



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106475127 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610776395.3

(22)申请日 2016.08.30

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路  
122号

(72)发明人 田歌 何莉 卢毅 阳晓宇

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 郭丽明

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

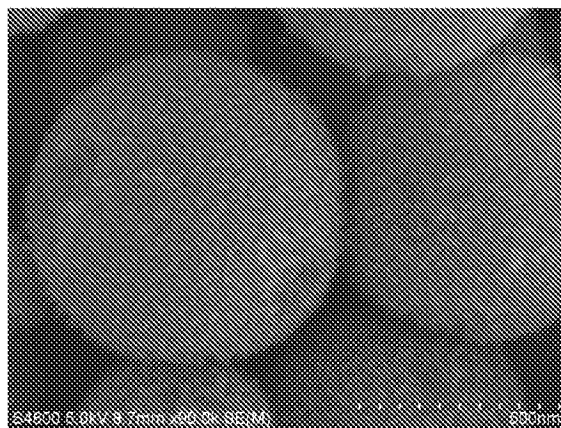
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光  
催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂及其制备方法。该氮掺杂石墨烯量子点分布在二氧化钛实心微球的体积表面及内部,氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛为球形,其直径在400-600nm,具有介孔结构,二氧化钛为纯锐钛矿型二氧化钛。制备方法为首先合成氮掺杂的石墨烯量子点,然后采用溶胶-凝胶法原位合成石墨烯量子点/介孔二氧化钛。石墨烯量子点与结构导向剂由于静电相互作用,在钛源水解过程中逐步随着结构导向剂而分布到二氧化钛微球体积表面及内部。石墨烯量子点作为二氧化钛的电子受体和传递体,增大了电子-空穴的分离时间,达到增强材料光催化性能的目的。本发明涉及到的方法,操作简单,合成周期短,易控制,材料的产氢速率可达 $0.5\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。



1. 一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂,其特征在于,所述氮掺杂石墨烯量子点分布在二氧化钛实心微球的体积表面及内部,氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛为球形,其直径在400-600nm,具有介孔结构,二氧化钛为纯锐钛矿型二氧化钛。

2. 一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,它包括以下步骤:

1) 将柠檬酸和氮源加入到适量去离子水中得到中性混合溶液,将所述混合溶液超声分散后转移至水热反应釜中140-180℃下反应4小时;洗涤产物烘干即可得到氮掺杂石墨烯量子点,所述氮源为硫脲或者尿素,所述柠檬酸和氮源的摩尔比为1:3;

2) 将十六胺溶于乙醇溶液中并搅拌;然后取步骤1)所得的氮掺杂石墨烯量子点溶于去离子水中,超声并加入至上述溶液中,搅拌均匀后,加入氯化钾溶液和钛酸异丙酯,然后静置,反应溶液过滤并用无水乙醇反复洗涤,干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前躯体,所述石墨烯量子点与钛酸异丙酯质量体积比小于11.3g/L;

3) 取步骤2)中干燥后的产物溶于无水乙醇和去离子水的混合溶液中,160℃下反应16小时;

4) 待步骤3)反应产物冷却至室温后,过滤溶液并多次洗涤,然后干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球;

5) 将步骤4)中的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球在惰性气氛中焙烧得到氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂。

3. 根据权利要求2所述的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤3)中,乙醇:去离子水的体积比为2:1。

4. 根据权利要求2所述的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤5)中,焙烧温度为400℃-500℃,焙烧时间为2-3小时。

5. 根据权利要求2所述的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤2)中,氯化钾溶液浓度为0.1mol/L。

