



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103084177 A

(43) 申请公布日 2013.05.08

(21) 申请号 201310039774.0

(22) 申请日 2013.01.31

(71) 申请人 华东师范大学

地址 200062 上海市普陀区中山北路 3663
号

(72) 发明人 张云艳 潘珍珠 徐建 徐盈盈
张艳霞 马士禹

(74) 专利代理机构 上海麦其知识产权代理事务
所(普通合伙) 31257

代理人 董红曼

(51) Int. Cl.

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 23/60 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无模板贵金属修饰的氧化
锌(ZnO)纳米复合材料的制备方法,依次加入醋
酸锌、乙醇以及贵金属盐溶液,搅拌,形成混合液
后转移至高压釜中,充分反应后冷却至常温,经分
离、洗涤、干燥后得到目的产物。本发明制备方法
是以乙醇为溶剂,无需酸、碱、表面活性剂、聚合物
等试剂的参与,制备过程简单,无毒性无污染,绿
色洁净,广泛适于工业化规模生产。

1. 一种无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

a、依次加入醋酸锌、乙醇以及贵金属盐溶液,搅拌,形成混合液;

b、将所述混合液移到反应釜中反应;

c、自然冷却至常温,经分离、洗涤、干燥得到所述贵金属修饰氧化锌纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述贵金属为金、银、铂之任意一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述贵金属盐溶液为氯金酸溶液、硝酸银溶液、或氯铂酸溶液。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述醋酸锌与所述乙醇的摩尔比为1 : 10000 ~ 1 : 1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述贵金属盐溶液与所述醋酸锌的摩尔比为0 ~ 1 : 1。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为80 ~ 180℃。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应时间为2 ~ 24小时。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述分离采用转速为5000 ~ 12000转/分的离心机离心5 ~ 30分钟;所述洗涤采用乙醇和二次蒸馏水进行多次洗涤;所述干燥为置于温度为15 ~ 50℃的真空干燥箱中。

9. 根据权利要求1所述制备方法制备得到的无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料。

一种无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备技术领域,尤其是涉及一种无模板贵金属修饰的氧化锌(ZnO)纳米复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 21世纪人类面临的最大问题是能源和环境问题,利用太阳能解决环境问题越来越受到人们的重视。以金属氧化物半导体为催化剂的光催化技术,为我们提供了一种理想的能源利用和环境治理的方法。纳米材料体系因其具有的独特性质逐渐成为近些年来材料学领域研究的热点。由于纳米尺寸的物质具有奇特物理化学性质(如表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等)以及诱人的应用前景,纳米科技已成为21世纪科学与技术研究领域的前沿和主导。最近,研究者们通过纳米技术合成了各种各样的纳米杂交产物,如合成核、壳、纳米复合物等及通过把具有不同性能的纳米材料进行组合,使其相互补充,从而达到具有多种功能的纳米材料。而且,这种杂交的纳米产物还有可能因为其强烈的组合而产生一些新的功能。金属-半导体纳米复合材料作为这些杂交产物中的一种,由于其在许多不同领域如电子传输、生物标签、电子记忆、光化学太阳能电池和传感器光催化等方面的潜在应用而备受关注。其中,半导体-金属纳米复合物在催化应用方面备受青睐。因半导体光催化氧化技术具有效率高、能耗低、操作简便、反应条件温和、适用范围广及可减少二次污染等突出特点而被广泛研究。

