



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101773831 A

(43) 申请公布日 2010.07.14

(21) 申请号 200910194250.2

A62D 101/20(2007.01)

(22) 申请日 2009.11.27

(71) 申请人 中国科学院广州地球化学研究所
地址 510640 广东省广州市天河区五山科华街 511 号

(72) 发明人 安太成 刘晓璐 陈江耀 李桂英

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 裘晖

(51) Int. Cl.

B01J 23/72(2006.01)

B01J 35/04(2006.01)

B01J 20/06(2006.01)

A62D 3/10(2007.01)

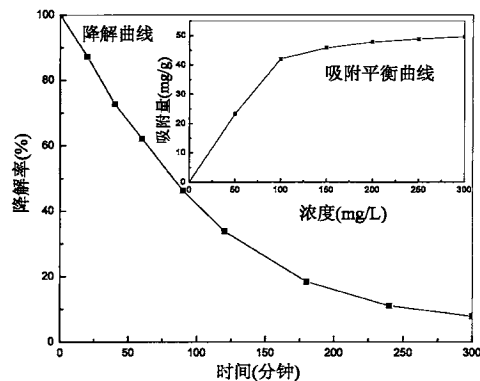
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种微孔氧化亚铜可见光催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于吸附催化材料技术领域,公开了一种微孔氧化亚铜可见光催化剂及其制备方法和应用。该催化剂的制备方法是将铜盐和还原剂加入到非离子表面活性剂中,待溶液混合均匀后,调节 pH 值,而后装入聚四氟乙烯罐中,充分水热反应,将沉淀物用去水离子反复离心洗涤,而后与无水乙醇混合后装入聚四氟乙烯罐并在微波炉中反应,反应后的沉淀物再经无水乙醇洗涤后,在空气中烘干,研磨过筛即得。本发明微孔氧化亚铜可见光催化剂对有机污染物有较强的吸附性能和可见光催化活性,实现了有机污染物的吸附与光催化氧化的一体化,大大增强可见光催化降解有机污染物的反应速率和效率。



1. 一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将铜盐和还原剂按摩尔比为 1 ~ 100 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 1 ~ 50g/L 的非离子表面活性剂中,充分搅拌后,得均匀混合溶液;

(2) 用酸或碱溶液调节步骤(1)所得均匀混合溶液 pH 值为 1 ~ 8,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 60 ~ 250°C 下水热反应 2 ~ 72 小时;

(3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 10 ~ 100mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以输出功率 280 ~ 700W 加热 5 ~ 60 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 50 ~ 200°C 烘干,研磨过 50 ~ 400 目筛,即得微孔氧化亚铜可见光催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述铜盐为硝酸铜、醋酸铜或硫酸铜。

3. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述还原剂为柠檬酸、抗坏血酸或 D- 山梨醇。

4. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述非离子表面活性剂为聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯三嵌段共聚物、聚乙烯醇或聚环氧乙稀。

5. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述酸为醋酸、盐酸、硫酸或硝酸。

6. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水。

7. 根据权利要求 1 所述的一种微孔氧化亚铜可见光催化剂的制备方法,其特征在于:所述水为去离子水。

8. 一种微孔氧化亚铜可见光催化剂,就是通过权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的制备方法制备而成的。

9. 权利要求 8 所述的微孔氧化亚铜可见光催化剂在环保领域中的应用。

10. 权利要求 8 所述的微孔氧化亚铜可见光催化剂作为选择性吸附剂或光催化剂的应用。

一种微孔氧化亚铜可见光催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于吸附型催化材料技术领域,特别涉及一种微孔氧化亚铜(Cu_2O)可见光催化剂及其制备方法和在水体和大气环境保护领域中的应用。

背景技术

[0002] Cu_2O 是一种典型的金属缺位P-型半导体,对可见光具有较高的吸收系数。在太阳光的照射下, Cu_2O 粒子使水分解为氢气和氧气,与 TiO_2 受到紫外光照射能够分解水为氢气和氧气的现象一致,这预示着 Cu_2O 有可能具有良好的可见光催化性能。因此, Cu_2O 的制备及其用作可见光催化剂的研究已成为当今的一个热点。

