



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115414966 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 24

(21) 申请号 202211375836.0

(22) 申请日 2022.11.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115414966 A

(43) 申请公布日 2022.12.02

(73) 专利权人 山东环投环境工程有限公司  
地址 250305 山东省济南市长清区五峰街  
道办事处蔡庄村东500米处

(72) 发明人 张超 郝彦海 王艳 郝敬瑞  
牛忠华 秋淑娟 郭旭光 张宝仲  
王世杰

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限  
公司 37221  
专利代理师 王磊

(51) Int. Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

审查员 张文凤

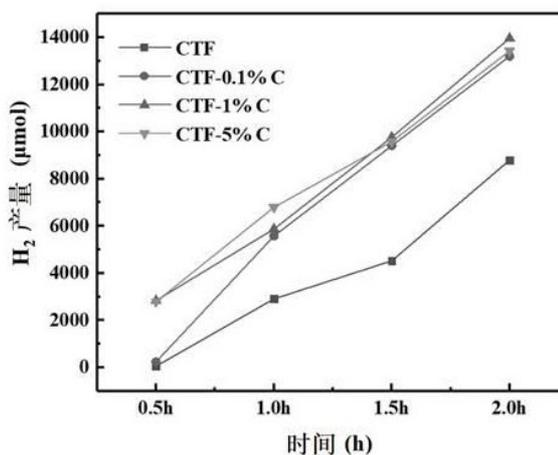
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及  
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于先进材料技术领域,涉及光催化剂及光催化产氢,涉及碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及制备方法与应用。制备方法包括如下步骤:将对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱加入至有机溶剂中进行加热反应获得共价三嗪框架材料;将硫脲、尿素和柠檬酸钠进行水热反应获得碳量子点;将共价三嗪框架材料与碳量子点在低沸点溶剂中混合均匀,然后将低沸点溶剂加热去除,即得;其中,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.1~5:100。本发明加入碳量子点能够显著加快光生载流子传输,拓宽了可见光响应范围和更高的太阳能利用效率,并且不需要使用额外的化学试剂降低成本的同时也具有较高的光催化活性。



1. 一种碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用,其特征是,所述的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料的制备方法包括如下步骤:

将对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱加入至有机溶剂中进行加热反应获得共价三嗪框架材料;

将硫脲、尿素和柠檬酸钠进行水热反应获得碳量子点;

将共价三嗪框架材料与碳量子点在低沸点溶剂中混合均匀,然后将低沸点溶剂加热去除,即得;其中,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.1~5:100;

在共价三嗪框架材料的制备过程中,加热反应的温度为60~150 °C,反应时间为12~36 h;

共价三嗪框架材料与碳量子点加入至低沸点溶剂中,先进行超声处理,再进行机械搅拌,然后进行加热烘干;

在共价三嗪框架材料的制备过程中,加热反应后进行洗涤、冷冻干燥;

对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱的摩尔比为1:0.9~1.1:0.9~1.1;

所述碱为碳酸铯。

2. 如权利要求1所述的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用,其特征是,水热反应温度为160~200 °C;水热反应的时间为6~12 h。

3. 如权利要求1所述的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用,其特征是,水热反应中,硫脲、尿素和柠檬酸钠的摩尔比为1:2.5~3.5:2.5~3.5。

4. 如权利要求1所述的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用,其特征是,所述低沸点溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇甲醚中的一种或几种混合溶液。

5. 如权利要求1所述的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用,其特征是,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.9~1.1:100。

## 碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于先进材料技术领域,涉及光催化剂及光催化产氢,涉及碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 作为典型的无金属半导体,共价三嗪基框架材料(CTFs)由于其合适的能带结构、易于制造和优异的稳定性,近年来被广泛应用于环境净化和能量转换领域。然而,发明人研究发现,CTFs的可见光响应范围有限,且光诱导载流子复合较快,因而其光催化性能较差。

### 发明内容

[0004] 为了解决现有技术的不足,本发明的目的是提供碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及制备方法与应用,本发明加入碳量子点(CQDs)能够显著加快光生载流子传输,拓宽了可见光响应范围和更高的太阳能利用效率,并且不需要使用额外的化学试剂降低成本的同时也具有较高的光催化活性。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0006] 一方面,一种碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 将对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱加入至有机溶剂中进行加热反应获得共价三嗪框架材料;

[0008] 将硫脲、尿素和柠檬酸钠进行水热反应获得碳量子点;

