静电自组装。当质子化三聚氰胺被添加到蚀刻的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene悬浮液中时,带正电荷的质子化三聚氰胺被吸附在自身表面带负电荷的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>纳米片的表面,分散在水溶液中的纳米片即发生聚沉,通过离心和冷冻干燥的方法加以收集,得到纳米片聚集体。

[0040] 附图3为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene与质子化三聚氰胺静电自组装后得到的纳米片聚集体的扫描

电镜图。可以发现,自组装后,由于含氮阳离子化合物的插入,变成褶皱状,有效减少了MXene纳米片之间的堆叠。

[0041] 实施例三

[0042] 二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(2D N-(C/TiO<sub>2</sub>))的制备,具体步骤如下:

[0043] 将上述冻干产物纳米片聚集体放入高温管式炉中,在流速为75 sccm CO<sub>2</sub>气氛中以6 °C/min的升温速率升到550 °C,保持4 h,自然冷却,得到二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料。

[0044] 附图4为二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的透射电镜图,附图5为二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的扫描电镜图。从图中可以看出,焙烧过程没有破坏Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>纳米片的层状骨架,复合材料整体保持二维层状的形貌,二维碳基表面有明显的TiO<sub>2</sub>纳米晶体颗粒,均匀地分散在其表面。这表明二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料的成功制备。

[0045] 实施例四

[0046] 将二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料置入含有苯酚的模拟废水中,以氙灯为光源进行光照一定的时间,并测定水中苯酚浓度随光照时间的变化曲线,以评价该复合材料在可见光下对水中有机污染物的光催化降解效果:

[0047] 将上述制备好的50 mg的二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料2D N-(C/TiO<sub>2</sub>)加入50mL浓度为20 ppm的苯酚污水中,先在黑暗条件下搅拌1 h以达到吸附平衡,然后打开氙灯光源,进行对水中苯酚的可见光催化降解。

[0048] 具体的苯酚降解效果是通过紫外-可见分光光度计检测并通过苯酚浓度-吸光度工作曲线计算得到的。即通过加入显色剂测定吸光度,由吸光度计算得到降解效率,并把苯酚初始的浓度记录为100%,然后随着光催化的进行,浓度逐渐下降,从而得到具体的苯酚降解曲线;对50ppm苯酚污水处理180分钟,苯酚残留率也小于12%。

[0049] 附图6为2D N-(C/TiO<sub>2</sub>)对水中苯酚的降解曲线,前60分钟为平衡吸附时间。苯酚降解率的计算方法如下方程:

[0050] 
$$D\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

[0051] A<sub>0</sub>和A分别为实验中苯酚初始浓度吸光度和测试吸光度(每30分钟测试一次)。

[0052] 本发明以表面静电组装含氮阳离子化合物的二维层状晶体化合物(MXene)碳化钛(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)纳米薄片作为原料,通过焙烧法一步原位构建二维氮掺杂碳基二氧化钛复合材料(N-(C/TiO<sub>2</sub>)),同步实现TiO<sub>2</sub>的氮掺杂及其在碳材料表面的均匀负载,从而提高TiO<sub>2</sub>在可见光范围的吸收及其光量子效率(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene在180分钟时残留率为88%),一次性克服TiO<sub>2</sub>光催化剂存在的两大弊端,可以使TiO<sub>2</sub>光催化剂在环境净化方面得到更为广泛的应用。

