



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105214656 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201510733338.2

C01B 3/04(2006.01)

(22)申请日 2015.11.03

审查员 张海峰

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105214656 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(73)专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇

大学城学园路2号福州大学新区

(72)发明人 徐艺军 刘思奇

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司

公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

B01J 23/52(2006.01)

B01J 37/34(2006.01)

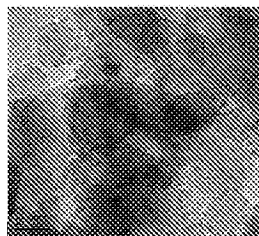
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

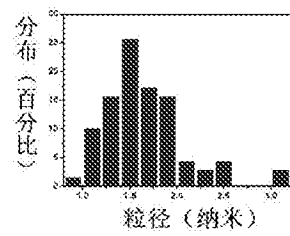
金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂及应用

(57)摘要

本发明公开了一种金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂及应用,所述复合光催化剂是以氯金酸和还原型谷胱甘肽为原料制成金纳米团簇溶液,然后将所得金纳米团簇溶液与二氧化钛纳米粒子通过浸渍法和控制光照条件的方式,首次得到具有不同粒径的金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。本发明金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂的制备方法简单,无需高温高压条件,且与现有金纳米团簇-二氧化钛、金纳米粒子-二氧化钛相比,其具有更高的光催化效率及产氢效率,可用于光解水制氢,有利于环境和能源的可持续发展。



A



B

1. 一种金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂,其特征在于:其制备方法包括以下步骤:

1) 将氯金酸溶于水中,加还原型谷胱甘肽搅拌至无色,然后于70℃下回流24 h,加入乙腈纯化后,离心、洗涤、干燥,得到固体金纳米团簇,将所得固体金纳米团簇重新分散到水中,得到金纳米团簇溶液;

2) 将二氧化钛纳米粒子和金纳米团簇溶液在弱酸性条件下混合搅拌4 h,离心、洗涤、干燥,得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料;

3) 将步骤2)所得复合材料在真空环境中、牺牲剂存在的条件下进行光照,得到所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂;

步骤3)所述光照的波长为300 nm~800 nm,照射时间为3~60 h;

所述牺牲剂为乳酸。

2. 根据权利要求1所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂,其特征在于:步骤1)中所用氯金酸与还原型谷胱甘肽的重量比为1:1。

3. 根据权利要求1所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂,其特征在于:步骤2)所述弱酸性条件的pH值为4;

所用二氧化钛纳米粒子和固体金纳米团簇的重量比为100:1~100:5。

4. 一种如权利要求1所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂的应用,其特征在于:将所得金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂用于催化光解水制氢。

金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备以及环境和能源的可持续发展领域,具体涉及一种纳米金粒径可控的金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂及其在光解水制氢中的应用。

背景技术

[0002] 过度使用化石燃料所引发的能源危机以及环境污染使人们将目光更多地关注于绿色可持续的光催化太阳能转化技术。其中,光解水制氢技术因其无污染、条件温和、可再生等优点,被认为是替代化石燃料的优质选择。因此,设计构建具有高效吸收太阳能以及良好光生载流子转化效率、能够快速分离和迁移光生载流子的光催化剂,从而调控并提高光催化反应的活性和转化效率,是光催化领域的重大挑战。

[0003] 贵金属纳米粒子可以提供催化反应的活性位点,同时,较低的费米使其能够快速捕获光生电子,加速电荷的界面转移,延长光生载流子的寿命,因而可作为助催化剂提高光催化太阳能的转化效率。此外,一些特殊贵金属如金、银纳米粒子在可见光区域具有等离子共振吸收,可以有效地拓展光催化剂的光吸收范围。近年来,具有特定结构及原子数目的超小型贵金属纳米团簇因其有别于普通纳米粒子的独特光电性质而被人们广泛关注。由于纳米团簇的粒径与费米波长或导带电子的德布罗意波长相近,量子效应使其具有类似金属有机分子的能级性质。这种离散的电子跃迁使得贵金属纳米团簇具有阶梯状光吸收、荧光发射等性质,因而作为光敏剂或助催化剂在光催化应用中具有良好前景。

