



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113663704 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 13

(21) 申请号 202110819755.4

C02F 1/50 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.20

C02F 1/72 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

A01N 59/00 (2006.01)

申请公布号 CN 113663704 A

A01P 1/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.19

(56) 对比文件

(73) 专利权人 苏州科技大学

CN 112916035 A, 2021.06.08

地址 215000 江苏省苏州市高新区学府路
99号

CN 112221532 A, 2021.01.15

(72) 发明人 胡俊蝶 邵媛媛 李长明

CN 106006580 A, 2016.10.12

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代
理事务所(普通合伙) 32257

CN 111203231 A, 2020.05.29

专利代理师 夏苏娟

CN 108704656 A, 2018.10.26

(51) Int. Cl.

CN 109850857 A, 2019.06.07

B01J 27/24 (2006.01)

CN 110975918 A, 2020.04.10

C01B 15/027 (2006.01)

CN 107744824 A, 2018.03.02

审查员 申镛诺

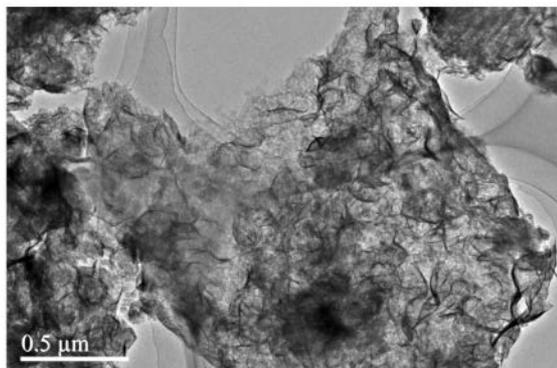
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种硫化镉/石墨相氮化碳复合材料及其
制备和应用

(57) 摘要

本发明属于新能源材料技术领域,具体涉及一种硫化镉/石墨相氮化碳复合材料及其制备和应用,应用于原位生产双氧水以进行杀菌,特别是污水杀菌,所述硫化镉/石墨相氮化碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:将石墨相氮化碳纳米片分散到含有硫化镉前驱体的溶剂中,加热反应制得所述硫化镉/石墨相氮化碳复合材料。本发明的制备方法简单,原料易得;制得的硫化镉/石墨相氮化碳复合材料,是一种性能优良的光催化剂,其光催化产过氧化氢的效率高,稳定性好,且具有良好的杀菌消毒效果,有利于光催化剂的回收和重复利用。



1. 硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料在光催化杀菌中的应用,所述硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料由石墨相氮化碳纳米片分散到含有硫化镉锌前驱体的溶剂中,加热反应制得,所述硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料中硫化镉锌与石墨相氮化碳的质量比为0.1-1.5:1;

所述石墨相氮化碳纳米片的制备方法如下:

a、将碳氮化合物在200-550℃的条件下煅烧1-5小时,得到块状物;

b、将所述块状物研磨成粉末;

c、将所述粉末在200-550℃的条件下煅烧1-3小时,得到所述石墨相氮化碳纳米片;

所述硫化镉锌前驱体为氯化锌、氯化镉和硫代乙酰胺,所述溶剂为水和甘油的混合溶液;

所述加热为水热法加热,加热的温度为60-120℃,时间为1.5-3h。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述碳氮化合物为双氰胺、尿素、硫脲、单氰胺和三聚氰胺中的一种或多种。

一种硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料技术领域,具体涉及一种硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料及其制备和应用,应用于原位生产双氧水以进行杀菌,特别是污水杀菌。

背景技术

[0002] 尽管医学技术高度发达,但污水中细菌感染仍然是人类面临的主要健康威胁之一,每年导致数百万患者死亡。由于细菌耐药性的影响,环保光电材料有望成为抗生素的替代策略。其中,光催化技术以其低毒、温和、低成本、高效率等优点引起了众多研究者的关注。