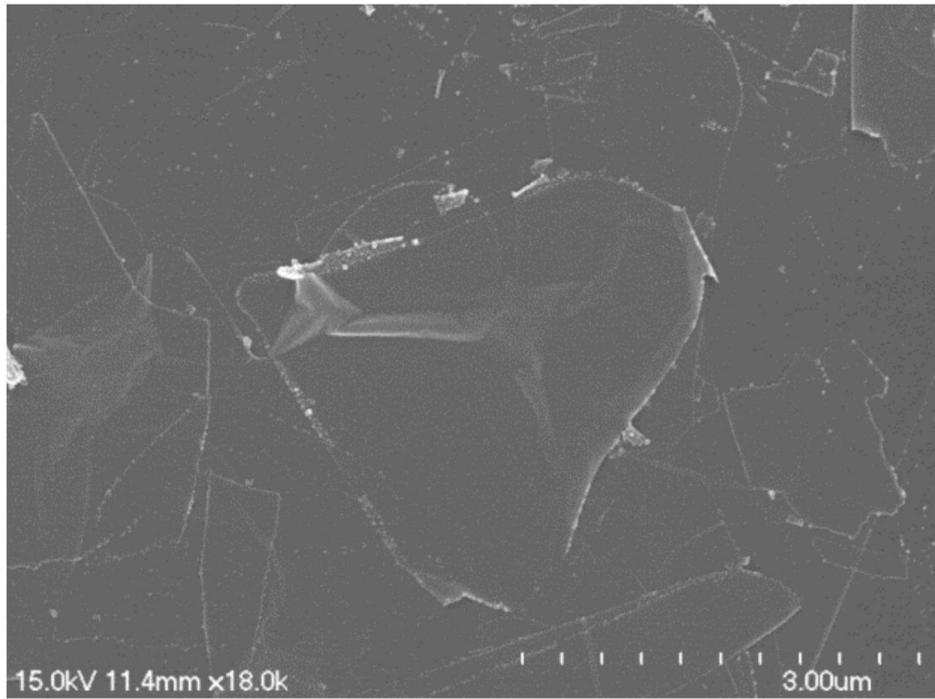


图1

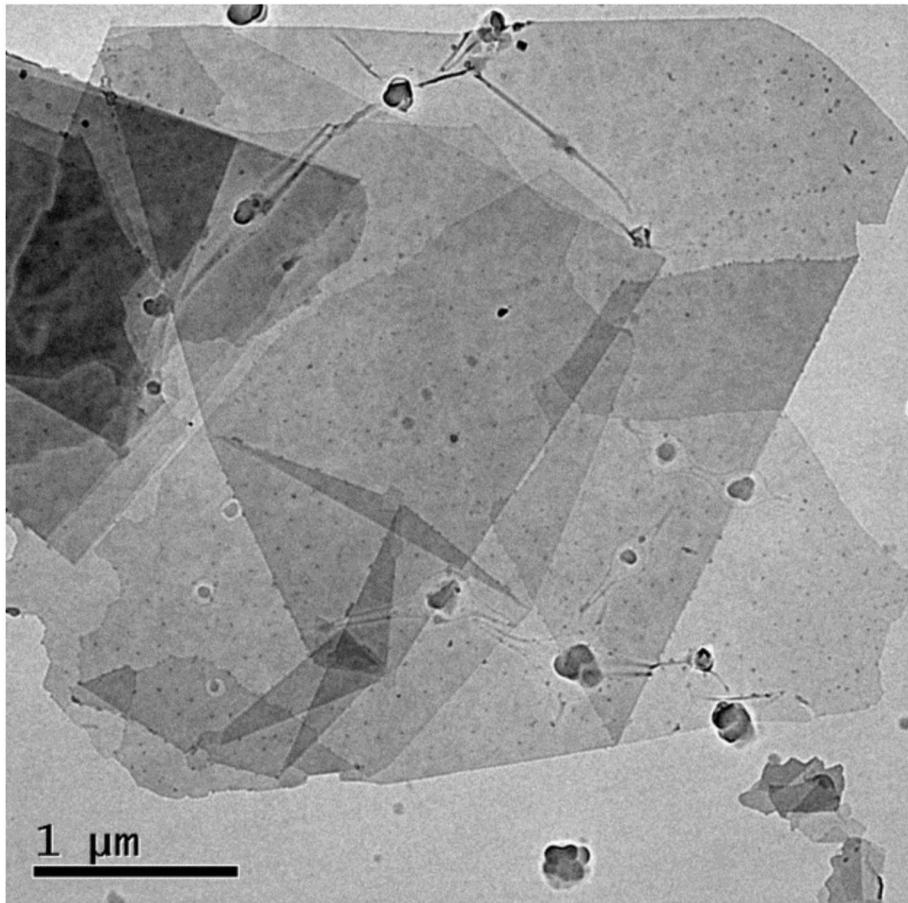


图2