[0004] 二氧化钛以其无毒、化学稳定性好、氧化能力强、廉价等优点被视为理想的光催化剂,但其仅在紫外光区吸收,且其较高的光生载流子复合效率,极大限制了二氧化钛在光催化太阳能转换中的实际应用。将二氧化钛与贵金属纳米团簇复合形成新型复合型光催化剂,可以有效拓展催化剂的光吸收范围,提高光催化活性,同时,通过控制实验条件可调控贵金属的粒径,从而得到具有不同光电性质的贵金属纳米团簇-贵金属纳米粒子-半导体复合型光催化剂,可有效地调控和提高催化剂对于光催化太阳能的转化效率。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂及应用,所得复合光催化剂光催化活性高、生产工艺简单、可宏观制备、环境友好、纳米金粒径可控,可用于光解水制氢,对于光催化的实际应用及基础研究都具有重要意义。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂,其制备方法包括以下步骤:

[0008] 1) 将氯金酸溶于水中,加还原型谷胱甘肽搅拌至无色,然后于70℃下回流24 h,加入乙腈纯化后,离心、洗涤、干燥,得到固体金纳米团簇,将所得固体金纳米团簇重新分散到水中,得到金纳米团簇溶液;

[0009] 2) 将二氧化钛纳米粒子和金纳米团簇溶液在弱酸性条件下混合搅拌4 h,离心、洗

涤、干燥,得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料;

[0010] 3)将步骤2)所得复合材料在真空环境中、牺牲剂存在的条件下进行光照,得到所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。

[0011] 步骤1)中所用氯金酸与还原型谷胱甘肽的重量比为1:1。

[0012] 步骤2)所述弱酸性条件的pH值为4;

[0013] 所用二氧化钛纳米粒子和固体金纳米团簇的重量比为100:1~100:5。

[0014] 步骤3)所述光照的波长为300 nm~800 nm,照射时间为3~60 h,以利用光照条件的不同使金纳米团簇经不同程度的原位转化,得到具有不同粒径的金纳米粒子;

[0015] 所述牺牲剂为乳酸。

[0016] 所得金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂可用于催化光解水制氢。

[0017] 本发明的显著优点在于:

[0018] (1)本发明通过控制气氛、添加牺牲剂、照射波长及光照时间等条件,可以控制金纳米团簇到金纳米粒子的原位转化程度,使所得金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂具有不同的纳米金粒径,从而实现了对催化剂光催化活性的调控。

[0019] (2)与现有金纳米团簇-二氧化钛、金纳米粒子-二氧化钛相比,本发明金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂在模拟太阳光条件下具有更高的光催化活性,且其产氢活性最高可达0.36 mmol/g·h,可用于催化光解水制氢。

[0020] (3)本发明复合光催化剂制备方法简单、绿色,无需高温高压;且其能以太阳光为驱动能、水为反应物,用于光解水制氢,有利于环境和能源的可持续发展。

附图说明

[0021] 图1是对比例1制备的金纳米团簇-二氧化钛光催化剂的TEM图(A)及粒径分布图(B)。

[0022] 图2是对比例2制备的金纳米粒子-二氧化钛光催化剂的TEM图(A)及SEM图(B)。

[0023] 图3是实施例3制备的金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂的TEM图(A)及粒径分布图(B)。

[0024] 图4是各种光催化剂在反应0h、1h、2h、3h下的光解水制氢的产氢量对比图,其中A为金纳米团簇-二氧化钛光催化剂、B为金纳米粒子-二氧化钛光催化剂、C为金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。

具体实施方式

[0025] 一种金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂,其制备方法包括以下步骤:

[0026] 1)将氯金酸溶于水中,加与氯金酸等重的还原型谷胱甘肽,搅拌至无色,然后于70℃下回流24 h,加入乙腈纯化后,离心、洗涤、干燥,得到固体金纳米团簇,将所得固体金纳米团簇重新分散到水中,得到金纳米团簇溶液;