[0003] 过氧化氢(H_2O_2)作为一种环境友好的氧化剂,被广泛应用于有机合成、废水处理和医疗消毒等领域。同时 H_2O_2 在医疗消毒时仅产生水和氧气,并不会产生二次感染。由于在常温常压下 H_2O_2 呈液态且具有溶于水、可用于杀菌消毒、便于储存与运输等优点,其作为替代氢的燃料电池能源载体也受到了广泛关注。目前,工业生产中主要使用蒽醌法以大规模生产 H_2O_2 ,但由于多步加氢和氧化反应而产生的高能耗而成为一种具有非绿色特征的合成方法。此外,有使用贵金属及其合金催化剂将 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 直接合成 H_2O_2 的方法,但由于含有 H_2/O_2 混合物的气体具有爆炸性,所以具有一定危险性。因此科学家们一直在探索一种高效、绿色、经济的 H_2O_2 合成方法,其中半导体光催化因具有清洁、一步合成、环境友好等优点而引起人们的关注。然而到目前为止,利用太阳能大规模合成 H_2O_2 还颇具挑战。

[0004] 在光催化制备 H_2O_2 领域,具有较好光催化活性的石墨相氮化碳材料脱颖而出,然而,石墨相氮化碳材料自身具有较多的缺点,如对可见光的吸收范围较窄且吸收强度较弱、光生电子和空穴复合速率较快、载流子迁移率较低等,大大限制了其在可见光作用下制备 H_2O_2 的性能。近些年来,人们发现可以通过异质结的构建来克服其上述缺点。硫化镉锌,在光催化还原 CO_2 和产氢方面有广泛研究,由于其较好的导电性和较强的可见光吸收而引起了人们的广泛关注。因此,在石墨相氮化碳光催化剂表面原位生长硫化镉锌来提升其产生 H_2O_2 的效率并达到杀菌消毒的效果,是研究的重点。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料及其制备,将其用于太阳光照射下原位生产双氧水进行杀菌,特别是污水杀菌,具有较高的过氧化氢生产效率和杀菌能力,同时,兼具绿色、经济等优点。

[0006] 按照本发明的技术方案,所述硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:将石墨相氮化碳纳米片分散到含有硫化镉锌前驱体的溶剂中,加热反应制得所述硫化镉锌/石墨相氮化碳复合材料。

[0007] 本发明在石墨相氮化碳纳米片表面生长硫化镉锌纳米片,增加了表面积,通过控制硫化镉锌添加的量来调控复合物的形貌结构,硫化镉锌加入的量多,附着的纳米片就密集,添加的少,表面的小纳米片就稀疏。

- [0008] 进一步的,硫化铟锌与石墨相氮化碳的质量比为0.1-1.5:1。
- [0009] 进一步的,所述石墨相氮化碳纳米片是以碳氮化合物为前驱体,经煅烧而得。
- [0010] 进一步的,所述石墨相氮化碳纳米片的制备方法如下:
- [0011] a、将碳氮化合物在200-550℃的条件下煅烧1-5小时,得到块状物;
- [0012] b、将所述块状物研磨成粉末;
- [0013] c、将所述粉末在200-550℃的条件下煅烧1-3小时,得到所述石墨相氮化碳纳米片。
- [0014] 进一步的,所述碳氮化合物为双氰胺、尿素、硫脲、单氰胺、三聚氰胺等中的一种或多种。
- [0015] 进一步的,所述硫化铟锌前驱体为氯化锌、氯化铟和硫代乙酰胺,所述溶剂为pH 1-5的水和甘油的混合溶液。
- [0016] 具体的,所述硫化铟锌前驱体中,氯化锌、氯化铟和硫代乙酰胺的摩尔比为1:1.5-2.5:3-5,优选为1:2:4;所述溶剂中,水和甘油的体积比为8-12:3,优选为10:3。
- [0017] 进一步的,加热为水热法加热,加热的温度为60-120℃,时间为1.5-3h。
- [0018] 具体的,硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的制备方法,可以如下:将硫化铟锌的前驱体置于pH=1-5(优选为2.5)的溶液中,加入石墨相氮化碳纳米片,超声分散后,在60-120℃下油浴加热1.5-3h;将加热之后的溶液离心,将离心后的沉淀分别采用水和乙醇洗涤多次(3-6),在50-70℃下真空烘干,得到硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的溶液。
- [0019] 该步骤可以将硫化铟锌纳米片成功修饰到石墨相氮化碳纳米片表面,且找到分布均匀的硫化铟锌/石墨相氮化碳纳米片,形成了完美的异质结结构,对于提高光催化产过氧化氢的效率起到至关重要的作用。
- [0020] 本发明以碳氮化合物(如双氰胺)为原料,二次煅烧制备出石墨相氮化碳纳米片,再利用水热法将硫化铟锌纳米片修饰到石墨相氮化碳纳米片表面,构成完美的异质结结构。硫化铟锌的引入,使得该复合材料对可见光有很强的吸收能力,且该复合材料具有合适的带隙和很好的导电性,可大大提高光催化性能。
- [0021] 本发明的第二方面提供了上述制备方法制得的硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料。该复合材料由于优异的可见光响应、高的载流子迁移率,使其对可见光有很强的吸收能力,表现出较高的过氧化氢生产效率和杀菌能力。
- [0022] 本发明的第三方面提供了硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料在光催化制备双氧水中以及光催化杀菌中的应用,所述光催化杀菌具体为光催化原位制备双氧水用于杀菌,特别是用于污水杀菌净化。
- [0023] 本发明的技术方案相比现有技术具有以下优点:
- [0024] 1、本发明的硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的制备方法简单,原料易得,而且操作简便,对工业化应用十分关键。
- [0025] 2、本发明中,通过对硫化铟锌/石墨相氮化碳结构的控制,可以增加其表面积,从而有利于提高光催化产过氧化氢效率;硫化铟锌的引入可以大幅度提高电子传输效率,增加可见光的吸收范围,且能够改善石墨相氮化碳对可见光的利用率,进而提高光催化产过氧化氢效率。
- [0026] 3、本发明的硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料,是一种性能优良的光催化剂,其光

