



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110975918 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201911311852.1

C07C 1/02(2006.01)

(22)申请日 2019.12.18

C07C 9/04(2006.01)

(71)申请人 武汉理工大学

C07C 29/15(2006.01)

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

C07C 31/04(2006.01)

C01B 32/40(2017.01)

(72)发明人 余家国 夏阳

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 乔宇

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 27/04(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/10(2006.01)

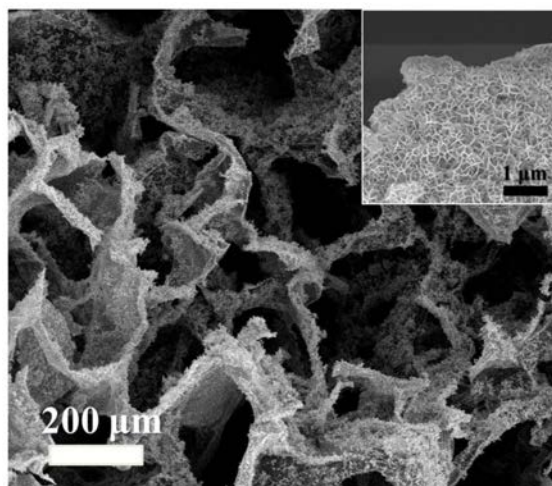
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料及其制备方法和应用。该复合光催化材料包括三维的氮掺杂石墨烯泡沫和垂直布设在氮掺杂石墨烯泡沫表面的二维硫化镉锌纳米片。其制备为：聚氨酯海绵亲水处理后，浸泡在氧化石墨烯悬浮液，干燥后煅烧，通过O₂等离子清洗即得三维氮掺杂石墨烯泡沫；然后与无机锌盐、无机镉盐和含硫有机物混合后进行水热反应，后处理即得硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料。该复合材料在模拟太阳光的照射下表现出优异的光催化活性，同时具有足够的紫外-可见-近红外光光热转换效率，增强了对太阳光的利用效率，用于光催化还原二氧化碳催化效果好。



1. 一种硫化铟锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料,其特征在于,所述复合光催化材料包括三维的氮掺杂石墨烯泡沫和垂直布设在所述氮掺杂石墨烯泡沫表面的二维硫化铟锌纳米片,其中所述硫化铟锌纳米片与所述氮掺杂石墨烯泡沫形成二维/三维异质结,所述三维氮掺杂石墨烯泡沫中存在多孔结构,所述硫化铟锌为六方相。

2. 根据权利要求1所述的复合光催化材料,其特征在于,所述氮掺杂石墨烯泡沫与所述硫化铟锌质量比为0.1~25:100。

3. 根据权利要求1所述的复合光催化材料,其特征在于,所述硫化铟锌纳米片厚度为5~20nm;所述多孔结构孔径为0.1~1mm。

4. 一种权利要求1所述的硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料的制备方法,其特征在于,包括以下具体步骤:

1) 聚氨酯海绵亲水处理:将除杂预处理后的聚氨酯海绵表面通过紫外照射进行亲水处理;

2) 制备氮掺杂石墨烯泡沫:将氧化石墨烯分散于混合溶剂中,分散均匀得氧化石墨烯悬浮液,然后将步骤1)亲水处理后的聚氨酯海绵浸泡在氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后煅烧,通过O₂等离子清洗即得三维的氮掺杂石墨烯泡沫;

3) 制备硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料:将无机铟盐、无机锌盐溶于混合溶剂中配制成盐溶液,将步骤2)中所得三维的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中搅拌后加入含硫有机物,搅拌均匀后进行水热反应,三维的氮掺杂石墨烯泡沫上生长二维硫化铟锌纳米片,后处理即得硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中氧化石墨烯悬浮液的浓度为0.02~2mg/mL,聚氨酯海绵与氧化石墨烯悬浮液的质量体积比为1g:20~200mL;步骤3)中氮掺杂石墨烯泡沫与硫化铟锌理论产率的质量比为0.1~25:100。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤3)中无机铟盐为硝酸铟、硫酸铟、氯化铟和醋酸铟中的一种或几种的混合物;无机锌盐为氯化锌、硫酸锌、硝酸锌和醋酸锌中的一种或几种的混合物;含硫有机物为L-半胱氨酸、硫代乙酰胺、脲素和二甲基亚砷中的一种或几种的混合物;无机铟盐以铟计、无机锌盐以锌计、无机铟盐以铟计和含硫有机物以硫计,三者的摩尔比为1:2:4~10,其中盐溶液中锌离子的浓度为0.005~0.1mmol/mL。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤3)中盐溶液中还包括离子液体,所述的离子液体为1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐、N-丁基吡啶六氟磷酸盐、1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸钠盐中的一种或者几种混合物,所加入离子液体的体积占盐溶液总体积的1~5%。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中聚氨酯海绵除杂预处理步骤为:将聚氨酯海绵浸泡在有机溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用,其中有机试剂为甲醇、乙醇和丙酮中的一种;紫外照射条件为:功率为100~300W,照射时长为1~60min;所述步骤2)中混合溶剂由去离子水和无水乙醇组成,体积比为1:1~9;步骤3)中混合溶剂由去离子水和无水乙醇组成,体积比为1~9:1。

