



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113441001 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202110649209.0

(22) 申请日 2021.06.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113441001 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院
地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街
道高新技术产业园南区粤兴一道18号
香港理工大学产学研大楼205室

(72) 发明人 李顺诚 李欣蔚 李海玮 谈琰
张卓智

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268
专利代理人 刘芙蓉

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110075895 A, 2019.08.02

CN 108404959 A, 2018.08.17

CN 105994369 A, 2016.10.12

CN 105457658 A, 2016.04.06

CN 108855175 A, 2018.11.23

US 2011/082026 A1, 2011.04.07

CN 102407147 A, 2012.04.11

王可鑫等. 硫化镉/纸浆纤维复合纸的制
备与光催化除甲醛性能研究.《中国造纸》. 2021,

审查员 冯家祥

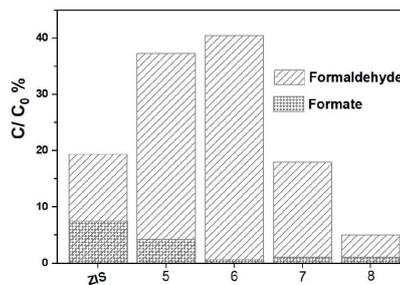
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的
应用

(57) 摘要

本发明公开一种复合光催化材料在光催化
降解甲醛中的应用,所述复合光催化材料由包括
g-C₃N₄和ZnIn₂S₄组成的复合材料。本发明提供的
光催化降解甲醛的光催化剂为一种有机-半导体
复合材料,所述复合光催化材料具有优异的可见
光催化降解甲醛活性,而且在连续测试的过程中
保持较稳定的光催化活性,并且有效抑制了中间
产物甲酸盐在催化剂表面累积。另外,可作为一
种光催化除甲醛剂原料而应用,含有所述复合光
催化材料的除甲醛喷剂,可直接喷涂于建筑墙体
或者家具表面,通过室内可见光激发能快速实现
对室内低浓度气态甲醛的去除。



1. 一种复合光催化材料在可见光激发下光催化降解室内环境中ppb级气态甲醛中的应用,所述复合光催化材料是由 $g-C_3N_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 组成的复合材料;

所述复合光催化材料为纳米级,所述复合光催化材料的比表面积为 $50-200m^2/g$;

所述复合光催化材料的制备方法包括以下步骤:

取Zn的前驱体、In的前驱体、S的前驱体按照 $Zn:In:S=1:2:4$ 的摩尔比加入蒸馏水或乙醇溶液中,得到第一混合物溶液;

取 $g-C_3N_4$ 溶于所述第一混合物溶液中,得到第二混合物溶液,其中所述 $g-C_3N_4$ 中N元素与所述Zn的前驱体中Zn元素质量比为 $0.1\%-40\%$;

将所述第二混合物溶液进行热处理,得到 $g-C_3N_4$ 修饰 $ZnIn_2S_4$ 的复合光催化材料;

所述Zn的前驱体为氯化锌、硝酸锌和硫酸锌中的一种;

所述In的前驱体为硝酸铟和氯化铟中的一种;

所述S的前驱体为硫代乙酰胺和硫代硫酸钠中的一种;

所述 $g-C_3N_4$ 是以尿素为前驱体在 $550^\circ C$ 温度条件下空气中煅烧2小时所得;

所述热处理的温度为 $80^\circ C-160^\circ C$,所述热处理的时间为1小时-18小时。

一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及室内空气净化技术领域,尤其涉及一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用。

背景技术

[0002] 现代人80%的时间都是在室内度过,室内环境的品质直接影响人们的健康状况。近年来,人们已经意识到室内空气污染问题有时比室外空气污染问题更严重,所以室内空气质量的好坏已经是用来指示环境健康和适宜居住的重要指标。其中甲醛是室内空气中的重要污染物,其主要来源为建材、家具等人造制品中粘结剂(酚/脲醛树脂)制备,在常温下甲醛会慢慢释放游离,其周期可达3-15年。

[0003] 传统的室内甲醛污染净化技术大多采用吸附剂吸附,但吸附剂只是将污染物从气相转移到固相,存在后处理和再生问题。而且吸附法只对高浓度气体污染物去除有一定的效果,而室内环境中甲醛污染物浓度水平较低一般为ppb级(10^{-9}),吸附法的去除效果并不明显。光催化技术利用太阳能在室温条件下实现对低浓度污染物表面富集并深度矿化,这使其在室内空气污染治理中表现出广阔应用前景。但是,目前多数的光催化剂(如 TiO_2)只能被紫外光激发,而室内环境中的可见光无法将其激发从而阻碍光催化技术在室内甲醛去除的应用。而且传统的含钛光催化剂成本较高,也制约了将光催化技术推广于室内空气净化化的应用成本。同时,光催化甲醛过程中产生的甲酸等中间产物累积在催化剂表面可能导致催化剂中毒。因此,寻求一种可见光响应、催化性能稳定且无中间副产物表面累积的光催化剂是将光催化技术推广为室内气态甲醛去除的当务之急。