[0027] 2)按二氧化钛纳米粒子和固体金纳米团簇的重量比为100:1~100:5,将二氧化钛纳米粒子和金纳米团簇溶液在pH值为4的弱酸性条件下混合搅拌4 h,离心、洗涤、干燥,得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料;

[0028] 3) 将步骤2) 所得复合材料在模拟光照条件下、真空环境中, 加入8 mL乳酸作为牺牲剂, 控制照射波长为300~800 nm, 照射时间为3~60 h, 得到所述金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。

[0029] 光催化剂产氢活性的测定方法为:

[0030] 1) 将光催化剂加入到去离子水中超声分散, 再加入乳酸作为牺牲剂搅拌均匀;

[0031] 2) 将上述混合液加入到反应器中抽真空脱气, 待压力恒定后, 光照一定时间, 利用六通阀取样以氩气为载气, 利用气相色谱进行分析, 通过保留时间和峰面积进行定性定量。

[0032] 为了使本发明所述的内容更加便于理解, 下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明, 但是本发明不仅限于此。

[0033] 所用二氧化钛纳米粒子为商用的Degussa P25。

[0034] 对比例1

[0035] 将0.24 g氯金酸溶于300 mL水中, 加入0.276g还原型谷胱甘肽搅拌至无色, 然后于70 °C下回流24 h, 冷却后加入900 mL乙腈纯化后, 离心、洗涤、干燥后, 将所得固体重新分散到水中, 得金纳米团簇溶液; 按二氧化钛纳米粒子与固体金纳米团簇的重量比为100:5, 将二氧化钛纳米粒子浸入到金纳米团簇溶液中, 将溶液pH值调到4, 搅拌4h, 离心、洗涤、干燥、研磨后得到浅黄色金纳米团簇-二氧化钛光催化剂。如图1所示, 所得金纳米团簇-二氧化钛光催化剂中金纳米团簇的平均粒径约为1.36 nm。

[0036] 将40 mg 金纳米团簇-二氧化钛光催化剂与72 mL去离子水和8 mL乳酸混合均匀, 置于模拟太阳光下光照3 h, 其光解水产氢活性达92.1 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ 。

[0037] 对比例2

[0038] 将0.24 g 氯金酸溶于300 mL水中, 加入0.276g还原型谷胱甘肽搅拌至无色, 然后于70 °C下回流24 h, 冷却后加入900 mL乙腈纯化后, 离心、洗涤、干燥后, 将所得固体重新分散到水中, 得到金纳米团簇溶液; 按二氧化钛纳米粒子与固体金纳米团簇的重量比为100:5, 将二氧化钛纳米粒子浸入到金纳米团簇溶液中, 将溶液pH值调到4, 搅拌4h, 离心、洗涤、干燥、研磨后得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料。将所得金纳米团簇-二氧化钛复合材料置于模拟太阳光、空气气氛下照射6h, 照射波长为300~800 nm, 使金纳米团簇光完全诱导转化为粒径更大的金纳米粒子, 得到紫色金纳米粒子-二氧化钛光催化剂。如图2所示, 所得金纳米粒子-二氧化钛光催化剂中金纳米粒子的粒径最大可达20 nm。

[0039] 将40 mg 金纳米粒子-二氧化钛光催化剂与72 mL去离子水和8 mL乳酸混合均匀, 置于模拟太阳光下光照3 h, 其光解水产氢活性达101.2 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ 。

