



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108607589 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201810289924.6  
 (22) 申请日 2018.04.03  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108607589 A  
 (43) 申请公布日 2018.10.02  
 (73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所  
 地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号  
 (72) 发明人 杨明辉 戚为量 刘思奇 孟祥建 赵杉林 李飞 姜恒  
 (74) 专利代理机构 宁波甬致专利代理有限公司 33228  
 代理人 张鸿飞  
 (51) Int. Cl.  
 B01J 27/24 (2006.01)  
 B01J 35/02 (2006.01)  
 B01J 35/08 (2006.01)  
 C01B 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 106861763 A, 2017.06.20  
 WO 2014168275 A2, 2014.10.16  
 CN 103990486 A, 2014.08.20  
 CN 103962156 A, 2014.08.06  
 CN 106732669 A, 2017.05.31  
 张鹏. 形貌可控氮化钛的合成及光解水产氢性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2013,  
 Wenwen Gao. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanomaterial as a broadband spectrum photocatalyst to display significant activity.《Applied Catalysis B: Environmental》.2015,  
 Raquel Lucena. Spectral response and stability of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as visible light-active photocatalyst.《Catalysis Communications》.2012, 第20卷  
 陈俊等. 硫化铟纳米粒子的合成及其对碱性木素的可见光催化降解作用.《中国造纸》.2017, 第36卷(第6期),

审查员 黄晓彤

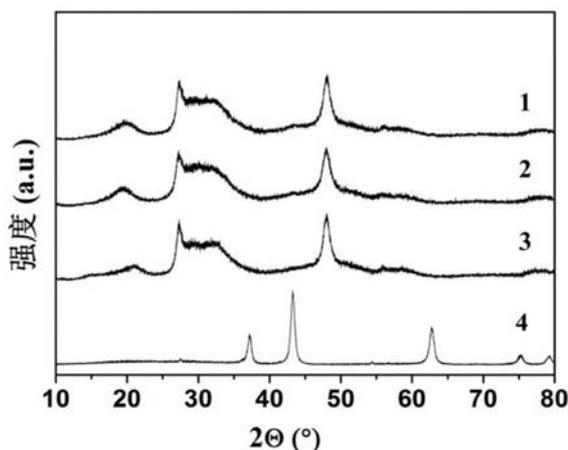
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,包括以下步骤:将氮化钛纳米球加入无水乙醇中,超声分散后加入十六烷基三甲基溴化铵,搅拌,再加入四水合氯化铟和硫代乙酰胺搅匀并于95℃恒温冷凝回流后得到悬浊液,离心分离所述悬浊液,将分离得到的固体物质烘干后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂;本发明提供了一种形貌、纳米尺寸均可调控的纳米花球状复合光催化剂的制备方法,具有普适性。



1. 一种TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:将氮化钛纳米球加入无水乙醇中,超声分散后加入十六烷基三甲基溴化铵,搅拌,再加入四水合氯化钬和硫代乙酰胺搅匀并于95℃恒温冷凝回流后得到悬浊液,离心分离所述悬浊液,将分离得到的固体物质烘干后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂;

具体包括以下步骤:

1) 称取1-10mg氮化钛纳米球,加入100-300ml无水乙醇,超声分散得到悬浊液C;

2) 称取10-100mg十六烷基三甲基溴化铵加入所述悬浊液C中,搅拌后得到悬浊液D;

3) 称取2-5mmol的四水合氯化钬和3-8mmol的硫代乙酰胺分别加入所述悬浊液D中,搅拌后得到悬浊液E;

4) 将所述悬浊液E于95℃冷凝回流2h后得到悬浊液F,离心分离所述悬浊液F,将得到的固体物质放入60℃的烘箱内干燥后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述氮化钛纳米球通过二氧化钛纳米球于氨气氛围中加热冷却后得到。

3. 根据权利要求2所述的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述氮化钛纳米球的制备方法为:取50-300mg二氧化钛纳米球置于刚玉舟中,将刚玉舟于氨气氛围中加热至600-800℃,并保温3-5h,冷却后即可得到氮化钛纳米球。

4. 根据权利要求3所述的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,其特征在于:所述二氧化钛纳米球的制备方法为:

1) 称取5-10mmol的十六胺加入50-200mL无水乙醇中,再加入1-3 ml去离子水,以400-700 r/min的转速搅拌20-60min后,得到溶液A;

