



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107008259 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201710271239.6

(22)申请日 2017.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107008259 A

(43)申请公布日 2017.08.04

(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 翁波 唐紫蓉

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊 林捷

(51)Int.Cl.

B01J 23/52(2006.01)

B01J 35/08(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

(56)对比文件

CN 105214656 A,2016.01.06,

CN 105985208 A,2016.10.05,

CN 105327717 A,2016.02.17,

CN 104307514 A,2015.01.28,

CN 104274835 A,2015.01.14,

曹寅虎等.金纳米颗粒在等离子体共振光催化剂中的作用机理研究.《影像科学与光化学》.2015,第33卷(第5期),

Miaomiao Ye等.Preparation of SiO₂@Au@TiO₂ core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation.《Chemical Engineering Journal》.2013,第226卷

Ryeri Lee等.Design of gold nanoparticles-decorated SiO₂@TiO₂ core/shell nanostructures for visible light-activated photocatalysis.《RSC Advances》.2017,第7卷

审查员 朱婧

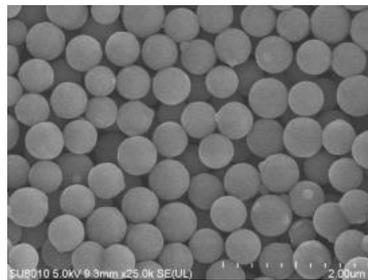
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂

(57)摘要

本发明公开一种核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂及其制备方法。用TEOS水解制备二氧化硅纳米球;将所制的纳米二氧化硅球修饰后与纳米金团簇复合,再包裹一层二氧化钛纳米层形成核壳结构纳米金团簇-二氧化钛高效复合型催化剂;在可见光光照下,该催化剂表现出优异的光催化降解有机染料罗丹明B的活性和稳定性;由于制备方法简单易行,催化剂廉价且方便回收重复利用,该复合型光催化材料在材料制备技术领域和环境污染降解领域具有广泛地实用价值和前景。



1. 核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的制备方法,其特征在于:所述复合型催化剂中的核壳结构具体为:以二氧化硅纳米球为核,纳米金团簇均匀分布在其表面上,然后再被二氧化钛包裹形成核壳结构;具体制备方法包括以下步骤:

(1) 二氧化硅纳米球的制备:

将水、异丙醇和25wt%-28wt%浓氨水混合搅拌后在35 °C回流,在加入0.6 mL的99wt% TEOS作为种子液,30 min后再加入5 mL的TEOS溶液,并且持续回流2 h,然后离心、洗涤、干燥得到二氧化硅纳米球;

(2) 正电化二氧化硅纳米球的制备:

将步骤(1)制得的二氧化硅纳米球加入到乙醇中,并加入支化聚乙烯亚胺水溶液,然后在60 °C回流4 h,然后离心、洗涤、干燥得到正电化二氧化硅纳米球;

(3) 纳米金团簇的制备:

将0.24 g 氯化金三水合物分散到300 mL水中,加入0.276 g 半胱氨酸搅拌至无色后在70 °C回流24 h,然后用乙腈进行纯化,并用水和乙腈的混合溶液洗涤,最后分散在水溶液中得到纳米金团簇水溶液;

(4) 纳米金团簇-二氧化硅纳米球的制备:

将步骤(2)制得的0.1 g正电化二氧化硅纳米球分散到水中,并逐滴加入5 mL 0.2 mg/mL纳米金团簇水溶液,搅拌后,离心、洗涤、干燥得到纳米金团簇-二氧化硅纳米球;

(5) 核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的制备:

将步骤(4)制得的纳米金团簇-二氧化硅纳米球分散到乙醇中,然后再加入0.08 g十六烷基胺和0.2 mL 氨水,搅拌1 min后加入0.05-0.2 mL异丙醇钛,反应10 min后,离心、洗涤、干燥得到核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂。

2. 根据权利要求1所述的核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,支化聚乙烯亚胺水溶液的浓度为86 mg/mL。

3. 一种如权利要求1所述方法制备的核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的应用,其特征在于:用于可见光降解有机染料罗丹明B。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:复合型催化剂在波长>420 nm的可见光下照射0.5 h,罗丹明B的降解率为97.9%。

核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂

技术领域

[0001] 本发明属于光催化材料制备和光催化技术领域,具体涉及一种核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳米金团簇,是指在一定的分子层保护下,由几个到几百个金原子组成的相对稳定的分子级聚集体。由于纳米金团簇直径一般小于2 nm,接近于电子的费米波长,于是纳米金团簇产生了类似分子的性质,具有独特的光学性质、电学性质、化学活性等。目前,纳米金团簇已成为国内外研究学者关注的热点,并在生物传感、免疫反应、异相催化和太阳能转化等领域中得到广泛应用。