[0040] 实施例1

[0041] 将0.24 g 氯金酸溶于300 mL水中, 加入0.276g 还原型谷胱甘肽搅拌至无色, 然后于70 °C下回流24 h, 冷却后加入900 mL乙腈纯化后, 离心、洗涤、干燥后, 将所得固体重新分散到水中, 得到金纳米团簇溶液; 按二氧化钛纳米粒子与固体金纳米团簇的重量比为100:3, 将二氧化钛纳米粒子浸入到金纳米团簇溶液中, 将溶液pH值调到4, 搅拌4h, 离心、洗涤、干燥、研磨后得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料。将所得金纳米团簇-二氧化钛复合材料置于模拟太阳光、真空气氛、添加乳酸为牺牲剂的条件下照射3h, 照射波长为420~800 nm, 使部分金纳米团簇光诱导转化为为金纳米粒子, 得到金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。所得灰色复合光催化剂中金纳米团簇平均粒径约为1.57 nm。

[0042] 实施例2

[0043] 将0.24 g 氯金酸溶于300 mL水中,加入0.276g 还原型谷胱甘肽搅拌至无色,然后于70 °C下回流24 h,冷却后加入900 mL乙腈纯化后,离心、洗涤、干燥后,将所得固体重新分散到水中,得到金纳米团簇溶液;按二氧化钛纳米粒子与固体金纳米团簇的重量比为100:1,将二氧化钛纳米粒子浸入到金纳米团簇溶液中,将溶液pH值调到4,搅拌4h,离心、洗涤、干燥、研磨后得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料。将所得金纳米团簇-二氧化钛复合材料置于模拟太阳光、真空气氛、添加乳酸为牺牲剂的条件下照射60 h,照射波长为300~800 nm,使部分金纳米团簇光诱导转化为为金纳米粒子,得到金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。所得灰色复合光催化剂中金纳米团簇平均粒径约为5.45 nm。

[0044] 实施例3

[0045] 将0.24 g 氯金酸溶于300 mL水中,加入0.276g 还原型谷胱甘肽搅拌至无色,然后于70 °C下回流24 h,冷却后加入900 mL乙腈纯化后,离心、洗涤、干燥后,将所得固体重新分散到水中,得到金纳米团簇溶液;按二氧化钛纳米粒子与固体金纳米团簇的重量比为100:5,将二氧化钛纳米粒子浸入到金纳米团簇溶液中,将溶液pH值调到4,搅拌4h,离心、洗涤、干燥、研磨后得到金纳米团簇-二氧化钛复合材料。将所得金纳米团簇-二氧化钛复合材料置于模拟太阳光、真空气氛、添加乳酸为牺牲剂的条件下照射15h,照射波长为300~800 nm,使部分金纳米团簇光诱导转化为为金纳米粒子,得到灰色金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂。如图3所示,所得复合光催化剂中金纳米团簇平均粒径约为1.65 nm。

[0046] 将实施例3制得的金纳米团簇-金纳米粒子-二氧化钛复合光催化剂40 mg与72 mL去离子水和8 mL乳酸混合均匀,置于模拟太阳光下光照射3 h,其光解水产氢活性高达348.7 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$;且从图4可以看出,光解水产氢反应1、2、3h时,该复合光催化剂的产氢量均显著高于金纳米团簇-二氧化钛光催化剂以及金纳米粒子-二氧化钛光催化剂,表明其具有良好的催化活性。