2) 取3-5mL钛酸异丙酯加入溶液A中,100-300r/min转速搅拌1-10min后得到悬浊液B,并将悬浊液B放置于室内老化12-24h;

3) 通过离心分离法分离悬浊液B中的二氧化钛,离心转速为5000-8000r/min,将分离后的固体物质放入50-80℃的烘箱内烘干后得到二氧化钛纳米球。

5. 一种权利要求1所述的制备方法所制得的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的应用,其特征在于:应用于光催化分解水制氢。

## TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光催化技术领域,具体讲是一种TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 随着经济的快速发展和人口的剧烈增长,传统的化石能源枯竭和相对应的环境问题是21世纪化学家和技术专家所面临的问题。太阳能是一种清洁、无污染并且无限可再生的清洁能源,它能够满足目前和未来人类对于能源的需求。目前,许多半导体已经被研究出具有光催化分解水制氢的性能。氢气是一种燃烧性能良好、能量转换效率高的一种清洁能源,被视为最理想的清洁能源。因此,近些年来光催化分解水制氢越来越受到研究者的关注。

[0003] 半导体硫化铟因其独特的光学、电学等理化性质,受到人们的广泛关注。近年来,不同结构和形貌的In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米材料也已广泛应用于光导器件、干电池和光伏发电机等领域。硫化铟在纳米光催化领域由于其比表面积大、反应活性高、选择性强,具有良好的光催化性能。不过其光生电子空穴的快速复合等缺点令其产氢活性受到限制,因此有必要开发出一种有效的促进光生电子空穴分离的硫化铟复合材料从而提升其光催化活性。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上现有技术的缺点:提供一种具有良好的光解水产氢活性的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法。

[0005] 本发明的技术解决方案如下:一种TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的制备方法,包括以下步骤:将氮化钛纳米球加入无水乙醇中,超声分散后加入十六烷基三甲基溴化铵,搅拌,再加入四水合氯化铟和硫代乙酰胺搅匀并于95℃恒温冷凝回流后得到悬浊液,离心分离所述悬浊液,将分离得到的固体物质烘干后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂。

[0006] 具体包括以下步骤:

[0007] 1)称取1-10mg氮化钛纳米球,加入100-300ml无水乙醇,超声分散得到悬浊液C;

[0008] 2)称取10-100mg十六烷基三甲基溴化铵加入所述悬浊液C中,搅拌后得到悬浊液D;

[0009] 3)称取2-5mmol的四水合氯化铟和3-8mmol的硫代乙酰胺分别加入所述悬浊液D中,搅拌后得到悬浊液E。

[0010] 4)将所述悬浊液E于95℃冷凝回流2h后得到悬浊液F,离心分离所述悬浊液F,将得到的固体物质放入60℃的烘箱内干燥后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂。

[0011] 所述氮化钛纳米球通过二氧化钛纳米球于氨气氛围中加热冷却后得到。

[0012] 作为优化,所述氮化钛纳米球的制备方法为:取50-300mg二氧化钛纳米球置于刚玉舟中,将刚玉舟于氨气氛围中加热至600-800℃,并保温3-5h,冷却后即可得到氮化钛纳米球。

[0013] 所述二氧化钛纳米球的制备方法为：

[0014] 1) 称取5-10mmol的十六胺加入50-200mL无水乙醇中，再加入1-3 ml去离子水，以400-700 r/min的转速搅拌20-60min后，得到溶液A；

[0015] 2) 取3-5mL钛酸异丙酯加入溶液A中，100-300r/min转速搅拌1-10min后得到悬浊液B，并将悬浊液B放置于室内老化12-24h；

[0016] 3) 通过离心分离法分离悬浊液B中的二氧化钛，离心转速为5000-8000r/min，将分离后的固体物质放入50-80℃的烘箱内烘干后得到二氧化钛纳米球。