[0004] 石墨型氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是一种典型的由C、N原子以 sp^2 杂化形成高度离域具有 π 共轭的有机聚合物。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为首个被发现有机光催化剂,合成方法简单且成本较低,在环境修复和能源转换中表现出了良好的前景。但未经改性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度(约2.4eV左右)较大,对可见光响应能力较弱。 ZnIn_2S_4 是一种 AB_2X_4 型三元半导体材料,其带隙较小从而具有较强的可见光响应,且具有丰富的层状结构等优势,作为一类新型光催化材料在降解有机污染物领域受到了广泛的关注。随着纳米科技的发展,有机-半导体复合材料成为纳米科学领域的一个研究热点,这种利用有机相和半导体材料在分子水平上的一种相互结合,有效提高复合材料在催化反应过程中的选择性、有效性和稳定性。申请号为CN111437869A的中国发明专利公开一种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结光催化剂的合成方法,解决了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 带隙宽带较宽,对可见光的吸收范围较窄,光生电子和空穴容易复合等问题。用该方法制备的催化剂在应用于液相条件下分解水产氢有一定的前景,但并未表明适用于室内环境中气相ppb级的甲醛的处理。

[0005] 申请号为CN110624583A的中国发明专利公开一种增强可见光光催化活性的银离子掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂,该催化剂的制备方法为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与含Ag元素、Zn元素、In元素和S元素的反应物溶于溶剂中通过水热法制备得到。该发明的催化剂涉及贵金属,成本高,且该制备方法得到的光催化剂并未表明适用于室内环境中ppb级的气态甲醛的处理。

[0006] 申请号为CN104525238B的中国发明专利公开一种采用水热法制备g-C₃N₄/ZnIn₂S₄复合材料的制备方法,该复合纳米材料具有可见光降解液态有机污染物的功能。同样地,该制备方法得到的光催化在应用于液相条件下分解水产氢和去除染料废水有一定的前景,但并未表明适用于室内环境中ppb级的气相甲醛的去除。

发明内容

[0007] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用,旨在解决现有目前光催化剂存在的无法响应可见光、制备成本高、活性不稳定且无法体现对室内环境ppb级浓度的气态甲醛去除的功能等问题。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用,所述复合光催化材料由包括g-C₃N₄和ZnIn₂S₄组成的复合材料。

[0010] 本发明提供的光催化降解甲醛的复合光催化材料为一种有机-半导体复合材料,能够被一般室内环境条件中的可见光激发光电子捕获氧气分子产生活性自由基,对低浓度气态甲醛快速稳定降解。

[0011] 可选地,所述复合光催化材料为纳米级,所述复合光催化材料的比表面积为50-200m²/g。

[0012] 可选地,所述复合光催化材料的制备方法包括以下步骤:

[0013] 取Zn的前驱体、In的前驱体、S的前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水或乙醇溶液中,得到第一混合物溶液;

[0014] 取g-C₃N₄溶于所述第一混合物溶液中,得到第二混合物溶液,其中所述g-C₃N₄中N元素与所述Zn的前驱体中Zn元素质量比为0.1%~40%;

[0015] 将所述第二混合物溶液进行热处理,得到g-C₃N₄修饰ZnIn₂S₄的复合光催化材料。

[0016] 可选地,所述Zn的前驱体为氯化锌、硝酸锌和硫酸锌中的一种;和/或,所述In的前驱体为硝酸铟和氯化铟中的一种;和/或,所述S的前驱体为硫代乙酰胺和硫代硫酸钠中的一种。

[0017] 可选地,所述g-C₃N₄是以尿素为前驱体在550℃温度条件下空气中煅烧2小时所得。

[0018] 可选地,所述热处理的温度为80℃~160℃;和/或,所述热处理的时间为1小时~18小时。

附图说明

[0019] 图1是本发明实施例描述提供的复合光催化材料光降解甲醛的反应示意图;

[0020] 图2是本发明具体实施例5-8与半导体ZnIn₂S₄的XRD图(XRD为X-ray Diffraction的缩写,即X射线衍射);

[0021] 图3是本发明具体实施例5-8与半导体ZnIn₂S₄的FTIR图(FTIR为Fourier Transform Infrared的缩写,即红外光谱);

[0022] 图4是本发明具体实施例6、有机g-C₃N₄材料和半导体ZnIn₂S₄的XPS survey图(XPS为X-ray Photoelectron Spectroscopy的缩写,即X射线光电子能谱技术);

[0023] 图5是本发明具体实施例6、未添加有机g-C₃N₄所合成ZnIn₂S₄的SEM图(SEM为

Scanning Electron Microscope的缩写,即扫描电子显微镜);

[0024] 图6是本发具体实施例6的复合光催化材料的SEM图;

[0025] 图7是本发具体实施例6和半导体 ZnIn_2S_4 的 N_2 吸附-脱附曲线分析图和BET (Brunauer-Emmett-Teller surface area的缩写)比表面积;

[0026] 图8是本发具体实施例5-8与半导体 ZnIn_2S_4 的UV-Vis DRS图 (UV-Vis DRS为UV-Visible Diffuse-reflection Spectra,即紫外可见漫反射);

[0027] 图9是本发具体实施例6制备所得复合光催化材料的光电流测试图;

[0028] 图10是本发具体实施例5-8制备所得复合光催化材料与半导体 ZnIn_2S_4 和半导体 ZnIn_2S_4 在可见光光照30分钟后产生甲醛和甲酸的降解效率图;

[0029] 图11是本发具体实施例6制备所得复合光催化材料在可见光条件下降解甲醛连续120分钟稳定性的测试图;

[0030] 图12是本发具体实施例6制备所得复合光催化材料在可见光条件下超氧自由基检测图;

[0031] 图13是本发具体实施例6制备所得复合光催化材料在可见光条件下羟基自由基检测图;

