



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114392762 A

(43) 申请公布日 2022.04.26

(21) 申请号 202210069287.8

C02F 1/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.21

C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 北京师范大学

地址 100044 北京市海淀区新街口外大街
19号

(72) 发明人 黄敬 黄国和 姚尧 殷佳楠
李梦娜 吴宇炜

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 张文宝

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

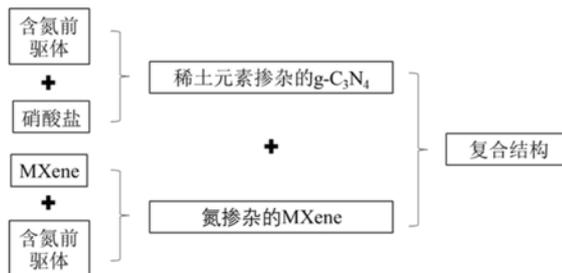
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于二维MXene纳米结构复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于复合光催化材料制备技术领域的一种基于二维MXene纳米结构复合材料及其制备方法。所述复合材料由氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的g-C₃N₄复合得到;首先用HF酸溶液刻蚀Ti₃AlC₂中Al原子层,得到Ti₃C₂ MXene层状纳米颗粒后,与含氮的前驱体热处理,制得氮掺杂的Ti₃C₂ MXene材料;利用含氮前驱体及稀土金属的硝酸盐溶液作为反应物,煅烧得到稀土元素掺杂的g-C₃N₄;最后将氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的g-C₃N₄混合煅烧,得到复合材料。所述复合结构发挥吸附和光催化的协同作用,提升光催化降解能力。



1. 一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述复合材料由氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 复合得到;

具体制备过程包括以下步骤:

1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入HF酸溶液中进行刻蚀,经过滤、水洗、烘干得到 Ti_3C_2 MXene材料;然后与含氮前驱体混合均匀,经球磨后的混合粉末进行煅烧,制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒;

2) 将含氮前驱体分散在稀土金属的硝酸盐溶液中得到混合溶液,持续搅拌6~12小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,在氮气氛围下以5~15℃/min的升温速率加热至500~600℃,保温2~6小时,自然冷却至室温,得到稀土金属掺杂的 $g-C_3N_4$;

3) 将氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 按照质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5~15℃/min的升温速率加热至300~500℃,保温2~4小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

2. 根据权利要求1所述一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述含氮前驱体包括尿素、三聚氰胺或双氰胺。

3. 根据权利要求1所述一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中的稀土金属的硝酸盐溶液包括硝酸钪溶液、硝酸镧溶液或硝酸铈溶液。

4. 根据权利要求1所述一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤3)中氮掺杂的MXene材料与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 之间的质量比为1:(20~200)。

5. 根据权利要求1所述一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中,HF酸溶液的浓度为50wt%;

采用去离子水冲洗8~10遍,60~80℃条件下烘干即可;

球磨时间为4~12小时;

煅烧温度为200~400℃,煅烧时间为2~8小时。

6. 根据权利要求1所述一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中,稀土金属的硝酸盐溶液的浓度为0.5~3g/L,混合溶液中含氮前驱体的质量分数为1~20wt%。

7. 权利要求1-6任一项所述方法得到的基于二维MXene纳米结构复合材料。

一种基于二维MXene纳米结构复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合光催化材料制备技术领域,尤其涉及一种基于二维MXene纳米结构复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,MXene作为一种新型二维材料,以其独特的类石墨烯的二维层状结构,在水污染处理、化学吸附等方面具有较大的应用潜力。这种材料具有多方面的优点,首先,MXene中不含贵金属,原材料价格较为低廉,具有工业化生产的潜力,其次,这种材料具有优异的电子导电性以及电化学存储电荷的能力,这种优势使这种材料在多个研究领域(如催化、光学、能源等)引起了全世界的关注。MXene对有机污染物具有很强的吸附作用,然而,对有机污染物的光催化降解性能相对较弱。利用非金属掺杂能够有效提升MXene材料中电子传输效率,有助于提高MXene的光催化能力。类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种二维层状非金属光催化材料,兼具可见光响应和良好的稳定性,在环境领域具有重要研究价值。然而 $g-C_3N_4$ 在光催化反应中仍然面临禁带宽度较宽、光生载流子难以有效分离等问题。用金属掺杂 $g-C_3N_4$ 能够显著降低其禁带宽度,提高光生载流子的分离效率,从而有效提高其光催化能力。将非金属掺杂的MXene与金属掺杂的 $g-C_3N_4$ 相结合,形成复合的光催化材料,利用吸附和光催化的协同作用,有效提升复合材料在降解有机污染物过程中的物质传输效率,有助于增强复合材料去除环境中有机污染物的能力。并且,在复合材料的合成过程中,MXene的层状结构为 $g-C_3N_4$ 提供足够的结合位点,有效提升两种材料的结合效率,能进一步提升复合材料的光催化性能。

