



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109589991 A

(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201810919487.1

(22)申请日 2018.08.14

(71)申请人 河南大学

地址 475001 河南省开封市明伦街85号

(72)发明人 关中杰 李秋叶 杨建军

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新 张丽

(51)Int.Cl.

B01J 27/043(2006.01)

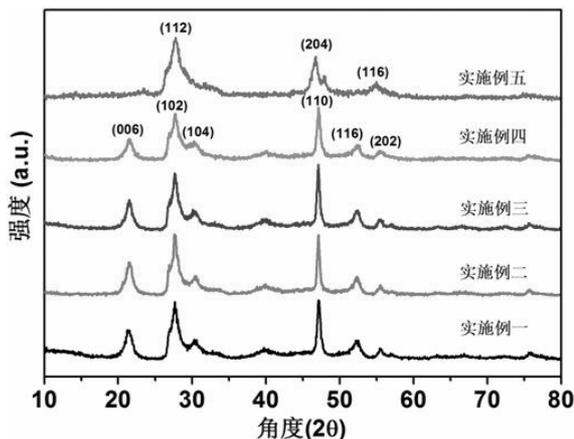
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种锌铟硫/铜铟硫二维异质结光催化剂、其制备方法及应用

(57)摘要

一种锌铟硫/铜铟硫(即ZnIn2S4/CuInS2)二维异质结光催化剂、其制备方法及应用,属于光催化领域,(1)将锌源化合物、铟源化合物和硫源化合物溶解在水中制备成悬浊液;(2)将步骤(1)所得悬浊液在100℃~250℃反应10小时以上;(3)将步骤(2)所得产物离心收集,洗涤,干燥得到ZnIn2S4光催化剂;(4)将铜源化合物、铟源化合物、硫源化合物以及步骤(3)所得ZnIn2S4光催化剂分散到乙二醇中制备成悬浊液;(5)将步骤(4)所得悬浊液在100℃~250℃反应10小时以上;(6)将步骤(5)所得产物离心收集,洗涤,干燥,得到ZnIn2S4/CuInS2二维异质结光催化剂。



1. 一种 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将锌源化合物、铟源化合物和硫源化合物按锌:铟:硫摩尔比为(1~2):(2~4):(4~12)的比例溶解在水中制备成悬浊液;

(2) 将步骤(1)所得悬浊液在 $100^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 反应10~24小时;

(3) 将步骤(2)所得产物离心,收集固体,洗涤,干燥,得到 ZnIn_2S_4 光催化剂;

(4) 按铜:铟:硫摩尔比为(1~2):(1~2):(4~12)的比例将铜源化合物、铟源化合物、硫源化合物加入乙二醇中,再加入步骤(3)制得的 ZnIn_2S_4 光催化剂, CuInS_2 占 ZnIn_2S_4 质量的5~20%;

(5) 将步骤(4)所得悬浊液在 $100^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 反应10~24小时;

(6) 将步骤(5)所得产物离心,收集固体,洗涤,干燥,得到 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂。

2. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中锌源化合物选自硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、硫酸锌、氢氧化锌和草酸锌中的一种或两种以上任意比例混合,锌源化合物在水中的浓度为 $0.001\text{ mol/L}\sim 5\text{ mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(4)中铟源化合物选自氯化铟、硝酸铟、醋酸铟、硫酸铟和氧化铟中的一种或两种以上任意比例混合,铟源化合物在水或乙二醇中的浓度为 $0.001\text{ mol/L}\sim 5\text{ mol/L}$ 。

4. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中硫源化合物选自硫磺粉、硫脲、硫代乙酰胺和硫化铵中的一种或两种以上任意比例混合,硫源化合物在水中的浓度为 $0.001\text{ mol/L}\sim 5\text{ mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中铜源化合物选自氯化铜、氯化亚铜、硝酸铜、硫酸铜、碳酸铜、氢氧化铜、氢氧化亚铜和草酸铜中的一种或两种以上任意比例混合,铜源化合物在乙二醇中的浓度为 $0.001\text{ mol/L}\sim 5\text{ mol/L}$ 。

6. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中硫源化合物选自硫磺粉、硫脲、硫代乙酰胺和硫化铵中的一种或两种以上任意比例混合,硫源化合物在乙二醇中的浓度为 $0.001\text{ mol/L}\sim 5\text{ mol/L}$ 。

7. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)和步骤(5)中的反应是指在 $200^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 反应12~24小时。

8. 根据权利要求1所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)和步骤(6)中的干燥是指在 $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 干燥8~12小时。

9. 权利要求1至8任一所述的制备方法制得的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂。

10. 权利要求9所述 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂在光催化产氢中的应用。

一种锌铟硫/铜铟硫二维异质结光催化剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于光催化领域,具体涉及一种锌铟硫/铜铟硫二维异质结光催化剂、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 太阳能光催化技术是解决能源危机和环境污染的理想方式之一。开发高效光催化剂是决定太阳能光催化技术能否实现应用的关键。 $ZnIn_2S_4$ 具有光吸收系数高、无毒以及易制备等优点,是一种非常具有应用前景的光催化材料。然而,严重的光生载流子复合以及有限的可见光吸收限制了 $ZnIn_2S_4$ 实际应用。前期研究通过离子掺杂,缺陷构筑等手段显著提升了 $ZnIn_2S_4$ 光催化产氢性能。但总体而言, $ZnIn_2S_4$ 光催化剂的产氢性能还较低,主要原因在于载流子分离效率以及可见光吸收效率较低,有待于进一步提高。CN103071513A公开了一种 $MoS_2/ZnIn_2S_4$ 产氢光催化剂,CN101927173A公开了一种 $ZnIn_2S_4-CdIn_2S_4$ 光催化剂,目前还未见有关 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂的报道。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种锌铟硫/铜铟硫(即 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$)二维异质结光催化剂、其制备方法及应用。

[0004] 基于上述目的,本发明采取如下技术方案:

一种 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将锌源化合物、铟源化合物和硫源化合物按锌:铟:硫摩尔比为(1~2):(2~4):(4~12)的比例溶解在水中制备成悬浊液;

(2) 将步骤(1)所得悬浊液在 $100^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ 反应10~24小时;

(3) 将步骤(2)所得产物离心,收集固体,用无水乙醇和去离子水洗涤, $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 干燥8~12小时,得到 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂;

(4) 按铜:铟:硫摩尔比为(1~2):(1~2):(4~12)的比例将铜源化合物、铟源化合物、硫源化合物加入乙二醇中,再加入步骤(3)制得的 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂, $CuInS_2$ 占 $ZnIn_2S_4$ 质量的5~20%;

(5) 将步骤(4)所得悬浊液在 $100^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ 反应10~24小时;

(6) 将步骤(5)所得产物离心,收集固体,用无水乙醇和去离子水洗涤, $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 干燥8~12小时,得到 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂。

[0005] 进一步地,步骤(1)中锌源化合物选自硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、硫酸锌、氢氧化锌和草酸锌中的一种或两种以上任意比例混合,锌源化合物在水中的浓度为 $0.001 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ 。较好地,锌源化合物为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、硫酸锌中的一种或两种以上任意比例混合,优选氯化锌,且氯化锌在水中的浓度为 $0.01 \text{ mol/L} \sim 0.02 \text{ mol/L}$ 。

[0006] 进一步地,步骤(1)和步骤(4)中铟源化合物选自氯化铟、硝酸铟、醋酸铟、硫酸铟

和氧化铟中的一种或两种以上任意比例混合,铟源化合物在水或乙二醇中的浓度为0.001 mol/L~5 mol/L。较好地,铟源化合物选自氯化铟、硝酸铟、醋酸铟和硫酸铟中的一种或两种以上任意比例混合,优选氯化铟,且步骤(1)中氯化铟在水中的浓度为1 mmol/L ~5 mmol/L,步骤(4)中氯化铟在乙二醇中的浓度为0.01 mmol/L~0.05 mmol/L。

[0007] 进一步地,步骤(1)中硫源化合物选自硫磺粉、硫脲、硫代乙酰胺和硫化铵中的一种或两种以上任意比例混合,硫源化合物在水中的浓度为0.001 mol/L~5 mol/L。较好地,步骤(1)中的硫源化合物为硫代乙酰胺,在水中浓度为0.01 mol/L~0.5 mol/L。

