



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106477539 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201610843167.3

(22)申请日 2016.09.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106477539 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(73)专利权人 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 沈少华 赵大明

(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.

C01B 21/082(2006.01)

(56)对比文件

CN 105271141 A,2016.01.27,全文.

CN 105752953 A,2016.07.13,全文.

CN 105126895 A,2015.12.09,全文.

审查员 任乐

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种超薄石墨相氮化碳的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种超薄石墨相氮化碳的制备方法,先对三聚氰胺进行煅烧处理,获得块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;然后将块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>均匀分散在去离子水中,超声破碎处理;再将超声破碎后的产物离心分离,收集固体干燥;最后将干燥后的产物再次煅烧处理,即获得目标产物。本发明实现了0.8~1.2nm(3~4个原子层厚)的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的大批量制备与厚度调控,反应过程无有机溶剂及有毒化学试剂参与,不仅能有效避免由杂质引入造成的结构缺陷和环境污染问题,同时由于制得的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>无毒的特性,可广泛用于光催化、电催化、生物传感、生物成像及自旋电子学。整个制备过程操作简单,可控性强,重复性好,绿色环保,适合大规模生产。

1. 一种超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

s1. 将三聚氰胺置于坩埚中,在灰分炉中煅烧,制备得到块状 $g-C_3N_4$ ;

s2. 将步骤s1制得的块状 $g-C_3N_4$ 均匀分散在去离子水中,超声破碎处理;

s3. 将步骤s2超声破碎处理得到的产物离心分离,收集固体在烘箱中烘干;

s4. 将步骤s3干燥的固体转入坩埚中,在灰分炉中煅烧,获得目标产物超薄石墨相氮化碳,所述目标产物的厚度为 $0.8\sim 1.2\text{nm}$ ,即 $3\sim 4$ 个原子层厚度。

2. 根据权利要求1所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于,所述步骤s1具体为:将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧 $2\sim 4\text{h}$ ,然后自然冷却至室温,得到块状 $g-C_3N_4$ 。

3. 根据权利要求1所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤s2中将 $A\text{g}$ 块状 $g-C_3N_4$ 分散在 $B\text{ mL}$ 去离子水中,得到块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物, $A:B=1:(300\sim 500)$ ,用超声波细胞破碎仪对块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物进行超声破碎处理。

4. 根据权利要求3所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤s2中在进行超声破碎处理时,将超声波细胞破碎仪的探针伸入块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物液面下 $1\sim 3\text{cm}$ ,超声波细胞破碎仪的探针直径为 $2\sim 20\text{mm}$ ,超声功率为 $150\sim 1200\text{W}$ ,超声破碎时间为 $30\sim 120\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤s3中离心分离的转速为 $6000\sim 15000\text{r}/\text{min}$ ,离心时间为 $5\sim 15\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤s3中的烘干温度为 $60\sim 100^\circ\text{C}$ ,烘干时间为 $6\sim 20\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1所述的超薄石墨相氮化碳的制备方法,其特征在于,所述步骤s4具体为:将步骤s3得到的产物放入坩埚中,再放入灰分炉中,以 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧 $2\sim 4\text{h}$ ,然后自然冷却至室温,得到目标产物。

## 一种超薄石墨相氮化碳的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,涉及一种超薄(厚度为0.8-12nm)石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的制备方法。

### 背景技术

[0002] g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为一种新型功能非金属材料,具有很高的热稳定性和化学稳定性、良好的导热导电性、较小带隙值及合适的带边位置,比表面积可控,前驱体来源丰富,制备方法简单,环境友好无重金属污染,加上其片层结构可控等多种优异的特性,使得g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在光催化、电催化、生物传感、生物成像及自旋电子学等许多新技术领域有着巨大的潜在应用价值。

[0003] 传统的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有厚度较大的多片层结构,而降低层状材料的厚度可以获得一系列更为优异的物理化学性质。由于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层间脆弱的范德瓦耳斯力作用,使得它可以形成厚度更低的超薄片层结构。目前学者已经研究出多种制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的方法,如超声剥层发法、化学溶剂剥层法、热氧化刻蚀法、氢气还原法等。但这些方法或多或少存在不足之处,比如超声剥层发法,获得的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片厚度总是大于2nm(J. Am. Chem. Soc., 2012, 135, 18);化学溶剂剥层法容易使g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片引入外源杂质和一些有害的官能团,影响其进一步的应用(Appl. Catal., B, 2015, 163, 135);直接热氧化刻蚀法获得的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片层数也偏多,而且性能有待提高(Adv. Funct. Mater., 2012, 22, 4763);氢气还原法则是在氢气氛围下高温煅烧,存在严重的安全隐患(J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 24237)。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种超薄石墨相氮化碳的制备方法,以解决现有技术中石墨相氮化碳片层厚度大、存在杂质、制备过程操作难度高、限制大规模批量生产等技术问题。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种超薄石墨相氮化碳的制备方法,包括以下步骤:

[0007] s1. 将三聚氰胺置于坩埚中,在灰分炉中煅烧,制备得到块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;

[0008] s2. 将步骤s1制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>均匀分散在去离子水中,超声破碎处理;

[0009] s3. 将步骤s2超声破碎处理得到的产物离心分离,收集固体在烘箱中烘干;

[0010] s4. 将步骤s3干燥的固体转入坩埚中,在灰分炉中煅烧,获得目标产物超薄石墨相氮化碳,所述目标产物的厚度为0.8~1.2nm,即3~4个原子层厚度。

[0011] 所述步骤s1具体为:将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以5~10℃/min的升温速率从室温升至500~600℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2~4h,然后自然冷却至室温,得到块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

[0012] 所述步骤s2中将A g块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分散在B mL去离子水中,得到块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物,A:B=1:(300~500),用超声波细胞破碎仪对块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物进行超声破碎处理。

[0013] 所述步骤s2中在进行超声破碎处理时,将超声波细胞破碎仪的探针伸入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物液面下1~3cm,超声波细胞破碎仪的探针直径为2~20mm,超声功率为150~1200W,超声破碎时间为30~120min。

[0014] 所述步骤s3中离心分离的转速为6000~15000r/min,离心时间为5~15min。

[0015] 所述步骤s3中的烘干温度为60~100℃,烘干时间为6~20h。

[0016] 所述步骤s4具体为:将步骤s3得到的产物放入坩埚中,再放入灰分炉中,以5~10℃/min的升温速率从室温升至500~600℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2~4h,然后自然冷却至室温,得到目标产物。

[0017] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0018] 本发明提供的超薄石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的制备方法,先对三聚氰胺进行煅烧处理,获得块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;然后将块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>均匀分散在去离子水中,超声破碎处理;再将超声破碎后的产物离心分离,收集固体干燥;最后将干燥后的产物再次煅烧处理,即获得目标产物。本发明利用安全易于操作的方法实现了0.8~1.2nm(3~4个原子层厚)的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的大批量制备,制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分散性好、可稳定储存、厚度均匀、厚度分布在1.2nm以下,并能够在0.8~1.2nm的范围内进行厚度调控。该方法在反应过程中无有机溶剂及有毒化学试剂参与,不仅能有效避免由杂质引入造成的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结构缺陷和环境污染问题,同时由于制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>无毒的特性,使其能够广泛用于光催化、电催化、生物传感、生物成像及自旋电子学等领域,具有广泛的应用前景。本发明的整个制备过程操作简单,可控性强,重复性好,原料廉价且来源广泛,无重金属污染,绿色安全环保,提高了生产效率,降低了生产成本,适合大规模生产。

[0019] 进一步的,本发明首次将超声波细胞破碎仪引入g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料剥层,创造性的结合使用超声波细胞破碎与热缩聚的方法来制备超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,使g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>片层结构破碎后重新聚合,抑制片层的堆叠,成功制备出了厚度在0.8~1.2nm(3~4个原子层厚)范围的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;

[0021] 图2为本发明实施例2中制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;

[0022] 图3为本发明实施例3中制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;

[0023] 图4为本发明实施例4中制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;

[0024] 图5为本发明实施例5中制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;

## 具体实施方式

[0025] 如前所述,本发明旨在提供一种新型的绿色环保厚度在0.8~1.2nm范围内的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备方法,通过超声波细胞破碎法结合热缩聚法制备,得到分散性好、可稳定储存、厚度可控的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。同时对已有方法的条件进行优化,在保证成品质量的同时,尽量择优选取反应时间短、原材料用量少、反应温度低的实验条件,提高生产效率、降低生产成本,克服了以往制备超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中厚度大、产量低等问题,利于规模化制备以及实际应用。

