



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110560139 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910927403.3

(22)申请日 2019.09.27

(71)申请人 南昌航空大学

地址 330000 江西省南昌市丰和南大道696号

(72)发明人 李明亮 罗艳 刘一凡

(74)专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111

代理人 黄文亮

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

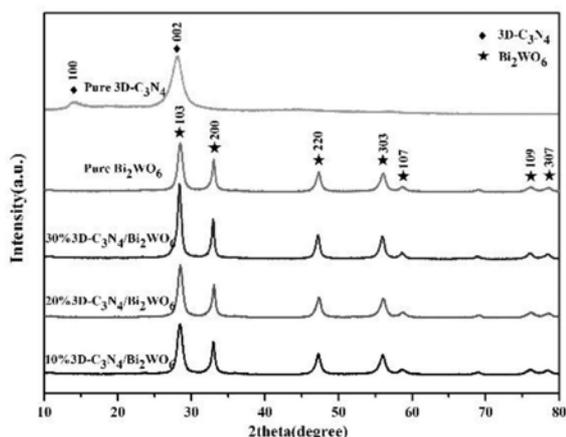
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,包括以下步骤:步骤1)、取尿素溶于水和乙醇的混合溶液中,搅拌,加入三聚氰胺,搅拌1h。步骤2)、将上述混合物移至水热反应釜内恒温反应24h,冷却后洗涤,离心收集固体产物,干燥10h。步骤3)、将步骤2)中干燥的固体移至马弗炉中进行两次煅烧,冷却至室温,得到单一的3D-C₃N₄。步骤4)、称取Na₂WO₄·2H₂O溶于水,再称取Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于冰醋酸中,然后将两种溶液混合并加入3D-C₃N₄,搅拌1h。步骤5)、将溶液转移至水热反应釜中恒温反应6h。冷却后洗涤,离心收集固体产物,干燥即得。本发明制备了三维结构的3D-C₃N₄,增大了材料的比表面积,有利于可见光的吸收和对污染物的吸附。



1. 一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤1)、取一定量的尿素溶于水和乙醇的混合溶液中,充分搅拌30min,加入一定量的三聚氰胺,继续剧烈搅拌1h;

步骤2)、将上述混合物移至100mL带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内,于180°C下恒温反应24h,冷却至室温后用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于60°C下干燥10h;

步骤3)、将步骤2)中干燥的固体移至马弗炉中,于520°C下煅烧2h,降至室温后,再次煅烧,条件与初次相同;冷却至室温,得到单一的3D-C₃N₄;

步骤4)、称取一定量的Na₂WO₄·2H₂O溶于水中,再称取一定量的Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于冰醋酸中,然后将两种溶液混合并加入一定量的步骤3)中得到的3D-C₃N₄,剧烈搅拌1h;

步骤5)、将溶液转移至50mL带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于160°C下恒温反应6h;冷却至室温后,分别用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于60°C下干燥过夜,得到最终的复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的尿素与三聚氰胺加入量的摩尔比为5:1。

3. 根据权利要求1所述的一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中水和乙醇的体积比为5:2。

4. 根据权利要求1所述的一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中煅烧的升温速率为3°C/min。

5. 根据权利要求1所述的一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中Na₂WO₄·2H₂O、Bi(NO₃)₃·5H₂O和3D-C₃N₄的摩尔比为1:2:3。

6. 根据权利要求1所述的一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中Na₂WO₄·2H₂O与水的摩尔比为1:555;Bi(NO₃)₃·5H₂O与冰醋酸的摩尔比为1:22。

一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料合成技术领域,具体涉及一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,可见光驱动的催化剂被认为是最有希望降处理环境污染的绿色方法,在过去的几十年中,半导体材料因其独特的载流子传输机制已被广泛应用于环境污染治理。其中,具有窄带隙的石墨碳氮化物(g-C₃N₄)由于其稳定且无毒无害的物理化学性质,地表丰度大等特点,被认为是一种有前途的无金属聚合物光催化剂。