[0008] 进一步地,步骤(4)中铜源化合物选自氯化铜、氯化亚铜、硝酸铜、硫酸铜、碳酸铜、氢氧化铜、氢氧化亚铜和草酸铜中的一种或两种以上任意比例混合,铜源化合物在乙二醇中的浓度为0.001mol/L~5mol/L。较好地,铜源化合物为氯化亚铜,在乙二醇中的浓度为0.001~0.003 mol/L

进一步地,步骤(4)中硫源化合物选自硫磺粉、硫脲、硫代乙酰胺和硫化铵中的一种或两种以上任意比例混合;硫源化合物在乙二醇中的浓度为0.01 mol/L~5 mol/L。较好地,步骤(4)中硫源化合物为硫脲,硫脲在乙二醇中的浓度为0.01 mol/L ~0.05 mol/L。

[0009] 较好地,所述步骤(2)和步骤(5)中的反应是指在200℃~250℃反应12~24小时。

[0010] 上述制备方法制得的ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂。

[0011] 上述ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂在光催化产氢中的应用。

[0012] 有益效果:本发明所制备的ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂能够使内建电场在二维纳米片结构中的占比显著增加,高效分离光生载流子。带隙较小半导体光催化剂CuInS₂在整个可见光区具有较强吸收,使ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂的可见光吸收覆盖整个可见光区。相比于纯ZnIn₂S₄和CuInS₂,ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂的太阳能产氢性能得到大幅度提高。

附图说明

[0013] 图1是本发明实施例一至五制备的样品X射线衍射(XRD)图;

图2 是本发明制备的ZnIn₂S₄、CuInS₂以及ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂形貌图。(a)是实施例一制备的ZnIn₂S₄形貌SEM图,(b)是实施例五制备的CuInS₂形貌TEM图,(c)是实施例二制备的ZnIn₂S₄/CuInS₂二维异质结光催化剂形貌TEM图;

图3是本发明实施例一至五制备的样品紫外-可见光吸收光谱图;

图4是是本发明实施例一、实施例二和实施例五制备的样品稳态荧光光谱图;

图5是本发明实施例一至五制备的样品可见光光催化产氢速率图。

具体实施方式

[0014] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明较佳的实施例,但并不限于本文所描述的实施例。

[0015] 实施例一

ZnIn₂S₄光催化剂的制备:

分别将0.136 g (1mmol) ZnCl₂、0.586 g (2mmol) InCl₃·4H₂O、0.46 g (6mmol) TAA(硫代乙酰胺)溶解到60 mL去离子水中得到悬浊液。将上述所得悬浊液转入100 mL衬底为聚四

氟乙烯的反应釜中,置于烘箱中在220℃反应24小时。反应结束后自然冷却至室温,离心得固体样品,用无水乙醇和去离子水多次洗涤固体样品后在干燥箱中60℃干燥12小时即得纯 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂粉末。

[0016] 实施例二

$ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂的制备:

分别将6.13 mg (0.06mmol) $CuCl$, 18.15 mg (0.06mmol) $InCl_3 \cdot 4H_2O$, 18.85 mg (0.25mmol) 硫脲溶解到60mL 乙二醇中,之后加入0.30 g 实施例一制得的 $ZnIn_2S_4$,搅拌,得到悬浊液。将上述所得悬浊液转入100 mL衬底为聚四氟乙烯的反应釜中,置于烘箱中在220℃反应12小时。反应结束后自然冷却至室温,离心得固体样品,用无水乙醇和去离子水多次洗涤固体样品后在干燥箱中60℃干燥12小时即得 $CuInS_2$ 质量比为5%的 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂粉末。

[0017] 实施例三

$ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂的制备:

分别将12.25 mg $CuCl$ (0.12mmol), 36.30 mg (0.12mmol) $InCl_3 \cdot 4H_2O$, 37.69 mg (0.5mmol) 硫脲溶解到60mL 乙二醇中,之后加入0.30 g 实施例一制得的 $ZnIn_2S_4$,搅拌,得到悬浊液。将上述所得悬浊液转入100 mL衬底为聚四氟乙烯的反应釜中,置于烘箱中在220℃反应12小时。反应结束后自然冷却至室温,离心得固体样品,用无水乙醇和去离子水多次洗涤固体样品后在干燥箱中60℃干燥12小时即得 $CuInS_2$ 质量比为10%的 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂粉末。

[0018] 实施例四

$ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂的制备:

