



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113929129 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202111326913.9

C01F 7/04 (2022.01)

(22) 申请日 2021.11.10

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103167798 A, 2013.06.19

申请公布号 CN 113929129 A

CN 105664966 A, 2016.06.15

(43) 申请公布日 2022.01.14

M. Raimondo等. Superhydrophobic properties induced by sol-gel routes on copper surfaces.《Applied Surface Science》. 2017, 1022-1029.

(73) 专利权人 山西大学

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

(72) 发明人 李欢 李鑫 段巍 张献明

审查员 汤继彦

(74) 专利代理机构 太原申立德知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 14115

专利代理师 程园园

(51) Int. Cl.

C01G 3/02 (2006.01)

C01F 7/026 (2022.01)

C01F 7/021 (2022.01)

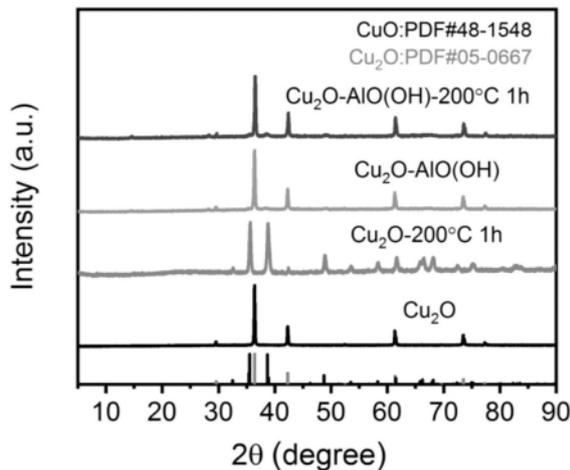
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法

(57) 摘要

本发明属于金属氧化物材料表面处理技术,提供了一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,具体包括如下步骤:将氧化亚铜加入分散剂中,得到氧化亚铜分散液;将含铝化合物加入分散剂中,得到含铝化合物的分散液;将含铝化合物的分散液加入到氧化亚铜分散液中,混合搅拌并反应;反应结束后进行固液分离、洗涤、干燥。本发明采用含铝化合物的羟基修饰或吸附在氧化亚铜表面,能够有效提高氧化亚铜材料的热稳定性,处理之后的材料相比处理之前耐高温氧化能力有大幅度提高。本发明处理方法操作简便、成本低廉、对环境友好,可以满足规模化工业生产的需求,具有很好的推广使用价值。



1. 一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于,包括如下步骤:
步骤1:将氧化亚铜加入分散剂中,得到氧化亚铜分散液;
步骤2:将含铝化合物加入分散剂中,得到含铝化合物的分散液;所述含铝化合物为羟基氧化铝、碱性氧化铝、四羟基合铝酸钠中的至少一种;
步骤3:将含铝化合物的分散液加入到氧化亚铜分散液中,混合搅拌并反应;
步骤4:反应结束后进行固液分离、洗涤、干燥。
2. 根据权利要求1所述的一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于:所述分散剂为水或乙醇。
3. 根据权利要求1所述的一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于:所述分散剂的总体积为3~15mL。
4. 根据权利要求1所述的一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于:所述含铝化合物与 Cu_2O 物质的量比为1:10~5:1。
5. 根据权利要求1所述的一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于:所述步骤3中的反应温度为10~100℃,反应时间为1~10h。

一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属氧化物材料表面处理技术,具体涉及一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法。

背景技术

[0002] 氧化亚铜(Cu_2O)是一种重要的无机金属氧化物,其低成本、无毒、丰富且易于合成,具有特殊的电子、光学及磁学性质,在科学研究和工业应用领域如催化、有机合成、光电转化、传感器和杀菌等具有良好的潜在应用价值。但是, Cu_2O 材料在空气中容易被氧化为氧化铜(CuO),限制了其应用。

[0003] 如CN 105854951B公开了一种抗氧化纳米铜基催化剂的制备及应用。其中以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液为原料,在十六烷基三甲基溴化铵CTAB溶液和氢氧化钠溶液的处理下,经还原剂还原得到纳米铜-氧化亚铜 $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$,最后经过包裹油料的乙醇溶液包覆。该方案通过包裹油料层来避免 $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米颗粒氧化,未能最大化降低抗氧化材料的成本。