[0009] 将共价三嗪框架材料与碳量子点在低沸点溶剂中混合均匀,然后将低沸点溶剂加热去除,即得;其中,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.1~5:100。

[0010] 本发明研究发现,本发明以硫脲、尿素和柠檬酸钠水热反应制备的CQDs掺杂至CTFs,能够有效提升CTFs的光催化性能。经过进一步的光致发光和光电化学研究表明,以硫脲、尿素和柠檬酸钠水热反应制备的CQDs能够作为碳量子点作为电子库,有利于光诱导电子俘获和促进光诱导电子-空穴对的分离,进而提高光催化性能。

[0011] 另一方面,一种碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料,由上述制备方法获得。

[0012] 第三方面,一种上述碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用。

[0013] 本发明的有益效果为:

[0014] (1)本发明提供的制备方法中,将硫脲、尿素和柠檬酸钠通过水热反应制备的CQDs掺入CTFs中后,改善了其由于有限的可见光响应范围和快速的光诱导载流子复合而导致的光催化性能差的问题。

[0015] (2)本发明的制备方法灵活可控,通过选择合适比例的CQDs和CTFs进行掺杂,可以

根据需要制备得到不同含量碳量子点掺杂共价三嗪框架复合材料,制备的材料具有较强的结构稳定性能够进行重复利用。

[0016] (3)本发明通过选择合适的碳源、溶剂及反应过程的协同配合,构成整体的技术方案,最终制备得到了碳量子点掺杂的共价三嗪框架材料,该复合材料,不仅碳量子点的掺杂量可以得到有效调控,而且光催化制氢性能优良。

### 附图说明

[0017] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0018] 图1为本发明实施例2制备过程得到的碳量子点的傅里叶红外图谱;

[0019] 图2为本发明实施例2制备得到的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料与纯CTF的傅里叶红外图谱;

[0020] 图3为本发明实施例2制备得到的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料的循环伏安法测试结果图;

[0021] 图4为本发明实施例1~3制备得到的碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料的光催化性能产氢测试结果图。

### 具体实施方式

[0022] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0023] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0024] 鉴于现有共价三嗪框架材料存在光催化效率低等问题,本发明提出了碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料及制备方法与应用。

[0025] 本发明的一种典型实施方式,提供了一种碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0026] 将对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱加入至有机溶剂中进行加热反应获得共价三嗪框架材料;

[0027] 将硫脲、尿素和柠檬酸钠进行水热反应获得碳量子点;

[0028] 将共价三嗪框架材料与碳量子点在低沸点溶剂中混合均匀,然后将低沸点溶剂加热去除,即得;其中,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.1~5:100。

[0029] 经过研究表明,本发明以硫脲、尿素和柠檬酸钠水热反应制备的CQDs能够作为碳量子点作为电子库,有利于光诱导电子俘获和促进光诱导电子-空穴对的分离,进而提高光催化性能。

[0030] 在共价三嗪框架材料的制备过程中,所述碱可以为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铯、无水碳酸钠等,在一些实施例中,所述碱为碳酸铯。当采用碳酸铯时,获得的材料性能更好。

[0031] 在共价三嗪框架材料的制备过程中,所述有机溶剂可以为丙醇、丙三醇、异丙醇、乙醇、DMSO中的一种或几种混合溶液,在一些实施例中,所述有机溶剂为二甲基亚砜(DMSO)。

[0032] 在一些实施例中,在共价三嗪框架材料的制备过程中,加热反应的温度为60~150 °C,反应时间为12~36 h。

[0033] 在一些实施例中,对苯二甲脒盐酸盐、对苯二甲醛与碱的摩尔比为1:0.9~1.1:0.9~1.1。

[0034] 在一些实施例中,在共价三嗪框架材料的制备过程中,加热反应后进行洗涤、冷冻干燥。采用冷冻干燥,有利于保持共价三嗪框架材料的多孔结构,从而能够更有利于碳量子点的掺杂。

[0035] 本发明所述的水热反应是指,在密闭体系中,以水作为溶剂,进行加热,形成的具有一定温度和压力的条件下的反应。在一些实施例中,水热反应中,温度为100~300 °C。当水热反应温度为160~200 °C时,效果更好。水热反应的时间为6~12 h。