[0017] 本发明的有益效果是：本发明所制备的复合光催化剂具有良好的纳米尺寸，因此具有较大的比表面积，能够提供较多的活性位点，进而提高催化剂的光解水产氢活性。本发明提供了一种形貌、纳米尺寸均可调控的纳米花球状复合光催化剂的制备方法，具有普适性。所述制备方法所需的操作简单、设备简单，所得产物较均匀，整体反应时间较短。空白的硫化铟的可见光催化分解水产氢活性较差，但是将其与氮化钛复合后产氢量有了明显的提高，活性较空白硫化铟提升接近一倍。充分体现了所制备的复合催化剂优异的产氢性能。氮化钛是一种具有类金属性质的过渡金属氮化物，具有熔点高、硬度大、导电性好等优良特征。氮化钛与硫化铟相接触后，光生电子从硫化铟的导带被激发后转移至氮化钛，由于两种材料的费米能级之间的差异形成肖特基势垒从而提升光生电子空穴的存在寿命，进而提高了硫化铟的光催化分解水效率。

#### 附图说明

[0018] 图1：为实施例中X射线衍射图谱图。

[0019] 图2：为氮化钛纳米球表面形貌图。

[0020] 图3：为实施例1制备的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂表面形貌图。

[0021] 图4：为实施例2制备的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂表面形貌图。

[0022] 图5：为实施例所制催化剂在乳酸水溶液中可见光光解水制氢速率图。

#### 具体实施方式

[0023] 下面用具体实施例对本发明做进一步详细说明，但本发明不仅局限于以下具体实施例。

[0024] 实施例1：

[0025] 1) 称取8.2mmol的十六胺加入100mL无水乙醇中，使用移液枪加入1.6 ml去离子水，以500 r/min的转速搅拌30min后，得到溶液A。

[0026] 2) 使用移液枪移取4.45mL钛酸异丙酯至溶液A中，调整转速为300r/min，搅拌3min后得到悬浊液B，将悬浊液B放置于室内老化18h。

[0027] 3) 通过离心分离法分离悬浊液B中的二氧化钛，离心转速为7000r/min，将分离后的固体物质放入60℃的烘箱内烘干后得到二氧化钛纳米球。

[0028] 4) 取100mg的二氧化钛纳米球平铺于75×13×9mm的刚玉舟中，将刚玉舟置于高温管式炉中，在99.99wt%的高纯氨气(流量为200标准毫升/分钟)中加热至700℃，并保温4h，随炉冷却后得到氮化钛纳米球。

[0029] 5) 称取1.4mg氮化钛纳米球置于圆底烧瓶中，加入100ml无水乙醇，超声分散10min

得到悬浊液C。称取50mg十六烷基三甲基溴化铵加入超声分散后的悬浊液C中,搅拌15min后得到悬浊液D。称取2.4mmol的四水合氯化钨和4.8mmol的硫代乙酰胺分别加入悬浊液D中,搅拌30min后得到悬浊液E。

[0030] 6) 将装有悬浊液E的圆底烧瓶放入恒温油浴中,95℃冷凝回流2h后得到悬浊液F,离心分离悬浊液F,将得到的固体物质放入60℃的烘箱内干燥后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米花球状核壳结构复合光催化剂。

[0031] 在室温下进行光催化分解水产氢性能测试:向80ml 10wt%的乳酸水溶液中加入20mg TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的催化剂,超声30min后移入石英玻璃反应器中,使用5℃的循环水使反应器温度恒定。使用大于420nm的可见光照射石英反应器,采用气相色谱在线分析得到光催化分解水随光照时间所产生的氢气量的曲线。

[0032] 实施例2:

[0033] 1) 称取8.2mmol的十六胺加入100mL无水乙醇中,使用移液枪加入1.6 ml去离子水,以500 r/min的转速搅拌30min后,得到溶液A。

[0034] 2) 使用移液枪移取4.45mL钛酸异丙酯至溶液A中,调整转速为300r/min,搅拌3min后得到悬浊液B,将悬浊液B放置于室内老化18h。

[0035] 3) 通过离心分离法分离悬浊液B中的二氧化钛,离心转速为7000r/min,将分离后的固体物质放入60℃的烘箱内烘干后得到二氧化钛纳米球。

[0036] 4) 取100mg的二氧化钛纳米球平铺于75×13×9mm的刚玉舟中,将刚玉舟置于高温管式炉中,在99.99%的高纯氨气(流量为200标准毫升/分钟)中加热至700℃的范围,并保温4h,随炉冷却后得到氮化钛纳米球。

[0037] 5) 称取4.2mg氮化钛纳米球于圆底烧瓶中,加入100ml无水乙醇,超声分散10min得到悬浊液C。称取50mg十六烷基三甲基溴化铵加入超声分散后的悬浊液C中,搅拌15min后得到悬浊液D。称取2.4mmol的四水合氯化钨和4.8mmol的硫代乙酰胺分别加入悬浊液D中,搅拌30min后得到悬浊液E。