具体实施方式

[0032] 本发明提供一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0033] 现有技术中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 ZnIn_2S_4 组成的复合材料(记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料)主要应用于液相条件下分解水产氢或去除染料废水,其并未表明适用于室内环境中ppb级的气相甲醛的去除。发明人意外发现并通过实验验证,所述 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料还适用于室内环境中ppb级的气相甲醛的去除。

[0034] 基于此,本发明实施例提供一种复合光催化材料在光催化降解甲醛中的应用,所述复合光催化材料由包括 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 ZnIn_2S_4 组成的复合材料。

[0035] 在一种实施方式中,所述复合光催化材料由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 ZnIn_2S_4 组成的复合材料。

[0036] 在一种实施方式中,所述复合光催化材料为纳米级,所述复合光催化材料的比表面积为 $50-200\text{m}^2/\text{g}$ 。本实施例复合光催化材料为纳米材料,该纳米材料具有较大的比表面积,较大比表面积有利于催化反应过程中提供更多的反应位点,从而提高催化活性。

[0037] 在一种实施方式中,所述复合光催化材料的制备方法包括以下步骤:

[0038] S1、取Zn的前驱体、In的前驱体、S的前驱体按照 $\text{Zn}:\text{In}:\text{S}=1:2:4$ 的摩尔比加入蒸馏水或乙醇溶液中,得到第一混合物溶液;

[0039] S2、取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 溶于所述第一混合物溶液中,得到第二混合物溶液,其中所述 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中N元素与所述Zn的前驱体中Zn元素质量比为 $0.1\%\sim 40\%$;

[0040] S3、将所述第二混合物溶液进行热处理,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 修饰 ZnIn_2S_4 的复合光催化材料。

[0041] 本实施例中,所述 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中N元素与所述Zn的前驱体中Zn元素质量比为 $0.1\%\sim 40\%$ 。通过实验结果表明,该比例范围内合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 修饰 ZnIn_2S_4 复合光催化材料比表面

积会高于纯相的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 ZnIn_2S_4 。纳米材料比表面积越大越有利于对空气中气体污染物吸附,从而有利于提高催化反应的活性。

[0042] 经过实验测试可知,通过上述制备方法制备的复合光催化材料,表现出优异的可见光催化降解甲醛活性,而且在连续测试的过程中保持较稳定的光催化活性,并且有效抑制了中间产物甲酸盐在催化剂表面累积。

[0043] 步骤S1中,在一种实施方式中,所述Zn的前驱体为氯化锌、硝酸锌和硫酸锌等不限于此中的一种;和/或,所述In的前驱体为硝酸铟和氯化铟等不限于此中的一种;和/或,所述S的前驱体为硫代乙酰胺和硫代硫酸钠等不限于此中的一种。

[0044] 步骤S2中,在一种实施方式中,所述 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是以尿素为前驱体在 550°C 温度条件下空气中煅烧2小时所得。当然,本发明实施例中有机 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的前驱体可以为多种,并不局限于尿素。

[0045] 步骤S3中,在一种实施方式中,所述热处理的温度为 $80^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$;和/或,所述热处理的时间为1小时~18小时。

[0046] 为了测试本发明实施例所制备复合光催化材料对气态甲醛的去除效果,将本发明实施例所制备复合光催化材料应用于气态甲醛去除(如图1),操作过程如下:

[0047] 将所述复合光催化材料置于反应器内圆盘上,用截止滤光片滤除反应器周围的紫外光;

[0048] 在黑暗条件下,向所述反应器内通入甲醛,当甲醛浓度第一次达1ppm时,停止通入甲醛,用灯照射所述复合光催化材料30分钟,测试降解后的甲醛浓度;

[0049] 根据降解后的甲醛浓度,计算出所述复合光催化材料对甲醛的降解率。

[0050] 操作过程还包括如下:

[0051] 将所述复合光催化材料置于反应器内圆盘上,用截止滤光片滤除反应器周围的紫外光;

[0052] 在黑暗条件下,向所述反应器内通入甲醛,当甲醛浓度第一次达1ppm时,停止通入甲醛,用灯照射所述复合光催化材料30分钟,测试降解后的甲酸盐浓度;

[0053] 根据降解后的甲酸盐浓度,计算出所述复合光催化材料对甲酸盐的生成率。

[0054] 经过上述实验测试发现,本发明实施例复合光催化材料能够在常温常压条件下通过室内可见光激发对环境中的低浓度气态甲醛快速稳定降解,30分钟内降解率为5%~41%,中间产物甲酸生成率0.6%~7.2%。因此,本实施例所述复合光催化材料表现出优异的可见光催化降解甲醛活性,并且有效抑制了中间产物甲酸盐在催化剂表面累积。

[0055] 在一种实施方式中,具体的操作过程如下:

[0056] (a)将0.1g本发明实施例制备的复合光催化材料置于直径为9cm的玻璃圆盘上,用420nm的截止滤光片滤除反应器周围的紫外光;

[0057] (b)在黑暗条件下,向所述反应器内通入气体甲醛,当甲醛浓度第一次达1ppm时,停止通入甲醛,用300W的氙灯照射复合光催化材料30分钟,测试降解后的甲醛浓度;

[0058] (c)向所述反应器内通入气体甲醛,当甲醛浓度第一次达1ppm时,停止通入甲醛,用300W的氙灯照射复合光催化材料30分钟,测试降解后的甲酸盐浓度;

