



(10) 授权公告号 CN 116099552 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 13

(21) 申请号 202310135330.0

CN 115090254 A, 2022.09.23

(22) 申请日 2023.02.20

Kai Lei et al.. "A comparative study on photocatalytic hydrogen evolution activity of synthesis methods of CDs/ZnIn₂S₄ photocatalysts".《Colloids and Surfaces A》.2019,第574卷第105-114页.

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116099552 A

(43) 申请公布日 2023.05.12

Zhenfei Yang et al.. "Hexagonal MgAl-LDH simultaneously facilitated active facet exposure and holes storage over ZnIn₂S₄/MgAl-LDH heterojunction for boosting photocatalytic activities and anti-photocorrosion".《Separation and Purification Technology》.2022,第300卷第1-10页.

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区湖塘镇
漚湖中路21号

(72) 发明人 梁倩 吴东雪 李忠玉

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事
务所(普通合伙) 32258

专利代理师 王美华

刘文韬."碳量子点修饰的LDH基复合光催化
剂及其CO₂还原性能的研究".《中国优秀硕士学
位论文全文数据库 工程科技I辑》.2023,(第01
期),第36-38页.

(51) Int. Cl.

B01J 27/043 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 113578310 A, 2021.11.02

审查员 朱璇雯

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种ZnIn₂S₄/Ni-Al LDHs/CDs复合光催化
剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于纳米材料领域,具体涉及一种
ZnIn₂S₄/Ni-Al LDHs/CDs复合光催化剂的制备方
法及应用,通过原位自组装工艺成功制备的
ZnIn₂S₄/Ni-Al LDHs/CDs具有独特的异质结构,
使碳点CDs固定在纳米结构上,增强ZnIn₂S₄和
Ni-Al LDHs界面之间的接触,促进光生电子从
ZnIn₂S₄到Ni-Al LDHs的转移,从而加速界面电荷
的分离,提高光催化产氢活性。本发明所制备的
ZnIn₂S₄/Ni-Al LDHs/CDs复合光催化剂具有化
学性质稳定,形貌均匀,催化效率高等优点。

1. 一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) Ni-Al LDHs的制备:

将硝酸镍和硝酸铝溶于去离子水中,缓慢加入氟化铵和尿素,搅拌均匀,120℃~150℃下反应18~24 h,沉淀经洗涤、干燥后得到Ni-Al LDHs;

(2) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 复合光催化剂的制备:将步骤(1)的Ni-Al LDHs溶于去离子水中并超声分散均匀,向Ni-Al LDHs水溶液中缓慢加入氯化锌、三氯化铟和硫代乙酰胺搅拌均匀,80℃~110℃油浴下反应1~2 h,沉淀经洗涤、干燥后,得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$;其中Ni-Al LDHs的加入量为 ZnIn_2S_4 质量的6%~30%;

(3) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备:将步骤(2)的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 加入无水乙醇中,逐滴加入CDs的乙醇溶液,搅拌反应12~18小时,沉淀经洗涤、干燥后,得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$;其中CDs与 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 的质量百分比为1%~5%。

2. 根据权利要求1所述的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法,其特征是,所述的步骤(1)中硝酸镍、硝酸铝、氟化铵和尿素的质量比为21:9:7:29。

3. 根据权利要求1所述的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法,其特征是,所述的步骤(2)中氯化锌、三氯化铟、硫代乙酰胺的物质的量的比为1:2:4。

4. 根据权利要求1所述的一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法,其特征是,所述的步骤(2)中Ni-Al LDHs水溶液的浓度为0.06~0.3mg/ml。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的方法制备的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的应用,其特征是,所述的复合光催化剂在光催化析氢中的应用。

一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,特别涉及一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备及应用。