## 一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能源和环境领域,具体涉及一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛是一种重要的半导体光催化剂,广泛应用于有机染料降解、光催化裂解水。当增加二氧化钛的比表面积时,由于大的比表面积增加了二氧化钛分子与吸附物质的有效化学接触面积,从而在光的照射下有更多的吸附分子与二氧化钛作用,因此增强了光催化性能。这一途径主要以Degussa公司生产的P25型商业二氧化钛粉应用最为广泛,其比表面积为 $50(\pm 15)\text{m}^2/\text{g}$ ;二是通过制备介孔二氧化钛材料,由于颗粒内部介孔的存在,二氧化钛的比表面积增大,其光催化性能也得到很大的提高。例如, Sanchez等人通过溶胶凝胶法制备出介孔二氧化钛薄膜,展示了优异的热稳定性和光催化性能;之后研究者们对比实心球、球中球和中空结构的二氧化钛,实验发现,增大了比表面积的球中球和中空结构极大的增加其光催化性能;Caruso等利用软模板法合成各种尺寸的锐钛矿型介孔二氧化钛小球,其比表面积达到 $422\text{m}^2/\text{g}$ ,比P25高出8倍多。

[0003] 然而,当二氧化钛受到紫外光激发时,产生的光生电子与空穴极易复合,从而降低光催化性能。因此,如何能够阻止光生电子与空穴复合从而提高光催化性能是本领域研究人员亟待解决的。

### 发明内容

[0004] 针对二氧化钛光生电子空穴极易复合,本发明提供了一种光催化性能增强的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0006] 一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂,所述氮掺杂石墨烯量子点分布在二氧化钛实心微球的体积表面及内部,氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛为球形,其直径在400-600nm,具有介孔结构,二氧化钛为纯锐钛矿型二氧化钛。

[0007] 一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,它包括以下步骤:

[0008] 1) 将柠檬酸和氮源加入到适量去离子水中得到中性混合溶液,将所述混合溶液超声分散后转移至水热反应釜中 $140-180^\circ\text{C}$ 下反应4小时;洗涤产物烘干即可得到氮掺杂石墨烯量子点,所述氮源为硫脲或者尿素,所述柠檬酸和氮源的摩尔比为1:3;

[0009] 2) 将十六胺溶于乙醇溶液中并搅拌;然后取步骤1)所得的氮掺杂石墨烯量子点溶于去离子水中,超声并加入至上述溶液中,搅拌均匀后,加入氯化钾溶液和钛酸异丙酯,然后静置,反应溶液过滤并用无水乙醇反复洗涤,干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前躯体,所述石墨烯量子点与钛酸异丙酯(纯度95%)的质量体积比小于 $11.3\text{g}/\text{L}$ ;

[0010] 3) 取步骤2)中干燥后的产物溶于无水乙醇和去离子水的混合溶液中,160℃下反应16小时;

[0011] 4) 待步骤3)反应产物冷却至室温后,过滤溶液并多次洗涤,然后干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球;

[0012] 5) 将步骤4)中的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球在惰性气氛中焙烧得到氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂。

[0013] 上述方案中,步骤3)中,乙醇:去离子水的体积比为2:1。

[0014] 上述方案中,步骤5)中,焙烧温度为400℃-500℃,焙烧时间为2-3小时。

[0015] 上述方案中,步骤2)中,氯化钾溶液浓度为0.1mol/L。

[0016] 本发明首先合成氮掺杂的石墨烯量子点,然后采用溶胶-凝胶法原位合成石墨烯量子点/介孔二氧化钛。石墨烯量子点与结构导向剂由于静电相互作用,在钛源水解过程中逐步随着结构导向剂而分布到二氧化钛微球体积表面及内部。

[0017] 本发明有益效果如下:

[0018] 1) 本发明以氮掺杂石墨烯量子点,钛酸异丙酯为前驱体,十六胺为结构导向剂,通过凝胶溶胶法一步原位合成氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂,其光催化性能有明显的提高。