9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中煅烧温度为100~400℃,煅烧时间为1~60min;O₂等离子清洗时长为1~60min,功率为500~3000W;步骤3)中搅拌速率为100~300r/min;水热反应条件为:水热温度为90~200℃,水热反应时间为1~

24h。

10. 一种硫化铜锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料在催化还原二氧化碳方面的应用。

一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化材料合成技术领域,具体涉及一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着经济和社会的快速发展,能源与环境问题是目前两大亟需解决的世界难题。自从1972年Fujishima和Honda在TiO₂电极上实现了光电催化分解水产氢和产氧以来(A.Fujishima,K.Honda,Nature 1972,238,37.),这种可以直接将太阳能转变为化学能的技术受到了广泛的关注。而以半导体为催化剂的光催化过程具有可直接利用太阳光、条件温和、反应速度快、无二次污染等优越性能,被视为一种理想的解决能源与环境问题的有效手段,受到科研工作者广泛的关注。在众多的半导体光催化剂中,TiO₂、ZnO、WO₃等宽带隙和Ag₃PO₄、Bi₂WO₆等中间带隙半导体因其优异的光催化活性和稳定性而备受青睐。然而,这些半导体对光的利用效率远远低于预期以及工业应用要求,因此限制了这些半导体材料的大规模应用于推广,这迫使人们越来越关注从紫外(UV)到近红外(NIR)区域的宽光谱吸收的光催化剂的开发。近期,研究发现硫化镉锌拥有可调控的能带结构和带隙,是一种很有潜力的宽光谱吸收的光催化剂。目前,很多研究小组成功合成出硫化镉锌光催化剂,并研究其光催化活性(如:L.Shi,P.Q.Yin,Y.M.Dai,Langmuir 2013,29,12818-12822;S.Adhikari,A.V.Charanpahari,G.Madras,ACS Omega 2017,2,6926-6938;J.G.Wang,Y.J.Chen,W.Zhou,G.H.Tian,Y.T.Xiao,H.Y.Fu,H.G.Fu,ACS Omega 2017,2,6926-6938),然而,单一的硫化镉锌半导体材料光生载流子复合效率高、对光的利用率低,导致催化活性较低。因此,需要对其进行改性,增强其对太阳光的利用效率,提高光催化活性。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料及其制备方法和应用。该复合材料在模拟太阳光的照射下表现出优异的光催化活性,同时具有足够的紫外-可见-近红外光光热转换效率,增强了对太阳光的利用效率。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0005] 提供一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料,它包括三维的氮掺杂石墨烯泡沫和垂直布设在氮掺杂石墨烯泡沫表面的二维硫化镉锌纳米片,其中硫化镉锌纳米片与氮掺杂石墨烯泡沫形成二维/三维异质结,三维氮掺杂石墨烯泡沫中存在多孔结构,硫化镉锌为六方相。

[0006] 按上述方案,所述氮掺杂石墨烯泡沫与硫化镉锌质量比为0.1~25:100。

[0007] 按上述方案,硫化镉锌纳米片厚度为5-20nm,多孔结构孔径为0.1-1mm。

[0008] 本发明还提供了上述硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料的制备方法,其步骤如下:

[0009] 1) 聚氨酯海绵亲水处理:将除杂预处理后的聚氨酯海绵表面通过紫外照射进行亲水处理;

[0010] 2) 制备氮掺杂石墨烯泡沫:将氧化石墨烯分散于混合溶剂中,分散均匀得氧化石墨烯悬浮液,然后将步骤1)亲水处理后的聚氨酯海绵浸泡在氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后煅烧,通过 O_2 等离子清洗即得三维氮掺杂石墨烯泡沫;

[0011] 3) 制备硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料:将无机锌盐、无机镉盐溶于混合溶剂中配制成盐溶液,将步骤2)中所得三维氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中搅拌后加入含硫有机物,搅拌均匀后进行水热反应,三维的氮掺杂石墨烯泡沫上生长二维硫化镉纳米片,后处理即得硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料,其中原料混合搅拌过程中保证氮掺杂石墨烯泡沫的三维结构不被破坏。

[0012] 按上述方案,步骤1)中聚氨酯海绵除杂预处理步骤为:将聚氨酯海绵浸泡在有机溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用;其中有机试剂为甲醇、乙醇和丙酮中的一种。