分别将24.52 mg $CuCl$ (0.24mmol), 72.42 mg (0.24mmol) $InCl_3 \cdot 4H_2O$, 75.38 mg (1mmol) 硫脲溶解到60 mL乙二醇中,之后加入0.30 g 实施例一制得的 $ZnIn_2S_4$,搅拌,得到悬浊液。将上述所得悬浊液转入100 mL衬底为聚四氟乙烯的反应釜中,置于烘箱中在220℃反应12小时。反应结束后自然冷却至室温,离心得固体样品,用无水乙醇和去离子水多次洗涤固体样品后在干燥箱中60℃干燥12小时即得 $CuInS_2$ 质量比为20%的 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结光催化剂粉末

实施例五

$CuInS_2$ 的制备:

分别将19.8 mg (0.18mol) $CuCl$, 58.6 mg (0.18mol) $InCl_3 \cdot 4H_2O$, 60.09 mg (0.8mmol) 硫脲溶解到60mL乙二醇中,搅拌,得到悬浊液。将上述所得悬浊液转入100 mL衬底为聚四氟乙烯的反应釜中,置于烘箱中在220℃反应12小时。反应结束后自然冷却至室温,离心得固体样品,用无水乙醇和去离子水多次洗涤固体样品后在干燥箱中60℃干燥12小时即得纯 $CuInS_2$ 催化剂粉末。

[0019] 对实施例一至五得到的催化剂进行了各项表征,图1至图5是对催化剂结构与性能的表征结果。从图1可以看出,实施例一制备出了 $ZnIn_2S_4$ 。实施例五制备出了 $CuInS_2$ 。实施例二至实施例四中, $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质结复合催化剂没有改变 $ZnIn_2S_4$ 晶体结构。从图2可以看出,实施例一制备出的 $ZnIn_2S_4$ 是由纳米片组成的花型分级结构。实施例五制备出的 $CuInS_2$ 由较薄的二维纳米片组成。图2(c)显示实施例二制备出了 $ZnIn_2S_4/CuInS_2$ 二维异质

结形貌结构。由图3可知,纯 ZnIn_2S_4 吸收带边在500nm左右;而纯 CuInS_2 在整个可见光区400-800nm范围有较强光吸收。相比纯 ZnIn_2S_4 , $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结在可见光区吸收随着 CuInS_2 质量比增加显著增强。从图4可以看出,纯 ZnIn_2S_4 在500nm左右有较强的荧光峰;而纯 CuInS_2 在500nm左右没有观察到荧光峰。说明纯 ZnIn_2S_4 光生载流子复合严重。实施例二制备的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的荧光峰强度显著降低,说明 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结能够有效分离光生载流子。

[0020] 产氢实验在抽真空的250 mL密闭石英反应器中进行。300 W氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)为光源。含有0.35 mol/L Na_2S 和0.25 mol/L Na_2SO_3 牺牲剂的100 mL去离子水为反应溶液。加入实施例一至五制得的光催化剂,光催化剂用量均为50mg。实验前对密闭反应器抽真空20分钟左右。具体结果见图5。从图5可以看出,纯 ZnIn_2S_4 产氢速率很低,这是由于其光生载流子复合严重以及有限的可见光吸收造成的。相比纯 ZnIn_2S_4 ,制备出的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂其产氢性能得到大幅度提升。当 CuInS_2 质量比为5%时, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ 二维异质结光催化剂的产氢速率达到最优的3430.2 $\mu\text{mol/g/h}$,高出纯 ZnIn_2S_4 五倍。随着 CuInS_2 质量进一步提升,产氢速率有所降低。这是由于纯 CuInS_2 产氢性能较低,过多的 CuInS_2 遮蔽了 ZnIn_2S_4 可见光吸收。