[0003] 其中,由于纳米金团簇既能作为光敏剂又能作为反应活性位点,因而被广泛的应用在太阳能转化的各个领域,例如,光解水产氢,选择性有机转化和污染降解等。但是,纳米金团簇在光照条件下不稳定,容易聚集变成纳米金颗粒,从而导致其催化活性降低也使得催化反应的机理变的十分复杂。然而,目前还没有一种有效的方法能够显著提高纳米金团簇的光照稳定性。

[0004] 此外,在众多报道纳米金团簇-半导体复合材料应用于太阳能转化方面的文献中,纳米金团簇负载的到半导体上的方法通常是简单的机械搅拌,而通过对两者之间的结构设计和优化来获得高催化活性的纳米金团簇-半导体复合材料报道却很少。因此,如何提高纳米金团簇在光照条件下的稳定性和优化纳米金团簇-半导体复合材料之间的结构以提升催化活性成为了研究的难点。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种核壳结构纳米金团簇-二氧化钛高效复合型催化剂及其制备方法,以解决纳米金团簇复合材料活性低和稳定性差的问题,所制备的催化剂具有优异的光催化降解罗丹明B的活性和稳定性。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种制备如上所述的核壳结构纳米金团簇-二氧化钛高效复合型催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 二氧化硅纳米球的制备:

[0009] 将水、异丙醇和25wt%-28wt%浓氨水混合搅拌后在35 °C回流,在加入0.6 mL的99wt%TEOS作为种子液,30 min后再加入5 mL的TEOS溶液,并且持续回流2 h,然后离心、洗涤、干燥得到二氧化硅纳米球;

[0010] (2) 正电化二氧化硅纳米球的制备:

[0011] 将步骤(1)制得的二氧化硅纳米球加入到乙醇中,并加入86 mg/mL支化聚乙烯亚胺水溶液,然后在60 °C回流4 h,然后离心、洗涤、干燥得到正电化二氧化硅纳米球;

[0012] (3) 纳米金团簇的制备:

[0013] 将0.24 g 氯化金三水合物分散到300 mL水中,加入0.276 g 半胱氨酸搅拌至无色后在70 °C回流24 h,然后用乙腈进行纯化,并用水和乙腈的混合溶液洗涤,最后分散在水溶液中得到纳米金团簇水溶液;

[0014] (4) 纳米金团簇-二氧化硅纳米球的制备:

[0015] 将步骤(2)制得的0.1 g正电化二氧化硅纳米球分散到水中,并逐滴加入5 mL 0.2 mg/mL纳米金团簇水溶液,搅拌后,离心、洗涤、干燥得到纳米金团簇-二氧化硅纳米球;

[0016] (5) 核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的制备:

[0017] 将步骤(4)制得的纳米金团簇-二氧化硅纳米球分散到乙醇中,然后再加入0.08 g 十六烷基胺和0.2 mL 氨水,搅拌1 min后加入0.05-0.2 mL异丙醇钛,反应10 min后,离心、洗涤、干燥得到核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂。

[0018] 光催化降解有机染料罗丹明B的具体步骤如下:

[0019] (1) 将10 mg的纳米金团簇-二氧化钛半导体复合材料加入到40 mL罗丹明B水溶液(10 ppm)中混合超声;

[0020] (2) 在室温下搅拌3 h以达到吸附平衡;

[0021] (3) 用波长大于420 nm的可见光照射反应体系,光照0.5 h后吸取一定量的反应溶液,离心将催化剂除去;

[0022] (4) 用紫外可见分光光度计测试溶液中罗丹明B的浓度。

[0023] 本发明的显著优点在于:

[0024] (1) 本发明将具有核壳结构的纳米金团簇-二氧化钛半导体高效复合型催化剂用于罗丹明B的降解反应,具有高催化效率,稳定性好等优点;

[0025] (2) 开发高效的可见光驱动的降解罗丹明B光催化剂,有利于环境和能源的可持续发展。

附图说明

[0026] 图1是核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的扫描电镜图。

[0027] 图2是核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的透射电镜图。

[0028] 图3是二氧化硅,纳米金团簇-二氧化硅和核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的降解罗丹明B的活性图。