[0003] 氧化锌(ZnO)是一种直接带隙半导体,禁带宽度为3.2eV,与二氧化钛(TiO₂)类似,具有高催化活性、价格低廉和环境友好等优点,使得纳米结构的ZnO成为最具潜力的光催化剂之一。但是限制ZnO纳米结构体系获得最大催化效率的是其光生电子和空穴的快速复合。因此,设计和对ZnO进行修饰使其具有高活性的光催化剂是现在研究的焦点,所采用的手段可归为两大类:一种是利用半导体复合材料使电子和空穴积累在两个不同的半导体上,从而实现电子和空穴的有效分离。例如, Kim及其组员合成了ZnO_xS_{1-x}复合物,它具有比ZnO和ZnS更好的可见光吸收性能而具有好的光催化活性。Wang及其组员合成了ZnO-SnO₂复合物,它的光催化活性是纯ZnO的1.3倍。另一种方法是光照后推动半导体导带上的电子转移到金属纳米颗粒上,从而实现光生电子和空穴的有效分离。例如:Lin及其组员合成的Ag/ZnO复合物,当银的负载量为7.5at. % Ag/ZnO时降解罗丹明B的降解率是纯氧化锌的25倍。Zeng及其组员合成的Pt/ZnO多孔材料的光催化活性较纯ZnO有很大提高。Jing及其组员利用光还原的方法合成的Pd/ZnO纳米复合物也显示了良好的光催化活性。现有技术中制备具有纳米结构的贵金属修饰的氧化锌,通常是在修饰剂或包埋剂存在下,先得到纳米结构的ZnO,继而在其表面通过光还原或化学还原贵金属,以达到制备贵金属修饰的氧化锌复合材料的目。现有技术制备过程比较复杂,加入的试剂也较多,使得产品的后处理比较繁杂。

发明内容

[0004] 本发明克服现有技术的上述技术缺陷,提供了一种制备过程简单,无需煅烧,反应过程无需添加修饰剂或包埋剂,无需加入矿化剂等试剂,就能得到纳米级的贵金属修饰氧化锌(ZnO)复合材料的制备方法。本发明提出了一种用于环境有机污染物处理领域的无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:a、在烧杯中依次加入醋酸锌、乙醇以及贵金属盐溶液,搅拌,形成混合液;b、将所述混合液移到反应釜中反应;c、自然冷却至常温,经分离、洗涤、干燥得到所述贵金属修饰氧化锌纳米复合材料。

[0005] 本发明中,所述贵金属为金、银、铂之任意一种或两种以上贵金属。本发明中还可以同时采用金、银、铂之任何两种或三种贵金属的混合。

[0006] 本发明中,所述贵金属盐溶液为氯金酸($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶液、硝酸银(AgNO_3)溶液、或氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液。

[0007] 本发明中,所述醋酸锌与所述乙醇的摩尔比为1:10000~1:1。

[0008] 本发明中,所述贵金属盐溶液与所述醋酸锌的摩尔比为0~1:1。

[0009] 本发明中,所述反应的温度为80~180℃。

[0010] 本发明中,所述反应时间为2~24小时。

[0011] 本发明中,所述分离采用转速为5000~12000转/分的离心机离心5~30分钟;所述洗涤采用乙醇和二次蒸馏水进行多次洗涤;所述干燥为置于温度为15~50℃的真空干燥箱中。

[0012] 本发明还提供了一种按上述方法制备得到的无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料,其XRD、TEM及XPS表征结果,表明得到的产物为贵金属修饰的氧化锌复合材料,其粒径在纳米级。

[0013] 本发明无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料可用于环境保护的污水处理,该复合材料具有优良的光催化降解有机污染物的性能。如与市售的德国德固赛公司产的纳米二氧化钛(P25)的光催化性能相比,质量浓度为0.46%的本发明无模板贵金属修饰氧化锌纳米复合材料Pt/ZnO在10分钟时降解罗丹明B的降解率为95%,而相同条件下现有产品P25的降解率为33%。

[0014] 本发明采用上述技术方案,制备方法过程简单,且制备过程中无需酸、碱、表面活性剂、聚合物等试剂参与。与现有其它制备方法相比,本发明具有无环境污染、不需要煅烧等优点。具体地,本发明无模板贵金属修饰氧化锌(ZnO)纳米复合材料的制备方法,包括步骤:a、在烧杯中依次加入醋酸锌、乙醇以及贵金属盐溶液,搅拌,形成混合液;b、将锌盐的乙醇溶液和金盐溶液组成的混合液移到反应温度为80~180℃的反应釜中反应2~24小时;c、自然冷却至常温后分离反应后的混合液,洗涤,干燥。

[0015] 本发明制备方法中,乙醇在较高温度和压力条件下,可与锌盐作用生成氧化锌,同时由于在该条件下,乙醇具有一定的还原性,可将贵金属盐还原为金属单质。此外,由于乙醇和金属原子之间形成较强的作用力,使得乙醇能吸附在ZnO和金属单质表面,从而起到包埋剂的作用,即在晶体生长过程中,限制晶体的进一步长大,最终得到纳米结构的贵金属修饰的氧化锌复合材料。本发明以乙醇为溶剂,选择合适的锌盐以及贵金属盐,成功地制备出用于环境保护中处理污水的贵金属修饰的氧化锌纳米复合材料。本发明的实施不需要高温煅烧,制备过程非常方便,后续产物的洗涤过程也非常简单。由于乙醇本身及其反应后所得产物均没有明显毒性,价格非常便宜,本发明制备方法绿色洁净,步骤简单,适于工业化

