



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108837832 A

(43)申请公布日 2018.11.20

(21)申请号 201810764582.9

(22)申请日 2018.07.12

(71)申请人 湖北科技学院

地址 437000 湖北省咸宁市咸安区咸宁大道88号

(72)发明人 李月生

(74)专利代理机构 杭州千克知识产权代理有限公司 33246

代理人 裴金华

(51) Int. Cl.

B01J 23/72(2006.01)

B01J 37/34(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法

(57)摘要

本发明涉及污水处理、光催化产氢和光敏抗菌杀菌技术领域,尤其涉及一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法。其包括以下步骤:(1)将介孔单晶TiO₂分散于含有Cu²⁺的乳液体系中;(2)对步骤(1)得到的产品进行辐照。该法实现了Cu₂O和TiO₂光催化性能的协同增效,能对TiO₂进行有效的改性,以得到可应用于污水处理,光催化产氢和光敏抗菌杀菌等技术领域的Cu₂O/TiO₂复合光催化材料。

1. 一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:包括以下步骤:(1)将介孔单晶TiO₂分散于含有Cu²⁺的乳液体系中;(2)对步骤(1)得到的产品进行辐照。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:所述介孔单晶TiO₂的制备方法:按质量份将5份~40份钛源在醇分散相中于80~120℃下反应8~48 h,将得到的溶液进行离心、干燥。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:所述含有Cu²⁺的乳液体系按照质量份包括1~5份铜源、0.1~2份P123三嵌段共聚物、5~30份多元醇溶液、0.5~5份乳化剂、1~8份异丙醇、10~60份环己烷。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:辐照条件:电子束能量为1~5MeV,辐射剂量为10~120 kGy,剂量率为5~60 kGy/pass。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:将所述步骤(1)得到的产品超声混合,通入氮气0.5~2 h,并在负压下静置除泡后进行步骤(2)。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:还包括步骤(3)对辐照后得到的产品进行离心、洗涤、干燥操作。

7. 根据权利要求2所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:所述钛源为硫酸氧钛、四氯化钛、钛酸钾、钛酸四丁酯中的一种或几种。

8. 根据权利要求3所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:所述铜源为硝酸铜、硫酸铜、氯化铜、醋酸铜中的一种或几种。

9. 根据权利要求3所述的一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,其特征在于:所述乳化剂为OP、OS、Triton X-10、Brij56、Spain、Tween中的一种或几种。

一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理、光催化产氢和光敏抗菌杀菌技术领域,尤其涉及一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法。

背景技术

[0002] 1972年,日本东京大学教授Fujiashima和Honda发现:在光的作用下,TiO₂单晶电极可将H₂O分解为H₂和O₂,为人们对太阳能转化利用的探索开辟了一条崭新的途径。TiO₂具有无毒,化学稳定性好,价格低廉以及较强的光催化性能等优点,从而成为最有研究价值的光催化剂。但TiO₂自身具有其局限性,带隙较宽($E_g=3.0\sim 3.2$ eV),光吸收仅局限于紫外光区域($\lambda < 387$ nm),而太阳光中紫外线的含量不到5%,故使得太阳能的利用率很低,光生电子空穴容易发生复合,光催化效率低。为了扩展TiO₂光催化剂的光谱响应范围和提高其光催化效率,必须对TiO₂进行有效的改性。

[0003] 扩展TiO₂光催化剂吸收范围的诸多改性方法中,复合带隙较窄的半导体成为最有希望的方法之一。Cu₂O,p型半导体,禁带宽度2.0 eV,目前在制氢、超导体、太阳能电池及光催化方面应用广泛。Cu₂O是良好的可见光催化剂,具有良好的光催化性能而且储量大,无毒廉价。但存在光照后生成的载流子不稳定且容易复合的缺陷,大大降低其光催化效率。通过Cu₂O和TiO₂的复合,形成的Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂,将扩大TiO₂光的响应范围至可见光区,提高其光催化性能。研究Cu₂O/TiO₂复合光催化材料的传统制备方法主要有光化学沉积法、电化学沉积法、物理混合法、浸渍还原法、水热法等,相关研究表明:在可见光诱导下,所制备的Cu₂O/TiO₂复合光催化材料的光催化性能,比单一组分的Cu₂O和TiO₂具有明显的光催化活性。