催化产过氧化氢的效率高,稳定性好,且具有良好的杀菌消毒效果,有利于光催化剂的回收和重复利用。

附图说明

- [0027] 图1为石墨相氮化碳的扫描电镜图 (SEM) ;
- [0028] 图2为石墨相氮化碳的透射电镜图 (TEM) ;
- [0029] 图3为硫化铟锌的扫描电镜图;
- [0030] 图4为硫化铟锌的透射电镜图;
- [0031] 图5为硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的扫描电镜图;
- [0032] 图6和图7为硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的透射电镜图;
- [0033] 图8为光催化生成过氧化氢的效果图;
- [0034] 图9为光催化生成过氧化氢的循环效果图;
- [0035] 图10为光催化材料杀灭大肠杆菌效果图。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0037] 实施例1:硫化铟锌纳米片的制备

[0038] 将20mL水和6mL甘油注入圆底烧瓶中,用盐酸调节溶液pH为2.5,超声分散得到均匀的溶液。随后,将27.2mg氯化锌、117.2mg四水合氯化铟和60mg硫代乙酰胺加入到上述溶液中,搅拌30min,在80℃条件下加热两个小时。将反应后的产物离心,将离心后的沉淀分别用水和乙醇洗涤多次,在50-70℃下真空烘干,得到黄色硫化铟锌纳米片粉末。

[0039] 附图3和附图4分别为硫化铟锌的SEM图和TEM图,通过图片可以看出单纯的硫化铟锌呈现纳米花的结构。

[0040] 实施例2:石墨相氮化碳纳米片的制备

[0041] 将10g双氰胺置于有盖坩埚中,在马弗炉中直接煅烧,升温速率为2.3℃/min,煅烧温度为550℃,煅烧时间为4h。得到了暗黄色的块状物 $g-C_3N_4$,然后研磨成暗黄色的粉末。将少许暗黄色粉末放入瓷舟内,升温速率为5℃/min,加热至550℃,煅烧时间为2h。最后得到淡黄色的石墨相氮化碳纳米片粉。

[0042] 附图1和附图2分别为石墨相氮化碳的SEM图和TEM图,通过图片可以观察到制备的石墨相氮化碳,呈现片状结构。

[0043] 实施例3:硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的制备

[0044] 将20mL水和6mL甘油注入圆底烧瓶中,用0.5M的盐酸调节溶液pH为2.5,超声3min,使之分散均匀。随后,将27.2mg氯化锌、117.2mg四水合氯化铟和60mg硫代乙酰胺加入到上述混悬液中,搅拌30min,再加入不同质量(硫化铟锌/石墨相氮化碳质量比分别为0.1:1、0.5:1、1.0:1、1.5:1)的石墨相氮化碳纳米片(实施例2所得),搅拌30min,在80℃条件下加热两个小时。反应结束后,将该产物离心分离,然后再分别用水和乙醇将产物洗涤三次,最后在真空烘箱中65℃下干燥,得到硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料。