[0036] 在一些实施例中,水热反应中,硫脲、尿素和柠檬酸钠的摩尔比为1:2.5~3.5:2.5~3.5。

[0037] 低沸点溶剂一般指沸点低于100 °C的溶剂,例如乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等,本发明研究表明,沸点位于100~150 °C的溶剂(例如乙二醇甲醚)也能够实现,因而本发明所述的低沸点溶剂为沸点低于150 °C的溶剂,在一些实施例中,所述低沸点溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇甲醚中的一种或几种混合溶液。研究表明,本发明以上述碳量子点作为碳源,以低沸点溶剂(尤其是乙醇)作为溶剂,能够更好的掺入共价三嗪框架材料,保持各组分的稳定性,从而更好的提高材料的光催化产氢性能。

[0038] 碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.1~5:100。例如0.1~100、1~100、5~100等,在一些实施例中,碳量子点与共价三嗪框架材料的质量比为0.9~1.1:100时,制备的材料的光催化效果更好。

[0039] 在一些实施例中,共价三嗪框架材料与碳量子点加入至低沸点溶剂中,先进行超声处理,再进行机械搅拌,然后进行加热烘干。先采用超声处理能够更好地将碳量子点掺入共价三嗪框架材料中,同时结合机械搅拌、加热烘干,能够更好的保证材料的复合完全,进一步保证材料的光催化性能。

[0040] 本发明的另一种实施方式,提供了一种碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料,由上述制备方法获得。

[0041] 本发明的第三种实施方式,提供了一种上述碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料在光催化产氢中的应用。

[0042] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案。

[0043] 实施例1

[0044] 以柠檬酸钠为原料,分别取0.42 mmol硫脲、1.26 mmol尿素和1.26 mmol柠檬酸钠溶于30 mL超纯水中。将混合液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后置于烘箱中加热,反应温度为185 °C,反应时间6 h。等到反应结束后冷却到室温,得到的产物即是碳量子点(CQD),呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩,计算固含量为0.89%。

[0045] 将对苯二甲脒盐酸盐 (0.235 g, 1.0 mmol) 和对苯二甲醛 (0.134 g, 1.0 mmol) 和碳酸铯 (0.655 g, 1.0 mmol) 加到 20 mL 的 DMSO 溶液中, 在 100 °C 反应 12 h, 边搅拌边反应。反应结束后冷却, 分别用水和 DMF 洗涤然后再用水洗涤, 最后经过冷冻干燥, 得到固体产物为 CTF。

[0046] 将 50 mg CTF, 加入到 20 mL 乙醇中, 加入 0.05 mg CQD, 先进行 0.5 h 超声, 机械搅拌 2 h 之后, 放入烘箱中 80 °C 烘干, 获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料, 记为 CTF-0.1%C。

[0047] 实施例 2

[0048] 以柠檬酸钠为原料, 分别取 0.42 mmol 硫脲、1.26 mmol 尿素和 1.26 mmol 柠檬酸钠溶于 30 mL 超纯水中。把混合液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 然后置于烘箱中加热, 反应温度为 185 °C, 反应时间 6 h。等到反应结束后冷却到室温, 得到的产物即是碳量子点 (CQD, 如图 1 所示), 呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩, 计算固含量为 0.89%。

[0049] 将对苯二甲脒盐酸盐 (0.235 g, 1.0 mmol) 和对苯二甲醛 (0.134 g, 1.0 mmol) 和碳酸铯 (0.655 g, 1.0 mmol) 加到 20 mL 的 DMSO 溶液中, 在 100 °C 反应 12 h, 边搅拌边反应。反应结束后冷却, 分别用水和 DMF 洗涤然后再用水洗涤, 最后经过冷冻干燥, 得到固体产物为 CTF, 如图 2 所示。

[0050] 将 50 mg CTF, 加入到 20 mL 乙醇中, 加入 0.5 mg CQD, 先进行 0.5 h 超声, 机械搅拌 2 h 之后, 放入烘箱中 80 °C 烘干, 获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料, 记为 CTF-1%C, 如图 2 所示。

[0051] 从图 2 中 CTF 与 CTF-1%C 的对比可以看出, CQD 的添加并未破坏 CTF 的层状结构。由于负载的 CQD 的含量和结晶度较低, 因此在合成物中未注意到 CQD 的显著特征峰。

[0052] CTF 与 CTF-1%C 的循环伏安法测试结果如图 3 所示, 可以看出在相同的电势条件下, 经 CQD 掺杂后的 CTF 比未掺杂的 CTF 电流密度大, 由此可以判断其电催化性能有所提高。