[0003] 因此,亟待提供一种兼具MXene的层状结构与 $g-C_3N_4$ 优势的复合结构材料,以其拓宽在实际光催化中的应用。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提出了一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,所述复合材料由氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 复合得到;

[0005] 具体制备过程包括以下步骤:

[0006] 1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入HF酸溶液中进行刻蚀,经过滤、水洗、烘干得到 Ti_3C_2 MXene材料;然后与含氮前驱体混合均匀,经球磨后的混合粉末进行煅烧,制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒;

[0007] 2) 将含氮前驱体分散在稀土金属的硝酸盐溶液中得到混合溶液,持续搅拌6~12小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,在氮气氛围下以5~15℃/min的升温速率加热至500~600℃,保温2~6小时,自然冷却至室温,得到稀土金属掺杂的 $g-C_3N_4$;

[0008] 3) 将氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 按照质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5~15℃/min的升温速率加热至300~500℃,

保温2~4小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

[0009] 所述含氮前驱体包括尿素、三聚氰胺或双氰胺。

[0010] 不同的含氮前驱体对g-C₃N₄的晶体结构产生不同的影响,实例说明中的含氮前驱体价格低廉,生产的g-C₃N₄具有较好的光催化性能。

[0011] 所述步骤2)中的稀土金属的硝酸盐溶液包括硝酸钪溶液、硝酸镧溶液或硝酸铈溶液。

[0012] 所述步骤3)中氮掺杂的MXene材料与稀土元素掺杂的g-C₃N₄之间的质量比为1:(20~200)。

[0013] 所述步骤1)中,HF酸溶液的浓度为50wt%;

[0014] 采用去离子水冲洗8~10遍,60~80℃条件下烘干即可;

[0015] 球磨时间为4~12小时;

[0016] 煅烧温度为200~400℃,煅烧时间为2~8小时。

[0017] 所述步骤2)中,稀土金属的硝酸盐溶液的浓度为0.5~3g/L,混合溶液中含氮前驱体的质量分数为1~20wt%。

[0018] 所述方法得到的基于二维MXene纳米结构复合材料。

[0019] 本发明的有益效果在于:

[0020] 1、本发明复合材料由氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的g-C₃N₄复合得到,形成具有强效光催化降解有机污染物能力的复合材料。所述复合结构不仅能够充分利用MXene及g-C₃N₄的层状结构提升复合材料的电子转移效率,还能利用其吸附性能提高物质的传输效率,最大程度发挥吸附和光催化的协同作用,从而提升复合材料的光催化降解有机污染物的能力,对环境中的有机污染物具有良好的去除效果。

[0021] 2、本发明复合结构的光催化材料具有物质传输效率高、光能利用率高、催化效果好、结构稳定及环境友好等优点,其制备方法简单、容易操作,具有较强的可重复性。因此,该复合光催化材料在水处理及环境修复等领域均具有广阔的应用前景。

[0022] 3、本发明所述复合材料在光照(150mW/cm²)条件下,处理3h对亚甲基蓝的去除率能达到98%以上,循环使用6次,仍能保持95%的去除率;在光照(100mW/cm²)条件下,处理40min对罗丹明B的去除率能达到90%以上;光照(100mW/cm²)条件下,反应30min对甲基橙的去除率达到92%以上。

附图说明

[0023] 图1为本发明制备流程图。

具体实施方式

[0024] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明:

[0025] 一种基于二维MXene纳米结构复合材料的制备方法,复合材料由氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的g-C₃N₄复合得到;

[0026] 首先用HF酸溶液刻蚀Ti₃AlC₂中Al原子层,得到Ti₃C₂ MXene层状纳米颗粒,再将MXene颗粒与含氮的前驱体混合均匀后移入管式炉中,在保护气体中进行热处理,即可得到氮掺杂的Ti₃C₂ MXene材料;

[0027] 再利用含氮前驱体及稀土金属的硝酸盐溶液作为反应物,在氮气氛围的保护下煅烧得到稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$;

[0028] 最后将得到的氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 混合均匀后置于管式炉中,在氮气氛围的保护下煅烧,得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