[0004] 人们还开发了以球状纳米 Cu_2O 为核心,直接牺牲其表面的部分 Cu_2O ,与溶液中的均苯三羧酸(H_3BTC)配体反应,原位生成具有核壳结构的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 材料(Chinese journal of inorganic chemistry 2016,32,1149-1153),该方案通过外层HKUST-1对内核纳米 Cu_2O 起到保护作用,从而防止其氧化。但是,合成原料所用到的有机物对环境不友好且成本高。因此急需一种改进的技术来解决上述缺陷。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其通过铝的化合物修饰氧化亚铜,以增强氧化亚铜材料的热稳定性,该处理工艺简便,成本低廉。

[0006] 为实现上述目的,本发明是通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种提高氧化亚铜稳定性的处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0008] 步骤1:将氧化亚铜加入分散剂中,得到氧化亚铜分散液;

[0009] 步骤2:将含铝化合物加入分散剂中,得到含铝化合物的分散液;

[0010] 步骤3:将含铝化合物的分散液加入到氧化亚铜分散液中,混合搅拌并反应;

[0011] 步骤4:反应结束后进行固液分离、洗涤、干燥。

[0012] 进一步,所述分散剂为水或乙醇。

[0013] 进一步,所述分散剂的总体积为3~15mL。

[0014] 进一步,所述含铝化合物为羟基氧化铝、碱性氧化铝、四羟基合铝酸钠中的至少一种。

[0015] 进一步,所述含铝化合物与 Cu_2O 物质的量比为1:10~5:1。

[0016] 进一步,所述步骤3中的反应温度为10~100℃,反应时间为1~10h。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0018] (1) 本发明采用含铝化合物的羟基修饰或吸附在氧化亚铜表面,能够有效提高氧

化亚铜材料的热稳定性,处理之后的材料相比处理之前耐高温氧化能力有大幅度提高;

[0019] (2)本发明处理方法操作简便,只需在普通环境就可以实现良好的效果,对是否隔绝氧气/空气并没有严格的实验要求,可以满足规模化工业生产的需求;

[0020] (3)本发明成本低廉、对环境友好,具有很好的推广使用价值。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1经A10(OH)修饰前后的Cu₂O及其在200℃下焙烧1h的XRD图;

[0022] 图2为本发明实施例2经A10(OH)修饰前后的Cu₂O及其在300℃下焙烧1h的XRD图;

[0023] 图3为本发明实施例2经A10(OH)修饰前后的Cu₂O的热重分析图;

[0024] 图4为本发明实施例3经Na[A1(OH)₄]修饰前后的Cu₂O及其在300℃下焙烧1h的XRD图;

[0025] 图5为本发明实施例4经Al₂O₃修饰前后的Cu₂O及其在300℃下焙烧1h的XRD图;

[0026] 图6为本发明实施例4经Al₂O₃修饰前后的Cu₂O在300℃下焙烧1h的傅里叶变换红外光谱图;

[0027] 图7为本发明实施例5经A10(OH)或Al₂O₃修饰前后的Cu₂O及其在200℃下焙烧1h的XRD图;

[0028] 图8为本发明实施例6经A10(OH)修饰前后的Cu₂O及其在200℃下焙烧6h的XRD图。

具体实施方式

[0029] 以下所述实例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但并不限制本发明的保护范围,凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。

[0030] 实施例1

[0031] 称取143mg Cu₂O,加入5mL去离子水并搅拌分散均匀,再称取120mg羟基氧化铝(A10(OH))分散在6mL去离子水中,得到A10(OH)分散液,将其缓慢加入到Cu₂O分散液中,然后在15℃下搅拌并反应1h,离心、洗涤,干燥后即可得到A10(OH)修饰的Cu₂O耐高温氧化材料。

[0032] 热稳定性测试:将上述经A10(OH)修饰后的Cu₂O与未经修饰的Cu₂O放入马弗炉中,控制温度从25℃上升到200℃,焙烧1h,自然冷却后进行XRD表征测试。由图1可知,未经修饰的Cu₂O经200℃焙烧后仅出现CuO的衍射峰,说明经200℃焙烧Cu₂O容易被氧化为CuO;经过A10(OH)修饰的Cu₂O焙烧前只出现Cu₂O的峰,焙烧后出现CuO的(111)晶面峰,但氧化程度较弱,基本保留了Cu₂O的峰,表明马弗炉200℃焙烧1h,经A10(OH)修饰Cu₂O材料,具有较强的抗氧化性能,热稳定性提高。