[0013] 按上述方案,步骤1)中紫外照射条件为:功率为100~300W,照射时长为1~60min。优选照射时长为10~30min。

[0014] 按上述方案,步骤2)中混合溶剂由去离子水和无水乙醇组成,体积比为1:1~9。

[0015] 按上述方案,步骤2)中氧化石墨烯悬浮液的浓度为0.02~2mg/mL。

[0016] 按上述方案,步骤2)中聚氨酯海绵与氧化石墨烯悬浮液的质量体积比为1g:20~200mL。

[0017] 按上述方案,步骤2)中煅烧温度为100~400℃,煅烧时间为1~60min;优选煅烧温度为300~350℃,煅烧时间为10~20min。

[0018] 按上述方案,步骤2)中 O_2 等离子清洗时长为1~60min,功率为500~3000W;优选清洗时长为10~30min,功率为800~2000W。

[0019] 按上述方案,步骤3)中混合溶剂由去离子水和无水乙醇组成,体积比为1~9:1。

[0020] 按上述方案,所述无机镉盐为硝酸镉、硫酸镉、氯化镉和醋酸镉中的一种或几种的混合物;所述无机锌盐为氯化锌、硫酸锌、硝酸锌和醋酸锌中的一种或几种的混合物;所述含硫有机物为L-半胱氨酸、硫代乙酰胺、脲素和二甲基亚砷中的一种或几种的混合物,优选为L-半胱氨酸,L-半胱氨酸为有机硫源,比无机硫源释放硫离子速率慢,更有利于硫化镉的生长,且有利于扩宽对光的吸收范围;所述无机锌盐以锌计、无机镉盐以镉计和含硫有机物以硫计,三者的摩尔比为1:2:4~10,其中盐溶液中锌离子的浓度为0.005~0.1mmol/mL,优选为0.01~0.05mmol/mL。

[0021] 按上述方案,氮掺杂石墨烯泡沫与硫化镉理论产率的质量比为0.1~25:100。

[0022] 按上述方案,步骤3)中盐溶液中还包括离子液体,所述的离子液体为1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐、N-丁基吡啶六氟磷酸盐、1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸钠盐中的一种或者几种混合物,所加入离子液体的体积占盐溶液总体积的1~5%。

[0023] 按上述方案,步骤3)中原料混合过程中搅拌速率为100~300r/min,以保证氮掺杂石墨烯泡沫的三维结构不被破坏。

[0024] 按上述方案,步骤3)中水热反应条件为:水热温度为90~200℃,水热反应时间为1

~24h。

[0025] 按上述方案,步骤3)中后处理为:离心分离,并用去离子水和乙醇洗涤,然后在60~80℃条件下干燥8~12h。

[0026] 提供一种硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料在催化还原二氧化碳方面的应用。

[0027] 本发明的有益效果在于:

[0028] 1.本发明提供的硫化镉-氮掺杂石墨烯复合光催化材料以三维的氮掺杂石墨烯泡沫为骨架,二维的硫化镉纳米片垂直布设在氮掺杂石墨烯泡沫上,并形成二维/三维异质结,结构稳定,比表面积大,光催化吸附位点和活性位点多,光催化活性高,且对太阳光的吸收范围从紫外光到红外光区域都有很强的吸收,光热转化效率高,提高了复合材料对光的利用效率。

[0029] 2.氮掺杂石墨烯是性能优异的电子受体和电子传输载体,同时,氮原子掺杂到石墨烯中成为光化学反应的电子收集器和极化位点,不仅促进了光生电子-空穴对的分离,抑制了其复合,同样也成为酸性物质的吸附中心,提高了复合光催化剂的光催化活性。

[0030] 3.本发明以三维氮掺杂石墨烯泡沫为骨架载体,采用浸渍-煅烧法和水热法制备了硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料,硫化镉在三维氮掺杂石墨烯泡沫骨架表面原位生长形成二维纳米片,硫化镉纳米片与氮掺杂石墨烯泡沫接触良好,结构稳定,且极大的提高了复合光催化材料的比表面积,该制备方法工艺简单、易于操作、条件温和、能耗低、无需复杂设备,因而更具有工程实际应用前景。

附图说明

[0031] 图1为本发明实施例1所制备的复合光催化材料的扫描电镜图片;

[0032] 图2为本发明实施例1所制备的复合光催化材料的X射线衍射(XRD)光谱图;

[0033] 图3为本发明实施例1所制备的复合光催化材料的透射电镜图片;

[0034] 图4为本发明实施例1所制备的硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料、对比例1所制备的硫化镉以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫的紫外光-可见光-近红外光漫反射光谱对比图;