[0045] 附图5和附图6-7分别为硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料的SEM图和TEM图,从图

中可以清晰直观的看到硫化铟锌纳米片成功修饰到了石墨相氮化碳纳米片表面,形成了完美的异质结结构。

[0046] 检测实施例

[0047] 将20mg实施例3制备的硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料与45mL去离子水,5mL异丙醇混合均匀中后放到光催化反应器中,搅拌10min,通冷凝水,打开氙灯光源,开始进行光催化反应。

[0048] 通过添加异丙醇作为牺牲剂,在空穴处发生氧化反应生成丙酮,防止电子和空穴的重组,有利于提高光催化反应产双氧水的效率,牺牲剂还可以采用乙醇、糠醇、甲醇等。

[0049] 附图8和附图9分别为硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料光催化产过氧化氢的效果图和产生过氧化氢的循环效果图。从图中可以看出,该硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料催化产过氧化氢的效率显著优于纯石墨相氮化碳材料和纯硫化铟锌材料,且具有很好的稳定性。

[0050] 附图10为硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料光催化杀灭大肠杆菌的效果图。从图中可以看出该硫化铟锌/石墨相氮化碳复合材料在光照40min后可将大肠杆菌完全杀死,具有很好的杀菌效果。

[0051] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

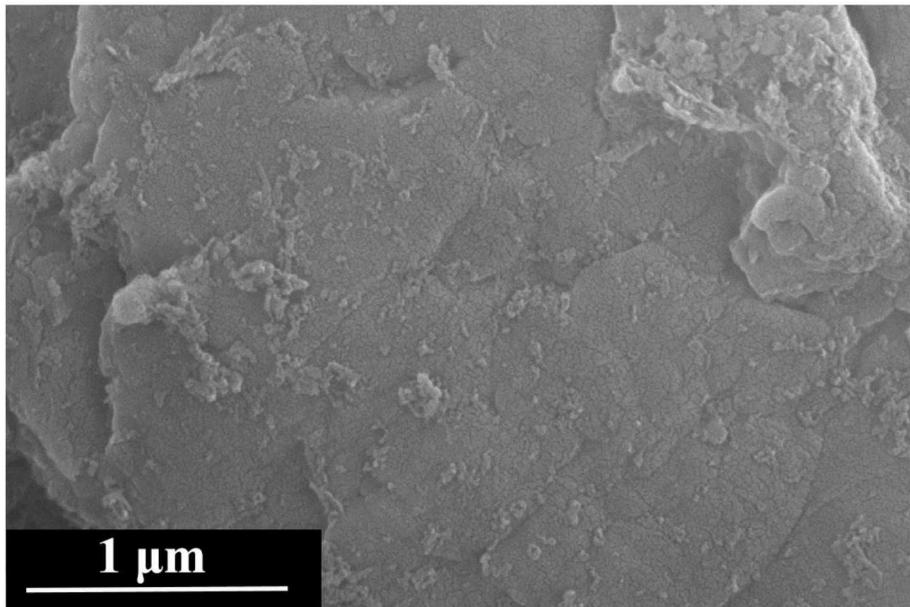


图1

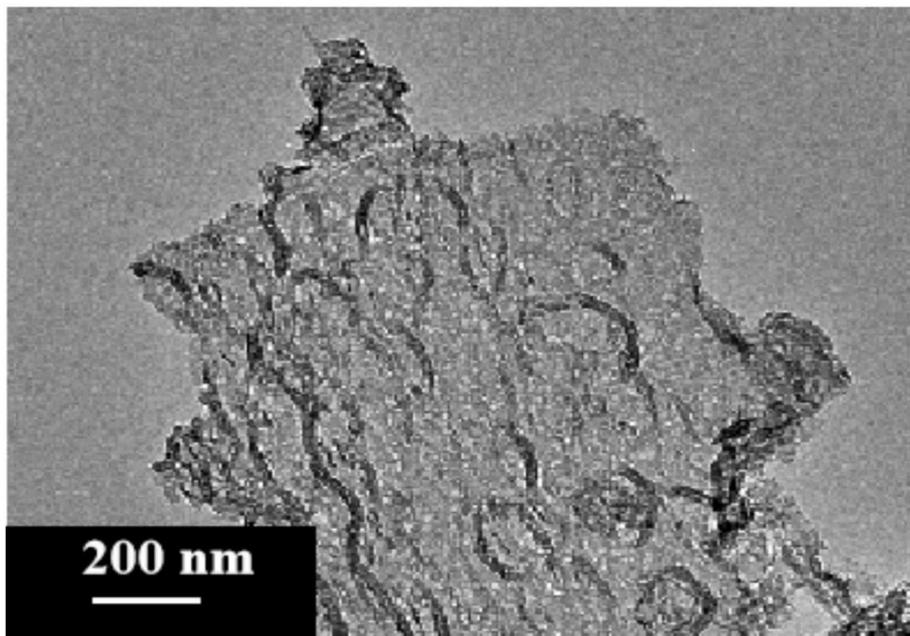


图2

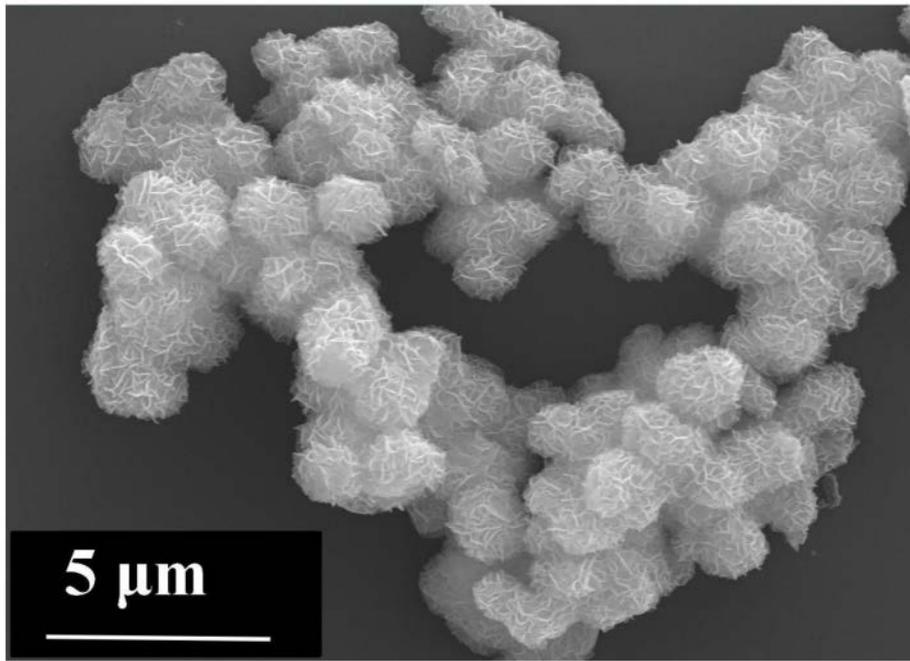


图3

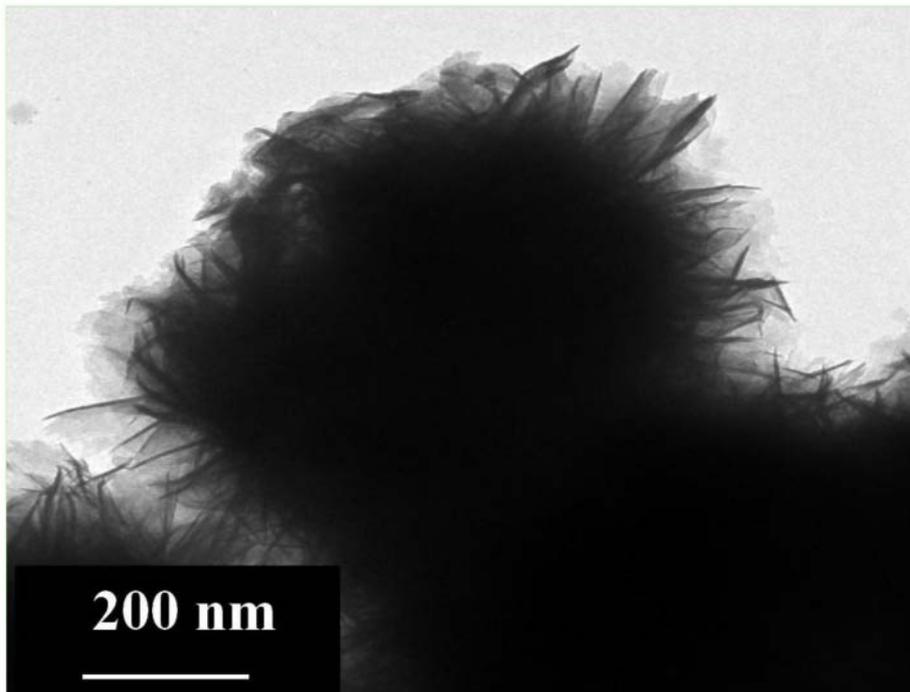


图4

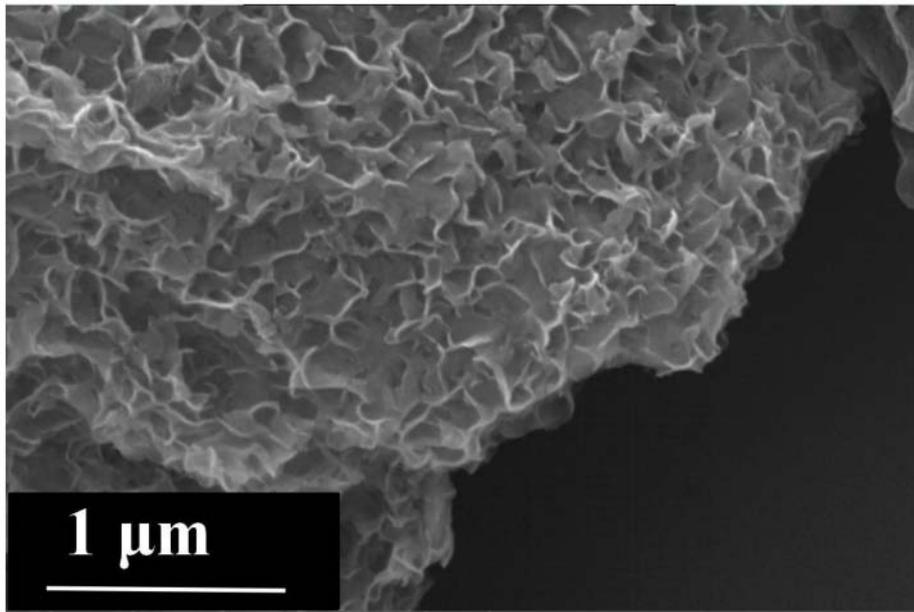