[0033] 实施例2

[0034] 称取143mg Cu₂O,加入5mL去离子水并搅拌分散均匀,再称取15mg A10(OH)分散在3mL去离子水中,得到A10(OH)分散液,将其缓慢加入到Cu₂O分散液中,然后在55℃下搅拌并反应5h,离心、洗涤,干燥后即可得到A10(OH)修饰的Cu₂O耐高温氧化材料。

[0035] 热稳定性测试:将上述经A10(OH)修饰后的Cu₂O与未经修饰的Cu₂O放入马弗炉中,控制温度从25℃上升到300℃,焙烧1h,自然冷却后进行XRD表征测试。如图2所示,经过A10

(OH)修饰的 Cu_2O 焙烧前只出现 Cu_2O 的峰,焙烧后出现较弱的CuO的(111)的晶面峰,较强的峰为 Cu_2O ,表明马弗炉 300°C 焙烧1h,经AlO(OH)修饰 Cu_2O 材料具有较强的抗氧化能力和良好的热稳定性。

[0036] TG测试:将上述经AlO(OH)修饰后的 Cu_2O (约10mg)与未经修饰的 Cu_2O 放入坩埚中,控制温度从 30°C 上升到 800°C 于空气中进行TG测试。如图3所示,经AlO(OH)修饰的 Cu_2O 材料在 $130\sim 344^\circ\text{C}$ 温度范围内重量基本恒定,而未修饰的 Cu_2O 在该温度区间重量明显增加;经AlO(OH)修饰的 Cu_2O 在 564°C 被完全氧化为CuO,质量增加11.29%,未经修饰的 Cu_2O 在 407°C 被氧化为CuO,质量增加11.18%。表明经AlO(OH)修饰 Cu_2O 材料,阻碍Cu与空气中O结合,具有较强的抗氧化能力。

[0037] 实施例3

[0038] 称取134mg无水三氯化铝(AlCl_3),加入2mL去离子水并搅拌溶解,再称取160mg NaOH溶于2mL去离子水,将NaOH缓慢滴加至 AlCl_3 水溶液至白色沉淀消失,得到四羟基合铝酸钠($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$)溶液。将上述澄清溶液缓慢加入到143mg Cu_2O 中,室温搅拌使 Cu_2O 均匀分散到 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 溶液中,然后滴加101mg Et_3N ,在 80°C 下充分搅拌并反应1h,离心、洗涤,干燥后即可得到 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 修饰的 Cu_2O 耐高温氧化材料。

[0039] 热稳定性测试:将上述经 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 修饰后的 Cu_2O 置于马弗炉中, 300°C 焙烧1h,测量样品XRD。结果如图4所示,经过 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 修饰后的 Cu_2O 焙烧前只出现 Cu_2O 的峰, 300°C 焙烧后出现CuO的衍射峰,但氧化程度弱,主要是 Cu_2O ,表明马弗炉 300°C 焙烧1h,经 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 修饰 Cu_2O 材料具有良好的热稳定性。

[0040] 实施例4

[0041] 在一组实验中,称取143mg Cu_2O ,加入5mL去离子水并搅拌分散均匀,再称取25mg碱性氧化铝(Al_2O_3)分散在3mL去离子水中,得到氧化铝分散液,将其缓慢加入到 Cu_2O 分散液中,然后在 13°C 下搅拌并反应2h,离心、洗涤,干燥后即可得到 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 耐高温氧化材料;在另一组实验中,取等量的 Cu_2O 和去离子水,得到 Cu_2O 分散液在 13°C 搅拌2h,离心、洗涤,干燥备用。

[0042] 热稳定性测试:将上述两组样品经过马弗炉 300°C 焙烧1h,自然冷却后进行XRD测试。如图5所示,在水中经过 Al_2O_3 修饰后的 Cu_2O 焙烧前只出现 Cu_2O 的峰,焙烧后出现CuO的(111)晶面峰,但氧化程度较弱,基本保留了 Cu_2O 的峰。结果表明与仅在水中搅拌的 Cu_2O 焙烧后完全转变为CuO相比,经 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 材料的热稳定性提高。