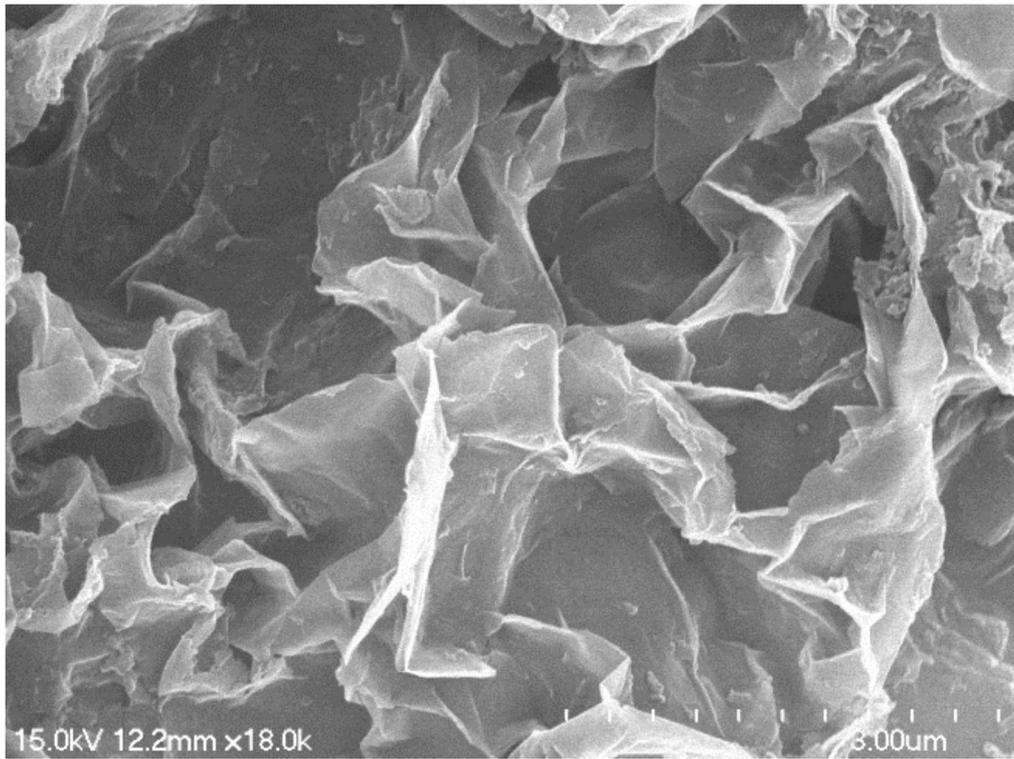


图3

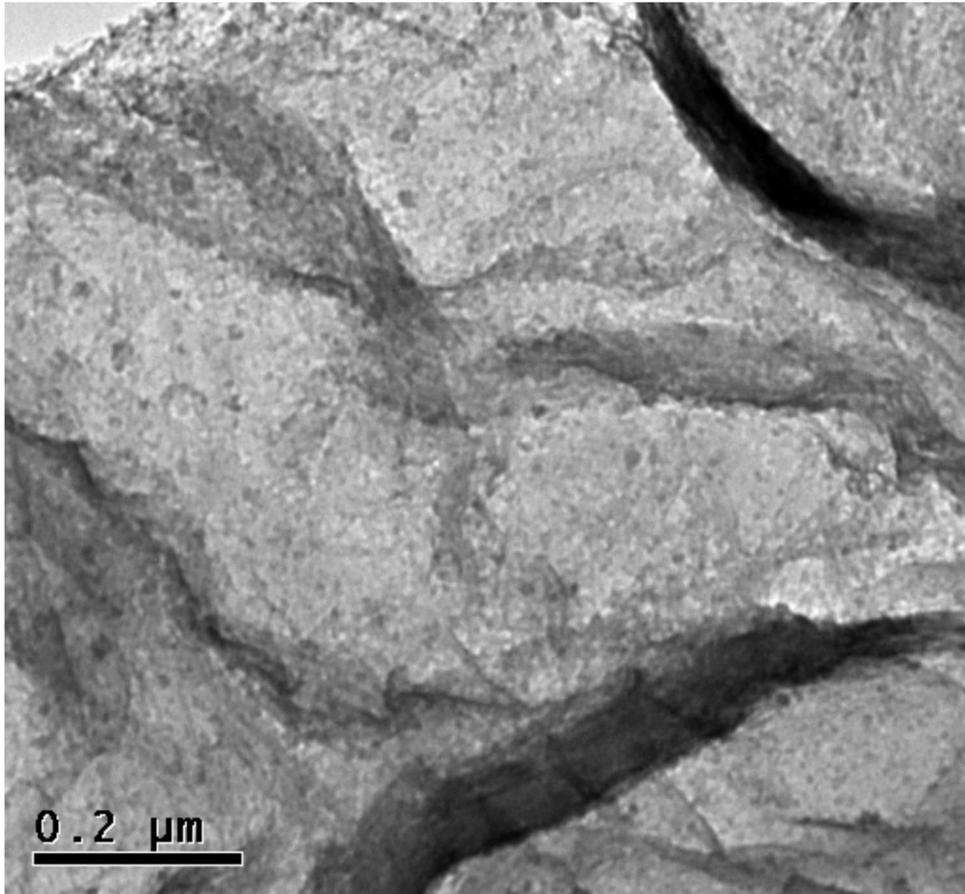


图4