[0029] 图4是核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的降解罗丹明B的稳定性图。

具体实施方式

[0030] 本发明用下列实施例来进一步说明本发明,但本发明的保护范围并不限于下列实施例。

[0031] 实施例1

[0032] 二氧化硅的制备:

[0033] 将23 mL水、63.3 mL 异丙醇和13 mL浓氨水(25wt%-28wt%)混合后加热到35 °C,在加入0.6 mL的TEOS(99wt%),30 min后在加入5 mL的TEOS,并且在35 °C维持2 h,然后离心、洗涤、干燥得到二氧化硅纳米球;

[0034] 取10 mg 所制的二氧化硅纳米球加入到40 mL罗丹明B水溶液(10 ppm)中混合超

声,在室温下搅拌3 h以达到吸附平衡,而后,用波长大于420 nm的可见光照射反应体系,光照0.5 h后吸取一定量的反应溶液,离心将催化剂除去,用紫外可见分光光度计测试溶液中罗丹明B的浓度。

[0035] 实施例2

[0036] 纳米金团簇-二氧化硅的制备:

[0037] 将23 mL水、63.3 mL 异丙醇和13 mL浓氨水(25wt%-28wt%)混合后加热到35 °C,在加入0.6 mL的TEOS(99wt%),30 min后在加入5 mL的TEOS,并且在35 °C维持2 h,然后离心、洗涤、干燥得到二氧化硅纳米球;将0.4 g二氧化硅纳米球分散到200 mL乙醇溶液中,然后加入4 mL 支化聚乙烯亚胺水溶液(86 mg/mL),在60 °C下回流4 h后得到正电化二氧化硅纳米球;将0.24 g氯化金三水合物分散到300 mL水中,加入0.276 g半胱氨酸搅拌至无色后在70 °C回流24 h,然后用乙腈进行纯化,并用水比乙腈为1:3的混合溶液洗涤,最后分散在水溶液中得到纳米金团簇水溶液;将100 mg 的正电化二氧化硅纳米球分散到100 mL水中,滴入5 mL纳米金团簇(0.2 mg/mL),搅拌1 h后得到纳米金团簇-二氧化硅纳米球。

[0038] 取10 mg 所制的纳米金团簇-二氧化硅加入到40 mL罗丹明B水溶液(10 ppm)中混合超声,在室温下搅拌3 h以达到吸附平衡,而后,用波长大于420 nm的可见光照射反应体系,光照0.5 h后吸取一定量的反应溶液,离心将催化剂除去,用紫外可见分光光度计测试溶液中罗丹明B的浓度。

[0039] 实施例3

[0040] 核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂的制备:

[0041] 将23 mL水、63.3 mL 异丙醇和13 mL浓氨水(25wt%-28wt%)混合后加热到35 °C,在加入0.6 mL的TEOS(99wt%),30 min后在加入5 mL的TEOS,并且在35 °C维持2 h,然后离心、洗涤、干燥得到二氧化硅纳米球;将0.4 g二氧化硅纳米球分散到200 mL乙醇溶液中,然后加入4 mL 支化聚乙烯亚胺水溶液(86 mg/mL),在60 °C下回流4 h后得到正电化二氧化硅纳米球;将0.24 g氯化金三水合物分散到300 mL水中,加入0.276 g半胱氨酸搅拌至无色后在70 °C回流24 h,然后用乙腈进行纯化,并用水比乙腈为1:3的混合溶液洗涤,最后分散在水溶液中得到纳米金团簇水溶液;将100 mg 的正电化二氧化硅纳米球分散到100 mL水中,滴入5 mL纳米金团簇(0.2 mg/mL),搅拌1 h后得到纳米金团簇-二氧化硅纳米球;将80 mg纳米金团簇-二氧化硅纳米球加入到9.74 mL的乙醇中,然后加入80 mg的 HDA和0.2 mL的氨水,超声搅拌1 min后,加入0.15 mL的TIP,反应10 min后,离心洗涤,得到核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂。

[0042] 取10 mg所制的核壳结构纳米金团簇-二氧化钛复合型催化剂加入到40 mL罗丹明B水溶液(10 ppm)中混合超声,在室温下搅拌3 h以达到吸附平衡,而后,用波长大于420 nm的可见光照射反应体系,光照0.5 h后吸取一定量的反应溶液,离心将催化剂除去,用紫外可见分光光度计测试溶液中罗丹明B的浓度。