[0035] 图5为本发明实施例1所制备的硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料(a)在760nm光照射前(b)与照射后(c)催化剂表面温度的变化情况;对比例1所制备的硫化镉(d)在760nm光照射前(e)与照射后(f)催化剂表面温度的变化情况以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫(g)在760nm光照射前(h)与照射后(i)催化剂表面温度的变化情况;

[0036] 图6为为本发明实施例1所制备的硫化镉-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料、对比例1所制备的硫化镉以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫催化二氧化碳还原产生甲烷、一氧化碳以及甲醇的产率对比图。

具体实施方式

[0037] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

[0038] 实施例1

[0039] 一种硫化镉锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料的制备方法,具体操作如下:

[0040] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm,宽2cm;高2cm)浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用。

[0041] 2) 将步骤1)所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在100W的功率下照射处理30min,冷却后待用;

[0042] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:1)中,然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(0.5mg/mL)。将步骤2)处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后在350℃下煅烧10min,得到氮掺杂石墨烯泡沫;

[0043] 4) 将步骤3)所得的氮掺杂石墨烯泡沫放入O₂等离子清洗机中在800W功率下清洗30min,待用;

[0044] 5) 将1mmol硝酸锌、2mmol硝酸镉溶于50毫升水和50毫升乙醇的混合溶剂中,再加入1mL的1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐配制成盐溶液,将4.23毫克步骤4)所得的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中缓慢搅拌后加入4mmol L-半胱氨酸,在转速为300r/min的搅拌器中搅拌后置于160℃条件下水热处理12h,冷却至室温后离心,并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后,在80℃条件下干燥12小时,得到硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料。

[0045] 图1为本实施例所制备的复合光催化材料的扫描电镜图片,图中显示,制备的复合催化剂为二维纳米片垂直布设在三维泡沫上,并且具有多孔的结构,孔径为0.1-1mm。

[0046] 图2为本实施例所制备的复合光催化材料的X射线衍射(XRD)光谱图,图中显示,复合物中的硫化镉锌为六方相硫化镉锌(JCPDS65-2023)。

[0047] 图3为本实施例所制备的复合光催化材料的透射电镜图片,硫化镉锌纳米片与氮掺杂石墨烯泡沫具有良好的接触,形成二维/三维异质结,二维纳米片的厚度为8~10nm。

[0048] 对比例1

[0049] 一种硫化镉锌光催化材料的制备方法,具体操作如下:

[0050] 将1mmol硝酸锌、2mmol硝酸镉溶于50毫升水和50毫升乙醇的混合溶剂中,再加入1mL的1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐配制成盐溶液,加入4mmol L-半胱氨酸,在转速为300r/min的搅拌器中搅拌后置于160℃条件下水热处理12h,冷却至室温后离心,并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后,在80℃条件下干燥12小时,得到硫化镉锌光催化材料。

[0051] 对比例2

[0052] 一种氮掺杂石墨烯光催化材料的制备方法,具体操作如下:

[0053] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm,宽2cm;高2cm)浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用。

[0054] 2) 将步骤1)所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在100W的功率下照射处理30min,冷却后待用;

[0055] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:1)中,然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(0.5mg/mL)。将步骤2)处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后在350℃下煅烧10min,然后放入O₂等离子清洗机中在800W功率下清洗30min,得到氮掺杂石墨烯光催化材料。

[0056] 图4为实施例1所制备的硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料、对比例1所制备的硫化铟锌以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫的紫外光-可见光-近红外光漫反射光谱对比图,图中显示,硫化铟锌中进入掺杂石墨烯泡沫可以增强硫化铟锌的可见光和近红外光吸收性能,提高了复合材料对光的利用效率。

[0057] 图5为实施例1所制备的硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料(a)在760nm光照射前(b)与照射后(c)催化剂表面温度的变化情况,对比例1所制备的硫化铟锌(d)在760nm光照射前(e)与照射后(f)催化剂表面温度的变化情况以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫(g)在760nm光照射前(h)与照射后(i)催化剂表面温度的变化情况;图中显示,对比例1制备的硫化铟锌和对比例2制备的氮掺杂石墨烯泡沫的平均温度升高 0.2°C 和 1.2°C ,而实施例1的硫化铟锌-氮掺杂氧化石墨烯泡沫复合光催化剂平均温度升高 1.0°C ;这一结果充分说明了氮掺杂石墨烯泡沫与硫化铟锌复合能有效的提高光热转换效率。

[0058] 实施例2

[0059] 一种硫化铟锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料的制备方法,具体操作如下:

[0060] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm,宽2cm;高2cm)浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用。

[0061] 2) 将步骤1)所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在200W的功率下照射处理20min,冷却后待用;

[0062] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:9)中,然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(0.5mg/mL)。将步骤2)处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后在 350°C 下煅烧15min,得到氮掺杂石墨烯泡沫;

[0063] 4) 将步骤3)所得的氮掺杂石墨烯泡沫放入 O_2 等离子清洗机中在1000W功率下清洗20min,待用;