[0047] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

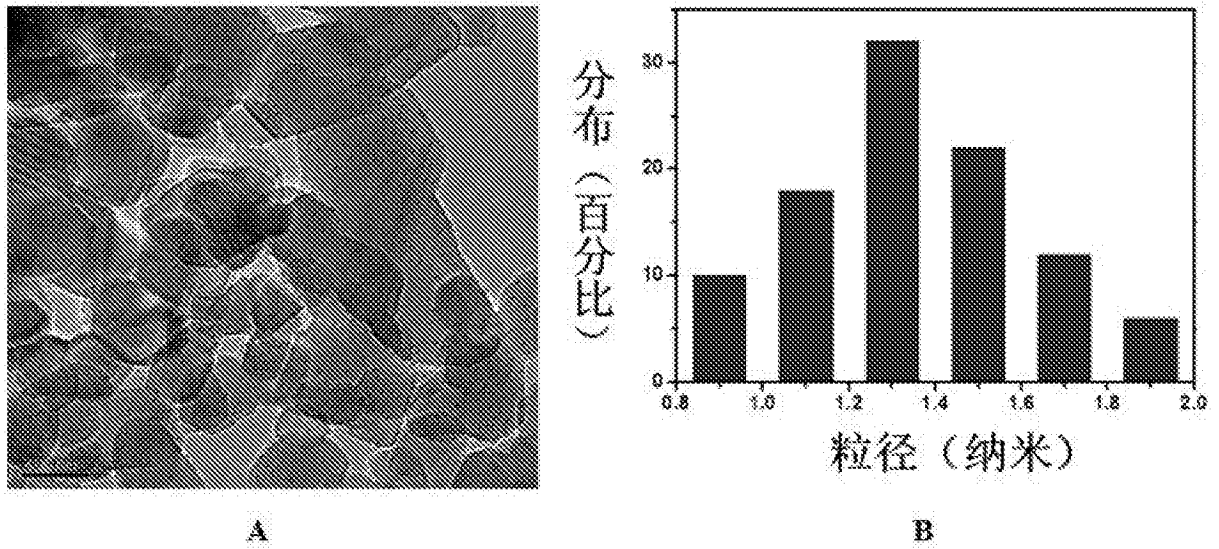


图1

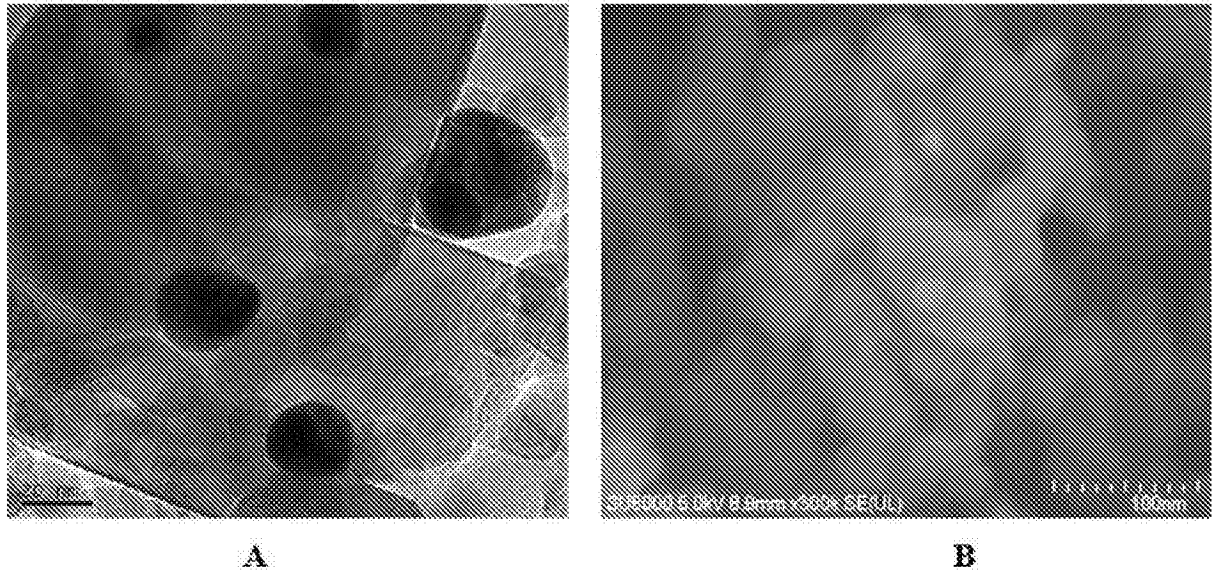
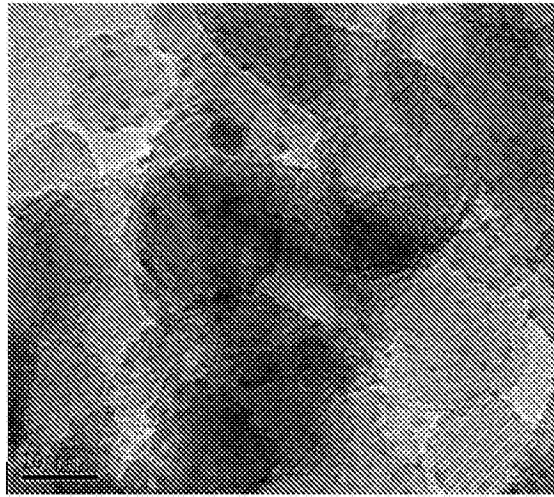
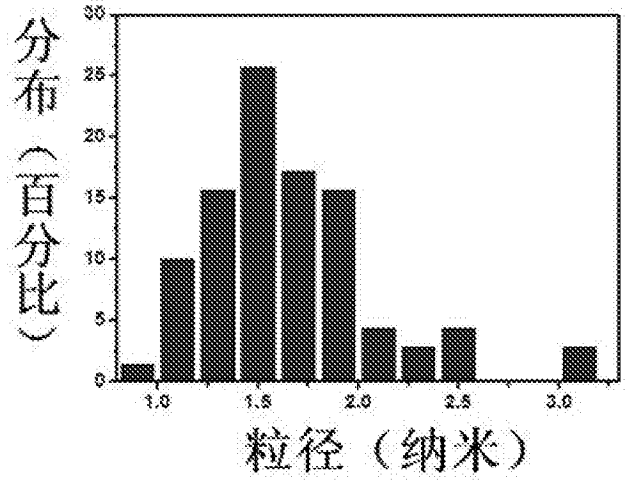


