



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108855186 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201810644347.8

(22)申请日 2018.06.21

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 梁倩 张诚嘉 李忠玉

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

C01B 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种管式氮化碳(C₃N₄)/硫化锌镉Cd_{0.5}Zn_{0.5}S复合光催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种管式氮化碳(C₃N₄)/硫化锌镉Cd_{0.5}Zn_{0.5}S复合光催化剂的制备,包括步骤:管式氮化碳(C₃N₄)的制备、硫化锌镉Cd_{0.5}Zn_{0.5}S的制备和管式氮化碳(C₃N₄)掺杂硫化锌镉(C₃N₄@Cd_{0.5}Zn_{0.5}S)复合光催化剂的制备。本发明的有益效果是:该制备方法较为简单,制备条件容易控制,所制备的管式氮化碳(C₃N₄)掺杂硫化锌镉Cd_{0.5}Zn_{0.5}S复合催化剂具有无二次污染,光催化效率高等优点,具有一定的应用价值。

1. 一种管式氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的制备

将 Na_2S 水溶液逐滴加入含有化学计量的 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 的水溶液 (40mL) ($n(Cd) + n(Zn) = 0.02mol$) 中, 在室温下搅拌 24h。然后, 将产物过滤, 并用去离子水洗涤数次, 于 $80^\circ C$ 烘箱中干燥 5h。

(2) 管式氮化碳 (C_3N_4) 的制备

氮化碳 (C_3N_4) 的制备: 首先将一定量的三聚氰胺加入到去离子水中搅拌, 然后逐滴滴加磷酸, 调节 PH 值。继续搅拌一段时间后, 将混合物转移到高压反应釜中在 $180^\circ C$ 的条件水热反应。反应完的材料通过离心洗涤, 随后在空气中干燥。将干燥的样品在高温下煅烧以得到管式氮化碳 (C_3N_4)。

(3) 管式氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的制备

a: 将二水合乙酸镉 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和二水合乙酸锌 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 放入 100mL 小烧杯里, 加入 20mL 蒸馏水, 常温搅拌 10min 至溶解, 加入一定质量的管式氮化碳 (C_3N_4), 向溶液里滴加 1mL 无水乙醇;

b: 将无水硫化钠 Na_2S 放入 100mL 小烧杯, 使其溶解于 20mL 蒸馏水, 用滴管吸取该溶液, 逐滴滴入 a 中所述溶液, 室温搅拌 24h。离心, 水洗两次, 无水乙醇洗两次, 烘干。

2. 根据权利要求 1 所述的一种管式氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 ($Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$) 复合光催化剂的制备方法, 其特征是: 所述的步骤 (1) 中 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 的摩尔比为 1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 ($Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$) 复合光催化剂的制备方法, 其特征是: 所述的步骤 (2) 中氮化碳 (C_3N_4) 的 PH 值为 1;。

4. 根据权利要求 1 所述的一种氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的制备方法, 其特征是: 所述的步骤 (3) 中 NTP: $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 质量比分别为 2:1、1:1、1:2。

5. 根据权利要求 1 所述的一种氮化碳 (C_3N_4) / 硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的制备方法, 其特征是: 条件温度为室温, 反应时间为 24h。

一种管式氮化碳 (C₃N₄) / 硫化锌镉 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 复合光催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备及应用技术领域,涉及一种制备管式氮化碳 (C₃N₄) / 硫化锌镉 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 复合光催化剂的制备方法,。

背景技术

[0002] 光催化水解生产氢气是一种能使可再生的太阳能氢气发电的一种重要手段,现如今受到研究人员的广泛关注。尽管付出了巨大的努力,但目前材料科学面临的巨大挑战是开发高活性光催化剂,以低成本分解水。

[0003] 类石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是新型的非金属聚合物材料,具有高可见光吸收强度和约 2.7eV 的禁带宽度,相比于传统的半导体光催化材料,g-C₃N₄ 具有以下优点:成本低、耐酸碱、稳定性高、易于改性等。尽管 g-C₃N₄ 具有许多优点,但它仍然有缺陷,例如:相对较低的能量转换效率、较低的可见光利用率以及由光生成的电子穴对的快速组合导致较差的量子效率,以上几点限制了 g-C₃N₄ 在光催化中的广泛应用。因此,光催化剂分离效率的提高、g-C₃N₄ 光响应范围的扩大以及光催化活性的提高已成为 g-C₃N₄ 材料在光催化领域研究的重要方向。现已采用了许多办法来克服 g-C₃N₄ 的固有缺点,包括非金属掺杂、金属掺杂和构建三维有序的 m 型大孔结构和异质结结构。在这些方法中,因为 g-C₃N₄ 的管式结构具有较大的表面积,众多的表面缺陷和较高的电荷分离效率,与传统的 g-C₃N₄ 相比,它可以大大提高其光催化活性。