[0053] 实施例 3

[0054] 以柠檬酸钠为原料, 分别取 0.42 mmol 硫脲、1.26 mmol 尿素和 1.26 mmol 柠檬酸钠溶于 30 mL 超纯水中。把混合液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 然后置于烘箱中加热, 反应温度为 185 °C, 反应时间 6 h。等到反应结束后冷却到室温, 得到的产物即是碳量子点 (CQD), 呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩, 计算固含量为 0.89%。

[0055] 将对苯二甲脒盐酸盐 (0.235 g, 1.0 mmol) 和对苯二甲醛 (0.134 g, 1.0 mmol) 和碳酸铯 (0.655 g, 1.0 mmol) 加到 20 mL 的 DMSO 溶液中, 在 100 °C 反应 12 h, 边搅拌边反应。反应结束后冷却, 分别用水和 DMF 洗涤然后再用水洗涤, 最后经过冷冻干燥, 得到固体产物为 CTF。

[0056] 将 50 mg CTF, 加入到 20 mL 乙醇中, 加入 2.5 mg CQD, 先进行 0.5 h 超声, 机械搅拌 2 h 之后, 放入烘箱中 80 °C 烘干, 获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料, 记为 CTF-5%C。

[0057] 将实施例 1~3 制备的 CTF、CTF-0.1%C、CTF-1%C、CTF-5%C 进行光催化产氢测试, 测试操作为: 将 40 mg 光催化剂 (CTF、CTF-0.1%C、CTF-1%C、CTF-5%C) 添加至 90 mL 水中, 采用 300 W 氙灯进行光照, 检测结果如图 4 所示, 图 4 中能够直观的看出在 1% CQDs 负载下, 制备得到的 C-CTF 表现出优异的光催化性能, 与原始 CTF-1 相比, 产氢活性提高了 1.75 倍。

**[0058] 实施例4**

[0059] 以柠檬酸钠为原料,分别取0.42 mmol硫脲、1.26 mmol尿素和1.26 mmol柠檬酸钠溶于30 mL超纯水中。把混合液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后置于烘箱中加热,反应温度为185 °C,反应时间6 h。等到反应结束后冷却到室温,得到的产物即是碳量子点(CQD),呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩,计算固含量为0.89%。

[0060] 将对苯二甲脒盐酸盐(0.235 g, 1.0 mmol)和对苯二甲醛(0.134 g, 1.0 mmol)和碳酸铯(0.655 g, 1.0 mmol)加到20 mL的DMSO溶液中,在60 °C反应12 h边搅拌边反应。反应结束后冷却,分别用水和DMF洗涤然后再用水洗涤,最后经过冷冻干燥,得到固体产物为CTF。

[0061] 将50 mg CTF,加入到20 mL乙醇中,加入0.5 mg CQD,先进行0.5 h超声,机械搅拌2 h之后,放入烘箱中80 °C烘干,获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料。

**[0062] 实施例5**

[0063] 以柠檬酸钠为原料,分别取0.42 mmol硫脲、1.26 mmol尿素和1.26 mmol柠檬酸钠溶于30 mL超纯水中。把混合液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后置于烘箱中加热,反应温度为185 °C,反应时间6 h。等到反应结束后冷却到室温,得到的产物即是碳量子点(CQD),呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩,计算固含量为0.89%。

[0064] 将对苯二甲脒盐酸盐(0.235 g, 1.0 mmol)和对苯二甲醛(0.134 g, 1.0 mmol)和碳酸铯(0.655 g, 1.0 mmol)加到20 mL的DMSO溶液中,在80 °C反应12 h边搅拌边反应。反应结束后冷却,分别用水和DMF洗涤然后再用水洗涤,最后经过冷冻干燥,得到固体产物为CTF。

[0065] 将50 mg CTF,加入到20 mL乙醇中,加入0.5 mg CQD,先进行0.5 h超声,机械搅拌2 h之后,放入烘箱中80 °C烘干,获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料。

**[0066] 实施例6**

[0067] 以柠檬酸钠为原料,分别取0.42 mmol硫脲、1.26 mmol尿素和1.26 mmol柠檬酸钠溶于30 mL超纯水中。把混合液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后置于烘箱中加热,反应温度为185 °C,反应时间6 h。等到反应结束后冷却到室温,得到的产物即是碳量子点(CQD),呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩,计算固含量为0.89%。