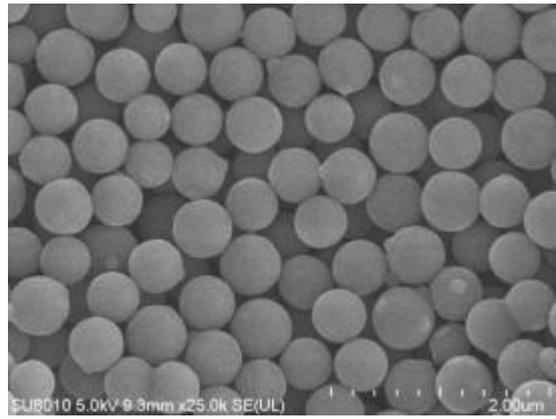


图1

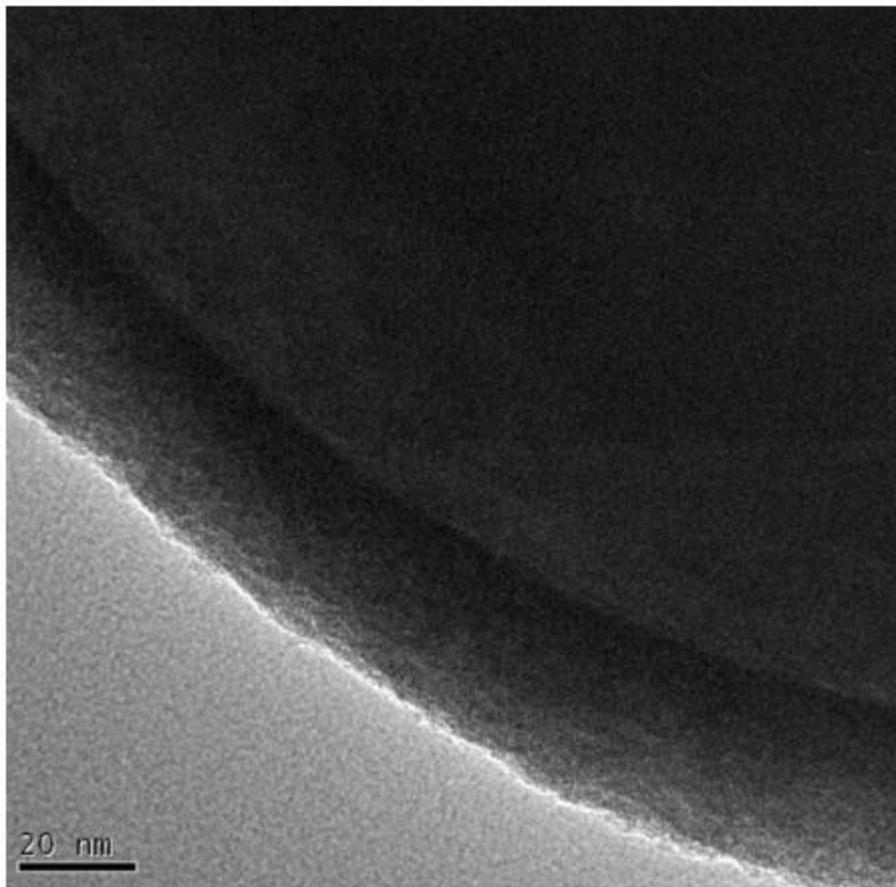


图2