[0019] 2) 本发明解决了石墨烯量子点制备过程中产生的酸碱污染,以柠檬酸、硫脲/尿素为原料,制备石墨烯量子点,其反应液为中性反应液。

[0020] 3) 本发明显著缓解了二氧化钛光催化剂产生的光生电子空穴极易复合的现象,石墨烯量子点随着二氧化钛纳米颗粒的聚集而渗入到小球内部,量子点附着在二氧化钛微球表面及内部晶粒上,从后面高分辨透射照片也可以看出,在光催化过程中,石墨烯量子点与二氧化钛晶粒位置接近,这就使得光催化过程中,石墨烯量子点能迅速转移二氧化钛产生的光生电子,提高光催化效率因其高导电性。

## 附图说明

[0021] 图1是实施例1中所得的氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛微球的SEM图。

[0022] 图2是实施例1所制备的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛半导体光催化剂的SEM图。

[0023] 图3是实施例1中所制备的氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前驱体微球(GQDs-PB)、水热后的氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛(GQDs-PB-HT)以及氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂(GQDs/PB-HT-Ar)的XRD图谱。

[0024] 图4是对比例1中所制备的介孔二氧化钛光催化剂的SEM图。

[0025] 图5是介孔二氧化钛光催化剂和氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂在紫外可见光条件下,催化分解水产氢的活性图。

[0026] 图6是实施例1中所制备的氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛微球的高分辨透射显微照片。

## 具体实施方式

[0027] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的

内容不仅仅局限于下面的实施例。

#### [0028] 实施例1

[0029] 本实施例提供一种氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0030] 1) 将0.23g柠檬酸和0.23g硫脲(或者0.18g尿素)加入到适量去离子水中,将所述混合溶液超声分散后转移至水热反应釜中,160℃下反应4小时;洗涤产物烘干即可得到氮掺杂石墨烯量子点。

[0031] 2) 将2.648g十六胺溶于400ml无水乙醇溶液中并搅拌。然后取步骤1)所得的氮掺杂石墨烯量子点48mg溶于1.60ml去离子水中,超声并加入至上述溶液中,搅拌均匀后,加入1.60ml氯化钾溶液(0.1mol/L)和8.8ml钛酸异丙酯(纯度为95%),然后静置18小时。反应溶液过滤并用无水乙醇反复洗涤,干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前驱体;

[0032] 3) 取步骤2)中干燥后的产物溶于30ml无水乙醇和15ml去离子水的混合溶液中,160℃下反应16小时;

[0033] 4) 待步骤3)反应产物冷却至室温后,过滤溶液并用乙醇溶液多次洗涤,然后干燥获得氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球;

[0034] 5) 将步骤4)中的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛微球在500℃惰性气氛中焙烧2-3小时得到氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂。

#### [0035] 结果分析

[0036] 图1是实施例1中所得的氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前驱体的SEM图,从图中可以看出小球呈单分散,球面光滑,球径在500nm左右。

[0037] 从图2中可以清晰地看到微球表面由纳米颗粒堆积而成,且有介孔孔道,孔道直径在20nm左右,说明水热之后无定形二氧化钛向结晶态转变。

[0038] 在图3 XRD图谱中,可明显看出氮掺杂石墨烯量子点/二氧化钛前驱体微球为无定型态,水热后,谱线上出现显著尖锐峰型,可证明微球由无定型态转变为了结晶态。煅烧之后的样品比煅烧之前的晶型更加明显,衍射峰有一定的宽化现象,说明样品在纳米尺寸上结晶性较好。而且图中所有衍射峰均可以归属于锐钛矿型TiO<sub>2</sub>晶相。

[0039] 从图6的HRTEM图片中我们可以清晰的看到二氧化钛(101)晶格条纹,二氧化钛晶粒与氮掺杂石墨烯量子点紧密接触,说明二氧化钛微球中有氮掺杂石墨烯量子点的存在,由于量子点与二氧化钛晶粒间位置很近,在光催化过程中能有效增强光生电子的传递效率,提高光催化性能,其光催化性能如图5所示。