背景技术

[0002] 光催化水分离法可持续制氢已被认为是解决环境污染和能源危机的一种绿色、有效的发展策略。大量用于制氢的半导体材料如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、金属有机骨架(MOFs)等在各种半导体中。作为三元金属硫化物之一, ZnIn_2S_4 具有2D超薄层状结构、 $\sim 2.48\text{eV}$ 的合适带隙、比表面积大、显著的可见光响应和独特的光学特性等优点。然而, ZnIn_2S_4 的光催化性能同样受到快速电荷复合的限制。为了促进光生载流子分离, ZnIn_2S_4 可制备成纳米片、异质结、核壳结构等。同时,与其他单一金属硫族化物(ZnS , MoS_2 , CdS)和三元硫化物(CdIn_2S_4 , $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$)相比, ZnIn_2S_4 还具有无毒金属离子、原料易获取、优异的光电特性、良好的可见光响应等优点。同时, ZnIn_2S_4 具有立方晶格和六方晶格等不同的相结构,表明其具有催化制氢活性和优异的稳定性。然而, ZnIn_2S_4 的光催化性能受到了低的光激发电子-空穴对比面积、快速复合速率和弱的转移能力的限制。因此,我们应该充分利用其二维超薄层状结构和可调带隙等优点与其他半导体催化剂进行复合,从而提高载流子分离效率,加速光电子的产生和转移。

[0003] 层状双金属氢氧化物(LDH)作为一种代表性的2D层状材料,具有成本低、独特的层状结构、窄带隙、拥有较大的比表面积、可调节的组分和多暴露的活性位点等优点,被认为是一种优秀的光催化剂。在各种LDH中,Ni原子部分替代Al原子从而构建出带正电且稳定的Ni-Al LDHs,这可以作为一种高性能异质结构的优良半导体基底。但是其仍受到电荷迁移率低、纳米片易聚集和电荷复合速度快等因素的影响,这就导致其自身的光催化活性较低。因此,制备高效的LDH基复合材料来用于太阳能驱动的水裂解制氢仍然是一个巨大的挑战。

[0004] 碳点(CDs)是一种制备简单、稳定性高、生产成本低、尺寸小于10nm的新型0D维碳纳米材料。由于CDs具有大量的官能团,并且具有光致发光(PL)以及促进电子转移特性,所以它可以很容易地固定在纳米结构上,增加界面之间的接触,抑制光激发电子-空穴为化合物,从而加速界面电荷的分离,促进电子或空穴的稳定性,提高光催化活性,CDs因其独特的性质在光催化领域得到了广泛的应用。因此,我们认为构建一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 异质结构的复合光催化剂,可以极大地影响水裂解制氢。

发明内容

[0005] 基于上述问题,本发明的目的是提供一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法及应用。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) Ni-Al LDHs的制备:

[0009] 将硝酸镍和硝酸铝溶于去离子水中,缓慢加入氟化铵和尿素,搅拌均匀,120℃~150℃下反应18~24h,沉淀经水和乙醇洗涤多次,收集浅蓝色沉淀物,干燥后得到Ni-Al LDHs;

[0010] (2) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 复合光催化剂的制备:将步骤(1)的Ni-Al LDHs溶于去离子水中并超声分散均匀,向Ni-Al LDHs水溶液中缓慢加入氯化锌、三氯化铟和硫代乙酰胺搅拌均匀,80℃~110℃油浴下反应1~2h,沉淀经洗涤、干燥后,得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$;

[0011] (3) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}/\text{CDs}$ 复合光催化剂的制备:将步骤(2)的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 加入无水乙醇中,逐滴加入CDs溶液,搅拌反应12~18小时,沉淀用无水乙醇洗涤,收集沉淀,干燥,得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}/\text{CDs}$ 。

[0012] 进一步的,所述步骤(1)中硝酸镍、硝酸铝、氟化铵、尿素的质量比为21:9:7:29。

[0013] 进一步的,步骤(2)中氯化锌、三氯化铟、硫代乙酰胺的物质的量的比为1:2:4。

[0014] 进一步的,步骤(2)中Ni-Al LDHs的加入量为 ZnIn_2S_4 质量的6%~30%;更进一步的,Ni-Al LDHs的加入量为 ZnIn_2S_4 质量的10%~30%;再进一步的,Ni-Al LDHs的加入量为 ZnIn_2S_4 质量的10%。

[0015] 进一步的,步骤(2)中Ni-Al LDHs水溶液的浓度为0.06~0.3mg/ml;

[0016] 进一步的,步骤(3)中CDs与 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 的质量百分比为1%~5%。

