



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115215305 A

(43) 申请公布日 2022.10.21

(21) 申请号 202210832663.4

(22) 申请日 2022.07.15

(71) 申请人 中北大学

地址 030051 山西省太原市尖草坪区学院路3号

(72) 发明人 王智 王梦瑶 赵文丽 刘辉辉 姜瑾

(74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100

专利代理师 杨文艳

(51) Int.Cl.

C01B 21/082 (2006.01)

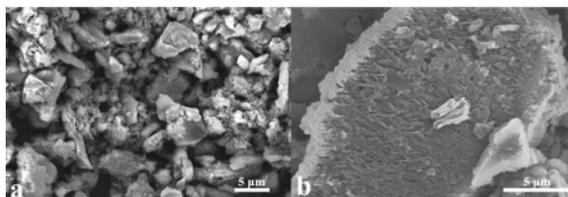
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种有效分散石墨相氮化碳的方法

(57) 摘要

本发明涉及纳米粒子分散,具体涉及一种有效分散石墨相氮化碳的方法;首先将泡沫镍用酸处理去除表面氧化镍;其次把处理后的泡沫镍浸泡在有 三聚氰胺的乙醇溶液中,然后从溶液中取出泡沫镍,将泡沫镍放在马弗炉里进行煅烧处理得到石墨相氮化碳和泡沫镍混合物;最后将混合物分散在酸溶液中浸泡以除去泡沫镍,通过离心清洗烘干的方法收集悬浮在酸溶液中的固体即得所述分散性良好的石墨相氮化碳;通过把石墨相氮化碳前驱体分散在泡沫镍中,提高了石墨相氮化碳纳米片的分散性,本方法具有操作简单,绿色环保等优点。添加的泡沫镍可以把煅烧时产生的 $\text{NH}_3$ 催化分解成 $\text{H}_2\text{O}$ ,在分散石墨相氮化碳的同时减少了 $\text{NH}_3$ 的释放,符合绿色环保的发展理念。



1. 一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,首先将泡沫镍用酸处理去除表面氧化镍;其次把处理后的泡沫镍浸泡在有 三聚氰胺的乙醇溶液中,然后从溶液中取出泡沫镍,将泡沫镍放在马弗炉里进行煅烧处理得到石墨相氮化碳和泡沫镍混合物;最后将混合物分散在酸溶液中浸泡以除去泡沫镍,通过离心清洗烘干的方法收集悬浮在酸溶液中的固体即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

2. 根据权利要求1所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1),泡沫镍预处理:将泡沫镍裁成正方形,放在酸溶液中超声,后用去离子水冲洗至中性;

步骤(2),石墨相氮化碳/泡沫镍混合物制备:将步骤(1)处理后的泡沫镍浸泡在三聚氰胺的乙醇溶液中,后用真空烘箱干燥,将烘干后的泡沫镍放在5ml 的坩埚中,盖上盖子,在马弗炉里进行煅烧处理;

步骤(3),石墨相氮化碳的分离:将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳和泡沫镍混合物分散在酸溶液中超声以除去泡沫镍,取上层浑浊的悬浮液放在离心机中离心,后用去离子水和乙醇将离心得到的固体洗至中性,最后烘干即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

3. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的裁剪后的泡沫镍面积为 $3\sim 5\text{cm}^2$ ,步骤(1)中所述的酸溶液为浓度为 $1\sim 4\text{M}$ 的盐酸溶液,步骤(1)在酸溶液中超声的时间为 $5\sim 20\text{min}$ 。

4. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的三聚氰胺的乙醇溶液的浓度为 $40\sim 60\%$ ,步骤(2)中泡沫镍在三聚氰胺乙醇溶液浸泡的时间为 $4\sim 12\text{h}$ 。

5. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(2)中的真空烘箱的烘干参数为:真空条件,温度为 $60\sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为 $2\sim 6\text{h}$ ,然后自然冷却至室温。

6. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的马弗炉中的煅烧参数为:空气条件,升温速率 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 后保持 $1\sim 3$ 小时,然后自然冷却至室温。

7. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的酸溶液为浓度为 $1\sim 4\text{M}$ 的盐酸溶液,混合物在酸溶液中超声的时间为 $2\sim 4\text{h}$ 。

8. 根据权利要求2所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法,其特征在于,步骤(3)中离心参数为:转速: $6000\sim 8000\text{r}/\text{min}$ ,时间 $3\sim 5\text{min}$ 。