[0059] (d)根据测降解后的甲醛和甲酸盐的浓度,分别计算出复合光催化材料对气态甲醛的降解率及中间产物甲酸盐的生成率。甲醛降解率的计算公式为 $\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times$

100%， C_0 为初始甲醛浓度， C 为光照30分钟后反应器内甲醛的瞬时浓度。

[0060] 本发明实施例还提供一种复合光催化材料在光催化降解甲醛的应用方法，具体为将所述复合光催化材料为原料制备除甲醛喷剂，可直接喷涂于建筑墙体或者家具表面，在室温条件即可在地面、墙面、家具等不同基材表面牢固附着，能够在室内可见光激发下实现长期对环境中气态低浓度甲醛去除。

[0061] 所述除甲醛喷剂由所述复合光催化材料、亲水性的 TiO_2 、羧甲基纤维素、去离子水按照组成比例为1~5mg:5~16mg:40~50mL:55~68mL混合得到。在制作除甲醛喷剂时，为了使得混合更加均匀，确保不发生沉降，可以将所述复合光催化材料和亲水性的 TiO_2 进行破碎处理，破碎至粒径为纳米级，同时将羧甲基纤维素制成溶液，随后在将四种原料进行搅拌处理，获得均匀的浆料，即为所述除甲醛喷剂。其中所述除甲醛喷剂中的亲水性的 TiO_2 为锐钛矿。

[0062] 下面通过具体的实施例对本发明作进一步地说明。

[0063] 实施例1

[0064] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液，接着加入有机 $g-C_3N_4$ 以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为2%，在加热温度为160℃的条件下热处理，热处理时间为16小时，得到有机 $g-C_3N_4$ 中N与Zn前驱体中Zn元素质量比为2%的复合光催化材料。热处理结束后，待复合光催化剂的温度降至室温，装于试管中待用。

[0065] 本实施例制备复合光催化材料对甲醛进行降解，具体过程为：在相对湿度30%，氧气含量为21%，甲醛气流的流量为1升/分钟；甲醛的初始浓度为1ppm，甲酸初始浓度为0ppm，将0.1g本实施例制备的复合光催化剂置于直径为0.9cm玻璃圆盘上；在黑暗条件下，用420nm的截止滤光片滤除紫外光，当甲醛和甲酸浓度达到平衡时，用300W的氙灯照射复合光催化材料30分钟；后关灯，等甲醛的浓度再次回到初始浓度且平衡后，再次开灯，光照30分钟。计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为13.7%，甲酸的生成率为7.1%。

[0066] 实施例2

[0067] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液，接着加入一定量有机 $g-C_3N_4$ 以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为5%，在加热温度为160℃的条件下热处理，热处理时间为16小时，得到有机 $g-C_3N_4$ 中N与Zn前驱体中Zn质量比为5%的复合光催化材料。热处理结束后，待复合光催化剂的温度降至室温，装于试管中待用。

[0068] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试，过程同实施例1，计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为13.6%，甲酸的生成率为7.2%。

[0069] 实施例3

[0070] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体的按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液，接着加入一定量 $g-C_3N_4$ 以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%，在加热温度为120℃的条件下热处理，热处理时间为12小时，得到 $g-C_3N_4$ 中N与Zn前驱体中质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后，待复合光催化剂的温度降至室温，装于试管中待用。

[0071] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为23.7%,甲酸的生成率为5.2%。

[0072] 实施例4

[0073] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%,在加热温度为120℃的条件下热处理,热处理时间为12小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0074] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为31.5%,甲酸的生成率为6.7%。

[0075] 实施例5

[0076] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为2%,在加热温度为120℃的条件下热处理,热处理时间为2小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为2%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0077] 对实施例5制备的复合光催化材料进行XRD分析(如图2所示),证实实施例5的晶相结构主体为半导体ZnIn₂S₄,其中有机g-C₃N₄结构由于含量相对较小,XRD中并未检测出对应的晶相结构衍射峰。对实施例5制备的复合光催化材料进行FTIR分析(如图3所示),分析发现所制备复合光催化材料中检测到了有机体g-C₃N₄位于1700-1200cm⁻¹与810cm⁻¹波数处的C、N共价键伸缩振动引起的红外波峰信号,但并未检测出有机体g-C₃N₄中层间N-H键,表明有机g-C₃N₄在与ZnIn₂S₄前驱溶液在溶剂热反应过程中分解为有机g-C₃N₄结构中的噁环修饰在ZnIn₂S₄表面。对实施例5制备的复合光催化材料进行UV-Vis DRS分析,分析如图8所示,实施例5吸光区处于可见光区域,表明实施例5能够利用室内可见光激发产生活性物种降解气态甲醛。

[0078] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料如图10所示,对甲醛的降解率为37.3%,甲酸的生成率为4.7%。

[0079] 实施例6

[0080] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为5%,在加热温度为120℃的条件下热处理,热处理时间为2小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为5%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0081] 对实施例6制备的复合光催化材料进行XRD分析(如图2所示),证实合成实施例6中晶相结构主体为半导体ZnIn₂S₄,其中有机g-C₃N₄结构由于含量相对较小,XRD中并未检测出g-C₃N₄对应的晶相结构衍射峰。对实施例6制备的复合光催化材料进行FTIR分析(如图3所示),分析发现所制备复合光催化材料中检测到了有机体g-C₃N₄位于1700-1200cm⁻¹与810cm⁻¹波数处的C、N共价键伸缩振动引起的红外波峰信号,但并未检测出有机体g-C₃N₄中层间N-H键,