[0068] 将对苯二甲脒盐酸盐(0.235 g, 1.0 mmol)和对苯二甲醛(0.134 g, 1.0 mmol)和碳酸铯(0.655 g, 1.0 mmol)加到20 mL的DMSO溶液中,在120 °C反应36 h边搅拌边反应。反应结束后冷却,分别用水和DMF洗涤然后再用水洗涤,最后经过冷冻干燥,得到固体产物为CTF。

[0069] 将50 mg CTF,加入到20 mL乙醇中,加入0.5 mg CQD,先进行0.5 h超声,机械搅拌2 h之后,放入烘箱中80 °C烘干,获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料。

**[0070] 实施例7**

[0071] 以柠檬酸钠为原料,分别取0.42 mmol硫脲、1.26 mmol尿素和1.26 mmol柠檬酸钠溶于30 mL超纯水中。加入氢氧化钠溶液调节pH值,然后用去离子水洗涤数次,令其沉淀完全。将沉淀物离心后制得固体粉末,干燥即得碳量子点粉。把混合液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,然后置于烘箱中加热,反应温度为185 °C,反应时间6 h。等到反应结束后冷却到室温,得到的产物即是碳量子点(CQD),呈黄色至棕褐色。将量子点浓缩,计算固含

量为0.89%。

[0072] 将对苯二甲脒盐酸盐 (0.235 g, 1.0 mmol) 和对苯二甲醛 (0.134 g, 1.0 mmol) 和碳酸铯 (0.655 g, 1.0 mmol) 加到20 mL的DMSO溶液中,在150 °C反应36 h边搅拌边反应。反应结束后冷却,分别用水和DMF洗涤然后再用水洗涤,最后经过冷冻干燥,得到固体产物为CTF。

[0073] 将50 mg CTF,加入到20 mL乙醇中,加入0.5 mg CQD,先进行0.5 h超声,机械搅拌2 h之后,放入烘箱中80 °C烘干,获得碳量子点掺杂的共价三嗪框架复合材料。