#### [0040] 实施例2

[0041] 本实施例与实施例1相似,不同之处在于将实施例1中氮掺杂石墨烯量子点质量为96mg,在二氧化钛制备过程中可以看见上层溶液颜色为蓝色,表示溶液中分散有氮掺杂石墨烯量子点,而实施例1中上层溶液为无色。试验之后发现,所制备的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的微观结构形貌与实施例1相同,其光催化性能如图5所示。

#### [0042] 实施例3

[0043] 本实施例与实施例1相似,不同之处在于将实施例1中氮掺杂石墨烯量子点质量为24mg,试验之后发现,所制备的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的微观结构形貌与实施例1相同,其光催化性能如图5所示。

[0044] 对比例1

[0045] 1) 取2.648g十六胺溶于400ml中无水乙醇,超声搅拌,待十六胺完全溶解后,加入1.60ml去离子水和1.60ml KCl溶液(0.1mol/L)。然后加入8.8ml钛酸异丙酯,静置18小时;

[0046] 2) 将步骤1)静置后的溶液抽滤并用无水乙醇洗涤多次重复洗涤,所得样品放于60℃烘箱中烘干,所得样品为二氧化钛前驱体微球;

[0047] 3) 取步骤2)所得样品溶于30ml无水乙醇和15ml去离子水的混合溶液中,超声搅拌后,转移至50ml水热反应釜中,160℃反应16小时。反应完成冷却至室温后,将反应液抽滤并用乙醇溶液多次洗涤,再将洗涤后的样品烘干,得到介孔二氧化钛;

[0048] 4) 将步骤3)中的介孔二氧化钛在500℃惰性气氛中煅烧2-3小时得到介孔二氧化钛光催化剂(PB-HT-Ar)。

[0049] 图4为对比例1所制备的介孔二氧化钛光催化剂的SEM图,可明显看出其微观结构形貌与实施例1所制备的石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂相比,并没有发成变化,说明氮掺杂石墨烯量子点不会对介孔二氧化钛微观结构形貌产生影响。

[0050] 对比例2

[0051] 1) 取2.648g十六胺溶于400ml中无水乙醇,超声搅拌,待十六胺完全溶解后,加入1.60ml去离子水和1.60ml KCl溶液(0.1mol/L)。然后加入8.8ml钛酸异丙酯,静置18小时;

[0052] 2) 将步骤1)静置后的溶液抽滤并用无水乙醇洗涤多次重复洗涤,所得样品放于60℃烘箱中烘干,所得样品为二氧化钛前驱体微球;

[0053] 3) 取步骤2)所得样品溶于30ml无水乙醇和15ml去离子水的混合溶液中,超声搅拌后,加入适量氧化石墨烯溶液(氧化石墨烯质量为48mg),混合均匀后转移至50ml水热反应釜中,160℃反应16小时。反应完成冷却至室温后,将反应液抽滤并用乙醇溶液多次洗涤,再将洗涤后的样品烘干,得到石墨烯包覆的介孔二氧化钛;

[0054] 4) 将步骤3)中的样品在500℃惰性气氛中煅烧2-3小时得到介孔二氧化钛光催化剂(PB-GO-Ar)。

[0055] 为了研究本发明所制备的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛半导体光催化剂的光催化性能,将其与对比例1所制备的介孔二氧化钛光催化剂分别进行光解水产氢实验。具体步骤如下:将实施例1-3所制备的氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛、以及对比例1和对比例2中所制备的介孔二氧化钛20mg分别加入到40ml甲醇和40ml去离子水的混合溶液中,再滴入51μl氯铂酸(10mM)超声分散后加入到一个密闭的玻璃反应器中并搅拌,置于300W氙灯(PLS-SXE300C,泊菲莱科技有限公司)下。产生的气体通过安捷伦7890B气相色谱仪分析,开灯时设置光源电流为19A,每过1小时取一个点,共取5个点。