[0017] 进一步的,步骤(3)中CDs溶液是将CDs粉末均匀分散在乙醇中所形成的溶液;更进一步的,CDs溶液浓度为1mg/ml。

[0018] 通过该方法制备的复合光催化剂用于光催化产氢,催化效率高,具有较高光催化产氢活性和稳定性。

[0019] 本发明的技术原理及有益效果是:在高效产氢性能的三元 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}/\text{CDs}$ 光催化中,CDs很容易地固定在纳米结构上,它可以增强 ZnIn_2S_4 和Ni-Al LDHs界面之间的接触,作为光生电子定向传输的“桥梁”,促进光生电子从 ZnIn_2S_4 到Ni-Al LDHs的转移,从而加速界面电荷的分离,提高光催化产氢活性。

[0020] 通过该方法制备的复合光催化剂催化效率高,具有较高光催化产氢活性和稳定性,在180min内 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 光催化析氢速率可以达到 $16.25\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,而 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}/\text{CDs}$ 光催化析氢速率能达到 $23.10\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。此外,本发明的复合光催化剂的制备方法具有简单,制备条件易于控制,无二次污染等优点,具有一定的研究和应用价值。

附图说明:

[0021] 下面结合附图对本发明进一步说明。

[0022] 图1是本发明实施例1制备的光催化剂的X射线衍射图;

[0023] 图2是本发明实施例1制备得到的(a) Ni-Al LDHs、(b) ZnIn_2S_4 、(c) ZNACDs-3%的SEM图;(d) ZNACDs-3%的EDS能谱图;

[0024] 图3是本发明实施例1制备的光催化剂光催化析氢速率图。

具体实施方式

[0025] 现在结合具体实施例对本发明作进一步说明,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0026] 本发明实施方式中光催化析氢方法,通常,将10mg合成的光催化剂加入到50ml含5ml三乙醇胺的去离子水中,再超声分散30分钟。然后,将反应器密封,并用高纯氩气鼓泡30min以排除反应器内空气。每次测量用带有420nm滤光片的300W氙灯作为光源照射下连续测量3h,在反应中,用气相色谱法(GC-7860Plus, TCD检测器)检测,进行光催化产氢反应。

[0027] 实施例1

[0028] (1)层状双金属氢氧化物的制备

[0029] Ni-Al LDHs的制备:将0.42g硝酸镍、0.18g硝酸铝溶于60ml去离子水中,然后将0.14g氟化铵和0.58g尿素缓慢加入上述悬浮物中,室温下搅拌30分钟。最后将上述混合溶液置于烘箱中,在120℃下反应24h,反应结束后,离心处理并用去离子水和乙醇洗涤多次,收集浅蓝色沉淀物。最后,在60℃烘箱中干燥一夜后得到Ni-Al LDHs。

[0030] NiFe-LDH的制备:将0.14g硝酸镍、0.097g硝酸铁和2g氟化铵溶解在60ml去离子水中,搅拌10min。然后再称量0.029g氢氧化钠和0.19g碳酸钠,分散在50mL去离子水中,超声10min使其充分溶解。将碱性溶液逐滴加入上述混合溶液中,室温持续搅拌5h。反应结束后,离心处理并用去离子水和乙醇洗涤多次,收集沉淀物,在60℃下真空干燥过夜得到NiFe-LDH。

[0031] MgAl-LDH的制备:将5.12g硝酸镁和3.75g硝酸铝溶解在100mL去离子水中,然后将6g尿素加入上述溶液中。将悬浮液在室温下搅拌5min,然后转移到高压釜中。在110℃下处理24h后,离心收集沉淀物,并用去离子水洗涤,在60℃下真空干燥过夜得到MgAl-LDH。

[0032] (2) ZnIn_2S_4 /LDHs复合光催化剂的制备:

[0033] ZnIn_2S_4 的制备:将0.136g氯化锌、0.586g四水合三氯化铟和0.301g硫代乙酰胺溶于50ml去离子水中。室温下搅拌30min后,将混合溶液转移至油浴锅在80℃下反应2h。反应产物离心并用水和乙醇多次洗涤,60℃真空下干燥过夜,所得样品为 ZnIn_2S_4 ,称得质量为50mg。