[0004] 辐射法相对于传统的物理化学方法进行了有效的补充和完善,具体表现为:①反应过程不需要添加任何对人体有毒的物质,无需添加引发剂、还原剂等反应试剂;②反应条件温和,在室温下即可进行,操作简便,反应周期短;③通过控制聚合物组分和辐照条件可以准确调控原位辐射还原所制备的Cu₂O的含量、粒径大小、微观形貌等重要的理化参数;④原位辐射还原所制备的Cu₂O可均匀分布在介孔单晶TiO₂表面,对纳米介孔单晶TiO₂进行有效的修饰且不易流失。从综合和长远的角度看,利用辐照技术制备光催化材料所花费的经济成本较低。因此,辐射合成技术已成为催化材料制备极富前景的研究途径。

发明内容

[0005] 本发明要解决上述问题,提供一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,以对TiO₂进行有效的改性。

[0006] 本发明解决问题的技术方案是,提供一种一种纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂的原位辐射制备方法,包括以下步骤:(1)将介孔单晶TiO₂分散于含有Cu²⁺的乳液体系统中;(2)对步骤(1)得到的产品进行辐照。

[0007] 优选地,所述介孔单晶TiO₂的制备方法:按质量份将5份~40份钛源在醇分散相中于80~120℃下反应8~48 h,将得到的溶液进行离心、干燥。

[0008] 优选地,所述含有Cu²⁺的乳液体系按照质量份包括1~5份铜源、0.1~2份P123三嵌段共聚物、5~30份多元醇溶液、0.5~5份乳化剂、1~8份异丙醇、10~60份环己烷。

[0009] 优选地,辐照条件:电子束能量为1~5MeV,辐射剂量为10~120kGy,剂量率为5~60kGy/pass。

[0010] 优选地,将所述步骤(1)得到的产品超声混合,通入氮气0.5~2 h,并在负压下静置除泡后进行步骤(2)。

[0011] 优选地,还包括步骤(3)对辐照后得到的产品进行离心、洗涤、干燥操作。

[0012] 优选地,所述钛源为硫酸氧钛、四氯化钛、钛酸钾、钛酸四丁酯中的一种或几种。

[0013] 优选地,所述铜源为硝酸铜、硫酸铜、氯化铜、醋酸铜中的一种或几种。

[0014] 优选地,所述乳化剂为OP、OS、Triton X-10、Brij 56、Spain、Tween中的一种或几种。

[0015] 本发明的有益效果:

1. 利用原位电离辐射制备的纳米Cu₂O,能够有效修饰到纳米介孔单晶TiO₂的表面,从而形成纳米Cu₂O修饰的介孔单晶TiO₂异质结光催化剂,实现了Cu₂O和TiO₂光催化性能的协同增效。

[0016] 2. 具有光催化效率高、成本低、绿色简便等特点,该Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂有望有效应用于污水处理,光催化产氢和光敏抗菌杀菌等技术领域。

[0017] 3. 辐照技术无毒、反应条件温和,反应过程不添加交联剂、引发剂以及任何对人体有毒的物质,可有效避免二次污染。

具体实施方式

[0018] 以下是本发明的具体实施方式,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0019] 实施例1

按照质量份,将5份四氯化钛与叔丁醇按照一定比例混合,搅拌使其混合均匀,其中,叔丁醇作为溶剂,其用量本领域技术人员可根据经验确定。将装有上述混合液的反应釜放入恒温反应箱内,在80℃下,反应8 h,将得溶液进行离心、干燥,所得产品为纳米介孔单晶TiO₂。将1份硝酸铜粉末和0.1份P123三嵌段共聚物加入到含有5份新戊二醇的溶液中,使其混合均匀并形成稳定的分散体系。将包含0.5份OS乳化剂、1份异丙醇、10份环己烷的混合溶液,缓慢注入上述分散体系,形成新的混合分散体系。取一定量的所得纳米介孔单晶TiO₂将加入到上述所得新的混合分散体系之中,超声混合均匀,通入氮气0.5 h,并在负压下静置除泡。所得样品转移至厚度约2 mm的PE密封袋中,并置于电子束下进行原位辐射反应,选择的电子束能量为1 MeV,辐射剂量为10 kGy,剂量率为5 kGy/pass。将得到的产品经离心、洗涤、干燥后,所得样品即为Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂。