[0003] 虽然研究人员已经开发出多种 Cu_2O 可见光催化剂的合成方法,如水解法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法等,但是由于这些方法各自存在一定的缺点以及 Cu_2O 自身的特性,在实际的制备过程中仍存在着很多亟待解决的问题。水热法由于能够很好地克服颗粒粉体的团聚问题,且其合成产物具有粉末细、纯度高、分散性好、晶型好、形状可控和利于环境净化等优点,因此目前已经成为研究人员最为关注的材料制备方法之一。但是在水热法制备 Cu_2O 的过程中,反应的温度和时间、前驱体溶液的pH值变化、源物质的种类和量、反应添加剂的种类和量以及反应后处理方式等因素都会对产物的组成、形态以及物理化学性能造成一定的影响。因此如何对水热合成 Cu_2O 的这些影响因素进行合理的优化和筛选以达到控制产物形貌,进而得到纯度高、晶形好、尺寸均一、性质稳定的 Cu_2O 晶体仍旧是制备 Cu_2O 光催化剂的难点。

发明内容

[0004] 为了解决上述现有技术中存在的不足之处,本发明的首要目的是提供一种微孔 Cu_2O 可见光催化剂。该微孔 Cu_2O 可见光催化剂对有机污染物不但具有较强的吸附性能,而且具有较强的可见光催化活性。

[0005] 本发明的另一目的是提供上述微孔 Cu_2O 可见光催化剂的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的是提供上述微孔 Cu_2O 可见光催化剂的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种微孔 Cu_2O 可见光催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将铜盐和还原剂按摩尔比为1~100:1加入到持续搅拌的浓度为1~50g/L的非离子表面活性剂中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0009] (2) 用酸或碱溶液调节步骤(1)所得均匀混合溶液pH值为1~8,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在60~250℃下水热反应2~72小时。

[0010] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例10~100mL/g混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率280~700W加热5~60分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中50~200℃烘干,研磨过50~400目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0011] 为了更好地实现本发明：

[0012] 步骤 (1) 中, 所述铜盐为硝酸铜、醋酸铜或硫酸铜等, 所述还原剂为柠檬酸、抗坏血酸或 D- 山梨醇等, 所述非离子表面活性剂为聚氧乙烯 - 聚氧丙稀 - 聚氧乙烯三嵌段共聚物 (P123)、聚乙烯醇 (PVA) 或聚环氧乙烯 (PEO) 等；

[0013] 步骤 (2) 中, 所述酸为醋酸、盐酸、硫酸或硝酸等；所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水等；

[0014] 上述步骤中涉及的水均为去离子水。

[0015] 一种微孔 Cu_2O 可见光催化剂, 就是通过上述方法制备而成的。

[0016] 本发明的微孔 Cu_2O 可见光催化剂可以在环保领域作为选择性吸附剂或光催化剂, 具有广阔的环境保护应用潜力。

[0017] 本发明和现有技术相比, 具有如下优点和有益效果：

[0018] 本发明是利用本身也是环境污染物的铜离子在水热条件下制备出一种新型高效的吸附 - 光催化一体化材料——微孔 Cu_2O 可见光催化剂。本发明制备出的微孔 Cu_2O 可见光催化剂对有机污染物甲基橙的平衡吸附量可以达到了 49.6mg/g；在可见光照射下 5h 内对 20mg/L 甲基橙的降解率为 92.2%；实现了有机污染物的吸附与光催化氧化的一体化, 使得催化剂表面产生的羟基自由基在原位可以有效地矿化降解吸附材料所吸附、富集的有机污染物, 大大增强可见光催化降解有机污染物的反应速率和效率, 同时原位解决了吸附剂的再生难题, 避免了吸附剂的后处置和二次污染问题。

附图说明

[0019] 图 1 为微孔 Cu_2O 可见光催化剂的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱；

[0020] 其中, ■ : Cu_2O ；

[0021] 图 2 为微孔 Cu_2O 可见光催化剂的场发射扫描电镜图 (SEM)；

[0022] 图 3 为微孔 Cu_2O 可见光催化剂对甲基橙的等温吸附曲线图和光催化降解动力学曲线图。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述, 但本发明的实施方式不限于此。