[0021] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

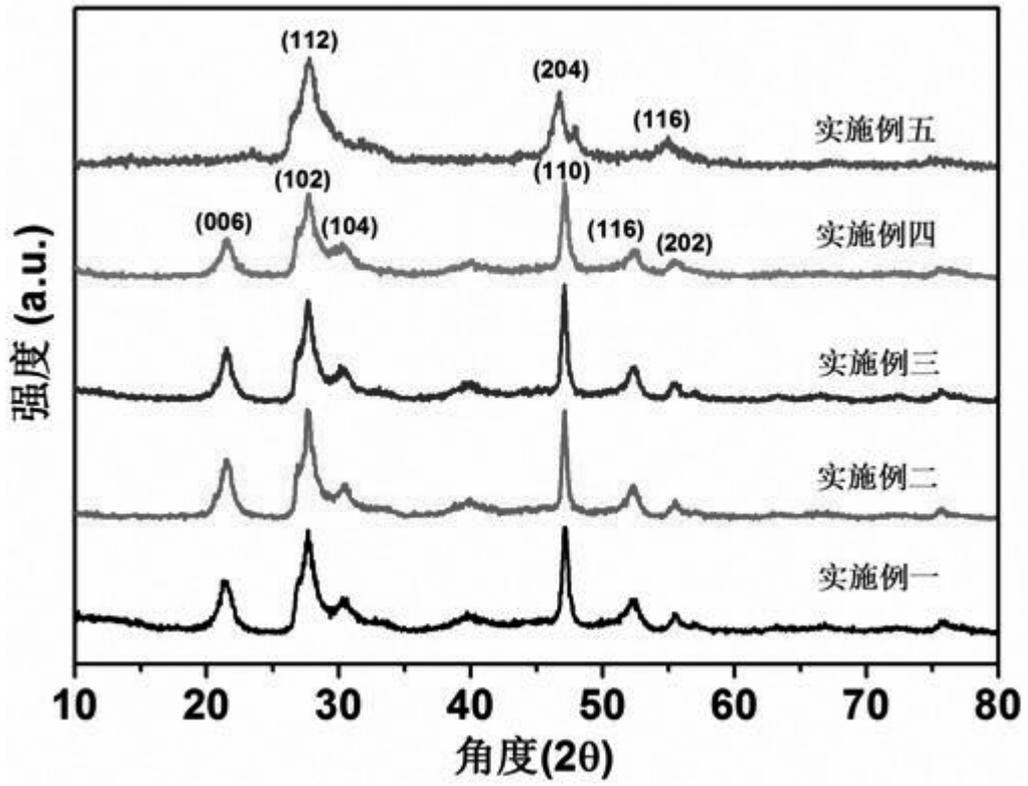