9. 一种如权利要求1-8所述的一种有效分散石墨相氮化碳的方法在纳米粒子分散中的应用。

## 一种有效分散石墨相氮化碳的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米粒子分散,具体涉及一种有效分散石墨相氮化碳的方法。

### 背景技术

[0002] 石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )具有比表面积大、物理化学性能好、环境友好、制备简便、成本低等优点,被广泛应用于燃料电池、超级电容器、光催化等功能材料设计中。此外,具有类石墨烯结构的  $g-C_3N_4$  具有丰富的表面基团(如 $-NH_2$ 或 $-NH$ 基团)和良好的力学性能,可用作增强聚合物基体的整体性能、特性。

[0003] 在目前探索的各种方法中,超声剥离、热蚀刻和球磨机的方法已被用于将块状 $g-C_3N_4$ 分层成单层或几层纳米片。实际上,将 $g-C_3N_4$ 分层的合理策略是模板法,根据使用方法的的不同可以分为软模板法和硬模板法。软模板法采用软结构导向剂,包括两亲分子、离子液体或表面活性剂和嵌段共聚物,具有自组装特性,使 $g-C_3N_4$ 具有精细的纳米多孔结构。相反,硬模板法是一种使用介孔 $SiO_2$ 、阳极氧化铝或 $CaCO_3$ 纳米粒子模板制造纳米结构 $g-C_3N_4$ 的虚构过程,这与典型的纳米铸造技术几乎相似。尽管这些方法产生不同的 $g-C_3N_4$ 形态可控、光活性提高且在可持续化学应用领域前景广阔,但是这些方法往往使用的是昂贵,有毒的试剂和较复杂的制备工艺。因此,开发成本低、工艺简单、绿色环保的 $g-C_3N_4$ 分层方法很重要。

### 发明内容

[0004] 本发明克服现有技术的不足,提供一种有效分散石墨相氮化碳的方法。通过把石墨相氮化碳前驱体分散在泡沫镍中,同时泡沫镍可以把煅烧时产生的 $NH_3$ 催化分解成 $H_2O$ ,在分散石墨相氮化碳的同时减少了 $NH_3$ 的释放。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案为:

一种有效分散石墨相氮化碳的方法,首先将泡沫镍用酸处理去除表面氧化镍;其次把处理后的泡沫镍浸泡在有二聚氰胺的乙醇溶液中,然后从溶液中取出泡沫镍,将泡沫镍放在马弗炉里进行煅烧处理得到石墨相氮化碳和泡沫镍混合物;最后将混合物分散在酸溶液中浸泡以除去泡沫镍,通过离心清洗烘干的方法收集悬浮在酸溶液中的固体即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

[0006] 本发明提供了一种直接且绿色的方法,通过在空气中加热富有二聚氰胺的泡沫镍来制备少层多孔石墨相氮化碳纳米片(CNNS),并和传统直接煅烧制备的块状石墨相氮化碳(BCN)做了对比。值得注意的是,镍是一种很有前景的 $NH_3$ 分解催化剂,它成本低但活性很高。分解 $NH_3$ 催化生成的 $H_2O$ 气氛有效地分离石墨相氮化碳纳米片并在片上留下了孔结构从而增大了石墨相氮化碳的比表面积,改善了石墨相氮化碳的物理和化学性质。

[0007] 一种有效分散石墨相氮化碳的方法,具体包括以下步骤:

步骤(1),泡沫镍预处理:将泡沫镍裁成正方形,放在酸溶液中超声,后用去离子水冲洗至中性;

步骤(2),石墨相氮化碳/泡沫镍混合物制备:将步骤(1)处理后的泡沫镍浸泡在三

聚氰胺的乙醇溶液中,后用真空烘箱干燥,将烘干后的泡沫镍放在5ml 的坩埚中,盖上盖子,在马弗炉里进行煅烧处理;

步骤(3),石墨相氮化碳的分离:将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳和泡沫镍混合物分散在酸溶液中超声以除去泡沫镍,取上层浑浊的悬浮液放在离心机中离心,后用去离子水和乙醇将离心得到的固体洗至中性,最后烘干即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

[0008] 优选的,步骤(1)中所述的裁剪后的泡沫镍面积为 $3\sim 5\text{cm}^2$ ,步骤(1)中所述的酸溶液为浓度为 $1\sim 4\text{M}$ 的盐酸溶液,步骤(1)在酸溶液中超声的时间为 $5\sim 20\text{min}$ 。