[0043] FT-IR光谱实验测试:将上述两组焙烧后的样品进行FT-IR光谱实验测试,如图6所示,与 Cu_2O 特征吸收带(621cm^{-1})相比,经过 Al_2O_3 修饰后的 Cu_2O 焙烧后的样品在 607cm^{-1} 处出现吸收带,发生了约 15cm^{-1} 蓝移,这是由于焙烧过程中出现了少量CuO(特征吸收带 536cm^{-1}),而未经 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 焙烧后的样品在 538cm^{-1} 处出现吸收带,归因于其焙烧后被完全氧化为CuO。结果表明经过 Al_2O_3 修饰后的 Cu_2O 材料,具有较强的抗氧化能力,热稳定性提高。

[0044] 实施例5

[0045] 称取三份143mg Cu_2O ,分别加入6mL乙醇并搅拌分散均匀,得到 Cu_2O 分散液;称取60mg AlO(OH)和101mg碱性氧化铝(Al_2O_3)分别分散在6mL乙醇中,得到AlO(OH)分散液和 Al_2O_3 分散液;将AlO(OH)分散液和 Al_2O_3 分散液分别缓慢加入到其中两份 Cu_2O 分散液中;然后将这两份在 20°C 搅拌2h,离心,洗涤,干燥后即可得到AlO(OH)或 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 耐高温氧

化材料;剩下一份 Cu_2O 分散液在 20°C 搅拌2h,离心、洗涤,干燥备用。

[0046] 热稳定性测试:将上述三份样品放入马弗炉中,控制温度从 25°C 上升到 200°C ,焙烧1h,自然冷却后进行XRD测试。如图7所示,经 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 焙烧前只出现 Cu_2O 的峰,焙烧后仍然保留了 Cu_2O 的衍射峰,其不容易被氧化;与仅在乙醇中搅拌的 Cu_2O 焙烧后部分转变为 CuO 相比,经 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或 Al_2O_3 修饰的 Cu_2O 材料的抗氧化能力显著提高,具有良好的热稳定性。

[0047] 实施例6

[0048] 称取143mg Cu_2O ,加入3mL去离子水并搅拌分散均匀,再称取240mg $\text{AlO}(\text{OH})$ 分散在6mL去离子水中,得到 $\text{AlO}(\text{OH})$ 分散液,将其缓慢加入到 Cu_2O 分散液中,然后在 18°C 下搅拌并反应2h,离心、洗涤,干燥后即可得到 $\text{AlO}(\text{OH})$ 修饰的 Cu_2O 耐高温氧化材料。

[0049] 热稳定性测试:将上述经 $\text{AlO}(\text{OH})$ 修饰后的 Cu_2O 与未经修饰的 Cu_2O 放入马弗炉中,控制温度从 25°C 上升到 200°C ,焙烧6h,自然冷却后进行XRD表征测试。由图8可知,未经修饰的 Cu_2O 经 200°C 焙烧后仅出现 CuO 的衍射峰,说明经 200°C 焙烧 Cu_2O 容易被氧化为 CuO ;经过 $\text{AlO}(\text{OH})$ 修饰的 Cu_2O 焙烧前只出现 Cu_2O 的峰,焙烧后保留了 Cu_2O 的峰,未出现 CuO 的峰,表明马弗炉 200°C 焙烧6h,经 $\text{AlO}(\text{OH})$ 修饰 Cu_2O 材料,抗氧化性能增强,具有良好的热稳定性。

[0050] 以上显示和描述仅为本发明的优选实施例,并不用于限制本发明,本领域的技术人员应该了解,本发明还会有各种变化和改进。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进或组合等,均应包含在本发明的保护范围之内。