图1

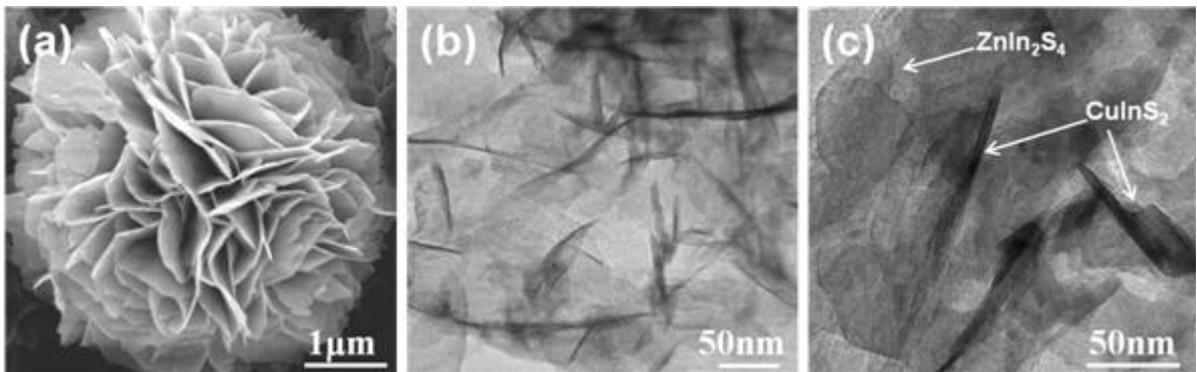


图2

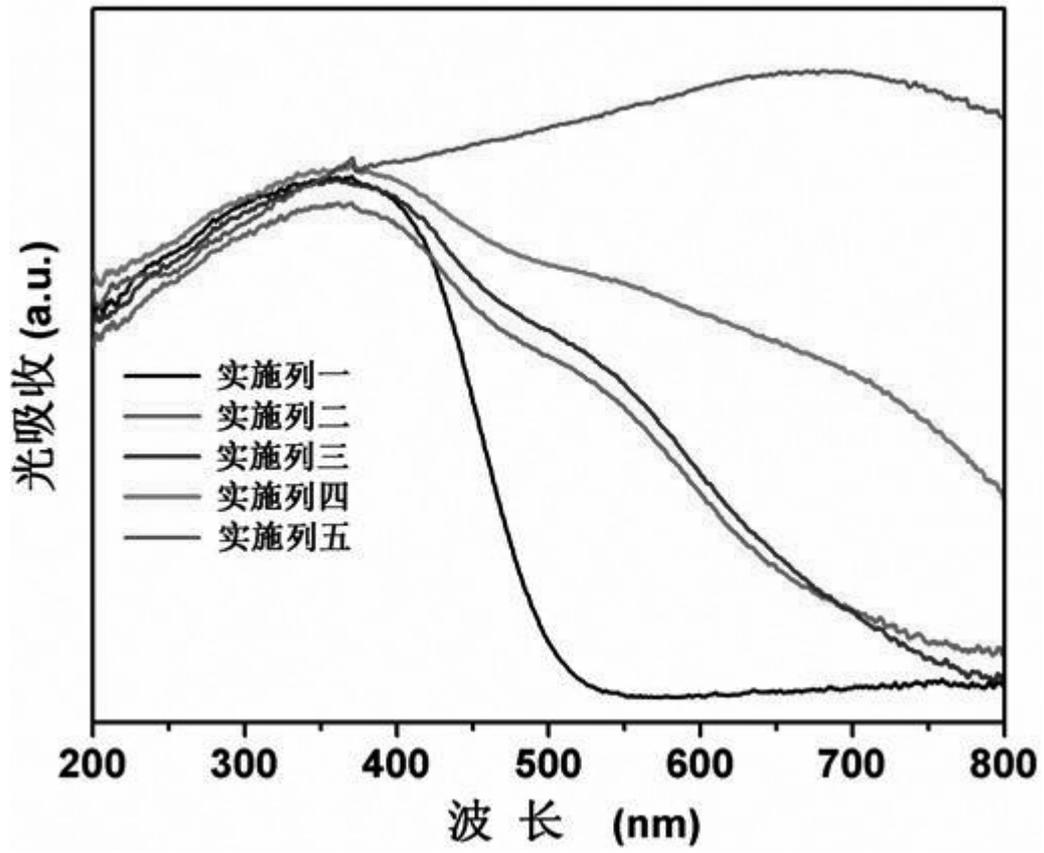