[0056] 图5为介孔二氧化钛光催化剂、不同掺量氮掺杂石墨烯量子点/介孔二氧化钛在紫外可见光条件下,催化分解水产氢的活性图,当未掺杂石墨烯量子点时,二氧化钛光催化剂的氢气产率最高为0.13mmol/h,这么低的产氢效率是因为二氧化钛产生的光生电子与空穴极易复合,从而限制了其光催化性能,且循环稳定也很差。而在掺入氮掺杂石墨烯量子点后,实施例1,实施例2和实施例3的最高产氢率分别为0.51mmol/h,0.54mmol/h,0.30mmol/h,这主要归功于GQDs的高电子迁移率,使得石墨烯量子点成为了电子传递体,延长了电子与空穴的分离时间,从而大大地提高该催化剂的光催化性能。而对比例1中,纯二氧化钛的产氢率仅为0.196mmol/h,对比例2中的石墨烯包覆二氧化钛的产氢率仅为0.227mmol/h。均

不如掺入量子点后的产氢效率高。所以本发明所制备的石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂比介孔二氧化钛的光催化性能更为优越。

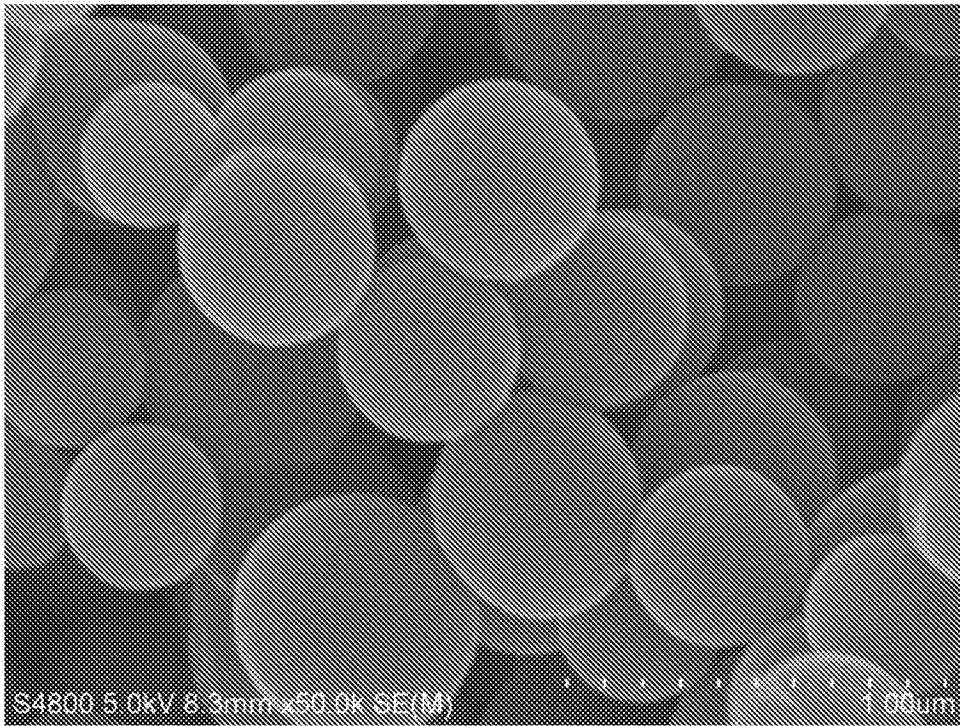


图1

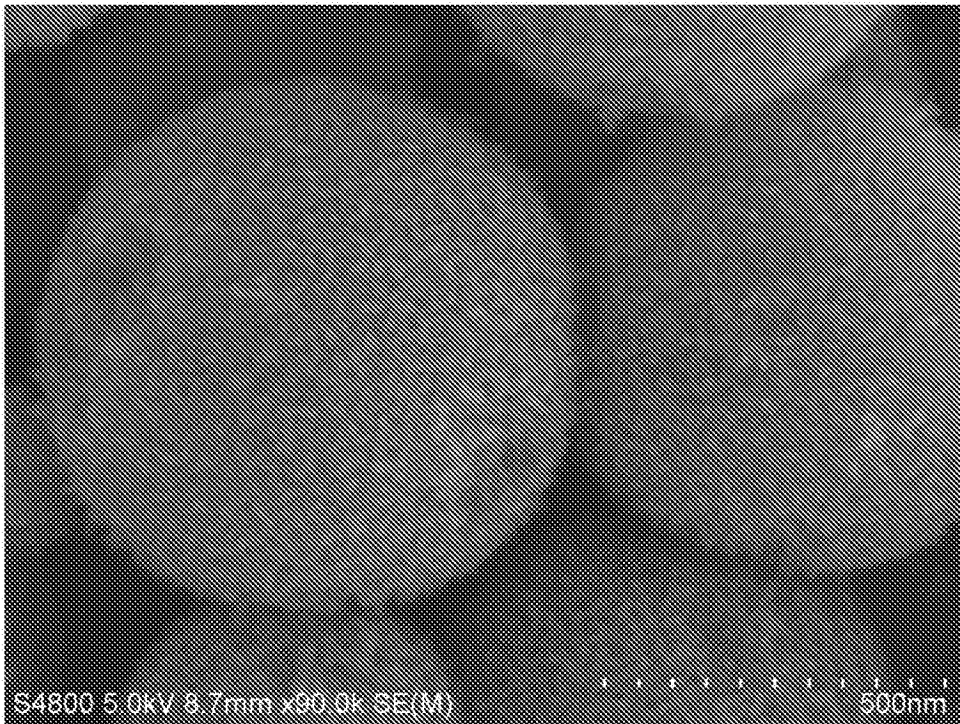


图2