[0004] Cd_{1-x}Zn_xS 三元固溶体,其兼具 CdS 和 ZnS 的优点,CdZnS 是 CdS 的有前途的替代品,具有较好的抗光腐蚀和可见光响应能力,是一种光催化制氢明星催化剂。但是,Cd_{1-x}Zn_xS 光生载流子复合仍然较快,所以将 Cd_{1-x}Zn_xS 与其它半导体助催化剂材料构筑形成异质结复合物,对 Cd_{1-x}Zn_xS 性能进行优化。设计制备可见光驱动的具有高活性和较好稳定性的光催化剂,使其能够充分的吸收太阳光,成为一个重要研究课题。

[0005] 文献调研发现,C₃N₄-Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米复合材料的光催化产氢活性尚未彻底研究。这里我们制备一种在管式氮化碳 (C₃N₄) 上沉淀法负载硫化锌镉 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 的复合光催化剂,管式氮化碳 (C₃N₄) 稳定性高,以其为研究对象,结果表明,所制备的 C₃N₄-Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米复合材料显示出相当大的产氢效能。因此,研究和开发这种新型的复合光催化剂是十分有意义的。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:基于上述问题,本发明提供一种管式氮化碳 (C₃N₄) / 硫化锌镉 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 复合光催化剂的制备方法。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的一个技术方案是:一种管式氮化碳 (C₃N₄) 掺杂硫化锌镉 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 复合光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 的制备

[0009] 将 Na_2S 水溶液逐滴加入含有化学计量的 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液(40mL) ($n(\text{Cd}) + n(\text{Zn}) = 0.02\text{mol}$)中,在室温下搅拌24h。然后,将产物过滤,并用去离子水洗涤数次,于 80°C 烘箱中干燥5h。

[0010] (2) 管式氮化碳(C_3N_4)的制备

[0011] 首先将一定量的三聚氰胺加入到去离子水中搅拌,然后逐滴滴加磷酸,调节PH值。继续搅拌一段时间后,将混合物转移到高压反应釜中在 180°C 的条件水热反应。反应完的材料通过离心洗涤,随后在空气中干燥。将干燥的样品在高温下煅烧以得到管式氮化碳(C_3N_4)。

[0012] (3) 管式氮化碳(C_3N_4)/硫化锌镉 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化剂的制备

[0013] a: 将二水合乙酸镉 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和二水合乙酸锌 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入100mL小烧杯里,加入20mL蒸馏水,常温搅拌10min至溶解,加入一定质量的管式氮化碳(C_3N_4),向溶液里滴加1mL无水乙醇;

[0014] b: 将无水硫化钠 Na_2S 放入100mL小烧杯,使其溶解于20mL蒸馏水,用滴管吸取该溶液,逐滴滴入a中所述溶液,室温搅拌24h。离心,水洗两次,无水乙醇洗两次,烘干。

[0015] 进一步地,所述的步骤(1)中 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:1;

[0016] 进一步地,所述的步骤(2)中氮化碳(C_3N_4)的PH值为1;

[0017] 进一步地,所述的步骤(3)中 C_3N_4 : $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 质量比分别为2:1、1:1、1:2;

[0018] 进一步地,所述的步骤(3)中条件温度为室温,反应时间为24h。

[0019] 管式氮化碳(C_3N_4)/硫化锌镉 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合催化剂的应用,用于光催化分解水制氢,按照下述步骤进行:

[0020] a: 光催化分解水制氢系统分为光源,气体产生及收集装置三部分,气体产生及收集装置包含光反应器及气体循环系统两部分,光催化分解水制氢系统中的气体分析装置是气象色谱,目标检测物是氢气和氧气,色谱柱选用5A分子筛,载气选用高纯氩气(99.999% Ar)。本实验产氢设备由北京泊菲莱科技有限公司提供。

[0021] b: 在磁力搅拌下将复合材料管式氮化碳(C_3N_4)/硫化锌镉 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 与牺牲剂硫化钠 Na_2S 和亚硫酸钠 Na_2SO_3 溶于100mL去离子水中,超声30min,采用强力磁力搅拌保持颗粒分散均匀,对产氢反应器进行抽真空,保压操作,在氙灯照射下,每30min自动进样一次,产氢持续反应3h。用反应3h的产生氢气的摩尔量来衡量不同质量比的 C_3N_4 - $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化剂的光催化产氢活性。