规模生产。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明实施例 1 制备的金修饰氧化锌复合纳米材料的 XRD 图谱。

[0017] 图 2 是本发明实施例 2 无贵金属盐存在时所制备的氧化锌纳米材料的透射电镜图谱及相应的粒径分布,其中,图 2(a) 表示产物的 TEM 图;图 2(b) 表示其相应的粒径分布图。

[0018] 图 3 是实施例 3 制备的银修饰氧化锌复合纳米材料的 XRD 图谱。

[0019] 图 4 是实施例 4 制备的铂修饰氧化锌复合纳米材料的 XPS 图谱。

[0020] 图 5 是实施例 5 制备的银铂同时修饰氧化锌复合纳米材料的 XPS 图谱,其中图 5(a) 表示产物中 Ag3d 的 XPS 谱图;图 5(b) 表示产物中 Pt4f 的 XPS 谱图。

具体实施方式

[0021] 结合以下具体实施例和附图,对本发明作进一步的详细说明,本发明的保护内容不局限于以下实施例。在不背离发明构思的精神和范围下,本领域技术人员能够想到的变化和优点都被包括在本发明中,并且以所附的权利要求书为保护范围。实施本发明的过程、条件、试剂、实验方法等,除以下专门提及的内容之外,均为本领域的普遍知识和公知常识,本发明没有特别限制内容。本发明制备过程中涉及的各反应物及试剂等均可在市场上购得。

[0022] 本发明经使用 FEI TECNAI G2S-TWIN 型透射电子显微镜(管电压为 200kV)对产物的形貌进行观察;经日本理学公司 D/Max2550 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)在工作条件为管电压 40kV、管电流 200mA、CuK α 、扫描区间 20° ~ 80° 的条件下测试;经 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X-射线光电子能谱仪对样品进行测试。

[0023] 实施例 1:将 1 克醋酸锌、30 毫升乙醇、以及 0.1 毫升浓度为 1% 的氯金酸溶液加到烧杯中,搅拌,接着将混合液转移到反应温度为 120°C 的反应釜中反应 6 小时,自然冷却至室温后再用 10000 转/分的离心机分离 30 分钟,用乙醇和二次蒸馏水洗涤多次后置于温度为 50°C 的真空干燥箱中干燥 24 小时,得到目的产物灰白色的金修饰的氧化锌纳米复合材料。如图 1 所示的产物的 XRD 图。图 1 中,带“*”的各个峰可归属为氧化锌的衍射峰,带“o”的峰归属为单质金的衍射峰,图 1 表明得到的产物为氧化锌和单质金,由此可见,利用本发明方法制备得到的产物中,贵金属是以单质形式存在的。

[0024] 实施例 2:将 0.5 克醋酸锌以及 30 毫升乙醇加到烧杯中,搅拌,接着将混合液转移到反应温度为 80°C 的反应釜中反应 12 小时,自然冷却至室温后再用 12000 转/分的离心机分离 30 分钟,用乙醇和二次蒸馏水洗涤多次后置于温度为 50°C 的真空干燥箱中干燥 24 小时,得到目的产物白色的氧化锌纳米复合材料。如图 2 所示,图 2 表明所得到的氧化锌为纳米级的产物,其中,图 2(a) 表示该产物的 TEM 图,及图 2(b) 表示该产物相应的粒径分布图。

[0025] 实施例 3:将 1 克醋酸锌、30 毫升乙醇以及 0.5 毫升浓度为 0.1mol/L 的硝酸银溶液,搅拌,接着将混合液转移到反应温度为 120°C 的反应釜中反应 6 小时,自然冷却至室温后再用 10000 转/分的离心机分离 30 分钟,用乙醇和二次蒸馏水洗涤多次后置于温度为 50°C 的真空干燥箱中干燥 24 小时,得到灰色的银修饰的氧化锌纳米复合材料。如图 3 所示