[0029] 氮的掺杂能有效提高MXene在光催化过程中的电子传输效率,从而提升MXene材料的光催化降解能力。

[0030] 为了增强 $g-C_3N_4$ 的光催化能力,利用含氮的前驱体及稀土金属硝酸盐溶液作为反应物,在氮气氛围的保护下煅烧即可得到稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 。稀土金属的掺杂大大提升了 $g-C_3N_4$ 中光生载流子的分离效率,从而增强了 $g-C_3N_4$ 的光催化能力。

[0031] MXene的层状结构具有比表面积大的特点,对环境中的污染物具有较强的吸附作用,同时,该层状结构能够利用太阳光,对有机污染物起到光降解的作用,为了克服MXene的光催化性能较弱的缺点,进而通过氮掺杂有效提升MXene的光催化性能。与此同时,能充分利用 $g-C_3N_4$ 高效稳定的光催化能力避免了 $g-C_3N_4$ 禁带宽度较宽的不足,通过掺杂稀土金属元素能够二次提升 $g-C_3N_4$ 的光催化性能。

[0032] 本发明所涉及的复合结构由氮掺杂的MXene与稀土金属掺杂的 $g-C_3N_4$ 经过球磨之后高温煅烧的方式复合而成,该合成方法简单且容易操作,反应物较为安全且种类较少,无需引入更多复杂且有害的反应试剂,该复合过程对环境造成的二次污染较小,具有环境友好的特点。利用改性后的MXene和 $g-C_3N_4$ 形成复合纳米结构,有助于提升材料光催化降解有机污染物的能力。

[0033] 具体制备方法包括如下步骤:

[0034] 1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入HF酸溶液中,在室温下搅拌,用HF酸溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 中Al原子层,过滤后用去离子水冲洗8~10遍,60~80℃条件下烘干即可得到 Ti_3C_2 MXene材料;再将 Ti_3C_2 MXene材料与含氮前驱体混合均匀,在球磨机中研磨4~12小时,再将混合粉末置于保护气体中进行煅烧,制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒;

[0035] 2) 将含氮前驱体分散在硝酸钪溶液、硝酸镧溶液或硝酸铈溶液中,混合均匀后持续搅拌6~12小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,放入加盖的氧化铝坩埚中,在氮气氛围下以5~15℃/min的升温速率加热至500~600℃,保温2~6小时,自然冷却至室温,得到稀土金属掺杂的 $g-C_3N_4$;

[0036] 3) 将氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 按照1:(20~200)质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5~15℃/min的升温速率加热至300~500℃,保温2~4小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

[0037] 含氮前驱体包括尿素、三聚氰胺或双氰胺。不同的含氮前驱体对 $g-C_3N_4$ 的晶体结构产生不同的影响,采用价格低廉的含氮前驱体,仍能生产出具有良好光催化性能的 $g-C_3N_4$ 。

[0038] 步骤1)中, HF酸溶液的浓度为50wt%;

[0039] 采用去离子水冲洗8~10遍,60~80℃条件下烘干即可;

[0040] 球磨时间为4~12小时;

[0041] 煅烧温度为200~400℃,煅烧时间为2~8小时。

[0042] 步骤2)中,稀土金属的硝酸盐溶液的浓度为0.5~3g/L,混合溶液中含氮前驱体的

质量分数为1~20wt%。

[0043] 实施例1

[0044] 1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入浓度为50wt% HF酸溶液中,在室温下搅拌,用HF酸溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 中Al原子层,过滤后用去离子水冲洗8遍,80℃条件下烘干即可得到 Ti_3C_2 MXene材料;再将 Ti_3C_2 MXene材料与尿素混合均匀,在球磨机中研磨6小时,再将混合粉末置于保护气体中300℃煅烧5h,制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒;

[0045] 2) 将尿素分散在浓度为1.5g/L的硝酸铈溶液中,保证混合溶液中尿素的质量分数为10wt%,混合均匀后持续搅拌12小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,放入加盖的氧化铝坩埚中,在氮气氛围下以5℃/min的升温速率加热至500℃,保温2小时,自然冷却至室温,得到铈元素掺杂的 $g-C_3N_4$;

[0046] 3) 将氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g-C_3N_4$ 按照1:25质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5℃/min的升温速率加热至300℃,保温2小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料,记作材料A。

[0047] 对比例1

[0048] 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入浓度为50wt% HF酸溶液中,在室温下搅拌,用HF酸溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 中Al原子层,过滤后用去离子水冲洗8遍,80℃条件下烘干即可得到 Ti_3C_2 MXene材料;再将 Ti_3C_2 MXene材料与尿素混合均匀,在球磨机中研磨6小时,再将混合粉末置于保护气体中300℃煅烧5h,制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒,记作材料B。