[0022] 本发明的有益效果是:该制备方法较为简单,制备条件容易控制,所制备的管式氮化碳(C_3N_4)掺杂硫化锌镉 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化剂具有无污染,催化效率高等优点,具有一定的应用价值。

附图说明

[0023] 下面结合附图对本发明进一步说明。

[0024] 图1是本发明实施例1制备得到的管式氮化碳(C_3N_4)透射电镜图(a), C_3N_4 - $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化剂的扫描电镜图(b)和透射电镜图(c);

[0025] 图2是本发明实施例1制备得到的管式氮化碳(C_3N_4)掺杂硫化锌镉 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化剂的X射线衍射图;

[0026] 图3是本发明实施例1制备得到的管式氮化碳(C_3N_4)掺杂硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂产氢的活性图。

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 实施例1

[0029] (1) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的制备:

[0030] 将 Na_2S (1.5608g, 20mmol) 溶于40mL去离子水,加入 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (2.305g, 10mmol) 和 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (1.8348g, 10mmol) 的水溶液40mL中,在室温下搅拌24h。然后,将产物过滤,并用去离子水洗涤数次,于80℃烘箱中干燥5h。

[0031] (2) 氮化碳(C_3N_4)的制备:

[0032] 首先将8mmol的三聚氰胺加入到100mL的去离子水中搅拌,然后逐滴滴加磷酸,调节PH值至PH=1。继续搅拌30min后,将混合物转移到高压反应釜中在180℃的条件水热反应10h。反应完的材料通过离心洗涤,随后在空气中干燥。将干燥的样品在500℃下煅烧(升温速率为2.5℃/min) 4h以得到氮化碳(C_3N_4)。

[0033] (3) 氮化碳(C_3N_4)/硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的制备

[0034] a: 将二水合乙酸镉 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.0953g, 0.4134mmol) 和二水合乙酸锌 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.0758g, 0.4134mmol) 放入100mL小烧杯里,加入20mL蒸馏水,常温搅拌10min至溶解,加入20mg C_3N_4 ,向溶液里滴加1mL无水乙醇;

[0035] b: 将无水硫化钠 Na_2S (0.0645g, 0.8268mmol) 放入100mL小烧杯,使其溶解于20mL的去离子水中,用滴管吸取该溶液,逐滴滴入a中所述溶液,室温搅拌24h。离心,水洗两次,无水乙醇洗两次,烘干,得到质量比为1:1的 C_3N_4 1 [$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$] 1。

[0036] 扫描电镜图如图1所示,从图可以看出,本实施方式制备的氮化碳(C_3N_4)掺杂硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂的形貌为管式氮化碳表面负载颗粒状硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$,且分布较为均匀。

[0037] X射线衍射图谱如图2所示,由图可知,制备的氮化碳(C_3N_4)掺杂硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂XRD衍射图中可看到在27.5°, 44.8°, 53.9°出现硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的特征衍射峰。因此,可以证明氮化碳(C_3N_4)与硫化锌镉 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合在一起,并且未改变自身晶型,这与电镜的结果一致。

[0038] (4) 光催化反应

[0039] 在磁力搅拌下将20mg质量比为1:1的 C_3N_4 1 [$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$] 1复合材料和硫化钠 Na_2S (1.5608g, 20mmol), 无水亚硫酸钠 Na_2SO_3 (3.5291g, 28mmol) 溶于100mL去离子水中,超声30min,采用强力磁力搅拌保持颗粒分散均匀,对产氢反应器进行抽真空,保压操作,在氙灯照射下,每30min自动进样一次,产氢持续反应3h,进行6次氢气采集。通过比较光反应3h的产生氢气的摩尔量来衡量不同质量比的复合光催化剂的光催化产氢活性。

[0040] 用以上方法对不同质量比(2:1, 1:1, 1:2)的氮化碳/硫化锌镉复合光催化剂以及单纯的 C_3N_4 和 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的产氢活性进行比较,由图3可见,在3h时产氢量累计达到体积7.914mL,摩尔量353.3248 μ mol,可见所制备的 C_3N_4 @ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 复合光催化剂具有较高的光