的产物的 XRD 图。图 3 中,带“#”的各个峰可归属为氧化锌的衍射峰,带“*”的峰归属为单质银的衍射峰,图 3 表明得到的产物为氧化锌和单质银,由此可见,利用本发明方法制备得到的产物中,贵金属是以单质形式存在的。

[0026] 实施例 4:将 1 克醋酸锌、30 毫升乙醇以及 0.7 毫升浓度为 1% 的氯铂酸溶液,搅拌,接着将混合液转移到反应温度为 180℃ 的反应釜中反应 8 小时,自然冷却至室温后再用 10000 转 / 分的离心机分离 30 分钟,用乙醇和二次蒸馏水洗涤多次后置于温度为 50℃ 的真空干燥箱中干燥 24 小时,得到灰色的铂修饰的氧化锌纳米复合材料。如图 4 所示的产物中 Pt4f 的 XPS 谱图。结合能位于 71.3eV 和 74.5eV 的峰分别对应单质铂的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 峰,与 XPS 能级测量手册结果一致,由此可见,利用本发明方法制备得到的产物贵金属以单质形式存在。

[0027] 实施例 5:将 1 克醋酸锌、30 毫升乙醇、1 毫升浓度为 0.1mol/L 的硝酸银溶液以及 0.5 毫升质量浓度为 1% 的氯铂酸溶液,搅拌,接着将混合液转移到反应温度为 120℃ 的反应釜中反应 8 小时,自然冷却至室温后再用 10000 转 / 分的离心机分离 30 分钟,用乙醇和二次蒸馏水洗涤多次后置于温度为 50℃ 的真空干燥箱中干燥 24 小时,得到灰色的银铂同时修饰的氧化锌纳米复合材料。如图 5a 所示的产物中 Ag3d 的 XPS 谱图,从图中可以看出在 368.7eV 和 374.8eV 处出现了两个峰,他们分别对应零价银的 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2} 峰;图 5b 所示的产物中 Pt4f 的 XPS 谱图,结合能位于 71.3eV 和 74.5eV 的峰分别对应单质铂的 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 峰。Ag 和 Pt 的结合能数据分析结果均与 XPS 能级测量手册结果一致,由此可见,利用本发明方法制备得到的产物贵金属以单质形式存在。

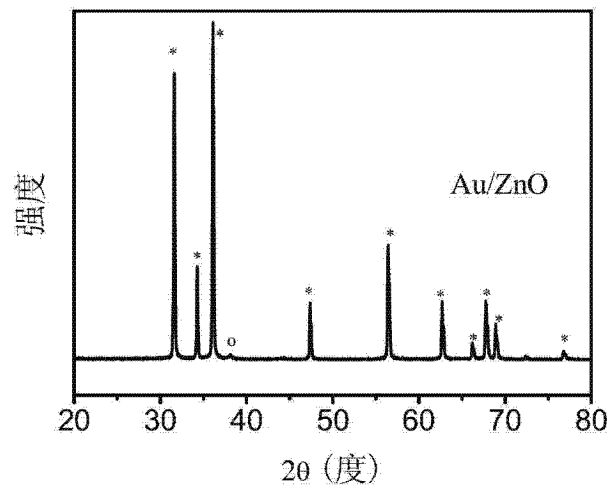
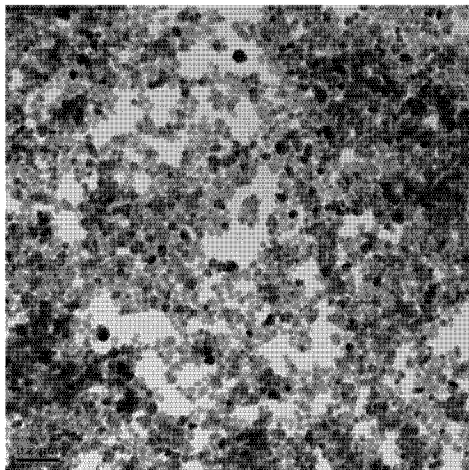
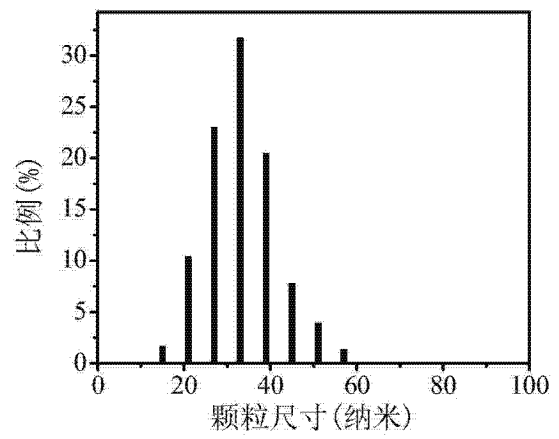