[0009] 优选的,步骤(2)中所述的三聚氰胺的乙醇溶液的浓度为 $40\sim 60\%$ ,步骤(2)中泡沫镍在三聚氰胺乙醇溶液浸泡的时间为 $4\sim 12\text{h}$ 。

[0010] 优选的,其特征在于,步骤(2)中的真空烘箱的烘干参数为:真空条件,温度为 $60\sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为 $2\sim 6\text{h}$ ,然后自然冷却至室温。

[0011] 优选的,步骤(2)中所述的马弗炉中的煅烧参数为:空气条件,升温速率 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 后保持 $1\sim 3$ 小时,然后自然冷却至室温。

[0012] 优选的,步骤(3)中所述的酸溶液为浓度为 $1\sim 4\text{M}$ 的盐酸溶液,混合物在酸溶液中超声的时间为 $2\sim 4\text{h}$ 。

[0013] 优选的,步骤(3)中离心参数为:转速: $6000\sim 8000\text{r}/\text{min}$ ,时间 $3\sim 5\text{min}$ 。

[0014] 另外,本发明还提供上述有效分散石墨相氮化碳的方法在纳米粒子分散中的应用。

[0015] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

本发明提供了一种有效分散石墨相氮化碳方法,通过把石墨相氮化碳前驱体分散在泡沫镍中,提高了石墨相氮化碳纳米片的分散性,相比于昂贵和有毒的试剂以及相对复杂的制备过方法,本方法具有操作简单,绿色环保等优点。

[0016] 本发明与现有技术相比,添加的泡沫镍可以把煅烧时产生的 $\text{NH}_3$ 催化分解成 $\text{H}_2\text{O}$ ,在分散石墨相氮化碳的同时减少了 $\text{NH}_3$ 的释放,符合绿色环保的发展理念。分解 $\text{NH}_3$ 催化生成的 $\text{H}_2\text{O}$ 气氛有效地分离石墨相氮化碳纳米片并在片上留下了孔结构从而增大了石墨相氮化碳的比表面积,改善了石墨相氮化碳的物理和化学性质。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1和对比例1制备的石墨相氮化碳的SEM图。

[0018] 图2为本发明实施例1和对比例1制备的石墨相氮化碳的XRD谱图。

[0019] 图3为本发明实施例1和对比例1制备的石墨相氮化碳的FITR图。

[0020] 图4为本发明实施例1和对比例1制备的石墨相氮化碳的TG图。

## 具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0022] 实施例1

将泡沫镍裁成 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的正方形,放在 $3\text{M}$ 的盐酸溶液中超声 $15\text{min}$ ,后用去离子水冲洗至中性;将处理后的泡沫镍浸泡在浓度为 $50\%$ 的三聚氰胺的乙醇溶液中 $12\text{h}$ ,后用真

空烘箱80℃干燥4h,将烘干后的泡沫镍放在5ml的坩埚中,盖上盖子,在马弗炉里在空气氛围下,升温速率5℃/min条件下,升温至550℃后保持2小时,然后自然冷却至室温;将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳和泡沫镍混合物分散在3M的盐酸溶液中超声3h以除去泡沫镍,取上层浑浊的悬浮液放在离心机中以8000r/min的速度离心5min,后用去离子水和乙醇洗至中性,最后烘干即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

[0023] 本实施例制备的石墨相氮化碳纳米片(CNNS)的SEM图如附图1b所示,可以看到处理后的纳米片呈现片状结构。本实施例制备的石墨相氮化碳纳米片的XRD图如附图2所示,在12.3°和27.8°处有两个明显的衍射峰,分别归因于面间结构堆积((100)和层间堆叠结构(002))。本实施例制备的石墨相氮化碳纳米片的FITR图如附图3所示,值得注意的是,在1105cm<sup>-1</sup>处有一个独特的峰,对应于CNNS的C-O振动,表明含有O的基团的存在。这应该是由水蒸气重整反应或氧化刻蚀引起的。本实施例制备的石墨相氮化碳纳米片的TG图如附图4所示,CNNS在250℃左右还显示出宽的吸热峰,这与-OH的去除有关。

[0024] 对比例1:

与上述实例不同之处在于:

直接对前驱体进行煅烧,煅烧的过程中不加入泡沫镍;