催化活性。

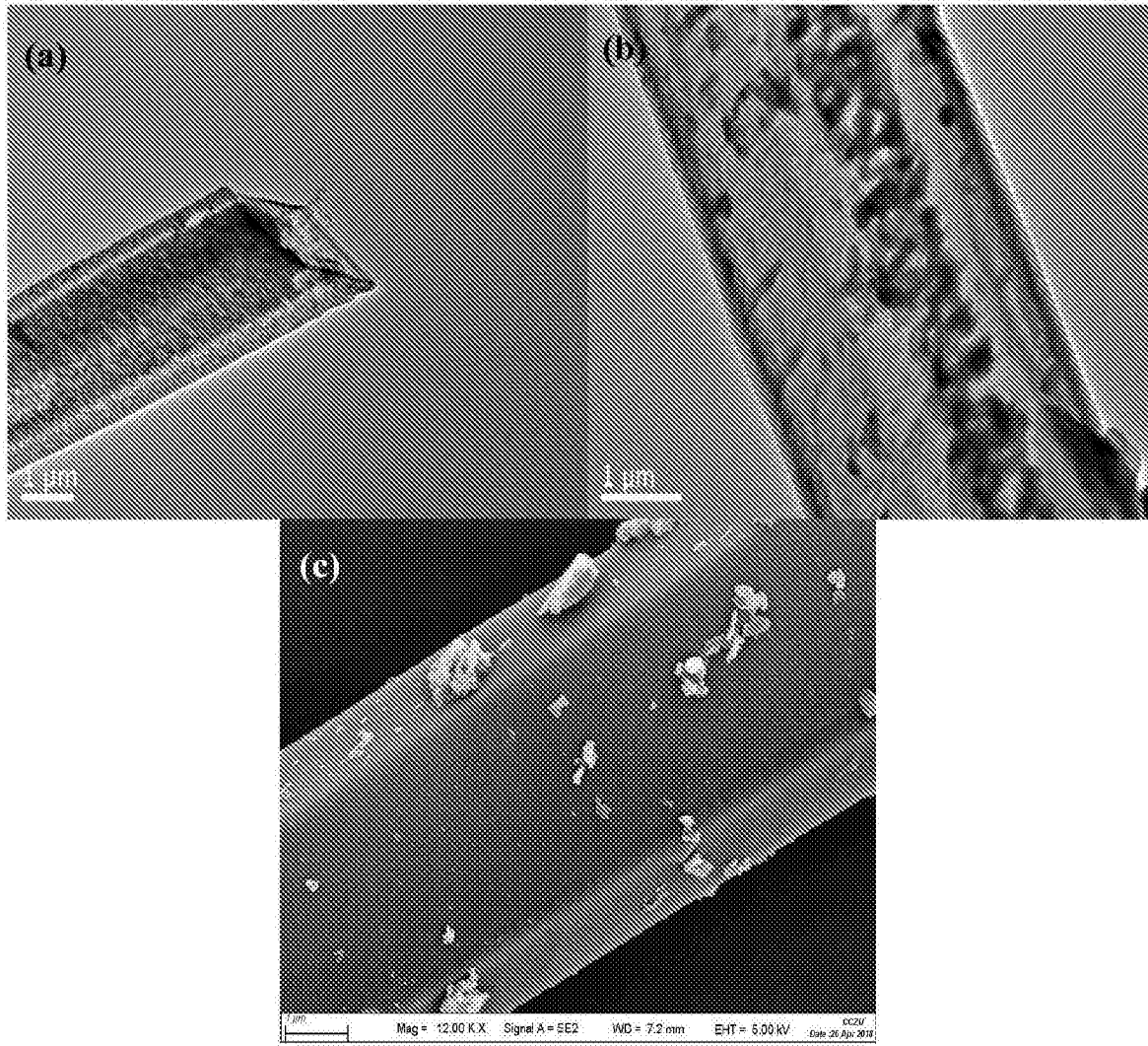


图1