[0034] ZnIn_2S_4 /NiFe-LDH复合光催化剂的制备:将1g NiFe-LDH粉末超声分散在100mL去离子水中,随后,将0.322g氯化锌、1.385g三氯化铟和0.71g硫代乙酰胺溶解在上述悬浮液中,室温下搅拌30min后,将混合溶液转移至油浴锅在110℃下反应1h。最后,反应产物离心并用去离子水和乙醇多次洗涤,最后在60℃真空下干燥过夜后得到复合物ZIS@NiFe-LDH-1。

[0035] ZnIn_2S_4 /MgAl-LDH复合光催化剂的制备:将5g MgAl-LDH分散到由32mL去离子水和8mL甘油溶液组成的40mL混合溶液中。随后在上述混合物中加入0.0409g氯化锌、0.176g三氯化铟和0.120g硫代乙酰胺,超声处理3min。然后,将悬浮液的混合物加热到80℃,并在搅拌条件下保持150min。最后,产物离心并用去离子水和乙醇多次洗涤,最后在50℃真空下干燥过夜后得到复合物LDHZIS-5。

[0036] ZnIn_2S_4 /Ni-Al LDHs复合光催化剂的制备:将5mgNi-Al LDHs溶于50ml去离子水中并超声分散均匀,得不同的悬浮液。然后,将0.136g氯化锌、0.586g四水合三氯化铟和0.301g硫代乙酰胺缓慢放入上述悬浮液中。搅拌30min后,再把混合溶液转移至油浴锅在80

℃下反应2h,最后用水和乙醇洗涤数次,干燥后得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs-5}$ (ZNA-5)。

[0037] 将5mgNi-Al LDHs替换成3mgNi-Al LDHs、10mgNi-Al LDHs、15mgNi-Al LDHs,分别得到 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs-3}$ (ZNA-3)、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs-10}$ (ZNA-10)、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs-15}$ (ZNA-15)。

[0038] 将 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4@\text{NiFe-LDH}$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MgAl-LDH}$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 应用于光催化析氢反应,结果见图3,ZNA-3最高析氢活性 $8.15\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,ZNA-5最高析氢活性 $16.25\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,ZNA-10最高析氢活性 $12.48\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,ZNA-15最高析氢活性 $9.73\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。而 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4@\text{NiFe-LDH}$ 最高析氢活性 $2035.81\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MgAl-LDH}$ 最高析氢活性 $1.89\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。可见, ZnIn_2S_4 和Ni-Al LDHs协同催化析氢活性优于其与其他LDHs材料复合的光催化析氢效率。其中,Ni-Al LDHs的用量对复合材料的催化活性也有影响,当Ni-Al LDHs的加入量为5mg,即相对于 ZnIn_2S_4 质量的10%时, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs}$ 催化活性最高。

[0039] (3) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的制备:

[0040] 将步骤(2)中制备好的100mg ZNA-5加入50ml无水乙醇中,逐滴加入3ml浓度为1mg/ml的CDs溶液。室温搅拌过夜。沉淀用无水乙醇洗涤3次,60℃干燥得到产品 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs-3\%}$ (ZNACDs-3%)。

[0041] 将上述CDs溶液的加入量替换为1ml、5ml,分别得到 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs-1\%}$ (ZNACDs-1%)、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs-5\%}$ (ZNACDs-5%)。

[0042] 从图3可以看出,在180min内ZNACDs-1%的光催化析氢速率为 $21.05\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,ZNACDs-3%的光催化析氢速率为 $23.10\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,ZNACDs-5%的光催化析氢速率为 $21.73\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$,相比于ZNA-5分别提高了1.30倍、1.42倍、1.34倍。由此可见引入CDs可以极大的提高催化剂的活性。