表明有机 $g-C_3N_4$ 在与 $ZnIn_2S_4$ 前驱溶液在溶剂热反应过程中分解为有机 $g-C_3N_4$ 结构中的嗪环修饰在 $ZnIn_2S_4$ 表面。对实施例6进行XPS分析,从XPS图(如图4所示)分析证实复合光催化材料中含有Zn, In, S, C, N五种元素。对半导体 $ZnIn_2S_4$ (图5所示)和实施例6(图6所示)制备的复合光催化材料进行SEM分析,半导体 $ZnIn_2S_4$ 为纳米片自组装而形成的纳米微球结构;实施例6则是在自组装而形成的 $ZnIn_2S_4$ 纳米微球结构外表面包裹了 $g-C_3N_4$ 分解的有机三嗪环结构。对实施例6和半导体 $ZnIn_2S_4$ 进行 N_2 吸附-脱附曲线分析和BET比表面积分析(如图7所示),氮气吸附曲线均为IV型曲线,但复合光催化材料相较于半导体 $ZnIn_2S_4$,比表面积从 $69.33\text{cm}^2/\text{g}$ 提高到 $85.76\text{cm}^2/\text{g}$ 。比表面积增大有利于催化反应过程中提供更多的反应位点,提高催化活性。对实施例6制备的复合光催化材料进行UV-Vis DRS分析,分析如图8所示,实施例6吸光区处于可见光区域,表明实施例6能够利用室内可见光激发产生活性物种降解气态甲醛。对实施例6和半导体 $ZnIn_2S_4$ 进行可见光条件下的光电流测试分析(如图9所示),证实复合光催化材料光电流强度变强,有益于光生电子和空穴分离。

[0082] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,如图10所示计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为41.4%,甲酸的生成率为0.6%。如图11所示,本实施例在连续120分钟的反应过程中保持稳定的活性。

[0083] 对实施例6制备的复合光催化材料在可见光条件下产生的活性物种进行分析,图12和图13是实施例6制备所得复合光催化材料和半导体 $ZnIn_2S_4$ 进行可见光条件下产生的超氧自由基检测图和羟基自由基检测图,证实本实施例复合光催化剂在可见光条件下产生的两种活性物种超氧自由基和羟基自由基含量均增加,有利于提高气态甲醛光催化降解的效率。

[0084] 实施例7

[0085] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照 $Zn:In:S=1:2:4$ 的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量 $g-C_3N_4$ 以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%,在加热温度为 120°C 的条件下热处理,热处理时间为2小时,得到 $g-C_3N_4$ 中N与Zn前驱体中Zn质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0086] 对实施例7制备的复合光催化材料进行XRD分析(如图2所示),证实合成实施例7中晶相结构主体为半导体 $ZnIn_2S_4$,其中有机 $g-C_3N_4$ 结构由于含量相对较小,XRD中并未检测出对应的晶相结构衍射峰。对实施例7制备的复合光催化材料进行FTIR分析(如图3所示),分析发现所制备复合光催化材料中检测到了有机体 $g-C_3N_4$ 位于 $1700-1200\text{cm}^{-1}$ 与 810cm^{-1} 波数处的C、N共价键伸缩振动引起的红外波峰信号,但并未检测出有机体 $g-C_3N_4$ 中层间N-H键,表明有机 $g-C_3N_4$ 在与 $ZnIn_2S_4$ 前驱溶液在溶剂热反应过程中分解为有机 $g-C_3N_4$ 结构中的嗪环修饰在 $ZnIn_2S_4$ 表面。对实施例7制备的复合光催化材料进行UV-Vis DRS分析,分析如图8所示,实施例7吸光区处于可见光区域,表明实施例7能够利用室内可见光激发产生活性物种降解气态甲醛。

[0087] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料如图10所示,对甲醛的降解率为18.0%,甲酸的生成率为1.1%。

[0088] 实施例8

[0089] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为40%,在加热温度为120℃的条件下热处理,热处理时间为2小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为40%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0090] 对实施例8制备的复合光催化材料进行XRD分析(如图2所示),证实合成实施例8中晶相结构主体为半导体ZnIn₂S₄,其中有机g-C₃N₄结构由于含量相对较小,XRD中并未检测出对应的晶相结构衍射峰。对实施例8制备的复合光催化材料进行FTIR分析(如图3所示),分析发现所制备复合光催化材料中检测到了有机体g-C₃N₄位于1700-1200cm⁻¹与810cm⁻¹波数处的C、N共价键伸缩振动引起的红外波峰信号,但并未检测出有机体g-C₃N₄中层间N-H键,表明有机g-C₃N₄在与ZnIn₂S₄前驱溶液在溶剂热反应过程中分解为有机g-C₃N₄结构中的噻环修饰在ZnIn₂S₄表面。对实施例8制备的复合光催化材料进行UV-Vis DRS分析,分析如图8所示,实施例8吸光区处于可见光区域,表明实施例8能够利用室内可见光激发产生活性物种降解气态甲醛。

[0091] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料如图10所示,对甲醛的降解率为5.1%,甲酸的生成率为1.1%。

[0092] 实施例9

[0093] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%,在加热温度为80℃的条件下热处理,热处理时间为2小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0094] 对本实施例制备的g-C₃N₄中N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为19.3%,甲酸的生成率为3.3%。

[0095] 实施例10

[0096] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%,在加热温度为80℃的条件下热处理,热处理时间为8小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管中待用。