[0049] 对比例2

[0050] 将尿素作为含氮前驱体分散在浓度为1.5g/L的硝酸铈溶液中,保证混合溶液中含氮前驱体的质量分数为10wt%,混合均匀后持续搅拌12小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,放入加盖的氧化铝坩埚中,在氮气氛围下以5℃/min的升温速率加热至500℃,保温2小时,自然冷却至室温,得到铈元素掺杂的 $g-C_3N_4$,记作材料C。

[0051] 对比例3

[0052] 1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入浓度为50wt% HF酸溶液中,在室温下搅拌,用HF酸溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 中Al原子层,过滤后用去离子水冲洗8遍,80℃条件下烘干即可得到 Ti_3C_2 MXene材料;

[0053] 2) 将尿素作为含氮前驱体研磨粉碎后,放入加盖的氧化铝坩埚中,在氮气氛围下以5℃/min的升温速率加热至500℃,保温2小时,自然冷却至室温,得到 $g-C_3N_4$;

[0054] 3) 将 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与 $g-C_3N_4$ 按照1:25质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5℃/min的升温速率加热至300℃,保温2小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料,记作材料D。

[0055] 性能测试

[0056] 将实施例1得到的基于二维MXene纳米结构的复合材料,记作材料A;

[0057] 将对比例1得到的氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒记作材料B;

[0058] 将对比例2得到的掺杂铈元素的 $g-C_3N_4$ 记作材料C;

[0059] 将对比例3得到的未掺杂氮元素的MXene与未掺杂稀土元素的 $g-C_3N_4$ 按照质量比为1:25的比例通过球磨混匀后再煅烧的方式得到的复合结构记作材料D。

[0060] 分别称取0.05g上述4种材料,在黑暗条件下分别加入50mL浓度为10ppm的亚甲基蓝溶液中,并在黑暗条件下震荡12小时后,再将不同的材料分别置于相同的光照(150mW/cm²)环境条件下,开始记录反应时间,检测反应不同时间段之后,亚甲基蓝的去除率,结果如下表1所示。

[0061] 表1不同材料在150mW/cm²光照环境下的去除率实验结果

去除率(%)	材料A	材料B	材料C	材料D
0min	30	26	9	24
20min	71	30	14	42
40min	90	35	20	48
60min	95	41	24	51
120min	96	42	30	56
180min	98	44	42	58
240min	98	45	51	60

[0063] 另外,对材料A的再生性能进行测试,取0.05g材料A,放入50mL浓度为10ppm的亚甲基蓝溶液中,黑暗条件下震荡12小时后,再置于光照+超声的条件下,反应6小时后,测得亚甲基蓝的去除率,作为第1次循环使用时的去除率,再将材料A分离出来,干燥后,重新放入50mL浓度为10ppm的亚甲基蓝溶液中,重复第一次反应过程,得到第2次循环使用时的去除率,按上述去除率实验操作过程,重复分离、干燥材料并进行去除率测试,得到材料A循环使用效果如下表2所示。

[0064] 表2复合材料的循环性能测试

循环次数	1	2	3	4	5	6
去除率(%)	98	98	96	95	95	95

[0066] 由此可见,多次重复使用后,材料A对亚甲基蓝仍然具有很高的去除效果。

[0067] 实施例2

[0068] 1) 将Ti₃AlC₂陶瓷粉体放入浓度为50wt%HF酸溶液中,在室温下搅拌,用HF酸溶液刻蚀Ti₃AlC₂中Al原子层,过滤后用去离子水冲洗8遍,80℃条件下烘干即可得到Ti₃C₂ MXene材料;再将Ti₃C₂ MXene材料与尿素混合均匀,在球磨机中研磨12小时,再将混合粉末置于保护气体中300℃煅烧5h,制得氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒;

[0069] 2) 将尿素分散在浓度为1.0g/L的硝酸镧溶液中,保证混合溶液中尿素的质量分数为15wt%,混合均匀后持续搅拌6小时,再置于马弗炉中,80℃条件下烘干至固体,将得到的固体物质研磨粉碎后,放入加盖的氧化铝坩埚中,在氮气氛围下以10℃/min的升温速率加热至500℃,保温3小时,自然冷却至室温,得到镧溶液元素掺杂的g-C₃N₄;

[0070] 3) 将氮掺杂的Ti₃C₂ MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的g-C₃N₄按照1:60质量比混合均匀后放入管式炉中,在氮气氛围的保护下,以5℃/min的升温速率加热至300℃,保温4小时,自然冷却至室温,研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