[0038] 6) 将装有悬浊液E的圆底烧瓶放入恒温油浴中,95℃冷凝回流2h后得到悬浊液F,离心分离悬浊液F,将得到的固体物质放入60℃的烘箱内干燥后得到TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米花球状核壳结构复合光催化剂。

[0039] 在室温下进行光催化分解水产氢性能测试:向80ml 10wt%的乳酸水溶液中加入20mg TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的催化剂,超声30min后移入石英玻璃反应器中,使用5℃的循环水使反应器温度恒定。使用大于420nm的可见光照射石英反应器,采用气相色谱在线分析得到光催化分解水随光照时间所产生的氢气量的曲线。

[0040] 如图1-5所示,图1:为X射线衍射图谱图,图1中的曲线1为实施例2中制备的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的X射线衍射图谱图。曲线2为实施例1中制备的TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂的X射线衍射图谱图。曲线3为空白硫化钨的X射线衍射图谱图。曲线4为氮化钛纳米球的X射线衍射图谱图。

[0041] 图5中的曲线1为空白硫化钨在乳酸水溶液中可见光光解水制氢速率图。曲线2为实施例2所述TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂在乳酸水溶液中可见光光解水制氢速率图。曲线3为实施例1所述TiN-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米复合光催化剂在乳酸水溶液中可见光光解水制氢速率图。

[0042] 由图1-5可知,本方法制备的复合光催化剂随着加入的氮化钛的质量不同,可以制

备出形貌不同的光催化剂,具有形貌可控性和普适性。同时空白硫化铟产氢量两个小时仅为11.73微摩尔/克,本方法制备的复合光催化剂的产氢量最大可以达到21.17微摩尔/克。活性提升了接近一倍,明显的提升了产氢活性,具有广泛的研究和应用前景。