[0003] 但是,由于C₃N₄较高的电子-空穴复合效率和较低的可见光响应,限制了其进一步的应用。为此,人们也采取了很多方法致力于提高C₃N₄的光催化活性,其中,构建异质结构被证明是一种最有效的途径之一。在后续的研究中发现,Bi₂WO₆由于其无毒无害、物理化学性质稳定、良好的可见光响应且易于制备等特点,被证明是作为构建半导体异质结构材料的一种合适的选择。

[0004] 此外基于一些研究我们发现,C₃N₄的层状结构面临着层间堆积,易于团聚的问题。这些问题会导致材料的比表面积缩小,对可见光的吸收进一步被抑制,并且,过多的堆积层也会不利于光生载流子的传输。

[0005] 而3D材料大的比表面积和高效的吸附能力等优点,这有利于污染物与催化剂快速高效的接触,且为更多的反应活性位点提供一个附着平台,加快污染物的降解速率

发明内容

[0006] 本发明所要解决的问题是:提供一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,通过改变C₃N₄的形貌,制备了三维结构的3D-C₃N₄,增大了材料的比表面积,有利于可见光的吸收和对污染物的吸附。并制备了3D-C₃N₄/Bi₂WO₆复合材料,通过3D-C₃N₄与Bi₂WO₆之间的协同效应,达到了提高C₃N₄光催化性能的目的。。

[0007] 本发明为解决上述问题所提供的技术方案为:提供一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1)、取一定量的尿素溶于水和乙醇的混合溶液中,充分搅拌30min,加入一定量的三聚氰胺,继续剧烈搅拌1h;

[0010] 步骤2)、将上述混合物移至100mL带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内,于180℃下恒温反应24h,冷却至室温后用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于60℃下干燥10h;

[0011] 步骤3)、将步骤2)中干燥的固体移至马弗炉中,于520℃下煅烧2h,降至室温后,再次煅烧,条件与初次相同;冷却至室温,得到单一的3D-C₃N₄;

[0012] 步骤4)、称取一定量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,再称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于冰醋酸中,然后将两种溶液混合并加入一定量的步骤3)中得到的 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$,剧烈搅拌1h;

[0013] 步骤5)、将溶液转移至50mL带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于 160°C 下恒温反应6h;冷却至室温后,分别用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于 60°C 下干燥过夜,得到最终的复合材料。

[0014] 优选的,所述步骤1)中的尿素与三聚氰胺加入量的摩尔比为5:1。

[0015] 优选的,所述步骤1)中水和乙醇的体积比为5:2。

[0016] 优选的,所述步骤3)中煅烧的升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0017] 优选的,所述步骤4)中 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的摩尔比为1:2:3。

[0018] 优选的,所述步骤4)中 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与水的摩尔比为1:555; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与冰醋酸的摩尔比为1:22。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点是:

[0020] (1)通过本发明的制备方法制作得到的 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 采用软模板方法制得,没有采用传统硬模板和酸腐蚀,更加绿色环保。

[0021] (2)通过本发明的制备方法制作得到的 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 优化了煅烧温度,采用了两步煅烧,材料结晶度更好。

[0022] (3)通过本发明的制备方法制作得到 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的过程中,采用原位生长的方法,过程更加简洁。

[0023] (4)通过本发明的制备方法制作得到的 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料,具有较大的比表面积可以吸附更多的游离 O_2 和污染物,通过 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2WO_6 之间的协同效应,增强了电子空穴的分离效率,提高了复合材料的光催化性能。

附图说明

[0024] 此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解,构成本发明的一部分,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。

[0025] 图1为本发明的 $X\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($X=10, 20, 30$) 以及纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、纯 Bi_2WO_6 的XRD图;

[0026] 图2是 $X\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($X=10, 20, 30$) 以及纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、纯 Bi_2WO_6 的FTIR图谱。

[0027] 图3中a为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、纯 Bi_2WO_6 的XPS全谱;b为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 Bi_2WO_6 的 $\text{Bi}4f$ 图;c为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 Bi_2WO_6 的 $\text{W}4f$ 图;