[0064] 5) 将1mmol氯化锌、2mmol氯化铟溶于90毫升水和10毫升乙醇的混合溶剂中,再加入5mL 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸钠盐配制成盐溶液,将0.423毫克步骤4)所得的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中缓慢搅拌后加入4mmol L-半胱氨酸,在转速为300r/min的搅拌器中搅拌后置于 200°C 条件下水热处理24h,冷却至室温后离心,并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后,在 60°C 条件下干燥12小时,得到硫化铟锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料,复合光催化材料中二维硫化铟锌纳米片的厚度为10~15nm。

[0065] 实施例3

[0066] 一种硫化铟锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料的制备方法,具体操作如下:

[0067] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm,宽2cm;高2cm)浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声,再用去离子水超声清洗,干燥待用。

[0068] 2) 将步骤1)所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在250W的功率下照射处理20min,冷却后待用;

[0069] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:2)中,然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(1.0mg/mL)。将步骤2)处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液,取出吸附有氧化石墨烯的海绵,干燥后在 350°C 下煅烧20min,得到氮掺杂石墨烯泡沫;

[0070] 4) 将步骤3) 所得的氮掺杂石墨烯泡沫放入O₂等离子清洗机中在2000W功率下清洗20min, 待用;

[0071] 5) 将1mmol硫酸锌、1mmol硫酸钡溶于70毫升水和30毫升乙醇的混合溶剂中, 再加入3mL N-丁基吡啶六氟磷酸盐配制成盐溶液, 将21.15毫克步骤4) 所得的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中缓慢搅拌后加入10mmol L-半胱氨酸, 在转速为100r/min的搅拌器中搅拌后置于200℃条件下水热处理12h, 冷却至室温后离心, 并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后, 在70℃条件下干燥12小时, 得到硫化钡锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料, 复合光催化材料中二维硫化钡锌厚度为8~12nm。

[0072] 实施例4

[0073] 一种硫化钡锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料的制备方法, 具体操作如下:

[0074] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm, 宽2cm; 高2cm) 浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声, 再用去离子水超声清洗, 干燥待用。

[0075] 2) 将步骤1) 所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在300W的功率下照射处理10min, 冷却后待用;

[0076] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:5) 中, 然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(0.75mg/mL)。将步骤2) 处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液, 取出吸附有氧化石墨烯的海绵, 干燥后在300℃下煅烧20min, 得到氮掺杂石墨烯泡沫;

[0077] 4) 将步骤3) 所得的氮掺杂石墨烯泡沫放入O₂等离子清洗机中在2000W功率下清洗10min, 待用;

[0078] 5) 将1mmol醋酸锌、2mmol醋酸钡溶于30毫升水和20毫升乙醇的混合溶剂中, 再加入2mL 1-(2-羟基)-3-甲基咪唑四氟硼酸盐配制成盐溶液, 将12.69毫克步骤4) 所得的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中缓慢搅拌后加入6mmol L-半胱氨酸, 在转速为200r/min的搅拌器中搅拌后置于90℃条件下水热处理24h, 冷却至室温后离心, 并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后, 在60℃条件下干燥12小时, 得到硫化钡锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料, 复合光催化材料中二维硫化钡厚度为5~8nm。

[0079] 实施例5

[0080] 一种硫化钡锌-氮掺杂石墨烯复合光催化材料的制备方法, 具体操作如下:

[0081] 1) 将聚氨酯海绵(长2cm, 宽2cm; 高2cm) 浸泡在丙酮溶剂中置于超声波清洗器内超声, 再用去离子水超声清洗, 干燥待用。

[0082] 2) 将步骤1) 所得的除杂后的聚氨酯海绵放入紫外照射机中在250W的功率下照射处理15min, 冷却后待用;

[0083] 3) 将氧化石墨烯分散于混合溶剂(乙醇体积比去离子水体积为1:6) 中, 然后将其置于超声波清洗器内超声分散处理得到均匀分散的氧化石墨烯悬浮液(0.5mg/mL)。将步骤2) 处理后的1g聚氨酯海绵浸泡在50mL氧化石墨烯悬浮液, 取出吸附有氧化石墨烯的海绵, 干燥后在300℃下煅烧10min, 得到氮掺杂石墨烯泡沫;

[0084] 4) 将步骤3) 所得的氮掺杂石墨烯泡沫放入O₂等离子清洗机中在2000W功率下清洗10min, 待用;

[0085] 5) 将1mmol硝酸锌、2mmol硝酸钡溶于10毫升水和10毫升乙醇的混合溶剂中, 再加

入1mL 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸钠盐配制成盐溶液,将2.12毫克步骤4)所得的氮掺杂石墨烯泡沫浸泡在盐溶液中缓慢搅拌后加入8mmol L-半胱氨酸,在转速为300r/min的搅拌器中搅拌后置于200℃条件下水热处理1h,冷却至室温后离心,并用去离子水和乙醇交替洗涤数遍后,在80℃条件下干燥8小时,得到硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合光催化材料,复合光催化材料中二维硫化镉厚度为5~8nm。