[0043] 以上仅是本发明的特征实施范例,对本发明保护范围不构成任何限制。凡采用同等交换或者等效替换而形成的技术方案,均落在本发明权利保护范围之内。

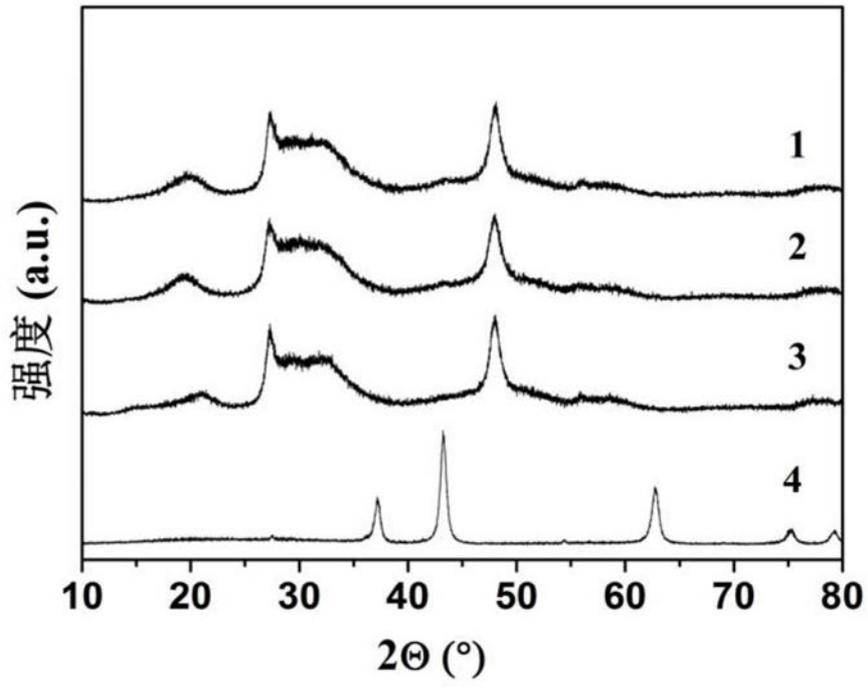


图1

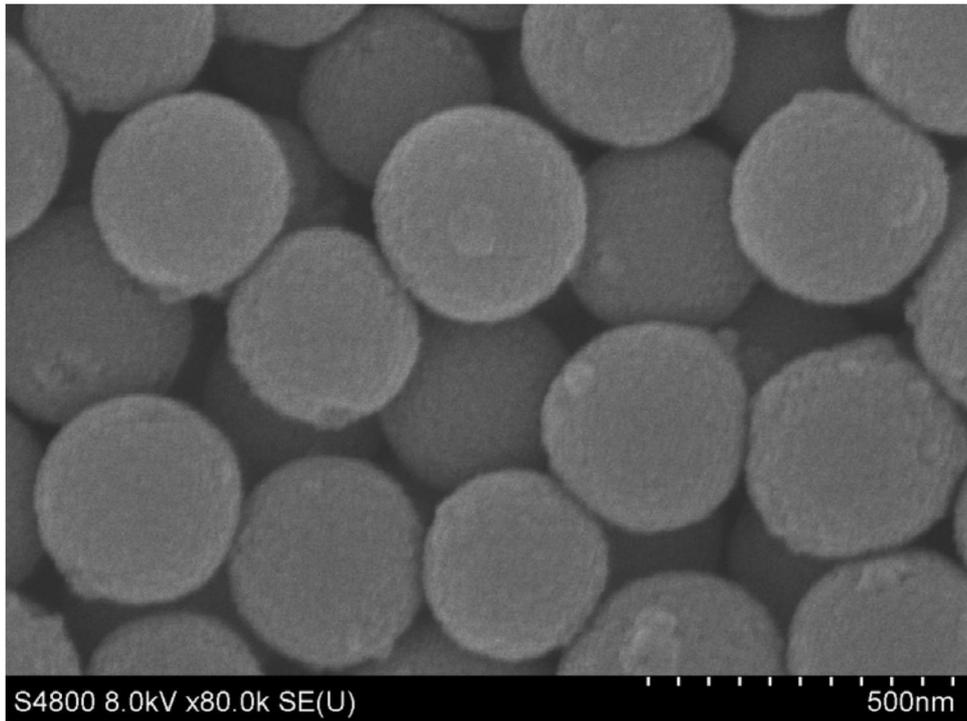