[0028] d为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 Bi_2WO_6 的 $\text{O}1s$ 图;e为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 $\text{C}1s$ 图;f为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 $\text{N}1s$ 图。

[0029] 图4中a为纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的SEM图;b为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的SEM图;c为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的TEM图;d为 $20\%3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的HRTEM图。

[0030] 图5为不同比例的复合材料和纯 $3\text{D}-\text{C}_3\text{N}_4$ 以及纯 Bi_2WO_6 在可见光下对四环素(TC)降解效率的曲线及四环素(TC)自降解曲线图。

具体实施方式

[0031] 以下将配合附图及实施例来详细说明本发明的实施方式,藉此对本发明如何应用

技术手段来解决技术问题并达成技术功效的实现过程能充分理解并据以实施。

[0032] 实施例1

[0033] 一种具有优异光催化性能的三维氮化碳与钨酸铋复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0034] 步骤1)、取一定量的尿素溶于水和乙醇的混合溶液中,充分搅拌30min,加入一定量的三聚氰胺,继续剧烈搅拌1h;

[0035] 步骤2)、将上述混合物移至100mL带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内,于180°C下恒温反应24h,冷却至室温后用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于60°C下干燥10h;

[0036] 步骤3)、将步骤2)中干燥的固体移至马弗炉中,于520°C下煅烧2h,降至室温后,再次煅烧,条件与初次相同;冷却至室温,得到单一的3D-C₃N₄;

[0037] 步骤4)、称取一定量的Na₂WO₄·2H₂O溶于水中,再称取一定量的Bi(NO₃)₃·5H₂O溶于冰醋酸中,然后将两种溶液混合并加入一定量的步骤3)中得到的3D-C₃N₄,剧烈搅拌1h;

[0038] 步骤5)、将溶液转移至50mL带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于160°C下恒温反应6h;冷却至室温后,分别用水,乙醇洗涤,离心收集固体产物,于60°C下干燥过夜,得到最终的复合材料。

[0039] 所述步骤1)中的尿素与三聚氰胺加入量的摩尔比为5:1。

[0040] 所述步骤1)中水和乙醇的体积比为5:2。

[0041] 所述步骤3)中煅烧的升温速率为3°C/min。

[0042] 所述步骤4)中Na₂WO₄·2H₂O、Bi(NO₃)₃·5H₂O和3D-C₃N₄的摩尔比为1:2:3。

[0043] 优选的,所述步骤4)中Na₂WO₄·2H₂O与水的摩尔比为1:555;Bi(NO₃)₃·5H₂O与冰醋酸的摩尔比为1:22。

[0044] 图1为X% 3D-C₃N₄/Bi₂WO₆ (X=10, 20, 30) 以及纯3D-C₃N₄、纯Bi₂WO₆的XRD图。

[0045] 纯g-C₃N₄的XRD图中,可以观察到 $2\theta = 13.1^\circ, 27.2^\circ$ 有两个特征峰,是典型芳香体系的平面内结构堆积模式和共轭芳香体系的层间堆积模式,属于典型的g-C₃N₄衍射峰。对于纯Bi₂WO₆, $2\theta = 28.5^\circ, 33.1^\circ, 47.3^\circ, 56.0^\circ, 58.3^\circ, 76.2^\circ, 78.3^\circ$ 处的衍射峰与PDF卡片(JCPDS PDF No.26-1044)显示的一致,分别归属于103, 200, 220, 303, 107, 109, 307晶面,在各个比例的复合材料中,很好的显示了与纯Bi₂WO₆相似的特征峰,表明复合材料生成过程中并没有改变Bi₂WO₆的晶型结构。在复合材料中,没有明显的观察到C₃N₄的衍射峰,可能是由于C₃N₄的掺杂量较少,并且 27.2° 的衍射峰与Bi₂WO₆的峰重合所致。而随着C₃N₄掺杂量的提高,复合材料中 28.5° 的衍射峰逐渐增强,这这可能得益于C₃N₄和Bi₂WO₆上良好的共存。

[0046] 本发明利用FT-IR、XPS(X射线光电子能谱)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对复合光催化剂的成功制备进行了确定:

[0047] 在图2中,纯Bi₂WO₆在1380cm⁻¹和440cm⁻¹、570cm⁻¹处的吸收峰分别归因于典型的W-O-W键的桥联模式拉伸和Bi-O伸缩振动,纯的3D-C₃N₄中,812cm⁻¹处的峰归属于s-三嗪环模式,1247cm⁻¹与1572cm⁻¹处的吸收峰是由芳香族相关联的C-N杂环引起的,1632cm⁻¹处的吸收峰为C=N伸缩振动,1335cm⁻¹处的则属于C-N的吸收峰,731cm⁻¹处的峰是由于W-O的伸缩振动导致的,而3000-3500cm⁻¹的吸收带则是归属于氨基和表面羟基。在复合材料中,表现出了与纯C₃N₄和纯Bi₂WO₆相似的特征峰,这与XRD的结果一致,表明了复合材料中C₃N₄与Bi₂WO₆良好的共存

[0048] 图3中a为20%3D-C₃N₄/Bi₂WO₆、纯3D-C₃N₄、纯Bi₂WO₆的XPS全谱,可以观察到在结合能分别约为288.3eV、398.1eV、529.8eV、159.4eV、35.7eV的峰,分别对应于C1s、N1s、O1s、Bi4f、W4f,这说明了Bi₂WO₆和C₃N₄确实存在于复合材料当中,这与前面的结果一致;b中,结合能分别为164.7eV和159.4eV的峰分别归属于Bi4f_{5/2}和Bi4f_{7/2},属于Bi₂WO₆中典型Bi³⁺;c中结合能分别为37.8eV和35.7eV的峰则分别归属于W4f_{5/2}和W4f_{7/2},对应于Bi₂WO₆中的W⁶⁺;d中,复合材料的O1s峰可在529.8eV、530.6eV和531.9eV处拟合三个峰,分别归因于Bi-O、W-O和表面吸附的-OH、H₂O或O₂,与单纯的Bi₂WO₆相比,复合材料在529.8eV处向低结合能移动到529.6eV;e中,结合能为288.1eV、286.1eV、284.7eV处的峰分别归属于SP₂杂化的N-C=N、混合碳的C=N和C-C;f中,复合材料N1s的峰可以拟合三个峰,他们分别归属于SP₂杂化的C-N=C、N-(C)₃和表面未缩合的氨基(C-N-H),而结合能为403.9eV处的峰则可能是由于π激发导致的。此外,在399.2eV、400.4eV和403.9eV处的峰均向更高的结合能处移动,O1s与N1s的偏移可归因于C₃N₄与Bi₂WO₆之间的紧密相互作用,这说明在复合材料中,C₃N₄与Bi₂WO₆不仅仅是简单的物理混合,而是异质结构的生成。

[0049] 图4中,a为3D-C₃N₄的扫描电镜(SEM)图,可以发现我们所制备的3D-C₃N₄呈现一种多孔隙的空间褶皱结构;b可以清晰的看出花状的Bi₂WO₆附着于褶皱状的3D-C₃N₄基底上;c中复合材料的透射电镜图(TEM)也显示出了Bi₂WO₆与3D-C₃N₄的附着状态,与图b扫描电镜(SEM)的结果一致;d中可以清楚地观察到3D-C₃N₄和Bi₂WO₆的两种不同的相,并形成一個紧密的界面,由于C₃N₄在XRD图谱中,(100)平面衍射不清晰,C₃N₄的二维有序性很差,所以很难观察到C₃N₄的晶格条纹。因此,在HRTEM中清晰的晶格条纹应归属于Bi₂WO₆,计算出的晶格宽度为0.312nm,对应于正交结构的Bi₂WO₆的(103)面,这与上面XRD、XPS等结果一致,表明复合材料的成功形成。