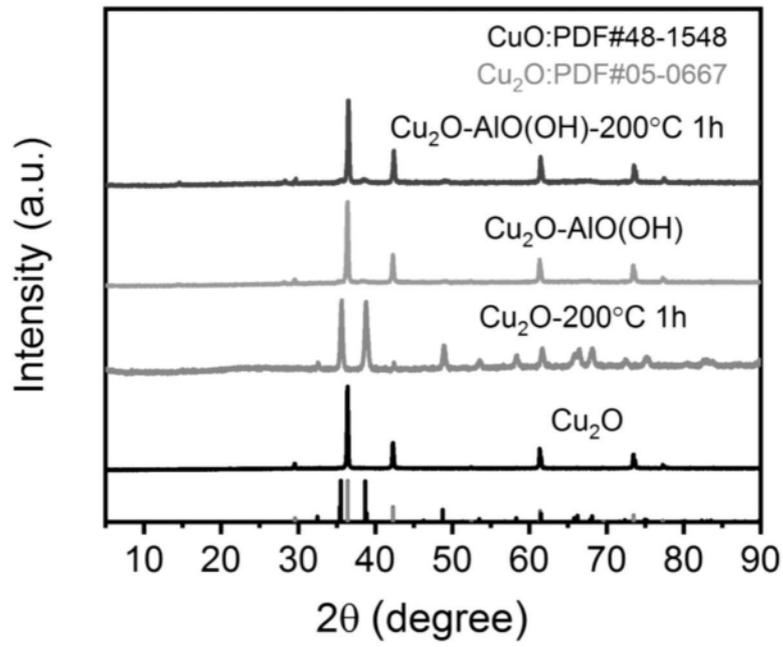


图1

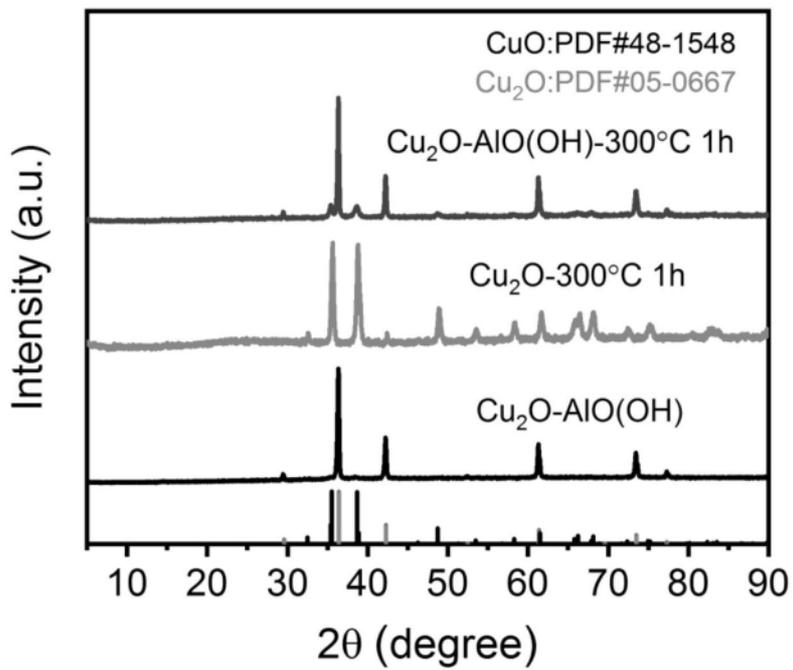


图2

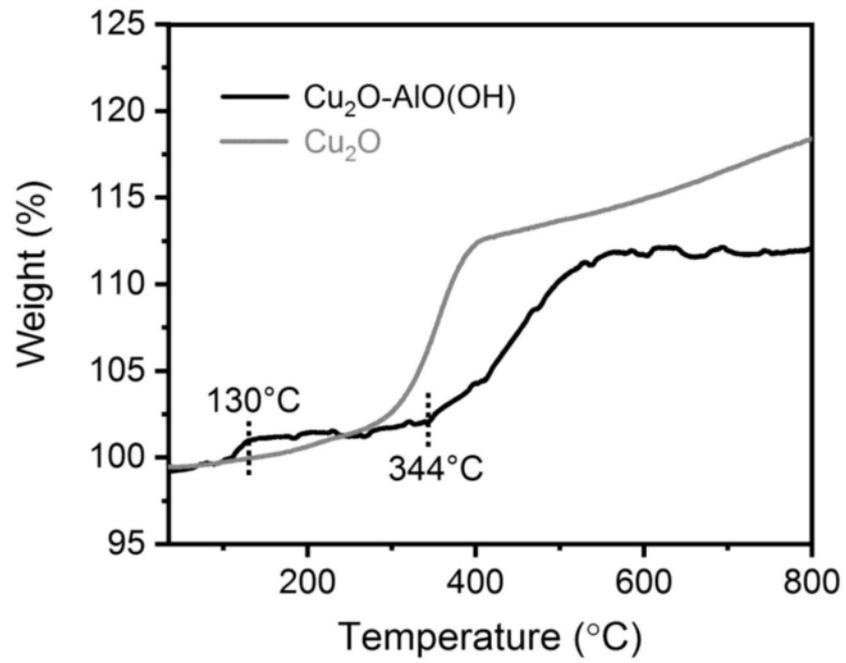