图2

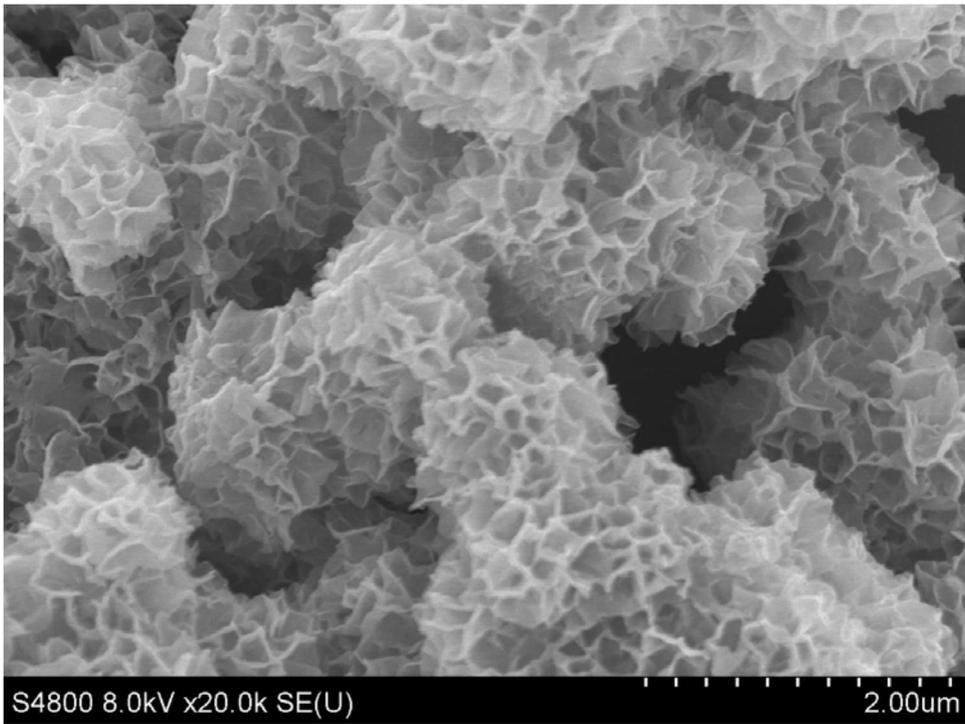


图3

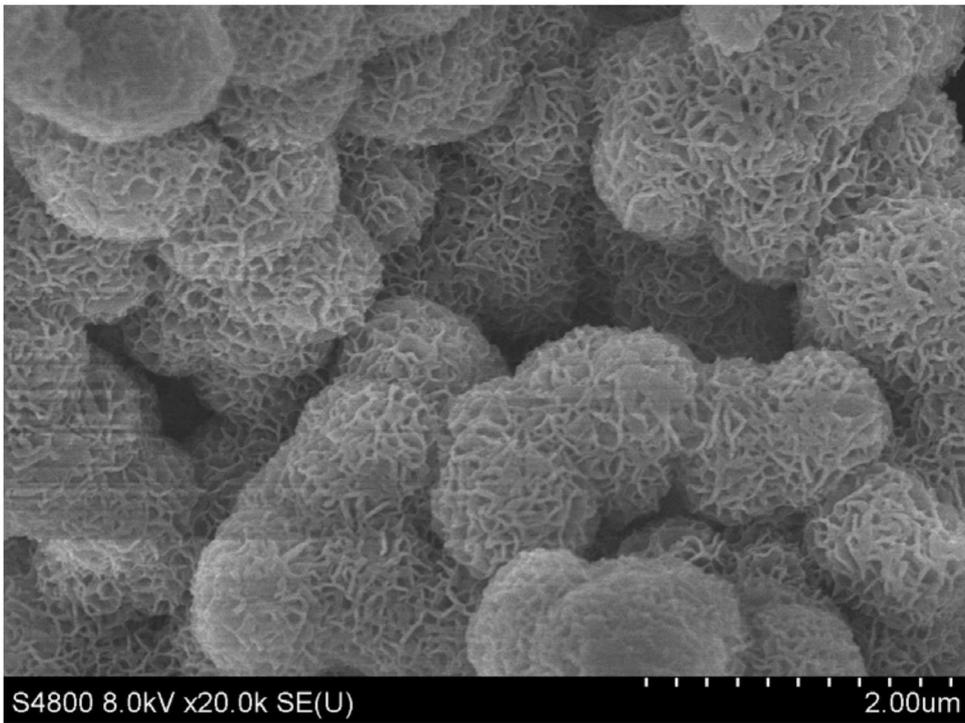


图4

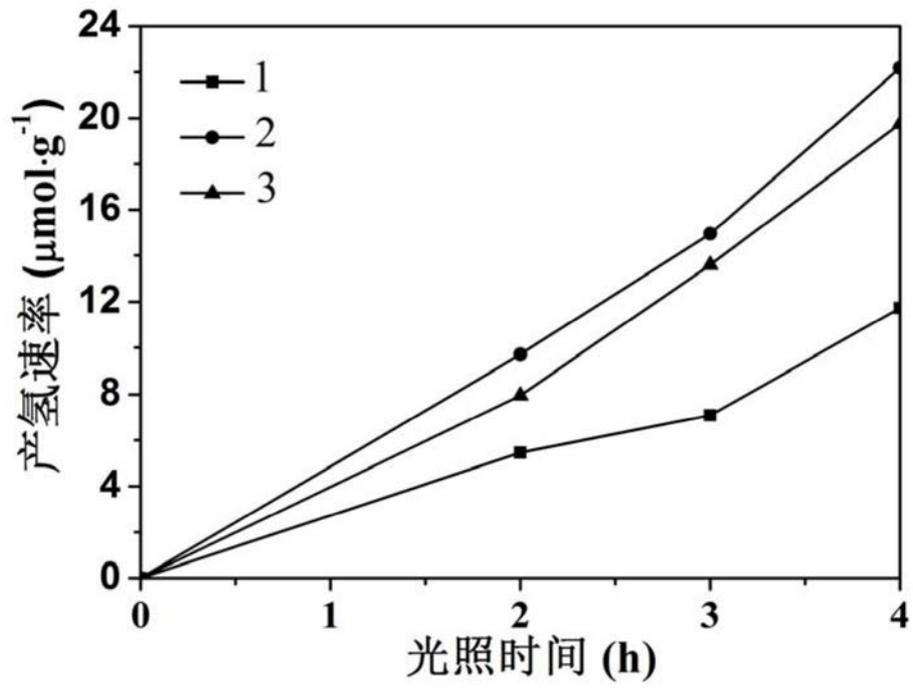


图5