图 1



(a)



(b)

图 2

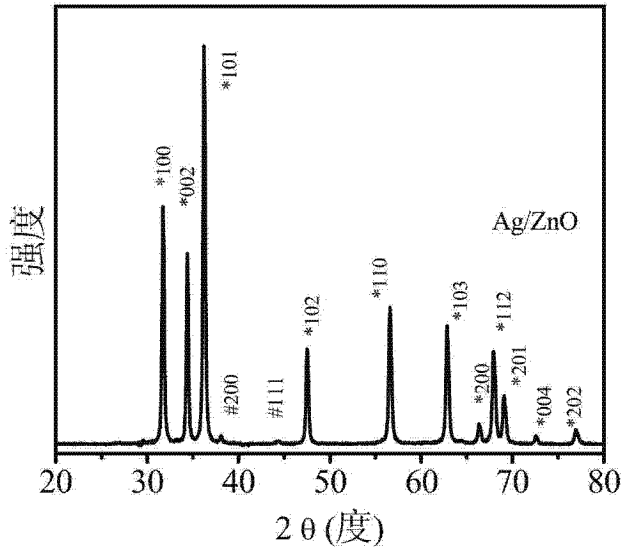


图 3

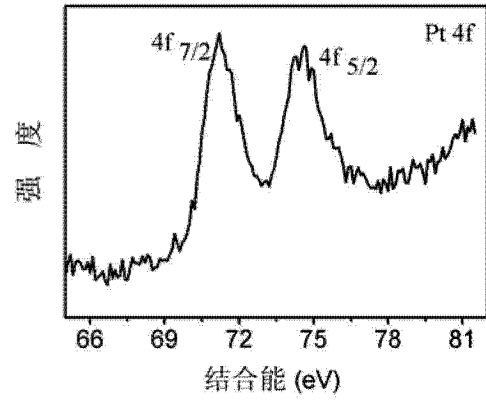
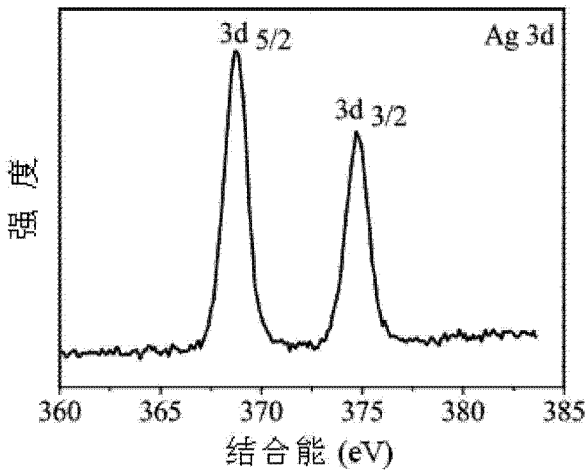
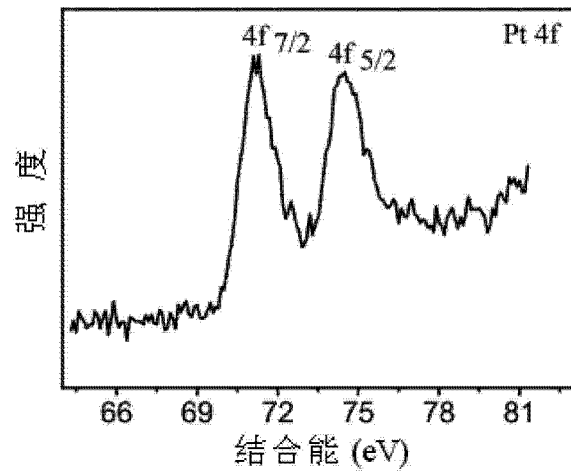


图 4



(a)



(b)

图 5