[0026] 概括的讲,本发明的技术方案包括g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结构的破碎和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结构的重新聚合。

[0027] 具体的,本发明的技术方案中,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结构的破碎可通过超声波细胞破碎法得到,

再利用热缩聚法使 $g-C_3N_4$ 结构重新聚合,得到厚度为0.8~1.2nm的超薄 $g-C_3N_4$ 。

[0028] 本发明优选的具体技术方案,具体包括如下反应步骤:

[0029] s1.将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以5~10°C/min的升温速率从室温升至500~600°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2~4h,然后自然冷却至室温,得到块状 $g-C_3N_4$ ;

[0030] s2.将A g块状 $g-C_3N_4$ 分散在B mL去离子水中,得到块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物,A:B=1:(300~500),用超声波细胞破碎仪对块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物进行超声破碎处理;在进行超声破碎处理时,将超声波细胞破碎仪的探针伸入块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物液面下1~3cm,超声波细胞破碎仪的探针直径为2~20mm,超声功率为150~1200W,超声破碎时间为30~120min;

[0031] s3.将步骤s2所获得的产物以6000~15000r/min的速度离心分离处理5~15min,收集固体在烘箱中以60~100°C的温度干燥6~20h;

[0032] s4.将步骤s3得到的产物放入坩埚中,再放入灰分炉中,以5~10°C/min的升温速率从室温升至500~600°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2~4h,然后自然冷却至室温,得到目标产物超薄石墨相氮化碳,所述目标产物的厚度为0.8~1.2nm(3~4个原子层厚)。

[0033] 以下结合附图及若干本发明较佳的实施例对本发明的技术方案作进一步的详细说明。

[0034] 实施例1

[0035] 1)将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以5°C/min的升温速率从室温升至520°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧4h,然后自然冷却至室温,得到块状 $g-C_3N_4$ ;

[0036] 2)取500mg步骤1)制得的块状 $g-C_3N_4$ ,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入200mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物中,探针深入液面1cm,探针直径为10mm,超声功率为900W,超声破碎90min;

[0037] 3)将获得的产物以8000r/min的转速离心分离15min,然后将离心后所得固体置于60°C的真空烘箱中干燥12h;

[0038] 4)将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以5°C/min的升温速率从室温升至520°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧4h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0039] 实施例2

[0040] 1)将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以10°C/min的升温速率从室温升至520°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧4h,然后自然冷却至室温,得到块状 $g-C_3N_4$ ;

[0041] 2)取500mg步骤1)制得的块状 $g-C_3N_4$ ,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入150mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状 $g-C_3N_4$ 去离子水混合物中,探针深入液面1cm,探针直径为10mm,超声功率为600W,超声破碎120min;

[0042] 3)将获得的产物以12000r/min的转速离心分离5min,然后将离心后所得固体置于80°C的真空烘箱中干燥10h;

[0043] 4)将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以10°C/min的升温速率从室温升至520°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧4h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0044] 实施例3

[0045] 1)将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以5°C/min的升温速率从室温升至

520℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3h,然后自然冷却至室温,得到块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;

[0046] 2) 取500mg步骤1) 制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入200mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物中,探针深入液面1cm,探针直径为10mm,超声功率为1200W,超声破碎60min;

[0047] 3) 将获得的产物以10000r/min的转速离心分离10min,然后将离心后所得固体置于60℃的真空烘箱中干燥12h;

[0048] 4) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以5℃/min的升温速率从室温升至520℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0049] 实施例4

[0050] 1) 将三聚氰胺置于坩埚中,再放入灰分炉中,以5℃/min的升温速率从室温升至550℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3h,然后自然冷却至室温,得到块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;

[0051] 2) 取500mg步骤1) 制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入150mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物中,探针深入液面1cm,探针直径为10mm,超声功率为900W,超声破碎120min;

[0052] 3) 将获得的产物以10000r/min的转速离心分离5min,然后将离心后所得固体置于60℃的真空烘箱中干燥12h;

[0053] 4) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以5℃/min的升温速率从室温升至550℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0054] 实施例5

[0055] 1) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以10℃/min的升温速率从室温升至580℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0056] 2) 取500mg步骤1) 制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入200mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物中,探针深入液面1cm,探针直径为20mm,超声功率为900W,超声破碎90min;

[0057] 3) 将获得的产物以8000r/min的转速离心分离15min,然后将离心后所得固体置于80℃的真空烘箱中干燥10h;