[0086] 实施例6

[0087] 光催化二氧化碳还原生产甲烷、一氧化碳和甲醇试验

[0088] 为考察本发明实施例制备的催化剂在室温下光催化二氧化碳还原生产甲烷、一氧化碳和甲醇效果,本发明人将实施例1的硫化镉锌-氮掺杂氧化石墨烯泡沫复合光催化剂、对比例1制备的硫化镉锌和对比例2制备的氮掺杂石墨烯泡沫各取50mg加入到CO₂系统反应设备底部。测试过程如下:将装有催化剂的反应器置于300W氙灯底下光照1h。然后用针管从反应器中抽出0.4mL的气体,并测试气体中甲烷、一氧化碳和甲醇的浓度,由此计算催化二氧化碳还原产生甲烷、一氧化碳和甲醇的产率。

[0089] 图6为实施例1所制备的硫化镉锌-氮掺杂石墨烯泡沫复合催化材料、对比例1所制备的硫化镉锌以及对比例2所制备的氮掺杂石墨烯泡沫催化二氧化碳还原产生甲烷、一氧化碳以及甲醇的产率对比图,图中显示,实施例1的硫化镉锌-氮掺杂氧化石墨烯泡沫复合光催化剂比对比例1制备的硫化镉锌和对比例2制备的氮掺杂石墨烯泡沫具有明显的光催化活性。这也说明本发明提供硫化镉锌-氮掺杂氧化石墨烯泡沫复合光催化剂强的光利用效率能够有效活化催化剂,促进光生载流子的分离,进而提高光催化性能。

[0090] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,但是对于本领域的技术人员来说,依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