[0050] 图5为不同比例的复合材料和纯3D-C₃N₄以及纯Bi₂WO₆在可见光下对四环素(TC)降解效率的曲线及四环素(TC)自降解曲线图。从图中可以看到,在不添加任何催化剂的情况下,TC的自降解几乎可以忽略不计。添加催化剂后,复合材料在光催化降解TC方面要明显好于纯C₃N₄和纯Bi₂WO₆,其中20%3D-C₃N₄/Bi₂WO₆表现出了最好的降解效果,并且在120分钟内,TC几乎被降解完。与板块状C₃N₄/Bi₂WO₆复合材料相比,褶皱状的3D-C₃N₄/Bi₂WO₆复合材料降解TC的效率明显要更好。这说明Bi₂WO₆的加入和3D-C₃N₄三维结构的生成都对C₃N₄光催化活性的提升起到了作用。

[0051] 本发明的有益效果是:

[0052] (1) 通过本发明的制备方法制作得到的3D-C₃N₄采用软模板方法制得,没有采用传统硬模板和酸腐蚀,更加绿色环保。

[0053] (2) 通过本发明的制备方法制作得到的3D-C₃N₄优化了煅烧温度,采用了两步煅烧,材料结晶度更好。

[0054] (3) 通过本发明的制备方法制作得到3D-C₃N₄/Bi₂WO₆复合材料的过程中,采用原位生长的方法,过程更加简洁。

[0055] (4) 通过本发明的制备方法制作得到的3D-C₃N₄/Bi₂WO₆复合材料,具有较大的比表面积可以吸附更多的游离O₂和污染物,通过3D-C₃N₄与Bi₂WO₆之间的协同效应,增强了电子空穴的分离效率,提高了复合材料的光催化性能。