[0020] 取定量产品投入250 mL、4 mg/L的罗丹明B(模拟有机污染物)中,在室温下,对模拟物进行光催化降解实验,反应2 h后,测得降解率达到87.6%。

[0021] 实施例2

按照质量份,将10份钛酸钾与叔丁醇按照一定比例混合,搅拌使其混合均匀,其中,叔丁醇作为溶剂,其用量本领域技术人员可根据经验确定。将装有上述混合液的反应釜放入恒温反应箱内,在100℃下,反应10h,将得溶液进行离心、干燥,所得产品为纳米介孔单晶TiO₂。将2份硫酸铜粉末和0.2份P123三嵌段共聚物加入到含有10份丙三醇的溶液中,使其混合均匀并形成稳定的分散体系。将包含1份OS乳化剂、2份异丙醇、20份环己烷的混合溶液,缓慢注入上述分散体系,形成新的混合分散体系。取一定量的所得纳米介孔单晶TiO₂将加入到上述所得新的混合分散体系之中,超声混合均匀,通入氮气1h,并在负压下静置除泡。所得样品转移至厚度约2mm的PE密封袋中,并置于电子束下进行原位辐射反应,选择的电子束能量为1MeV,辐射剂量为20kGy,剂量率为10kGy/pass。将得到的产品经离心、洗涤、干燥后,所得样品即为Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂。

[0022] 取定量产品投入250mL、4mg/L的罗丹明B(模拟有机污染物)中,在室温下,对模拟物进行光催化降解实验,反应2h后,测得降解率达到89.4%。

[0023] 实施例3

按照质量份,将30份硫酸氧钛与叔丁醇按照一定比例混合,搅拌使其混合均匀,其中,叔丁醇作为溶剂,其用量本领域技术人员可根据经验确定。将装有上述混合液的反应釜放入恒温反应箱内,在120℃下,反应36h,将得溶液进行离心、干燥,所得样品为纳米介孔单晶TiO₂。将3份醋酸铜粉末和1份P123三嵌段共聚物加入到含有20份季戊四醇的溶液中,使其混合均匀并形成稳定的分散体系。将包含3份OS乳化剂、5份异丙醇、40份环己烷的混合溶液,缓慢注入上述分散体系,形成新的混合分散体系。取一定量的所得纳米介孔单晶TiO₂将加入到上述所得新的混合分散体系之中,超声混合均匀,通入氮气2h,并在负压下静置除泡。所得样品转移至厚度约2mm的PE密封袋中,并置于电子束下进行原位辐射反应,选择的电子束能量为1MeV,辐射剂量为90kGy,剂量率为30kGy/pass。将得到的产品经离心、洗涤、干燥后,所得样品即为Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂。

[0024] 取定量产品投入250mL、4mg/L的罗丹明B(模拟有机污染物)中,在室温下,对模拟物进行光催化降解实验,反应2h后,测得降解率达到97.6%。

[0025] 实施例4

按照质量份,将40份钛酸四丁酯与叔丁醇按照一定比例混合,搅拌使其混合均匀,其中,叔丁醇作为溶剂,其用量本领域技术人员可根据经验确定。将装有上述混合液的反应釜放入恒温反应箱内,在120℃下,反应48h,将得溶液进行离心、干燥,所得样品为纳米介孔单晶TiO₂。将5份氯化铜粉末和2份P123三嵌段共聚物加入到含有30份季戊四醇的溶液中,使其混合均匀并形成稳定的分散体系。将包含5份OS乳化剂、8份异丙醇、60份环己烷的混合溶液,缓慢注入上述分散体系,形成新的混合分散体系。取一定量的所得纳米介孔单晶TiO₂将加入到上述所得新的混合分散体系之中,超声混合均匀,通入氮气2h,并在负压下静置除泡。所得样品转移至厚度约2mm的PE密封袋中,并置于电子束下进行原位辐射反应,选择的电子束能量为1MeV,辐射剂量为120kGy,剂量率为60kGy/pass。将得到的产品经离心、洗涤、干燥后,所得样品即为Cu₂O/TiO₂异质结光催化剂。

[0026] 取定量产品投入250mL、4mg/L的罗丹明B(模拟有机污染物)中,在室温下,对模拟物进行光催化降解实验,反应2h后,测得降解率达到76.9%。

[0027] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领

域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。