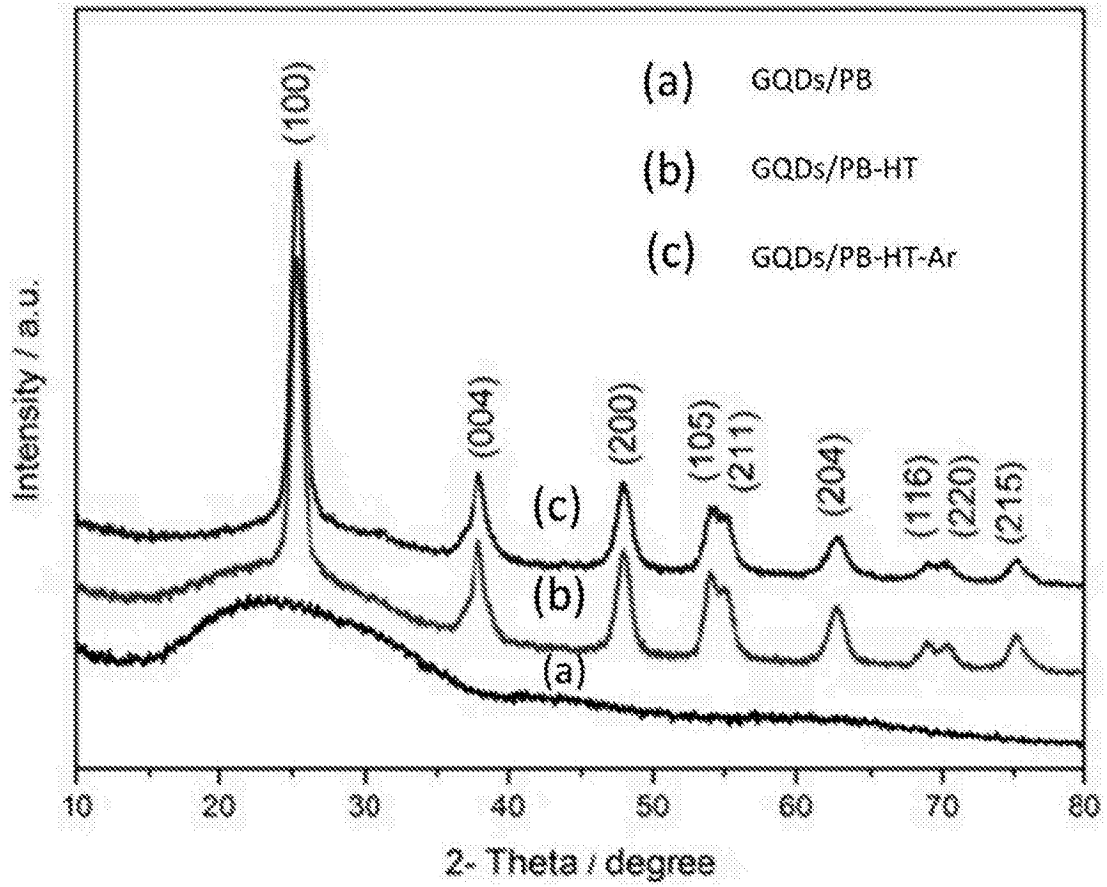


图3

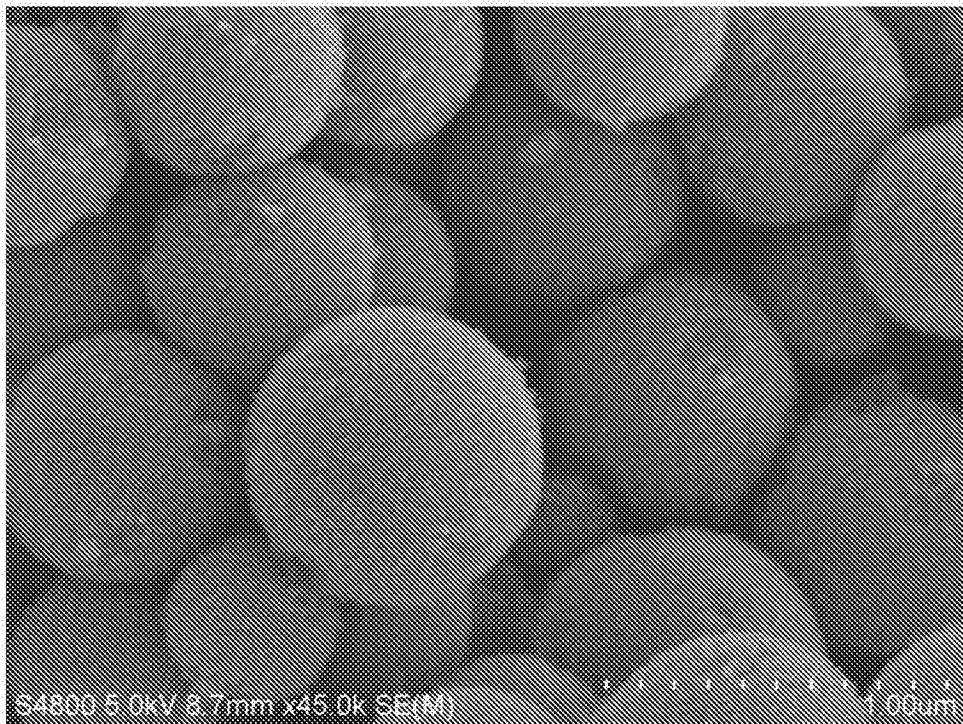


图4

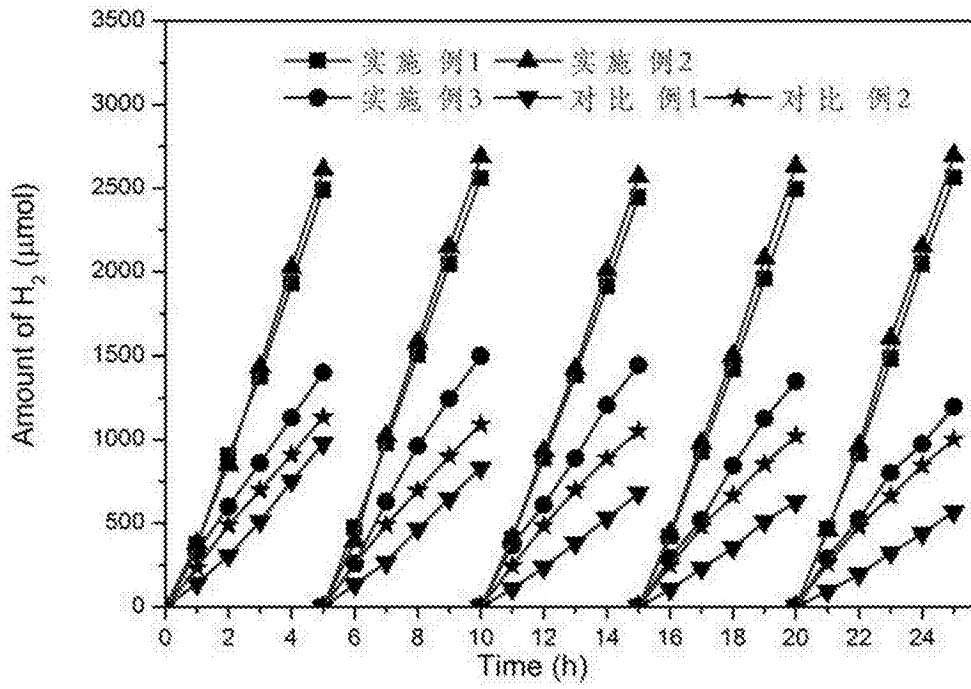


图5

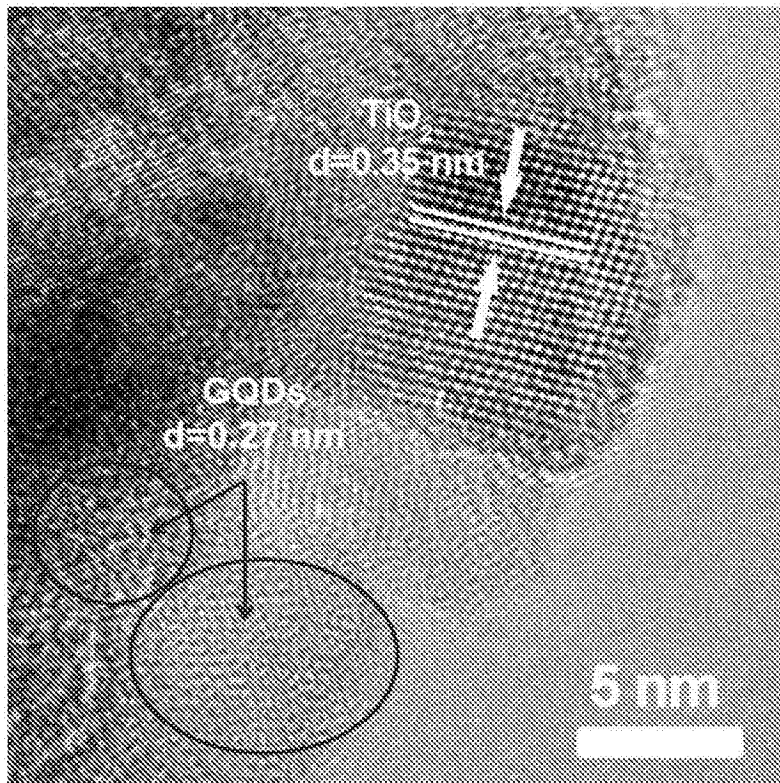


图6