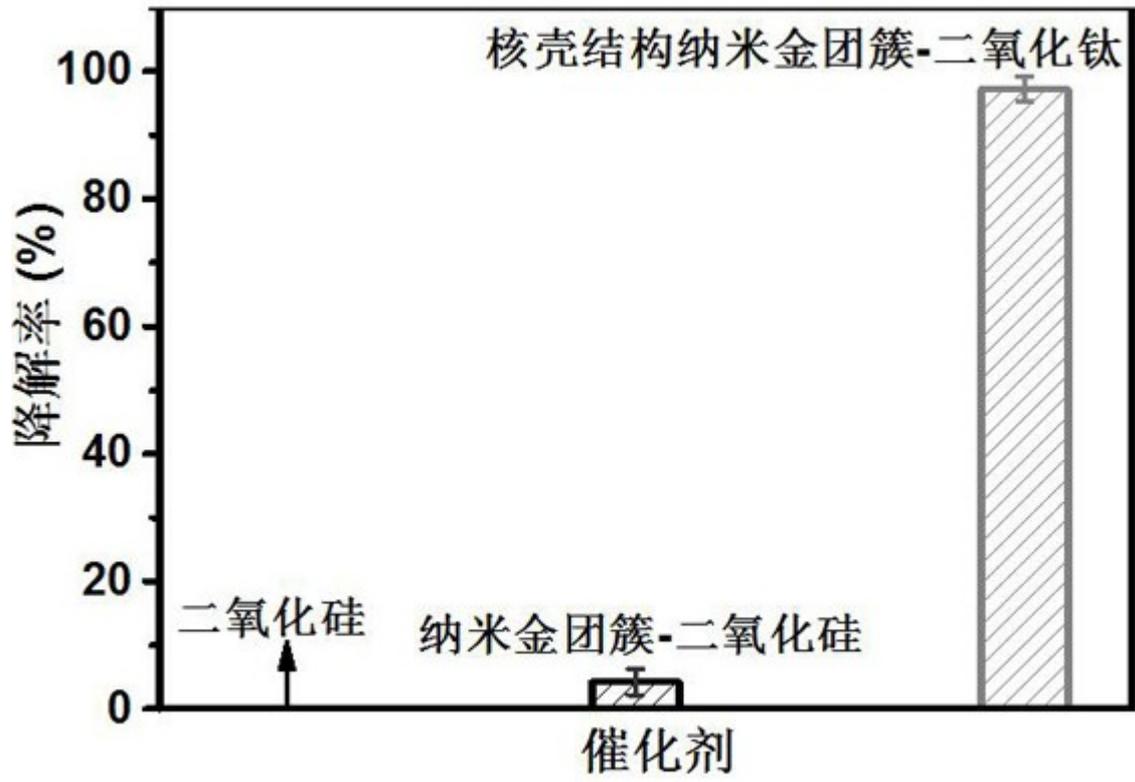


图3

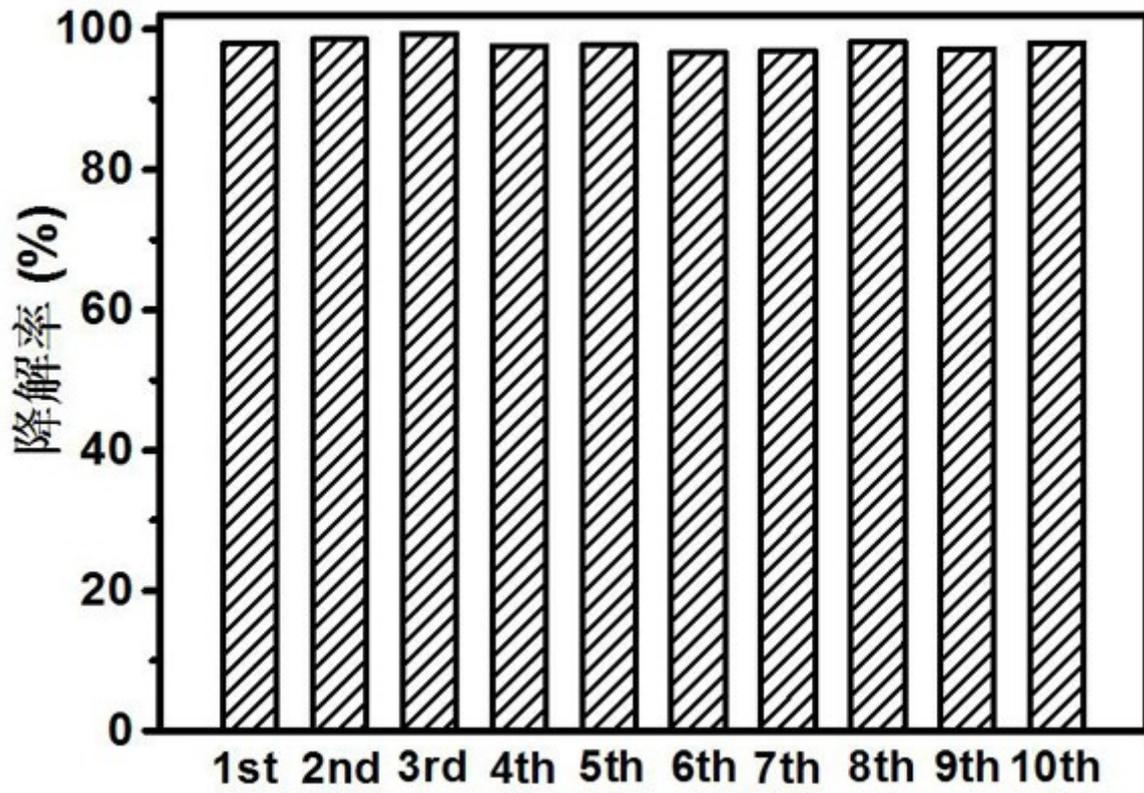


图4