[0058] 4) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以10℃/min的升温速率从室温升至580℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0059] 实施例6

[0060] 1) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以8℃/min的升温速率从室温升至500℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3.5h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0061] 2) 取500mg步骤1) 制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,置于容积为500mL的玻璃器皿中,加入250mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物中,探针深入液面2cm,探针直径为2mm,超声功率为1100W,超声破碎30min;

[0062] 3) 将获得的产物以6000r/min的转速离心分离12min,然后将离心后所得固体置于70℃的真空烘箱中干燥20h;

[0063] 4) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以8℃/min的升温速率从室温升至500℃的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧3.5h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0064] 实施例7

[0065] 1) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以6°C/min的升温速率从室温升至600°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2.5h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0066] 2) 取500mg步骤1) 制得的块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,置于容积为250mL的玻璃器皿中,加入180mL去离子水,将超声波细胞破碎仪的探针插入块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>去离子水混合物中,探针深入液面3cm,探针直径为15mm,超声功率为150W,超声破碎110min;

[0067] 3) 将获得的产物以15000r/min的转速离心分离8min,然后将离心后所得固体置于100°C的真空烘箱中干燥6h;

[0068] 4) 将干燥后的固体转入坩埚中,再放入灰分炉中,以6°C/min的升温速率从室温升至600°C的煅烧温度,再在煅烧温度下煅烧2.5h,然后随炉自然冷却至室温,获得目标产品。

[0069] 图1-图5分别为本发明实施例1-实施例5中制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原子力显微镜照片;从图1-图5中可以看到本发明制得的超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>明显的具有厚度均匀、分散性好的特性。

[0070] 需要指出的是,以上说明及优选实施例不可解释为限定本发明的设计思想。本领域技术人员可以将本发明的技术性思想以多样的形态改良变更,这样的改良及变更应理解为属于本发明的保护范围内。