[0097] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料对甲醛的降解率为17.1%,甲酸的生成率为6.5%。

[0098] 实施例11

[0099] 将Zn前驱体、In前驱体和S前驱体按照Zn:In:S=1:2:4的摩尔比加入蒸馏水中得到混合物溶液,接着加入一定量g-C₃N₄以确保N元素与Zn前驱体中Zn元素质量比为10%,在加热温度为160℃的条件下热处理,热处理时间为8小时,得到g-C₃N₄中N与Zn前驱体中Zn质量比为10%的复合光催化材料。热处理结束后,待复合光催化剂的温度降至室温,装于试管

中待用。

[0100] 对本实施例制备的复合光催化材料对甲醛进行降解测试,过程同实施例1,计算得到本实施例制备的复合光催化材料对对甲醛的降解率为20.1%,甲酸的生成率为4.6%。

[0101] 下表1为上述实施例1-11中各复合光催化剂对甲醛的降解率以及甲酸盐的生成率。

[0102] 表1、实施例1-11光催化降解甲醛效率及甲酸盐生成率

实施例	纯相	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	ZnIn ₂ S ₄												
[0103]	甲醛降解率 η (%)	17.5	13.7	13.6	23.7	31.5	37.3	41.4	18.0	5.1	19.3	17.1	20.1
	甲酸盐生成 率 η' (%)	9.3	7.1	7.2	5.2	6.7	4.7	0.6	1.1	1.1	3.3	6.5	4.6

[0104] 从表1中可以明显看出,复合光催化材料相对于纯相ZnIn₂S₄对甲醛的可见光降解效率提高。同时,中间产物甲酸盐的生成量也减少,表示复合光催化材料促进甲醛光催化反应过程中间产物甲酸向最终产物的CO₂的转换,避免中间产物在表面累积。

[0105] 为了进一步验证本发明实施例的光催化性能及应用前景,将实施例6获得的复合光催化材料与亲水性的TiO₂、羧甲基纤维素、去离子水按照组成比例为1~5mg:5~16mg:40~50mL:55~68mL混合得到制备得到一种甲醛喷剂。在制作除甲醛喷剂时,为了使得混合更加均匀,确保不发生沉降,可以将所述复合光催化材料和亲水性的TiO₂进行破碎处理,破碎至粒径为纳米级,同时将羧甲基纤维素制成溶液,随后在将四种原料进行搅拌处理,获得均匀的浆料,即为所述除甲醛喷剂。其中所述除甲醛喷剂中的亲水性的TiO₂为锐钛矿。

[0106] 直接喷涂于10cm*10cm的木板上,在1m³密闭环境仓内用白炽灯做激发光源做甲醛去除的测试。测试时,甲醛入口测试浓度为0.035mg/m³,经过24小时的静态去除后甲醛去除率为80%,其除醛效果适合广泛应用,具有一定的市场价值。

[0107] 需要说明的是,本发明实施例提供的复合光催化材料对硫化物、挥发性有机化合物、氮氧化物等其它空气污染物的催化机理与对甲醛的催化机理相同,因此本发明实施例的复合光催化材料同样适用于上述空气污染物的光催化降解。