将0.5g三聚氰胺放在马弗炉里进行煅烧处理,将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳研磨,收集的固体即得对比的石墨相氮化碳(BCN)。

[0025] 本对比例制备的石墨相氮化碳SEM图如附图1所示,显示为纳米粒子发生大量团聚。本对比例中制备的石墨相氮化碳的XRD图如附图2所示。本对比例中制备的石墨相氮化碳的FITR图如附图3所示。本对比例中制备的石墨相氮化碳的TG图如附图4所示。

[0026] 实施例2

将泡沫镍裁成20mm\*20mm的正方形,放在1M的盐酸溶液中超声20min,后用去离子水冲洗至中性;将处理后的泡沫镍浸泡在浓度为40%的三聚氰胺的乙醇溶液中12h,后用真空烘箱80℃干燥4h,将烘干后的泡沫镍放在5ml的坩埚中,盖上盖子,在马弗炉里在空气氛围下,升温速率5℃/min条件下,升温至500℃后保持3小时,然后自然冷却至室温;将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳和泡沫镍混合物分散在3M的盐酸溶液中超声3h以除去泡沫镍,取上层浑浊的悬浮液放在离心机中以6000r/min的速度离心5min,后用去离子水和乙醇洗至中性,最后烘干即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

[0027] 实施例3

将泡沫镍裁成20mm\*20mm的正方形,放在4M的盐酸溶液中超声5min,后用去离子水冲洗至中性;将处理后的泡沫镍浸泡在浓度为60%的三聚氰胺的乙醇溶液中4h,后用真空烘箱80℃干燥4h,将烘干后的泡沫镍放在5ml的坩埚中,盖上盖子,在马弗炉里在空气氛围下,升温速率5℃/min条件下,升温至600℃后保持2小时,然后自然冷却至室温;将煅烧处理后得到的石墨相氮化碳和泡沫镍混合物分散在2M的盐酸溶液中超声4h以除去泡沫镍,取上层浑浊的悬浮液放在离心机中以7000r/min的速度离心5min,后用去离子水和乙醇洗至中性,最后烘干即得所述分散性良好的石墨相氮化碳。