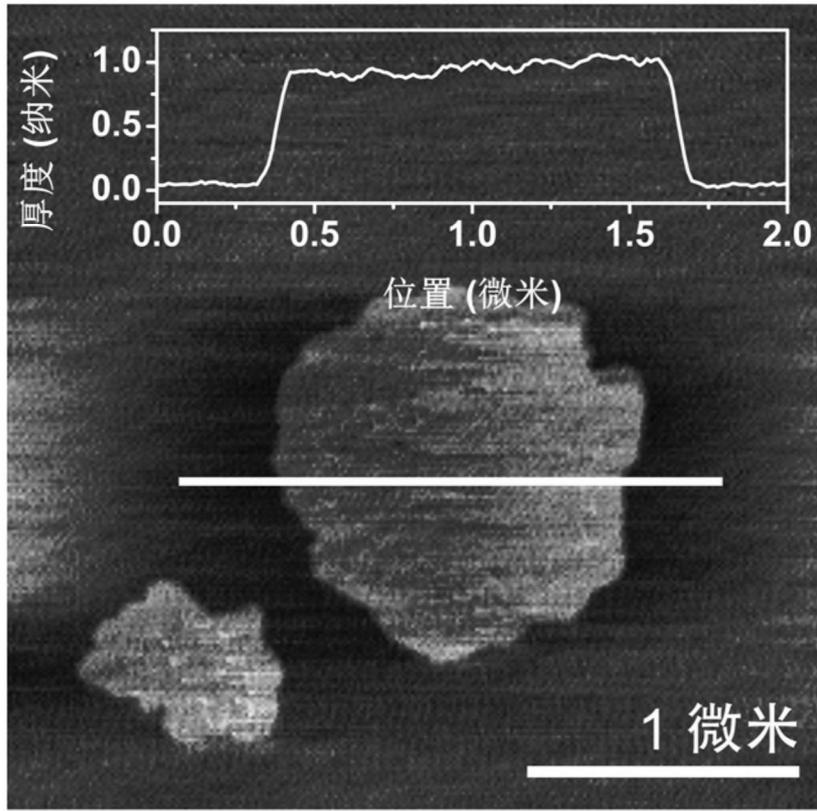


图1

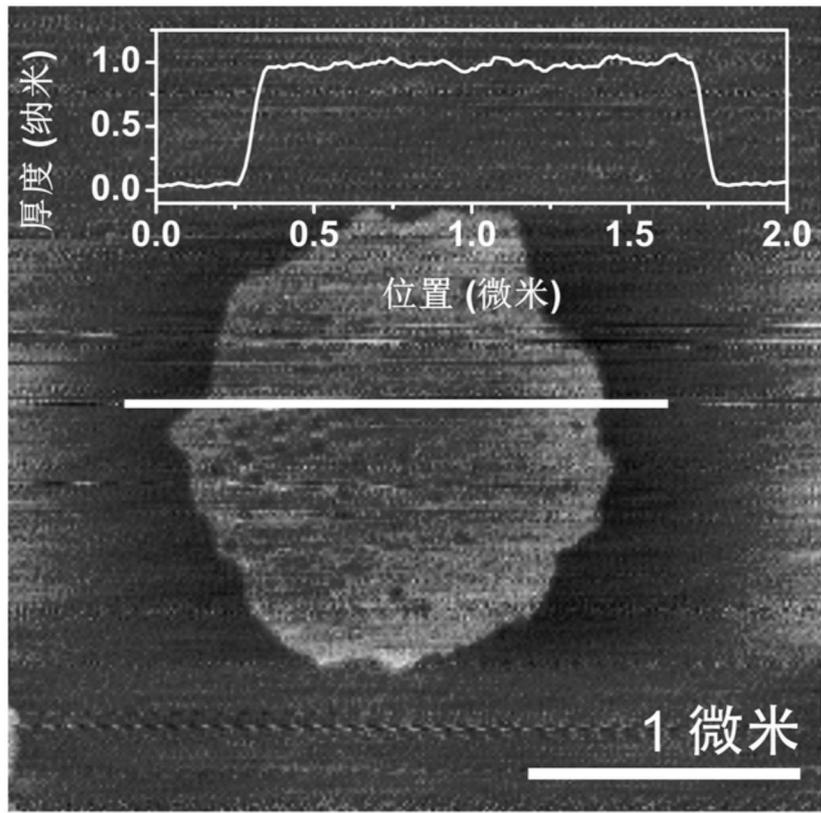


图2

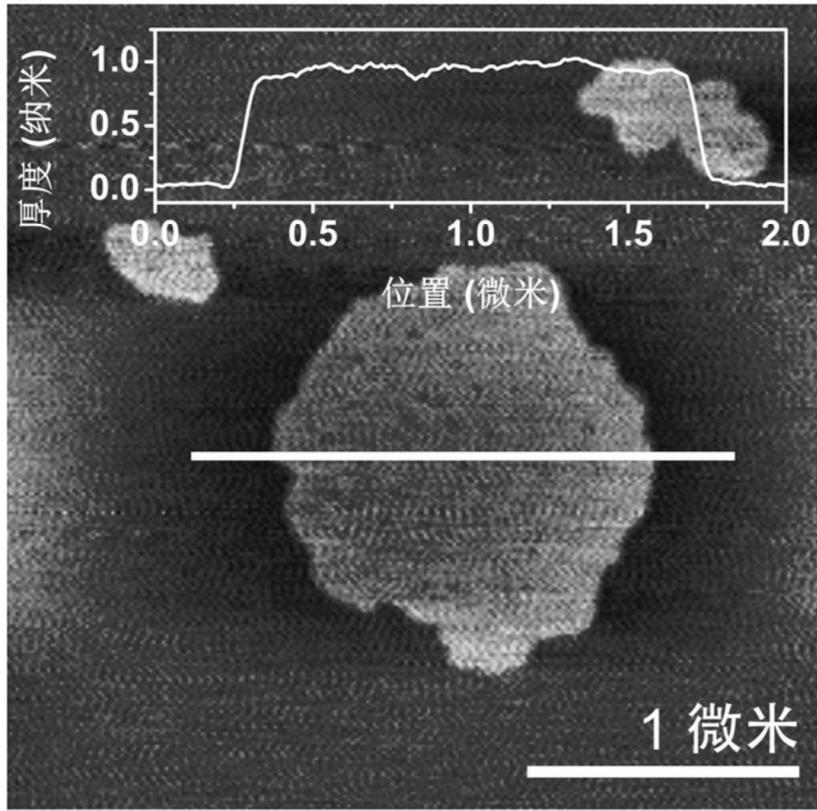