图3

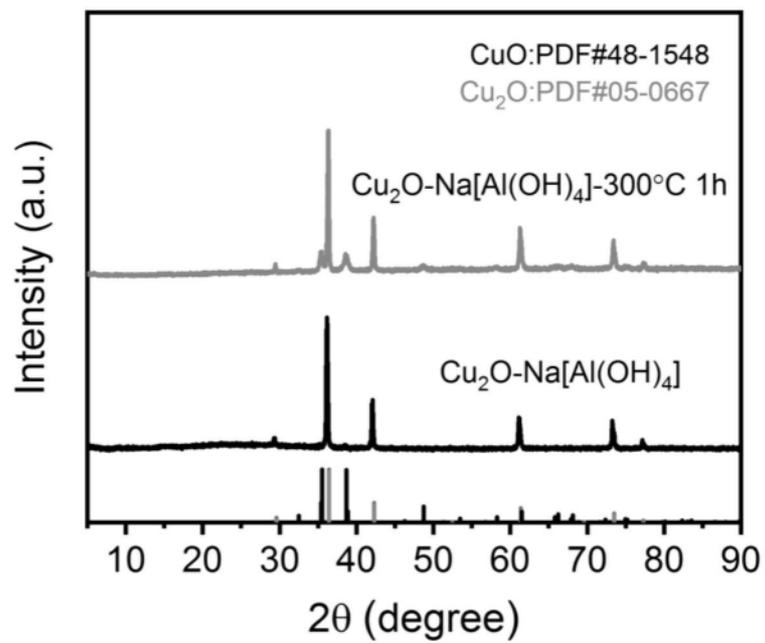


图4

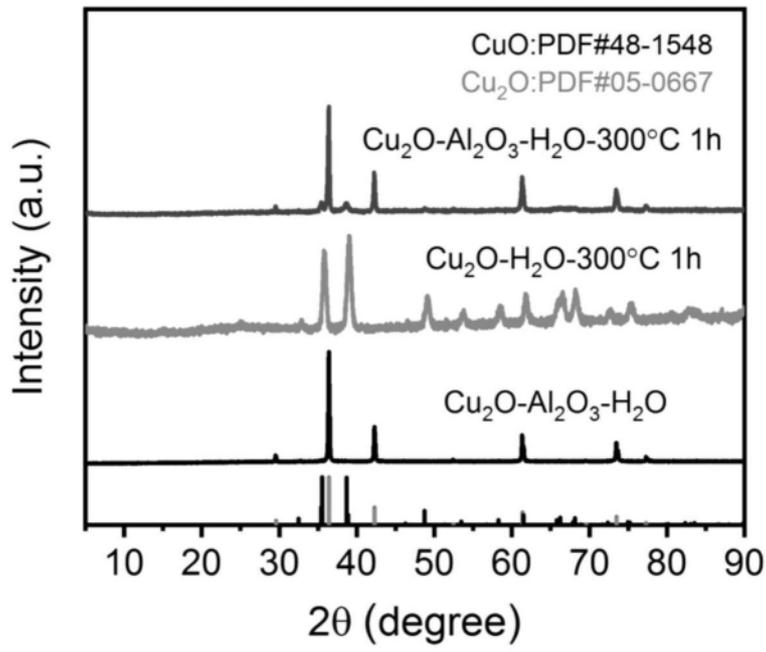


图5