[0074] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

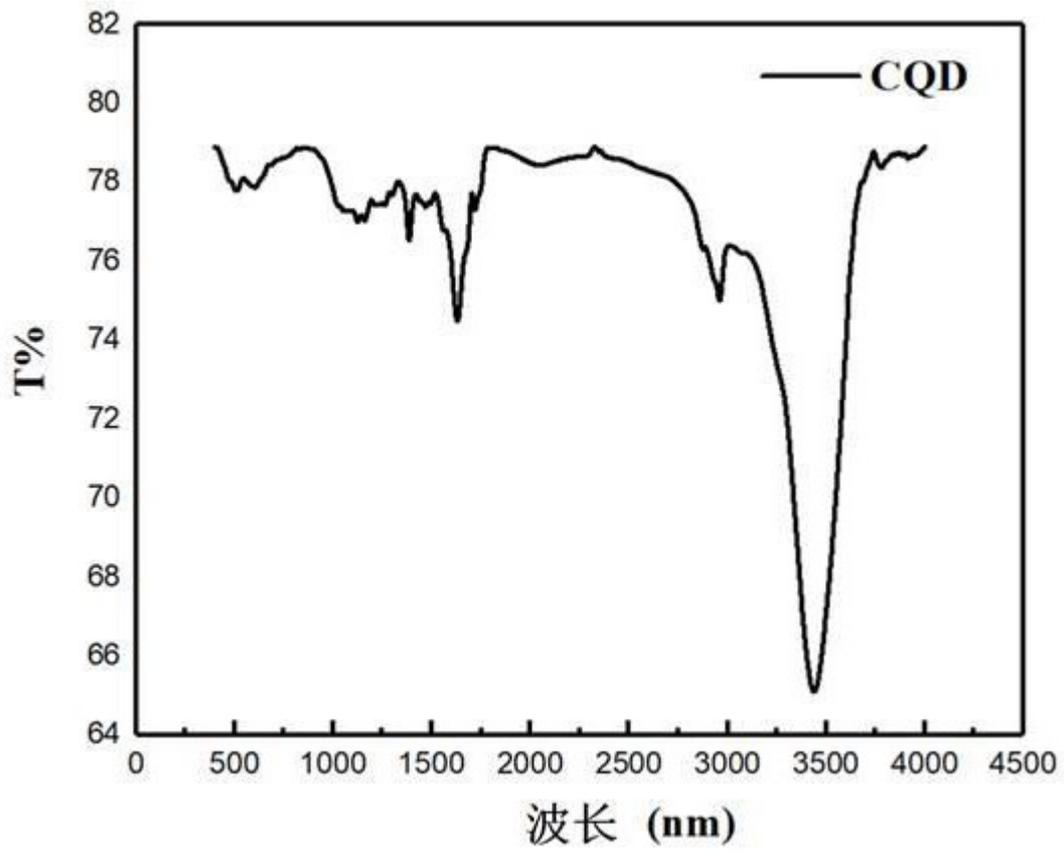


图1