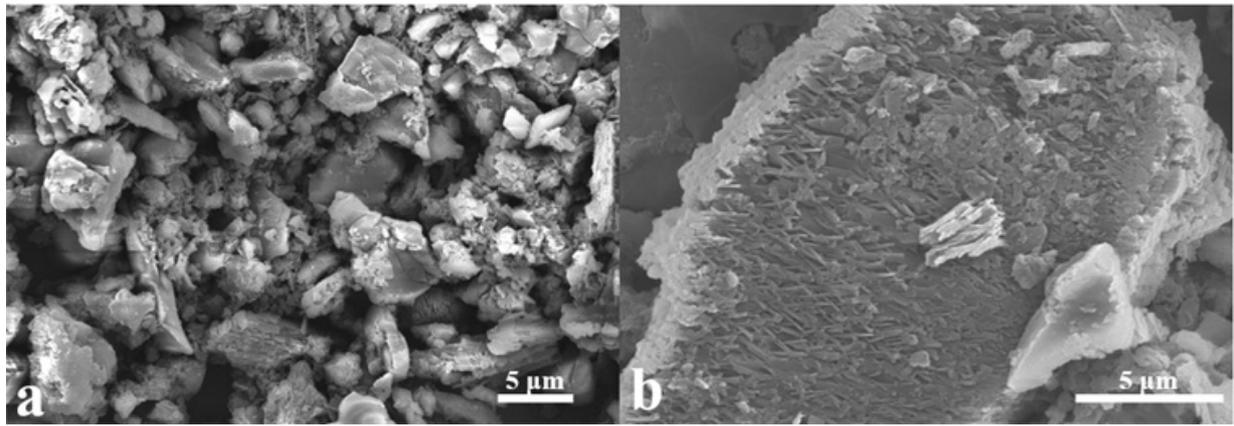


图1

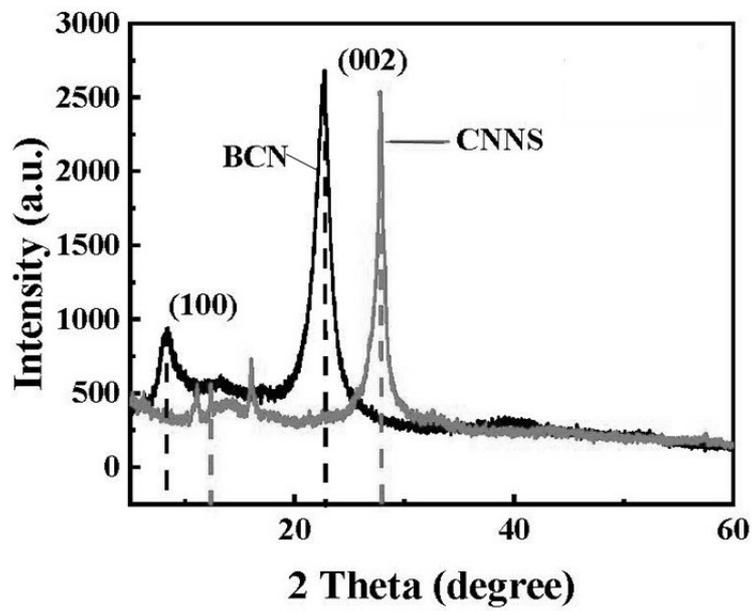


图2

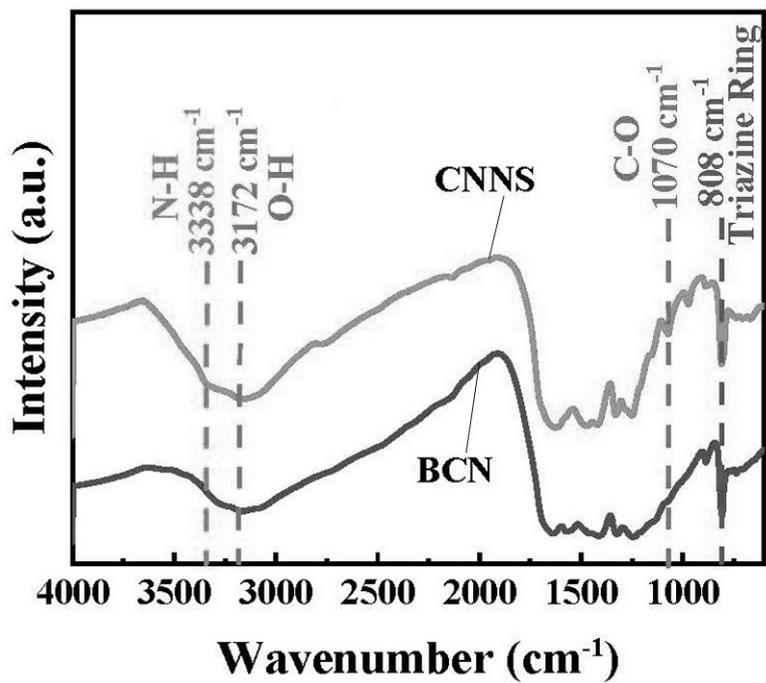


图3

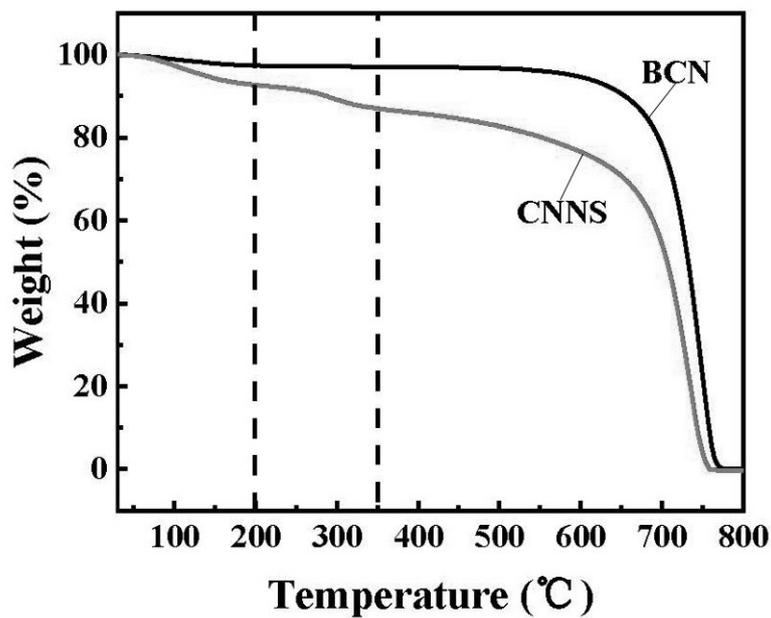


图4