[0108] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

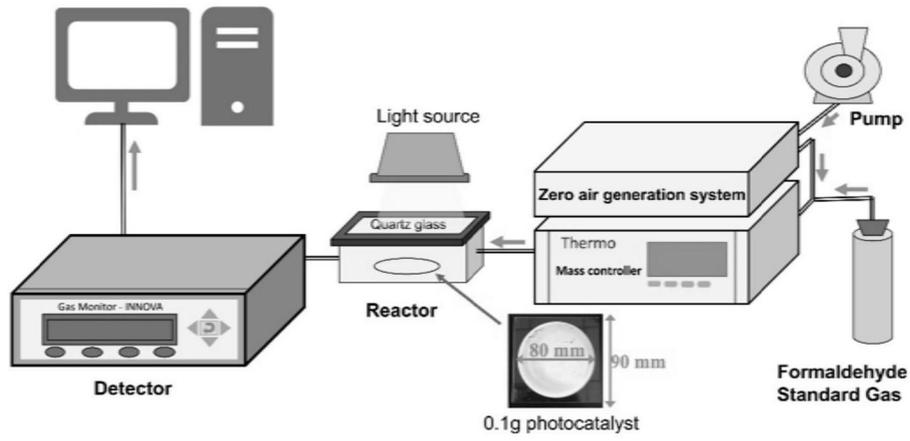


图1

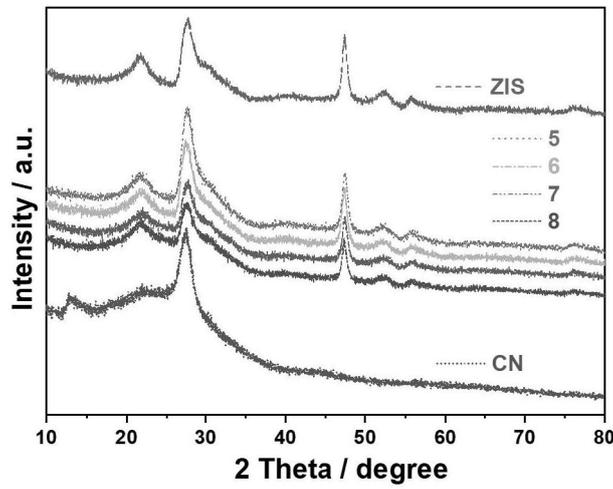


图2

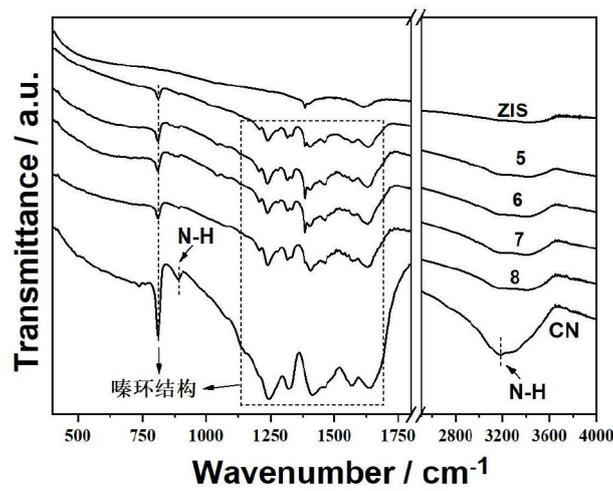


图3

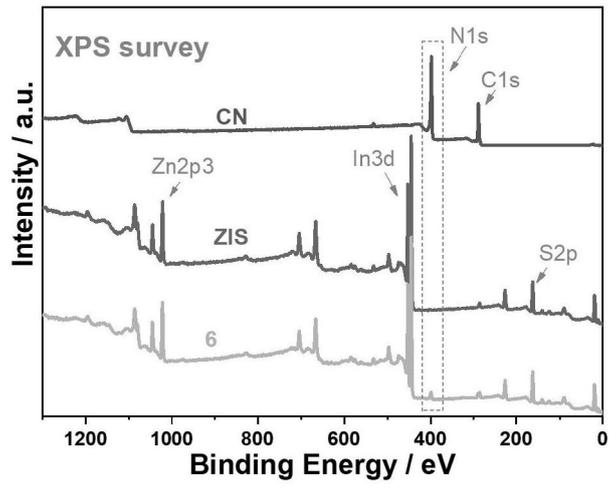


图4

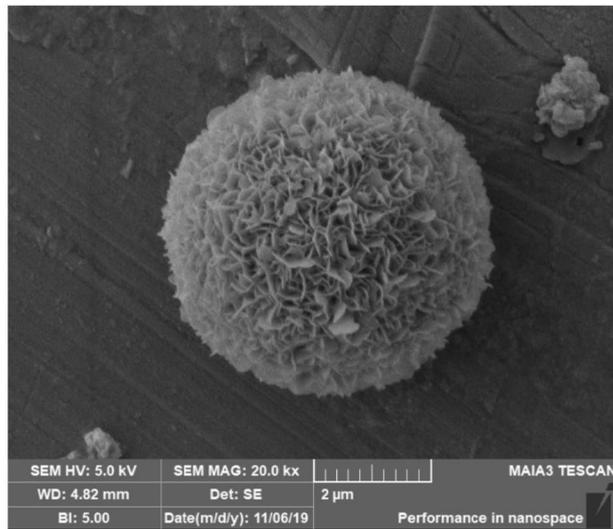


图5

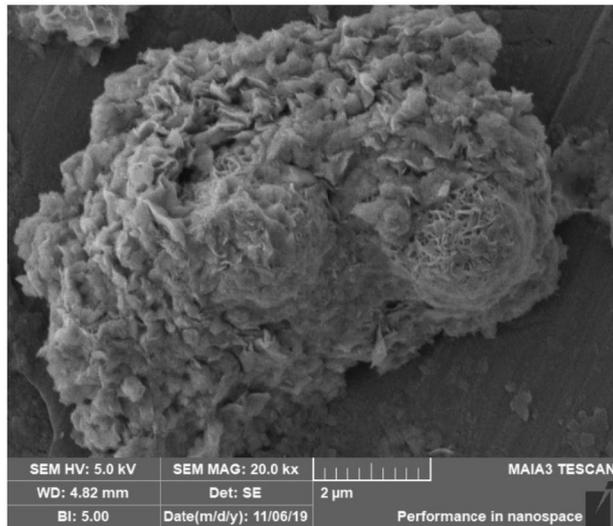