[0024] 下述实施例所用微波炉为格兰仕微波炉 P70D20TP-C6 (W0), 化学试剂无特别说明为市售化学分析纯。

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 将硝酸铜和抗坏血酸按摩尔比为 10 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 5g/L 的聚氧乙烯 - 聚氧丙稀 - 聚氧乙烯三嵌段共聚物 (P123) 中, 充分搅拌后, 得均匀混合溶液。

[0027] (2) 用硝酸溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 2, 而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中, 在 180°C 下水热反应 10 小时。

[0028] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后, 收集罐底沉淀物, 用去离子水反复离心洗涤, 将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 20mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中, 放入微波炉, 以微波功率 700W 加热 10 分钟, 反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤, 而后在空气中

80℃烘干,研磨过 200 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0029] 所得微孔 Cu_2O 可见光催化剂的性能如下:

[0030] 1、XRD 图谱

[0031] 对微孔 Cu_2O 可见光催化剂进行了 XRD 分析,图谱结果如图 1 所示。由图可以看出本发明所制备的催化剂在 $2\theta = 29.520^\circ, 36.360^\circ, 42.240^\circ, 61.301^\circ, 73.442^\circ$ 和 77.320° 出现了相应的衍射峰,经对照 (JCPDS card No. 05-0667) 发现与 Cu_2O 的特征峰相一致,这意味着已经成功制备出纯度很高的 Cu_2O ,并且可以预测该催化剂可能具有很好的可见光催化活性。

[0032] 2、SEM 图

[0033] 图 2 给出了微孔 Cu_2O 可见光催化剂的场发射扫描电镜图。由图可以看出,本发明所制备的 Cu_2O 可见光催化剂是一种直径为 $3.0\mu\text{m}$ 左右的空心微米球,这表明该催化剂属于微孔材料且可能具有很好的吸附性能。

[0034] 3. 微孔 Cu_2O 可见光催化剂的吸附性能和光催化活性的研究

[0035] 图 3 为微孔 Cu_2O 可见光催化剂对甲基橙的等温吸附曲线和可见光催化降解动力学曲线。由等温吸附曲线可以看出,该光催化剂对甲基橙具有很强的吸附能力,其平衡吸附量可以达到 49.6mg/g 。另外该光催化剂还展现出良好的可见光催化活性,在可见光照射下 5h 内 20mg/L 甲基橙的降解率可达到 92.2% 。通过以上结果可以看出本发明制备的微孔 Cu_2O 可见光催化剂是一种集高吸附和高光催化活性于一体的新型材料。

[0036] 本发明所述微孔 Cu_2O 可见光催化剂具有很好的吸附性能和可见光催化性能,可以在环保领域作为有机污染物选择性吸附剂和催化剂,具有广泛的应用潜力。

[0037] 根据以下实施例制备出的 Cu_2O 可见光催化剂的 XRD 图谱与 SEM 图与实施例 1 类似,同样具有很好的吸附能力和可见光催化活性。

[0038] 实施例 2

[0039] (1) 将硝酸铜和抗坏血酸按摩尔比为 $10:1$ 加入到持续搅拌的浓度为 1g/L 的聚环氧乙烯 (PEO) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0040] (2) 用盐酸溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 1,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 150°C 下水热反应 18 小时。

[0041] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 10mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 462W 加热 25 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 50°C 烘干,研磨过 400 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0042] 实施例 3

[0043] (1) 将醋酸铜和 D-山梨醇按摩尔比为 $1:1$ 加入到持续搅拌的浓度为 50g/L 的聚乙烯醇 (PVA) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0044] (2) 用醋酸溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 7,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 60°C 下水热反应 72 小时。

[0045] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用去离子水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 100mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 700W 加热 5 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中

200℃烘干,研磨过 50 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0046] 实施例 4

[0047] (1) 将硫酸铜和柠檬酸按摩尔比为 100 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 10g/L 的聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯三嵌段共聚物 (P123) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0048] (2) 用氨水溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 8,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 250℃下水热反应 2 小时。

[0049] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 45mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 462W 加热 30 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 100℃烘干,研磨过 200 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0050] 实施例 5