图2

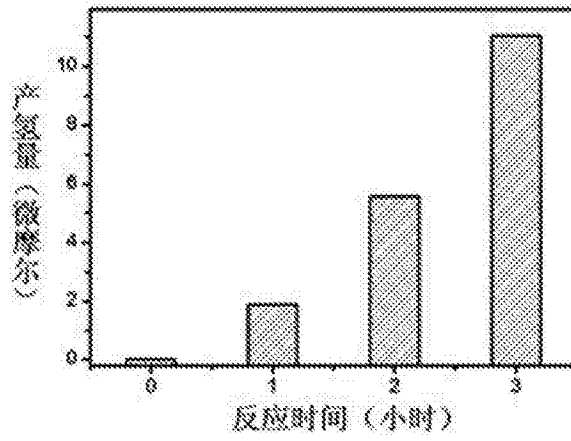


A

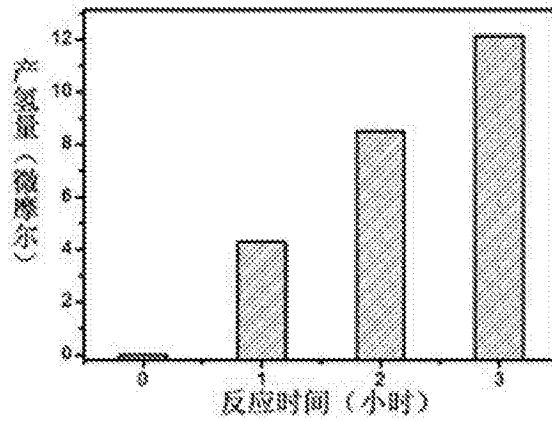


B

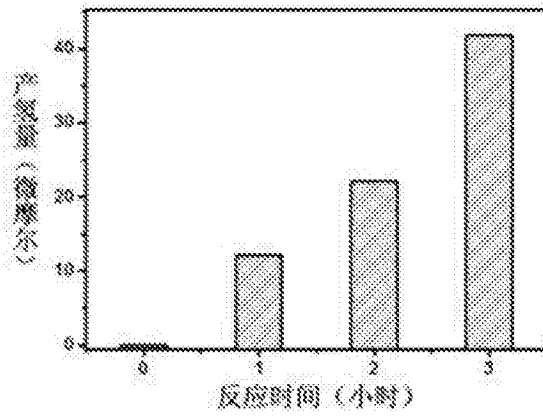
图3



A



B



C

图4