图6

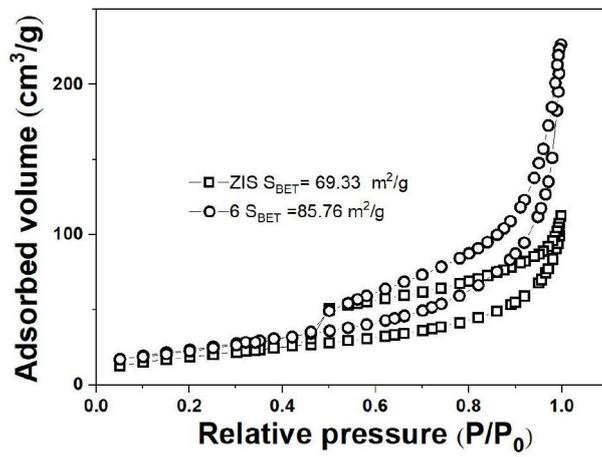


图7

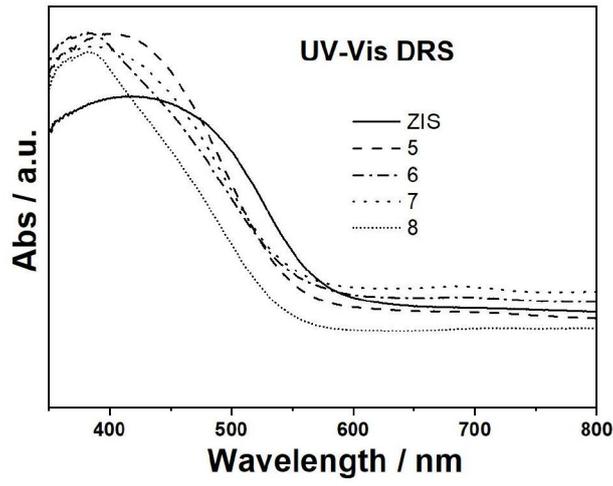


图8

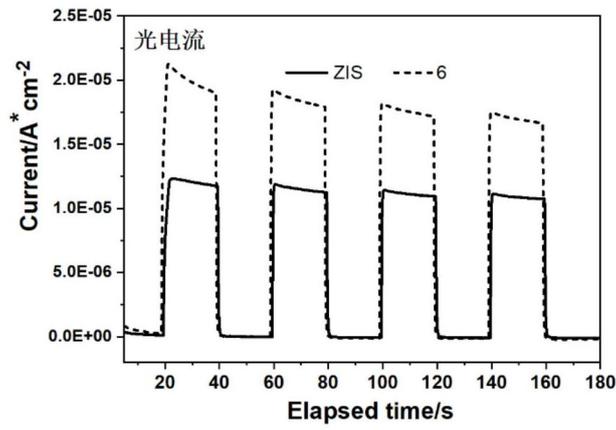


图9

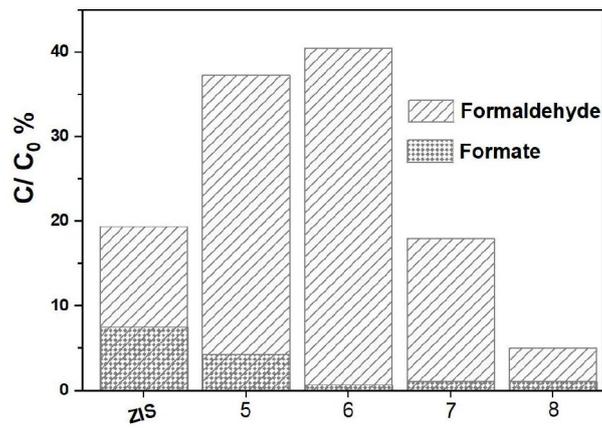


图10

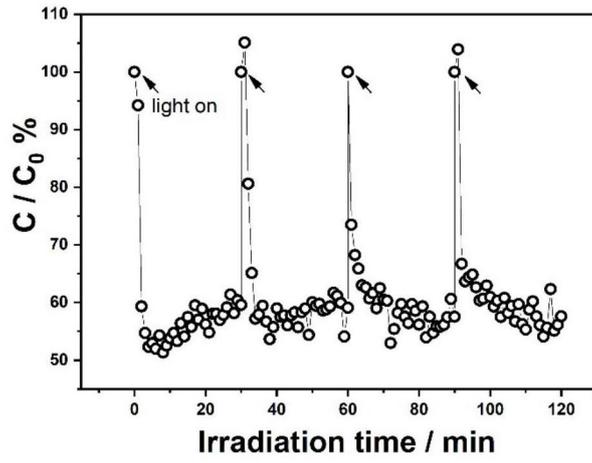


图11

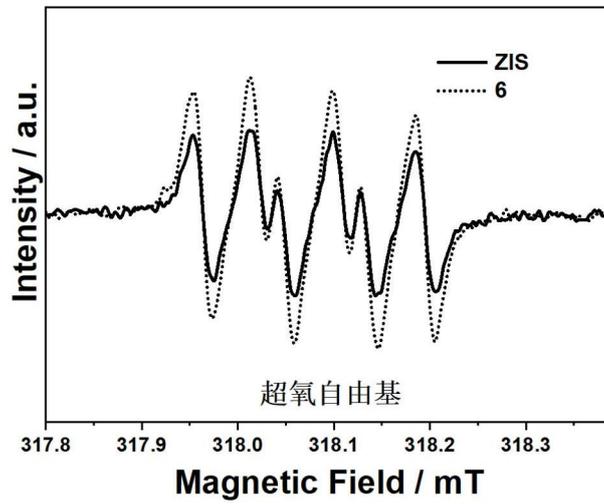


图12

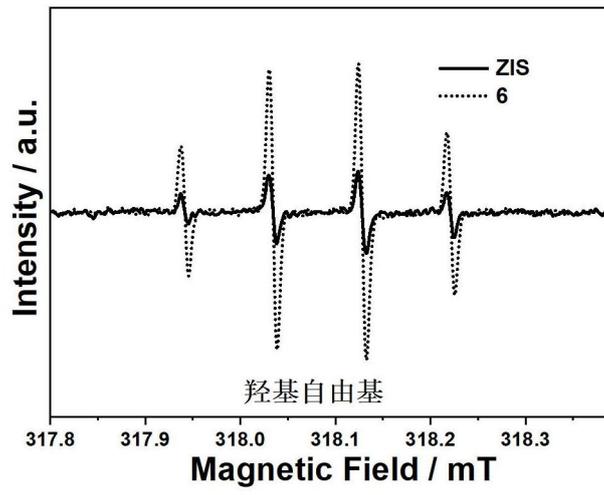


图13