[0051] (1) 将硝酸铜和柠檬酸按摩尔比为 40 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 15g/L 的聚乙烯醇 (PVA) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0052] (2) 用氢氧化钾溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 5,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 120℃下水热反应 24 小时。

[0053] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用去离子水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 30mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 280W 加热 40 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 150℃烘干,研磨过 150 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0054] 实施例 6

[0055] (1) 将硫酸铜和抗坏血酸按摩尔比为 4 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 5g/L 的聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙烯三嵌段共聚物 (P123) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0056] (2) 用氢氧化钠溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 6,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 110℃下水热反应 48 小时。

[0057] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 80mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 280W 加热 60 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 90℃烘干,研磨过 300 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0058] 实施例 7

[0059] (1) 将醋酸铜和 D-山梨醇按摩尔比为 25 : 1 加入到持续搅拌的浓度为 30g/L 的聚环氧乙烯 (PEO) 中,充分搅拌后,得均匀混合溶液。

[0060] (2) 用硫酸溶液调节步骤 (1) 所得均匀混合溶液 pH 值为 3,而后将调节好的溶液装入聚四氟乙烯罐中,在 200℃下水热反应 8 小时。

[0061] (3) 待聚四氟乙烯罐中溶液冷却后,收集罐底沉淀物,用去离子水反复离心洗涤,将无水乙醇与洗涤后的沉淀物按体积质量比例 50mL/g 混合后装入聚四氟乙烯罐中,放入微波炉,以微波功率 595W 加热 10 分钟,反应后的沉淀物先经无水乙醇洗涤,而后在空气中 180℃烘干,研磨过 100 目筛,即得微孔 Cu_2O 可见光催化剂。