[0071] 按照本发明的合成方法得到的复合材料,用于去除甲基橙。取0.05g合成的复合结构的材料,在黑暗条件下加入50mL浓度为10ppm的罗丹明B溶液中,并在黑暗条件下震荡12小时后,再分别置于光照(100mW/cm²)条件下,反应40min后,罗丹明B的去除率达到90%以上。

[0072] 实施例3

[0073] 1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体放入浓度为50wt% HF酸溶液中, 在室温下搅拌, 用HF酸溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 中Al原子层, 过滤后用去离子水冲洗10遍, 80°C 条件下烘干即可得到 Ti_3C_2 MXene材料; 再将 Ti_3C_2 MXene材料与三聚氰胺混合均匀, 在球磨机中研磨12小时, 再将混合粉末置于保护气体中 300°C 煅烧5h, 制得氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒;

[0074] 2) 将三聚氰胺分散在浓度为1.0g/L的硝酸钪溶液中, 保证混合溶液中三聚氰胺的质量分数为15wt%, 混合均匀后持续搅拌12小时, 再置于马弗炉中, 80°C 条件下烘干至固体, 将得到的固体物质研磨粉碎后, 放入加盖的氧化铝坩埚中, 在氮气氛围下以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 600°C , 保温3小时, 自然冷却至室温, 得到钪溶液元素掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$;

[0075] 3) 将氮掺杂的 Ti_3C_2 MXene纳米颗粒与稀土元素掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 按照1:50质量比混合均匀后放入管式炉中, 在氮气氛围的保护下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 300°C , 保温4小时, 自然冷却至室温, 研磨后得到基于二维MXene纳米结构的复合材料。

[0076] 按照本实施例的合成方法得到的复合材料, 用于去除甲基橙。取0.05g合成的复合结构的材料, 在黑暗条件下加入50mL浓度为10ppm的甲基橙溶液中, 并在黑暗条件下震荡12小时后, 再分别置于光照($100\text{mW}/\text{cm}^2$)条件下, 反应30min后, 甲基橙的去除率超过92%。

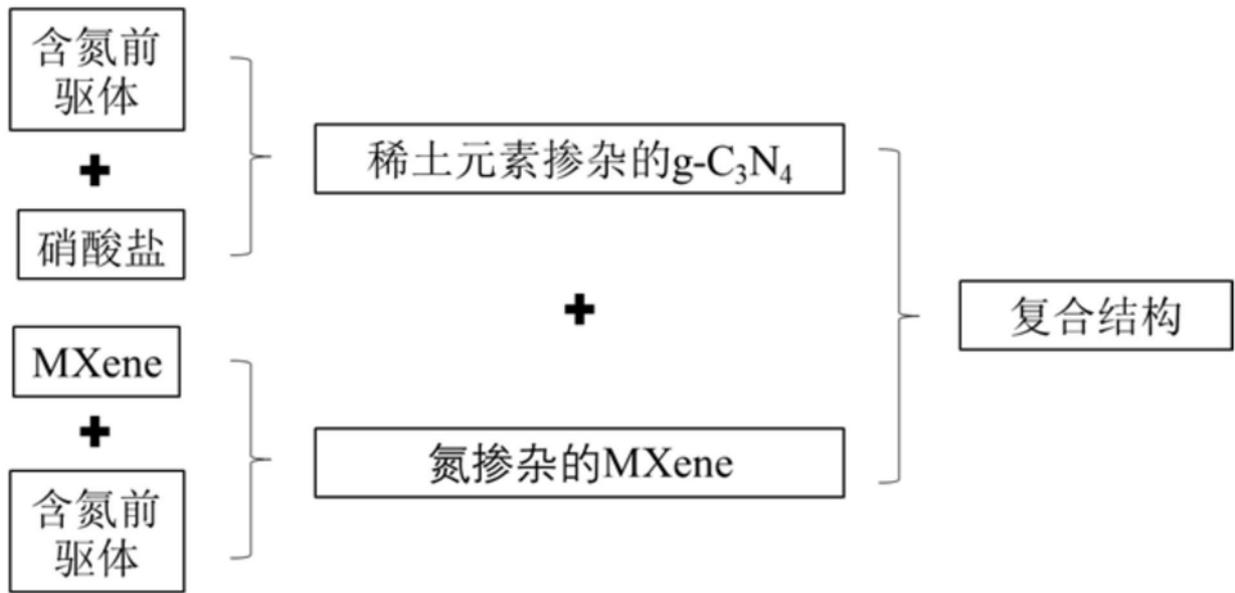


图1