[0056] 以上仅就本发明的最佳实施例作了说明,但不能理解为是对权利要求的限制。本

发明不仅局限于以上实施例,其具体结构允许有变化。凡在本发明独立权利要求的保护范围内所作的各种变化均在本发明保护范围内。

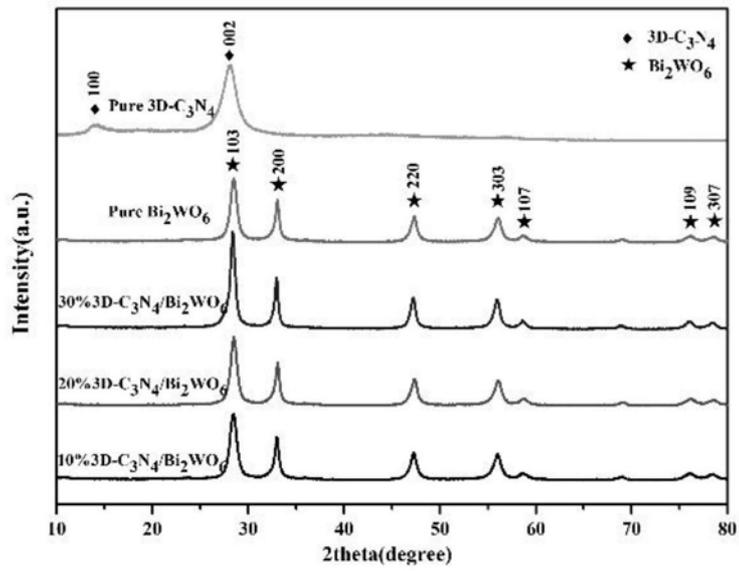


图1