[0043] 采用日本D/MAX2500的X-射线衍射仪分析复合光催化剂的晶相结构,其中,X射线为Cu靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$),电压40kV,电流100mA,步长为 0.02° ,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。X射线衍射图谱如图1所示,由图可知,制备的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的XRD衍射图中可看到在 11.49° 、 23.17° 、 34.95° 、 39.34° 、 48.82° 、 60.93° 和 62.65° 出现Ni-Al LDHs的特征衍射峰分别对应Ni-Al LDHs的(003) (006) (012) (015) (018) (110)以及(113)晶面。在 21.3° 、 27.6° 、 30.2° 、 47.2° 、 52.3° 、和 55.5° 处出现的特征衍射峰,分别对应 ZnIn_2S_4 的(100) (002) (101) (102) (110) (103)和(112)晶面。因为CDs的加入量很少且峰值强度弱,所以在复合物中没有出现CDs的特征峰。因此,可以证明该复合光催化剂中含有Ni-Al LDHs和 ZnIn_2S_4 ,并且在复合过程中未改变二者的化学结构和晶型。

[0044] 采用Quanta 200F型场发射扫描电子显微镜观察复合光催化剂的形貌,扫描电镜图如图2所示,从图可以看出,本实施方式制备的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合光催化剂的形貌为 ZnIn_2S_4 纳米片均匀分布在Ni-Al LDHs花球表面,并且当 ZnIn_2S_4 过量时会在Ni-Al LDHs花球表面出现团聚。同时,EDX光谱证实了Zn,In,S,Ni,Al和C元素存在于 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 复合材料中,也进一步证明了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-Al LDHs/CDs}$ 光催化剂的成功合成。