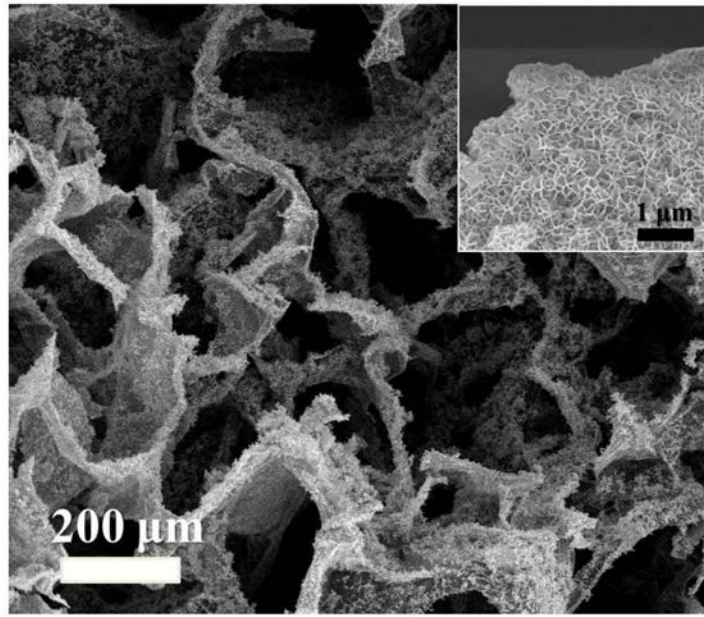


图1

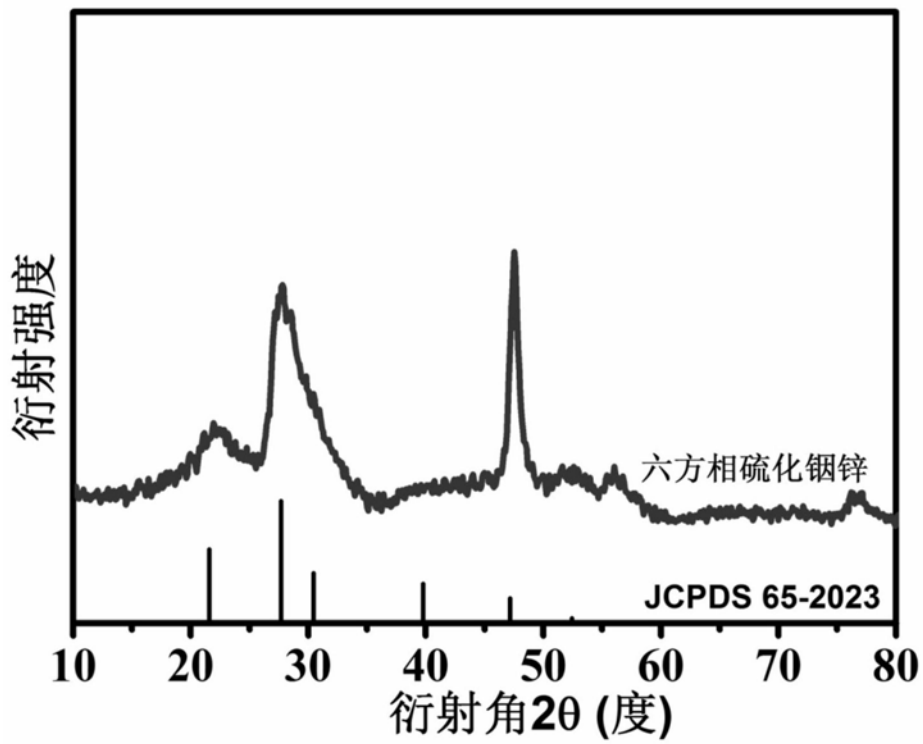


图2

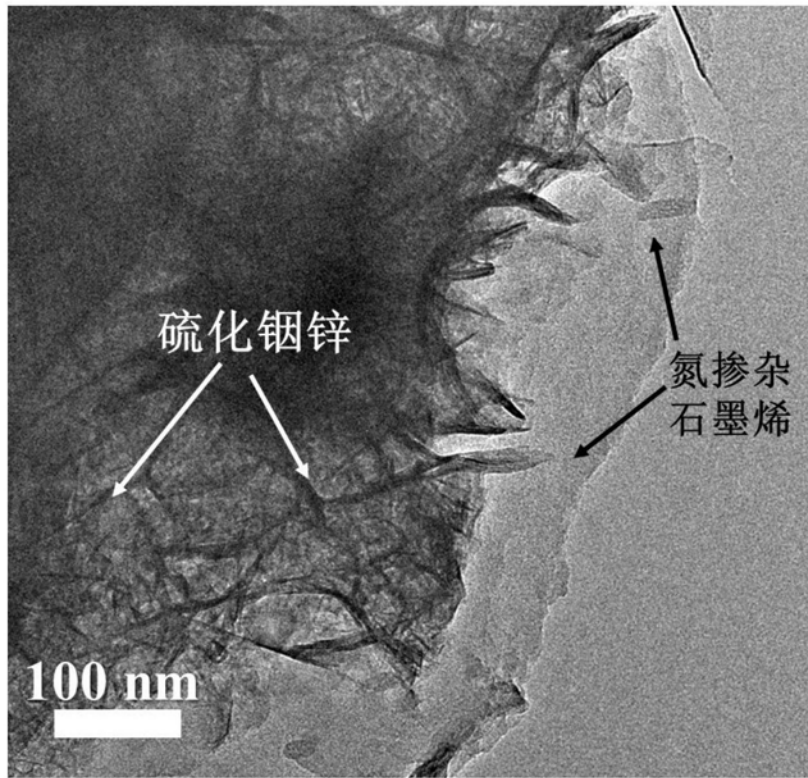


图3