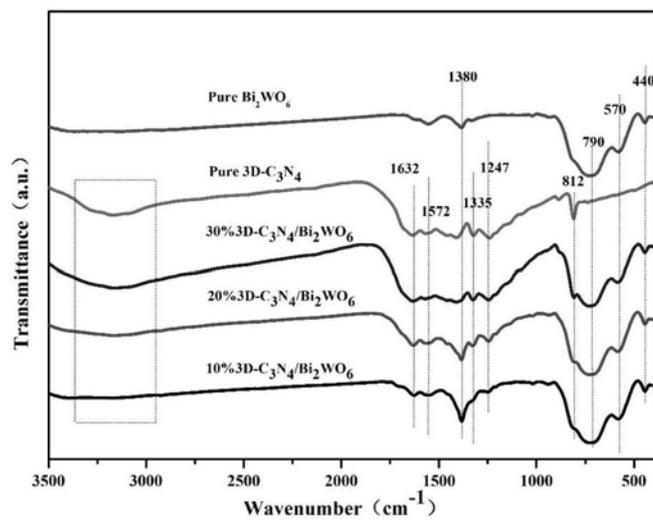


图2

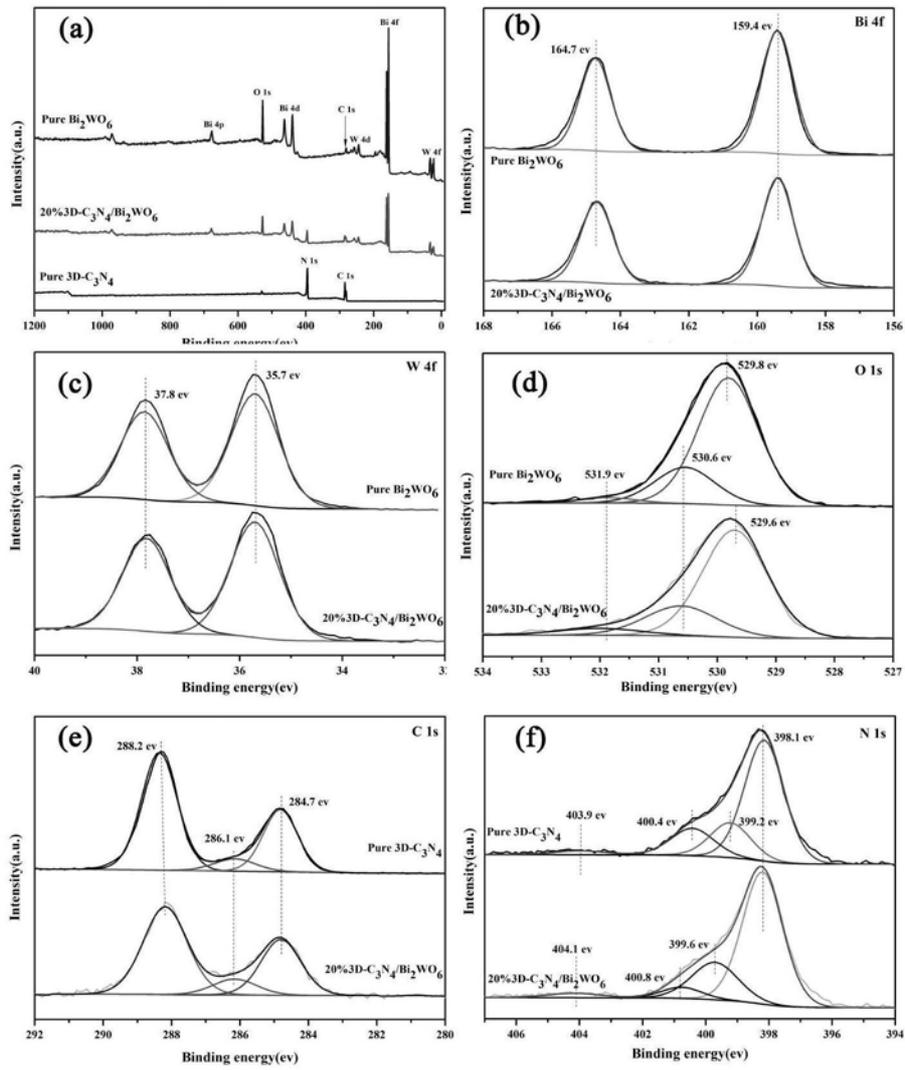


图3

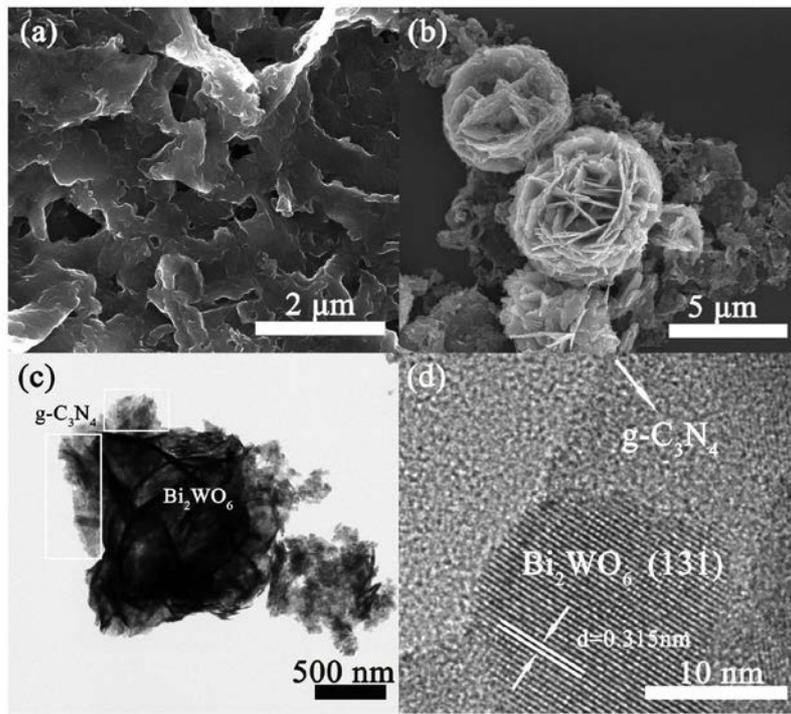


图4

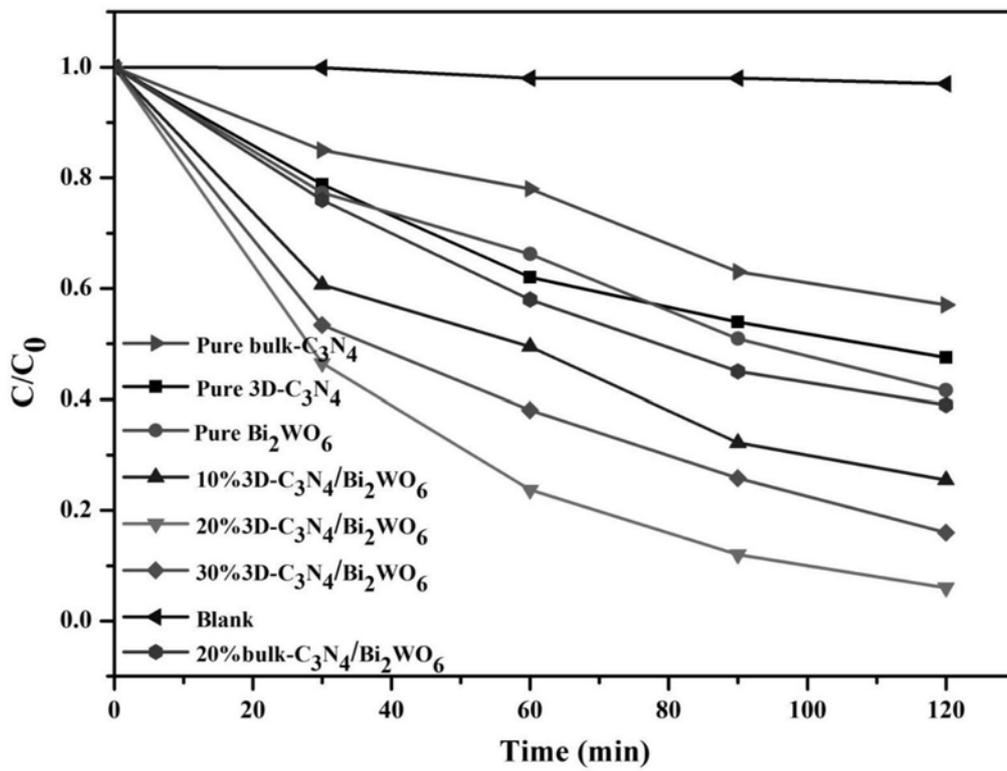


图5