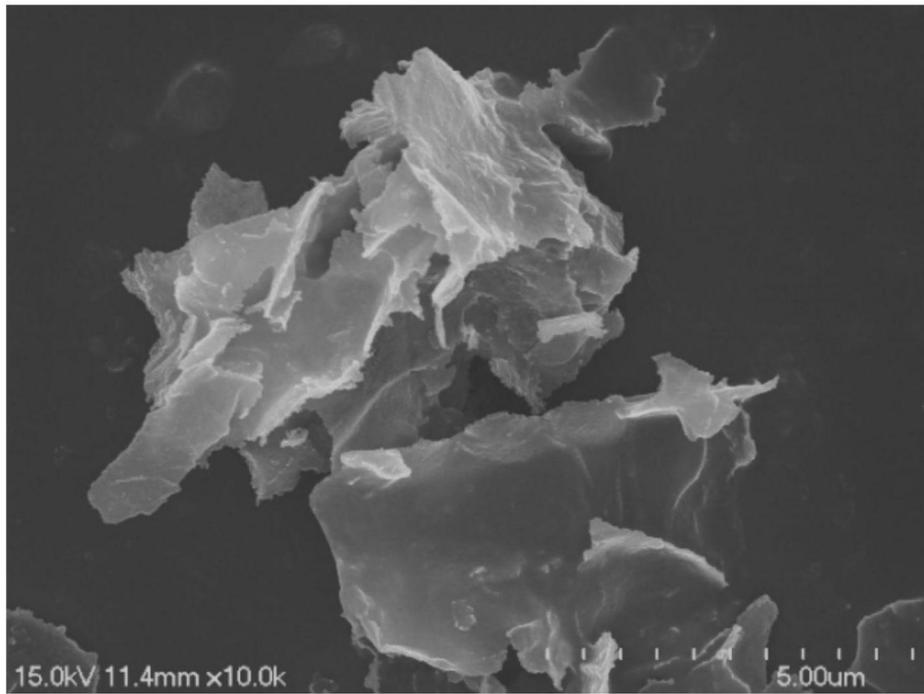


图5

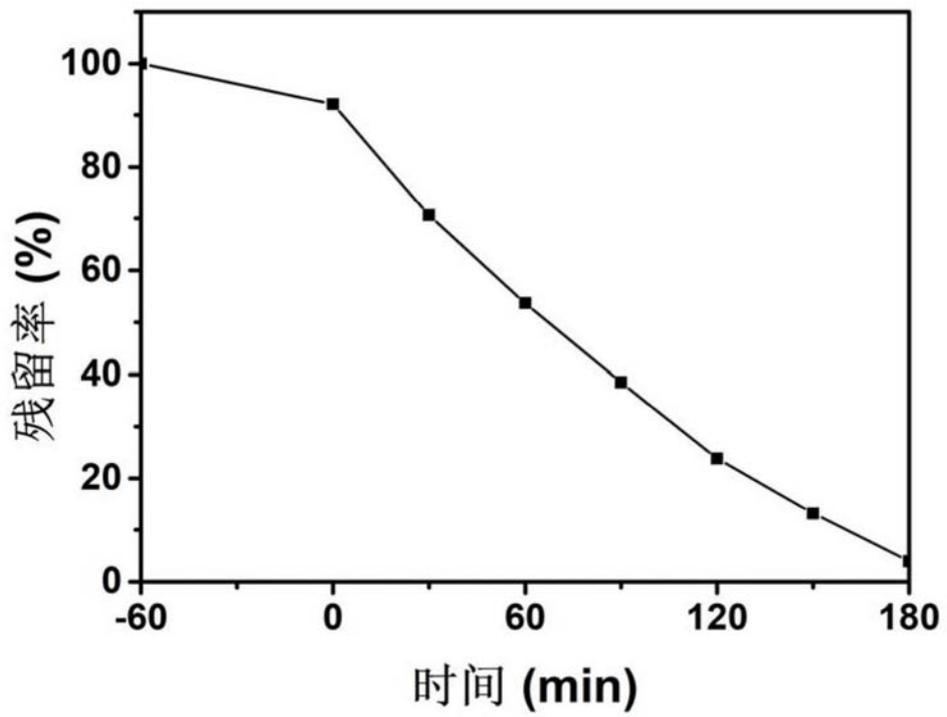


图6