[0062] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,

均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

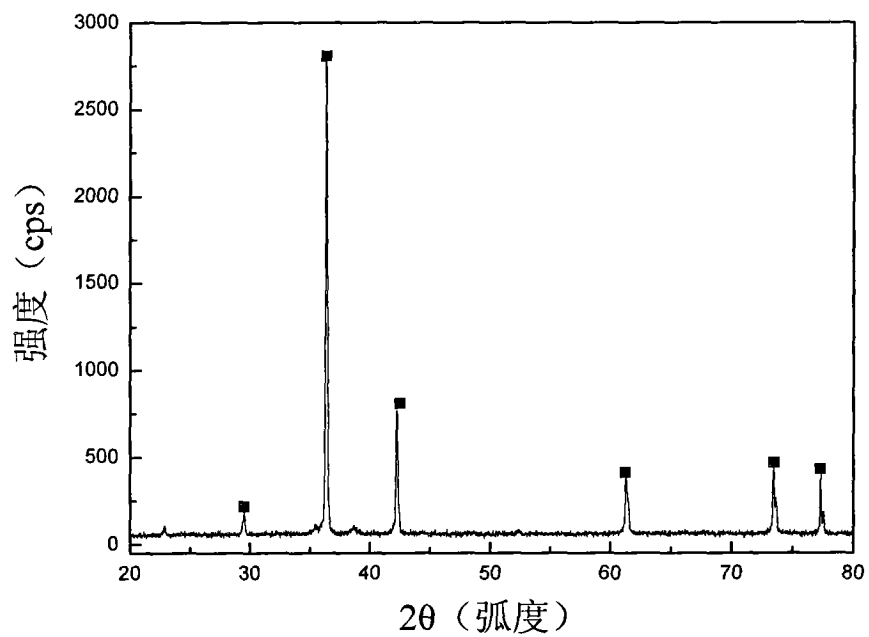


图 1

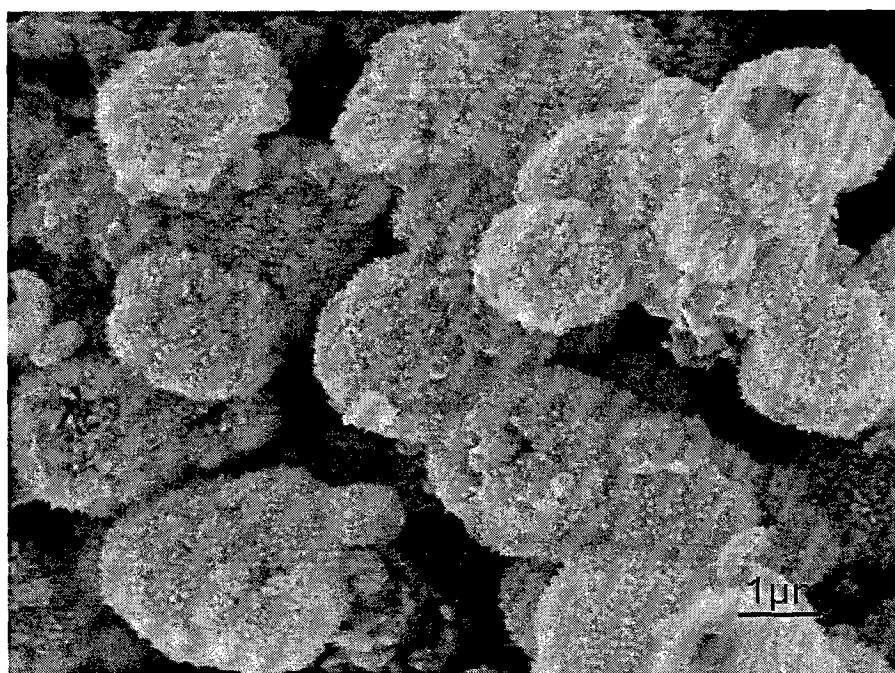


图 2

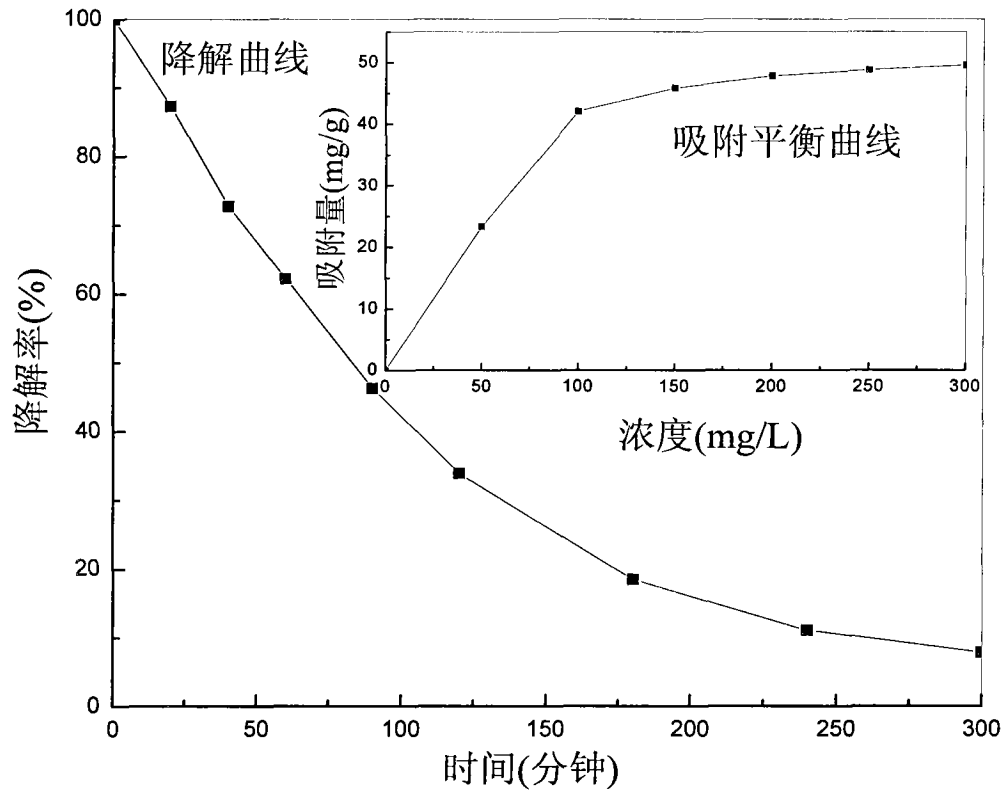


图 3