图3

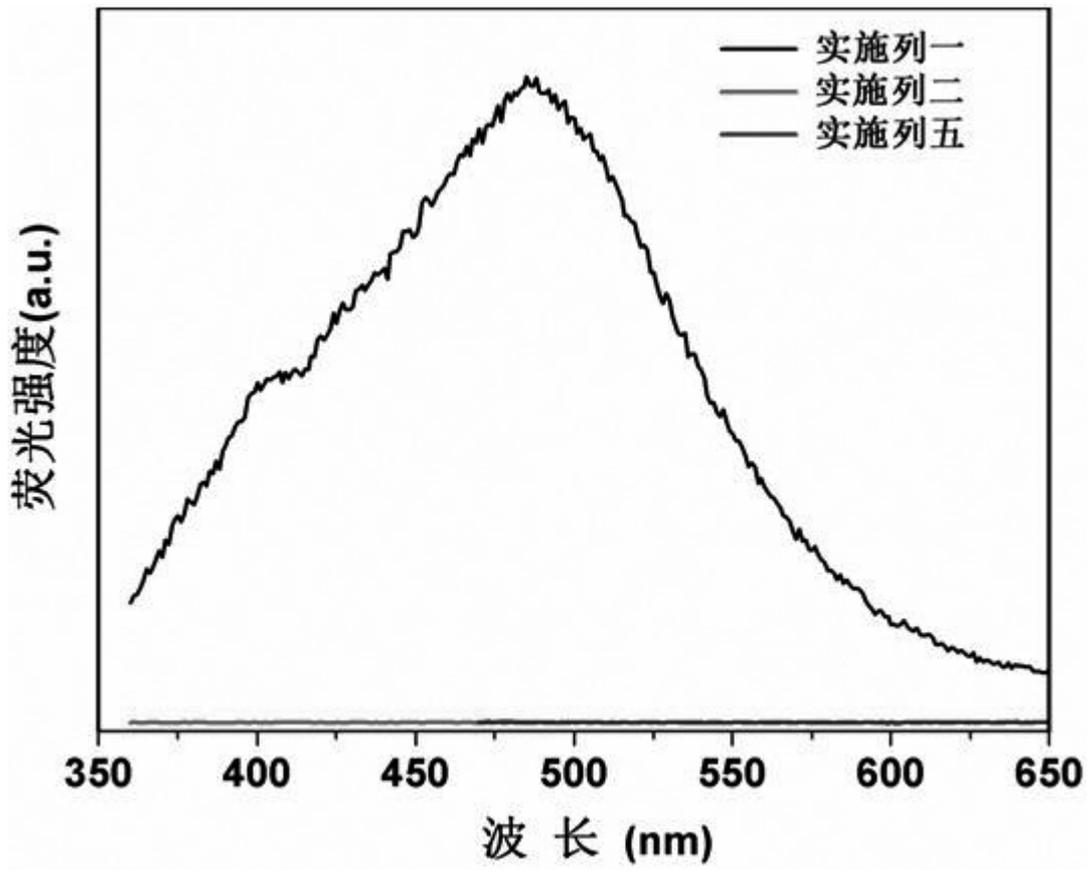


图4

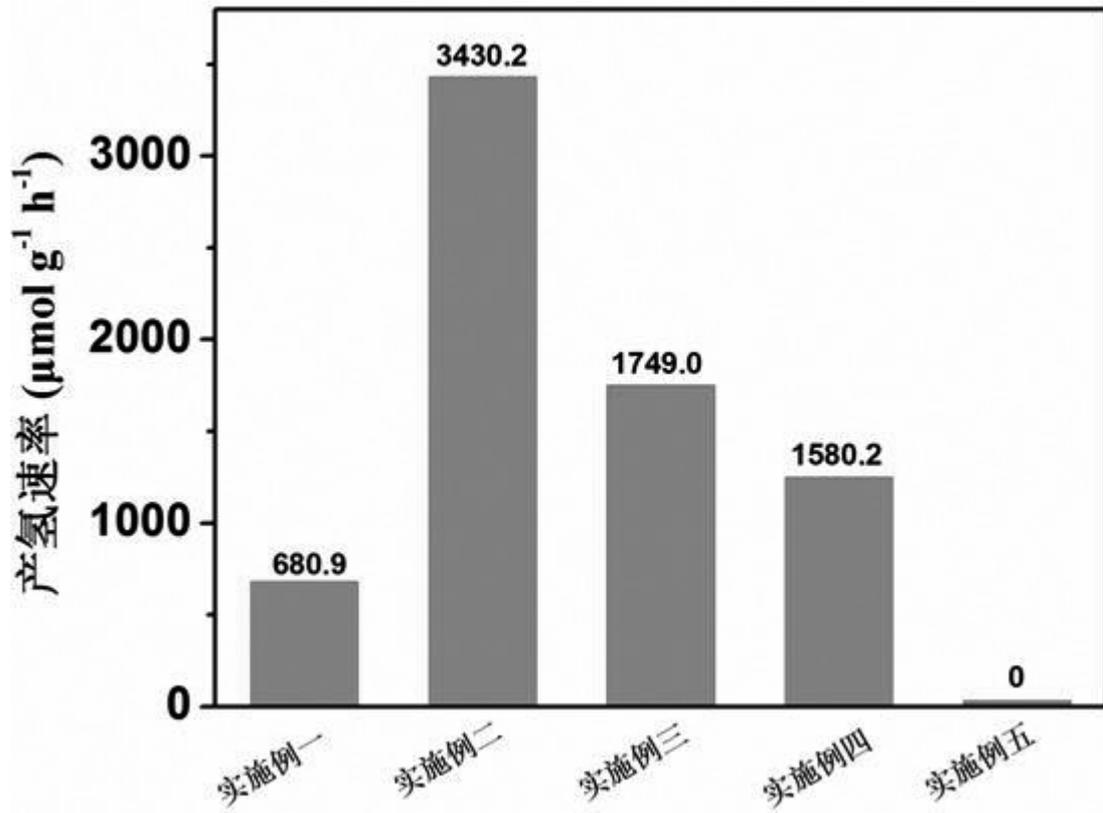


图5