[0045] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

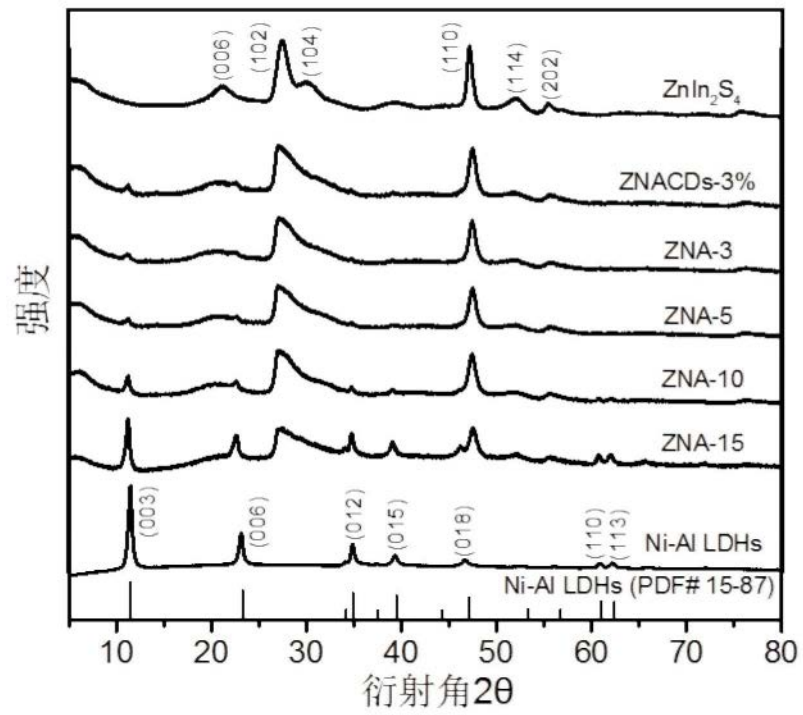


图1

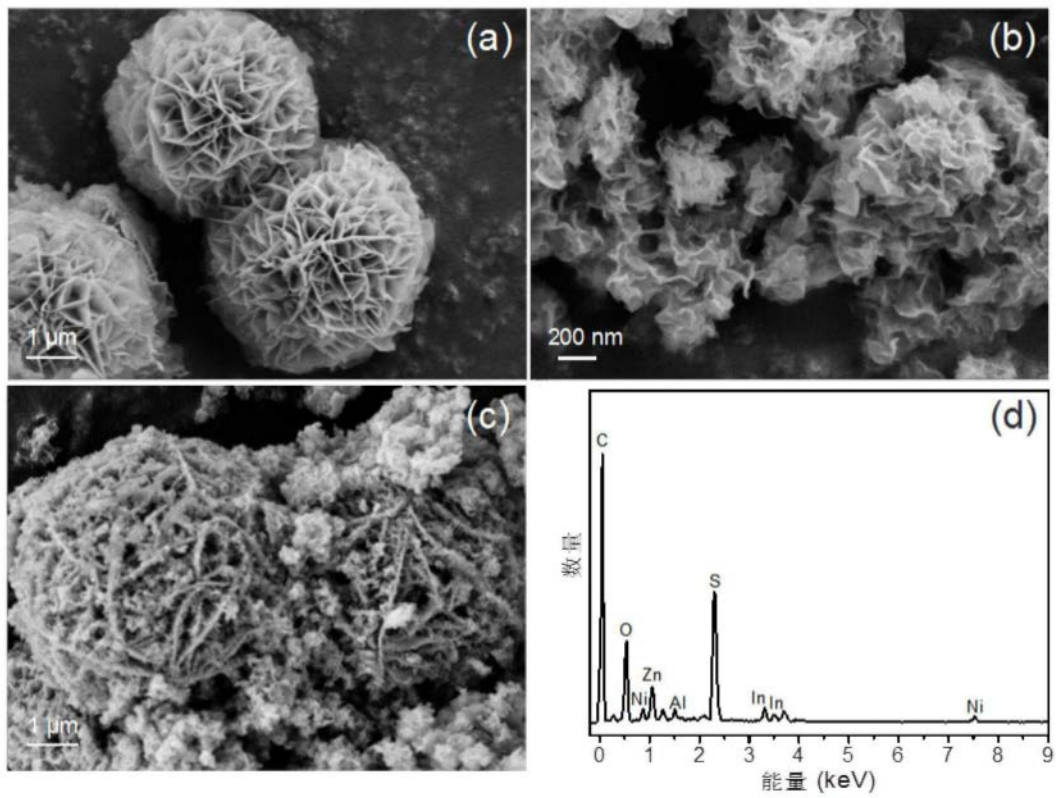


图2

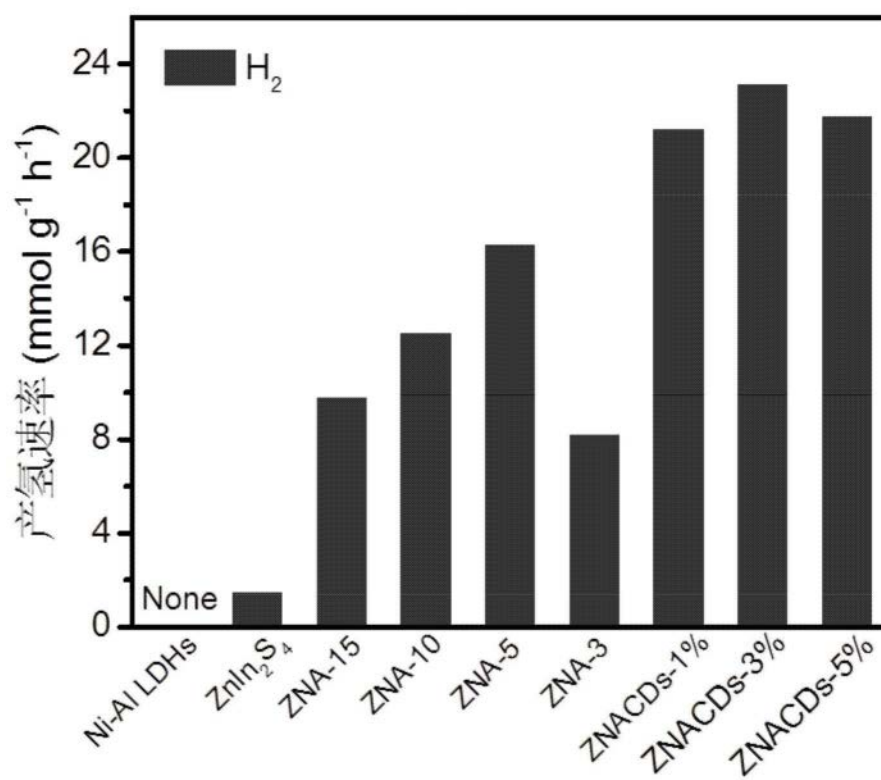


图3