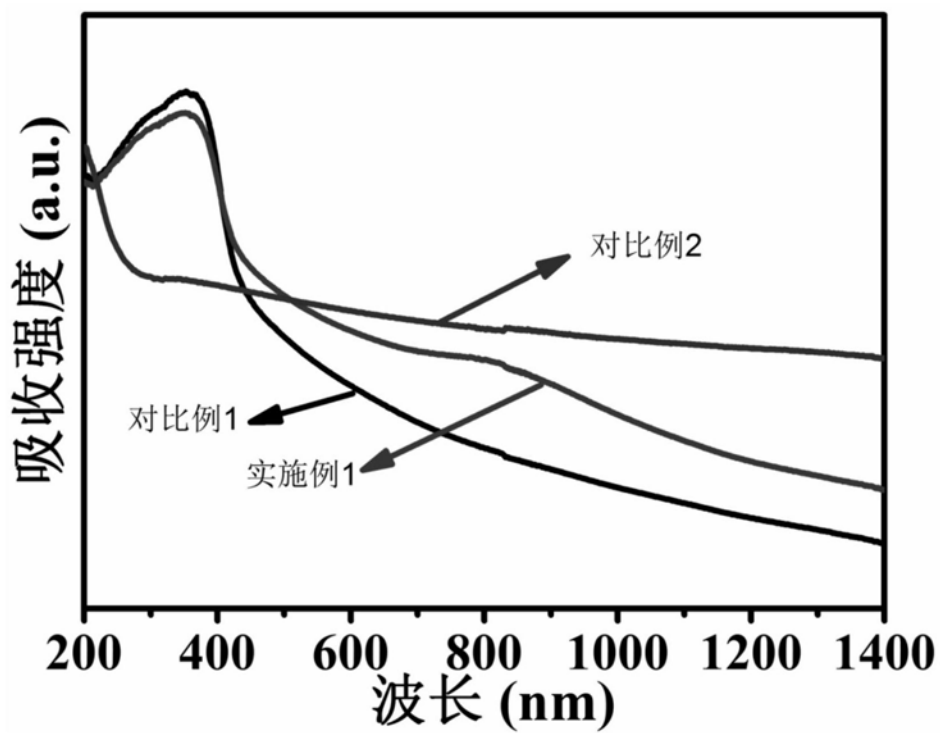


图4

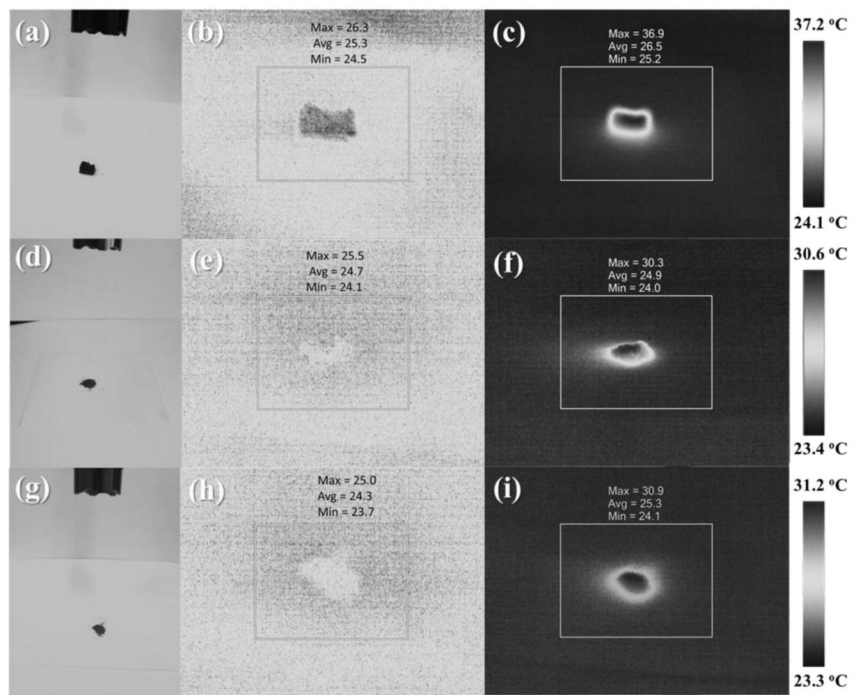


图5

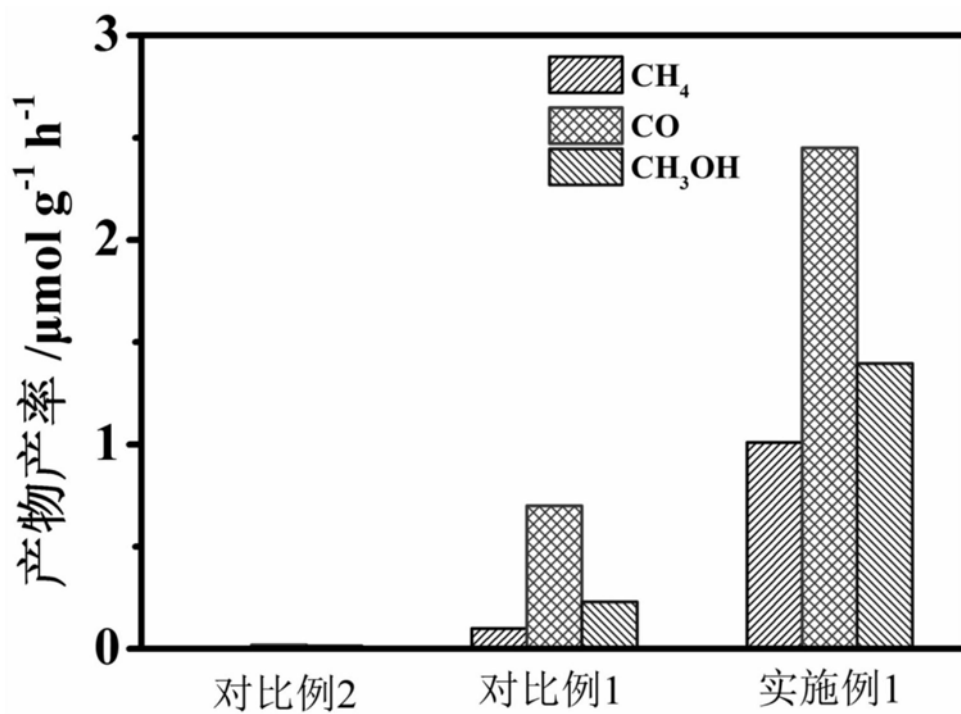


图6