图3

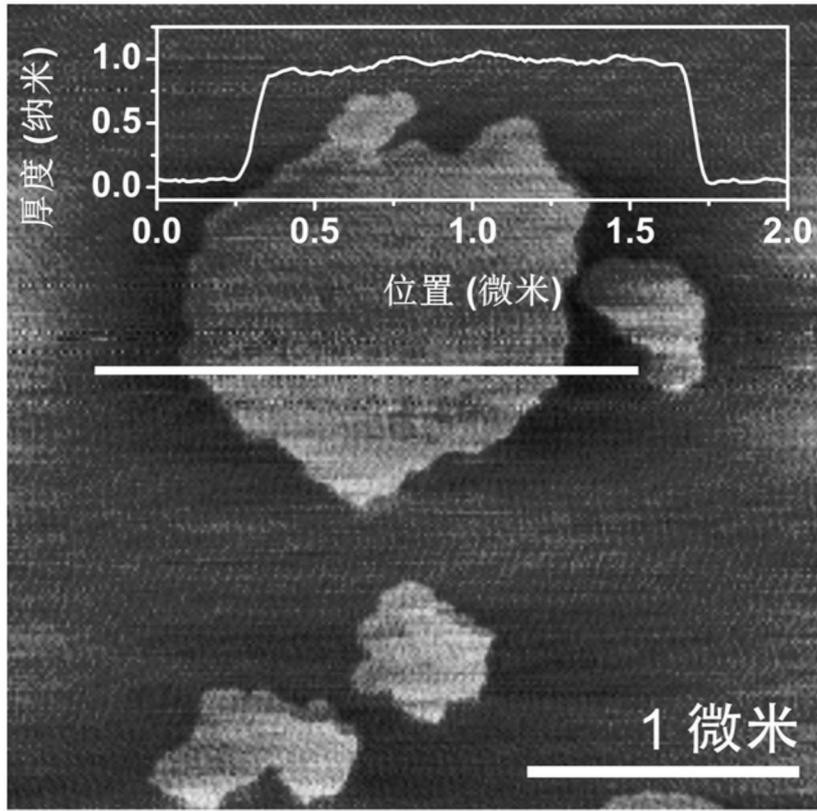


图4

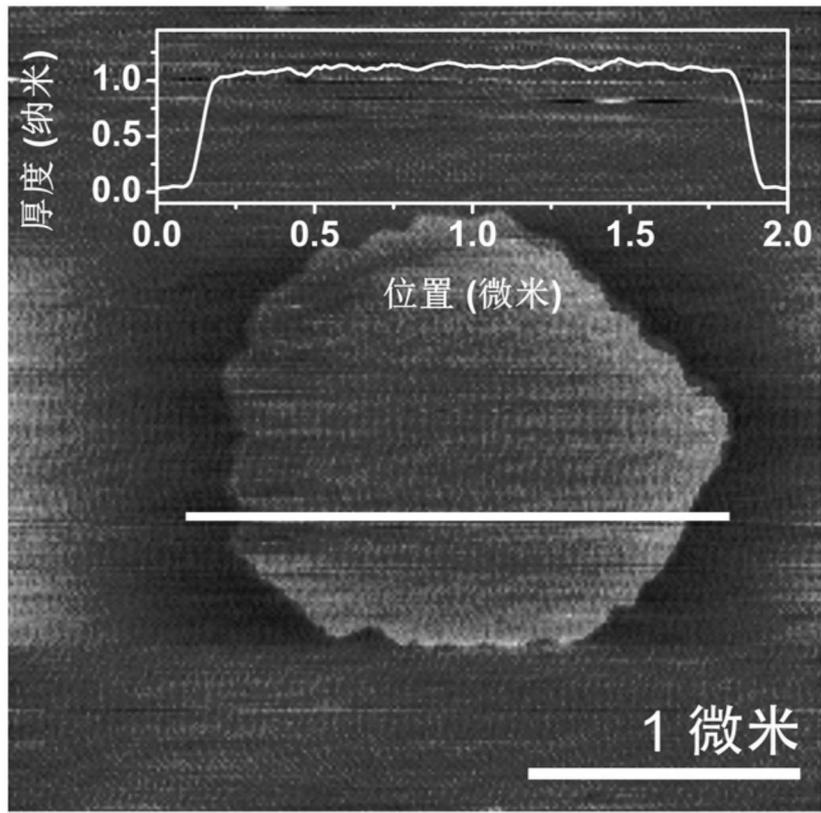


图5