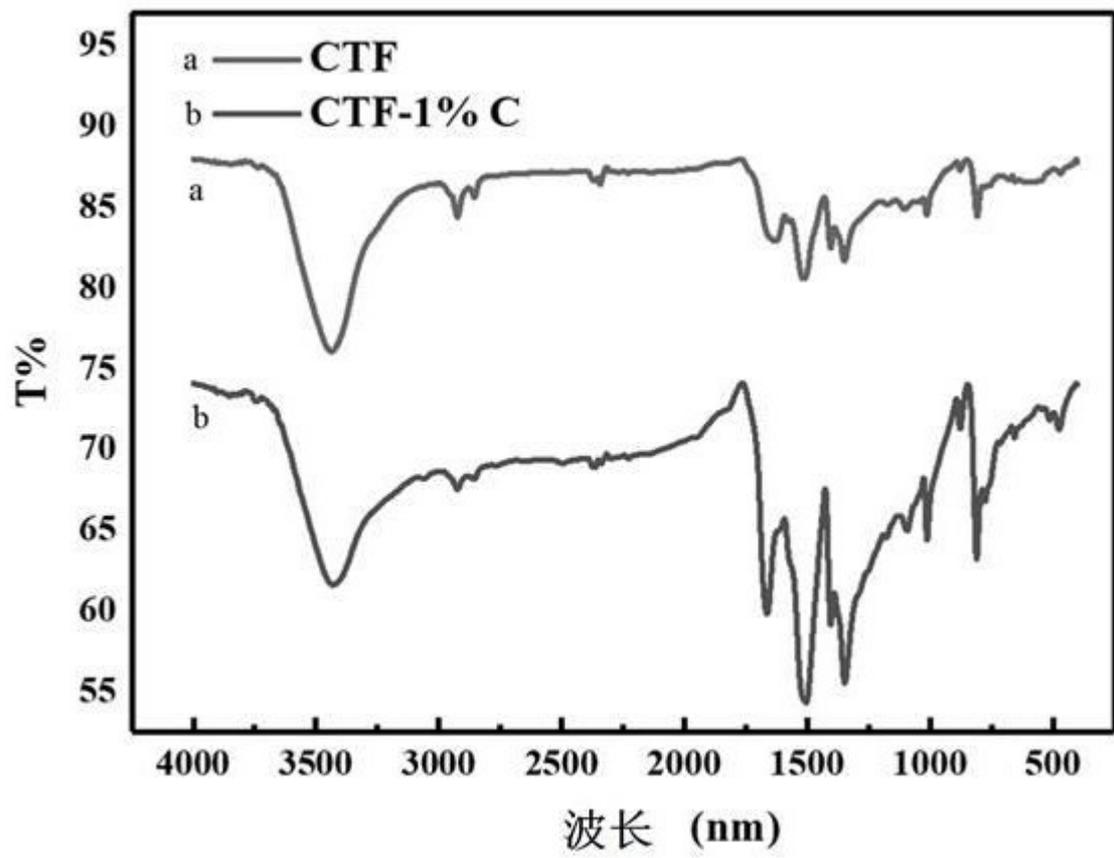


图2

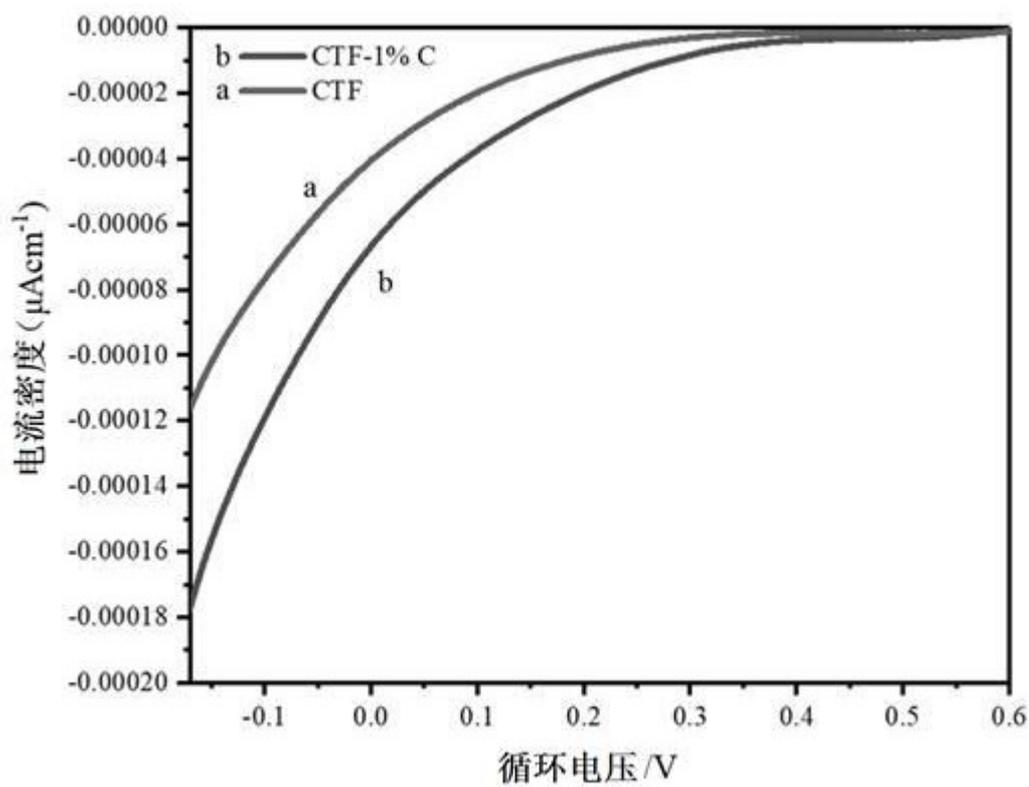


图3

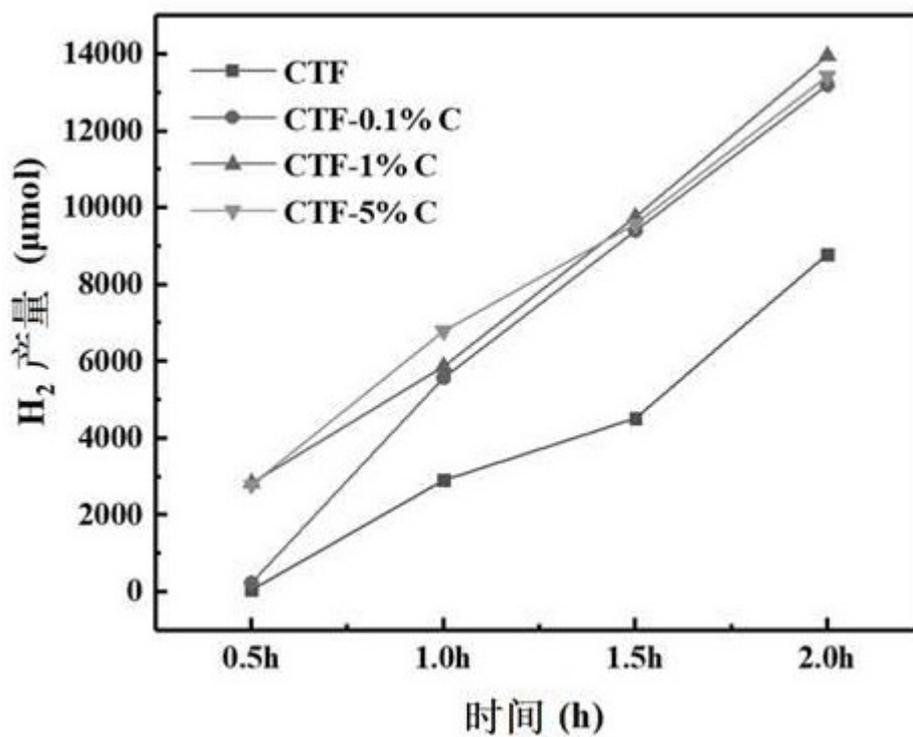


图4