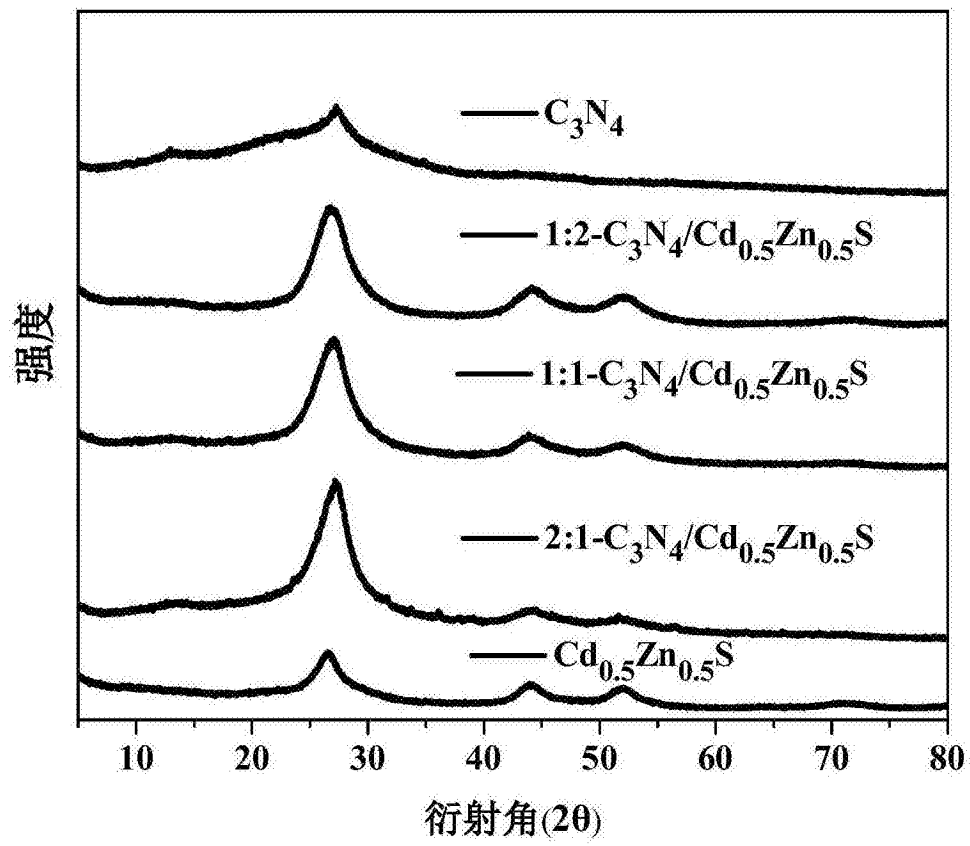


图2

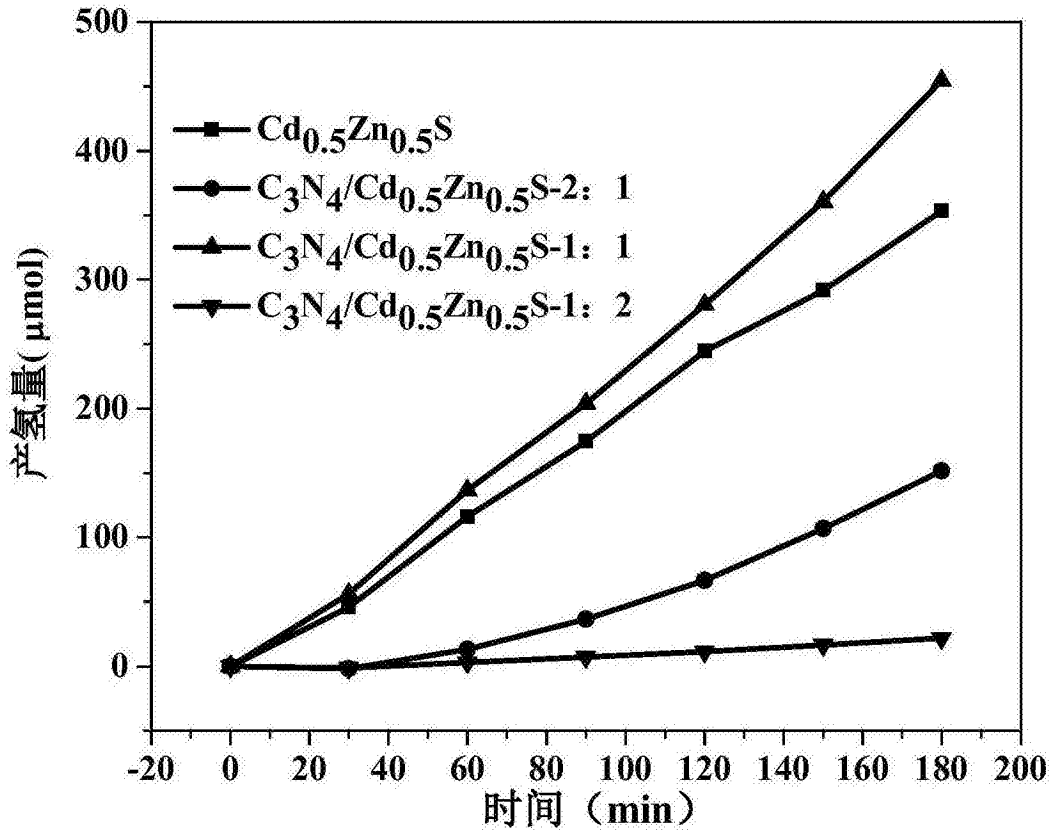


图3