图5

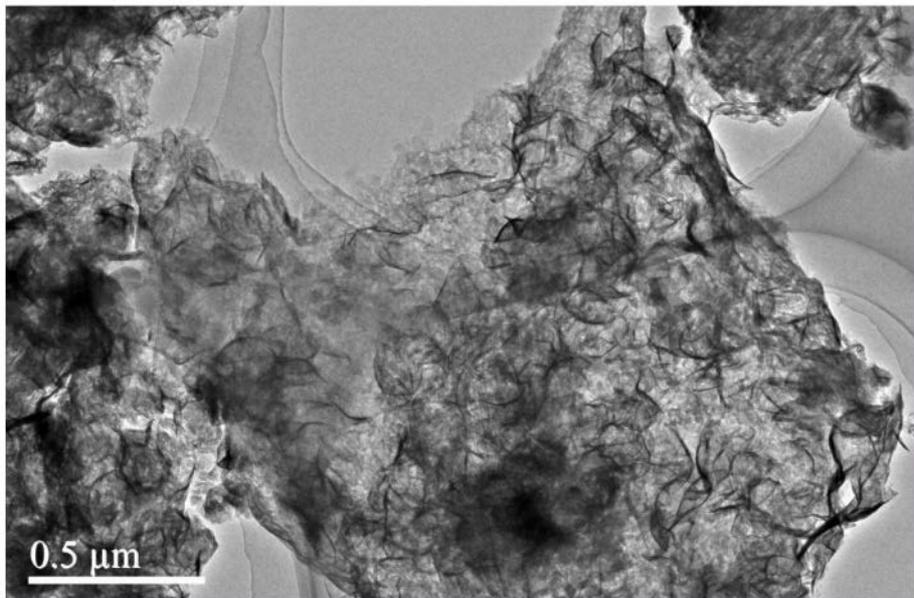


图6

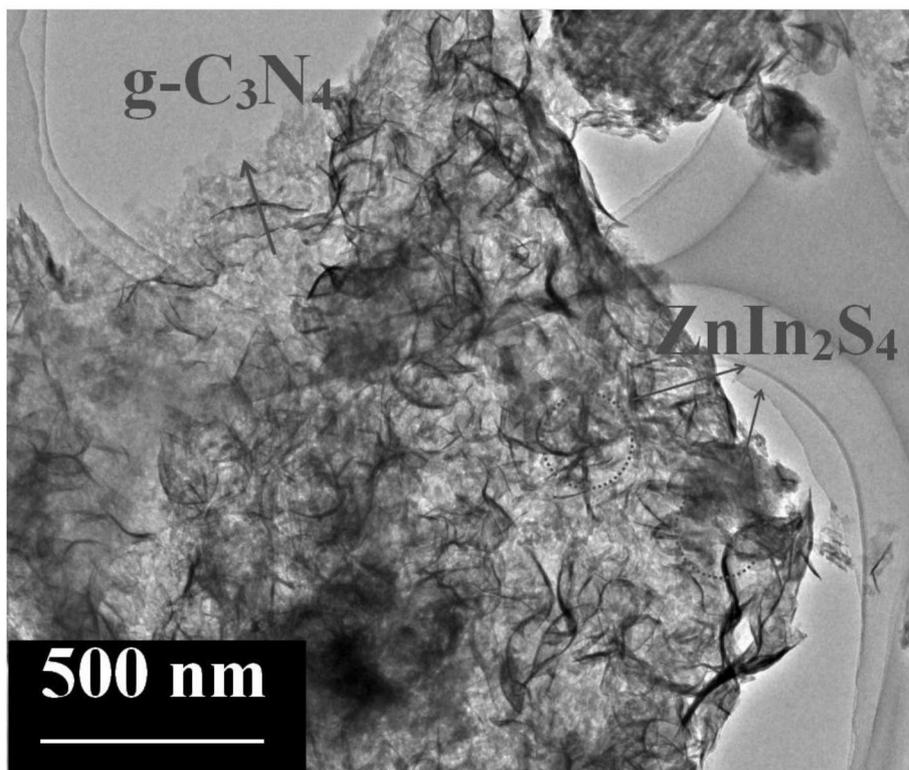


图7

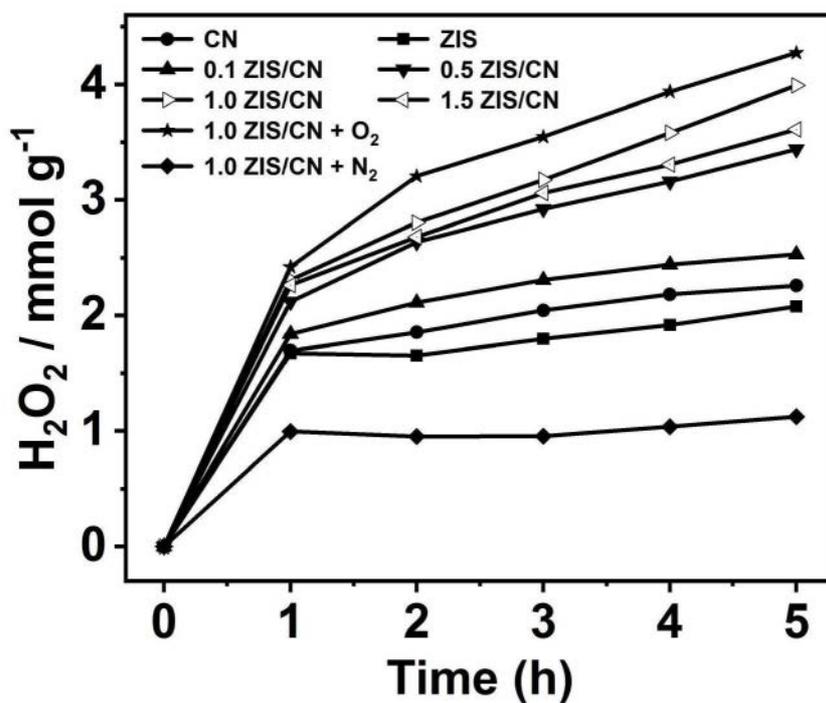


图8

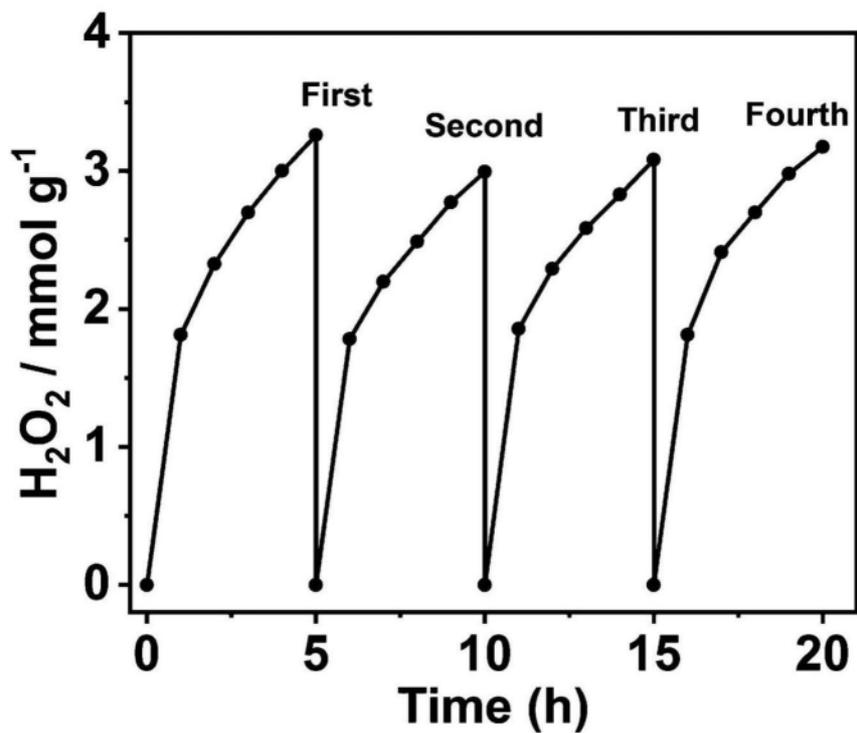


图9

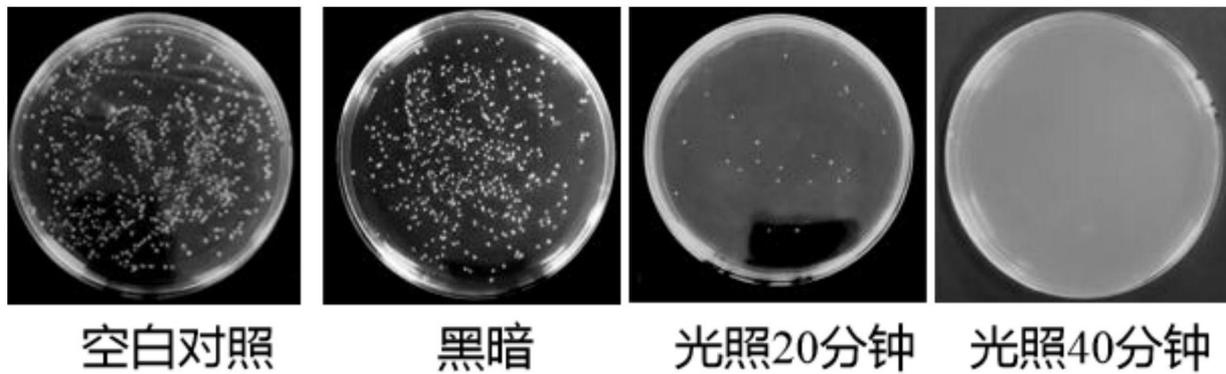


图10