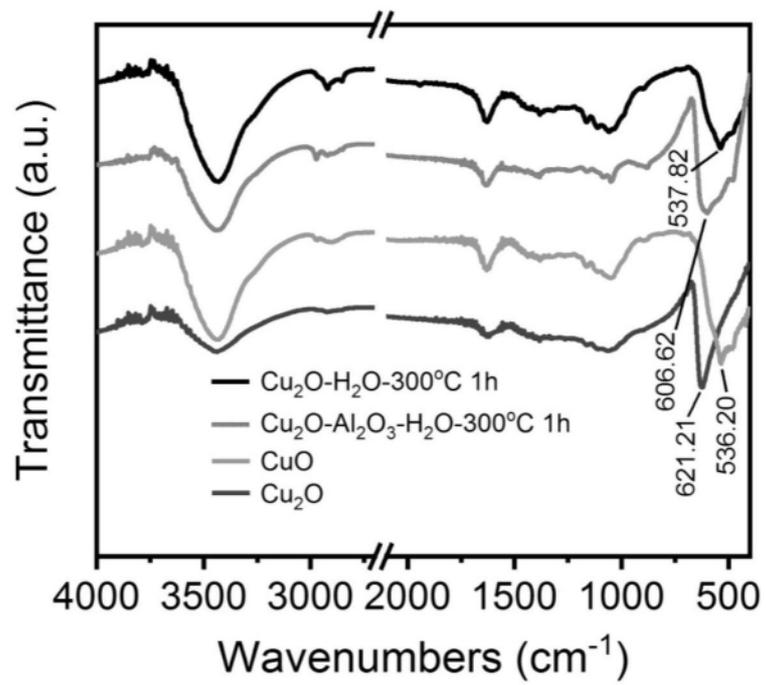


图6

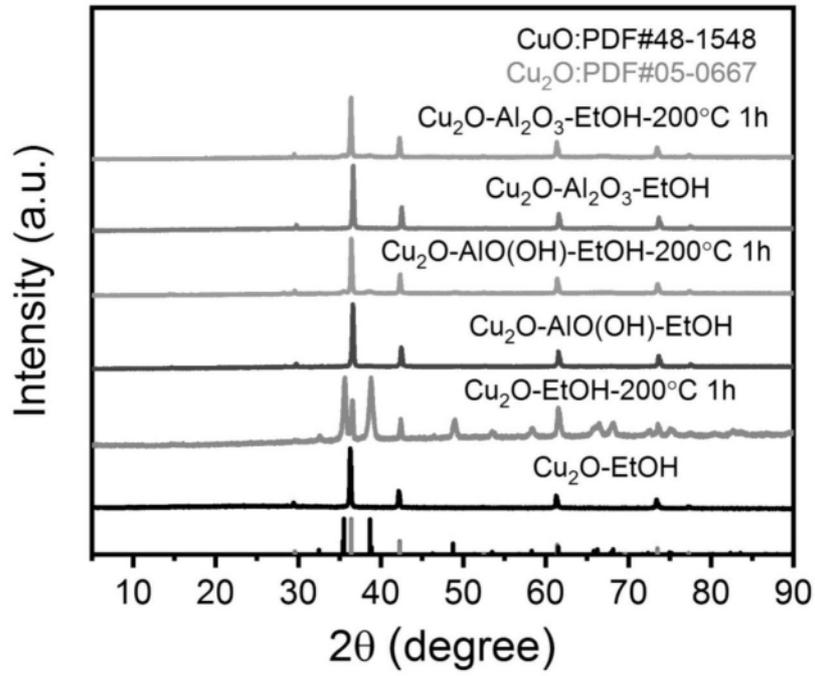


图7

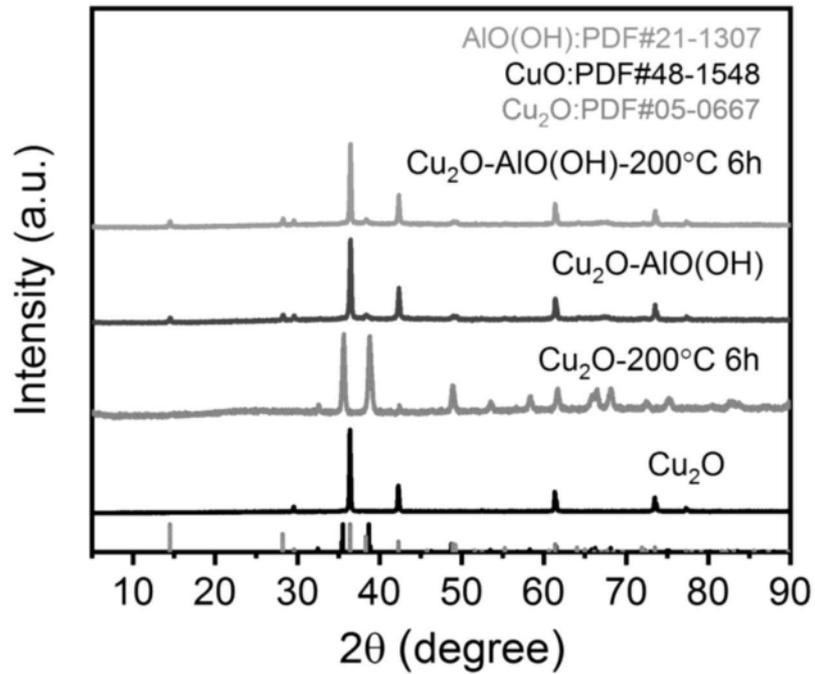


图8