



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102350337 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110218787. 5

C02F 1/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 02

C02F 101/30 (2006. 01)

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

(72) 发明人 周培疆 张萌 李世迁

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001

代理人 王敏锋

(51) Int. Cl.

B01J 23/06 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

B01J 20/20 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法, 其步骤是 :A、制备氧化锌溶胶 : 在室温下, 以二甲苯和乙二醇为混合溶剂, 经水合肼和醋酸锌反应制得 ZnO 溶胶 ;B、碳纳米管和累托石负载 ZnO : 预处理后的累托石和纯化后的碳纳米管加入 ZnO 溶胶中, 搅拌, 室温下静置后离心, 将固体沉淀从溶液中分离出来 ;C、静置分离, 洗涤研磨 : 室温下静置后离心, 将固体沉淀从溶液中分离出来 ; 将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各后, 在马弗炉中 500℃ 下焙烧, 研磨均匀可得该复合材料 ; 制备方法工艺简单, 工艺参数易控制, 价格低廉, 复合材料结晶性好、纯度高, 实现了纳米 ZnO 微粒负载, 并解决了在应用过程中分离回收困难的问题。

1. 一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法,其步骤是:

A、制备氧化锌溶胶:在室温下,以二甲苯和乙二醇为混合溶剂,经水合肼和醋酸锌反应制得 ZnO 溶胶,反应后在液相中首先形成 ZnO 晶核,然后经聚集和重结晶长大,在室温搅拌下,即使研磨过的相同配比的水合醋酸锌也无法充分溶解到二甲苯中,加入 100ml 的乙二醇后,水合醋酸锌在混合溶剂中形成透明溶液,停止搅拌后静置 2-3min,得到 ZnO 溶胶;

B、碳纳米管和累托石负载 ZnO:预处理后的累托石和纯化后的碳纳米管加入 ZnO 溶胶中,搅拌 4-6h,室温下静置后离心,将固体沉淀从溶液中分离出来;纯化后的碳纳米管和预处理后的累托石分散到 ZnO 溶胶后,ZnO 胶体微粒负载在碳纳米管外壁上,插入二维空间结构的层状累托石的层间域,成为成核中心;

C、静置分离,洗涤研磨:室温下静置 3-5h 后离心,将固体沉淀从溶液中分离出来;将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各 2-4 次后,在马弗炉中 500℃ 下焙烧 4-6h,研磨均匀可得该复合材料;

所述的 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料中,ZnO、累托石、碳纳米管的质量比为 2:1:0.1。

ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附及光催化复合材料,更具体涉及一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合光催化材料的制备方法,可用于吸附和光催化降解去除水中染料等有机污染物,并可望用于实际废水的处理。

背景技术

[0002] 纳米氧化锌作为一种重要的光催化剂,具有明显的表面效应和尺寸量子化效应,更被证实在某些实验条件下具有比 TiO_2 更高的催化性能,近年来引起人们广泛关注,相较 TiO_2 制备成本高,纳米 ZnO 在污染物光催化去除方面显示出更良好的应用前景。针对单一光催化半导体催化效率低,可见光利用效率低、负载及应用分离回收困难等特点,本技术着眼纳米 ZnO 的性能改性研究。

[0003] 碳纳米管具有纳米级官腔结构、较高的比表面积和良好的热稳定性、化学稳定性及优良的电子传导性,故将其用作催化剂载体。累托石是一种特殊的层状黏土矿物材料。半导体催化剂与累托石复合,既可实现半导体的固载,又可利用累托石良好的吸附性,增加催化剂与有机污染物的接触,提高其吸附及光催化作用的效率。

发明内容

[0004] 本发明的目的是在于提供了一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法,制备工艺简单,工艺参数易控制,价格低廉,复合材料结晶性好、纯度高,实现了纳米 ZnO 微粒负载,解决了在应用过程中分离回收困难的问题。为了实现上述的目的,本发明采用以下技术措施:

本发明基于半导体 (ZnO)、碳纳米管 (CNTs) 和累托石 (REC) 优良的性质,用溶胶-凝胶法进一步制备半导体 (ZnO) 与碳纳米管和累托石的纳米复合材料,吸附及光催化降解去除水中有机污染物。既提高 ZnO 应用的可见光范围,使其在可见光下具有较高的光催化活性;又可满足其在特定的理化性能要求条件下将其均匀牢固地负载于载体上,推动其在实际废水处理中的应用。

[0005] 一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法,其步骤是:

1、制备氧化锌溶胶:在室温(20-25℃,以下相同)下,以二甲苯和乙二醇为混合溶剂,经水合肼和醋酸锌反应制得 ZnO 溶胶。反应后在液相中首先形成 ZnO 晶核,然后经聚集和重结晶长大。在纳米 ZnO 的成核过程中,乙二醇起到了关键作用。在室温快速搅拌下,即使研磨过的相同配比的水合醋酸锌也无法充分溶解到二甲苯中,但加入约 100ml 的乙二醇后,水合醋酸锌很快在混合溶剂中形成透明溶液,停止搅拌后静置约 2-3min,可发现溶液中分布着小液滴,推测正是这些由乙二醇在混合溶剂中形成的小液滴为 ZnO 晶粒的形核和结晶生长提供了场所,从而得到 ZnO 溶胶。乙二醇的加入提高了溶液的黏度,使其结晶生长速度放慢,有充分时间生成很多晶核,否则只会出现不规则的团聚颗粒。

[0006] 2. 碳纳米管和累托石负载 ZnO:

经预处理后的累托石 (rectorite, REC) 和纯化后的碳纳米管 (CNTs) 加入 ZnO 溶胶中, 快速搅拌 4-6h, 室温下静置后离心, 将固体沉淀从溶液中分离出来; 当纯化后的碳纳米管和预处理后的累托石分散到 ZnO 溶胶后, 由于物理和化学吸附作用, ZnO 胶体微粒负载在碳纳米管外壁上, 而插入具有二维空间结构的层状累托石的层间域, 成为新的成核中心。负载后由于降低了反应体系能量, 因而 ZnO 颗粒逐渐长大。纳米晶的形貌和尺寸由晶体的内部结构所决定, 同时也受到外部条件的影响, 成核后的 ZnO 的生长更多的受到反应条件 (温度、溶剂性质) 的影响。纳米粒子生长过程中首先要具有各向异性, 才可能得到纳米短柱。EG 作为溶剂, 一方面增加了反应体系的黏度, 使晶核的相互融合作用较弱, 容易形成独立的短柱状晶体; 另一方面, 在 ZnO 晶体生长过程中, EG 偏析于 ZnO 晶体的某些晶面上, 抑制了这些晶面的生长, 从而使 ZnO 晶体在某一方向的生长远大于其它方向而生成纳米短柱。

[0007] 3、静置分离, 洗涤研磨:

室温下静置 3-5h 后离心, 将固体沉淀从溶液中分离出来; 将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各 2-4 次后, 在马弗炉中 500℃ 下焙烧 4-6h, 研磨均匀可得该复合材料。

[0008] 所述的 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料中, ZnO、累托石、碳纳米管的质量比为 2:1:0.1。

[0009] 本发明与现有技术相比, 具有以下优点和效果:

1. 制备了 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管复合纳米吸附及光催化剂
2. 制备原料大部分来源丰富, 价格低廉; 碳纳米管虽价格较贵, 但添加量较少 (质量分数不超过 3.23%), 对总体成本影响不大。

[0010] 3. 制备工艺简单, 反应条件温和 (通常醋酸锌 $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 热分解为 ZnO 的温度为 350℃, 而在本实验中, 该反应则在室温下进行, 无需升温加热), 工艺参数易控制 (质量比 2:1:0.1、反应时间 4~5h、焙烧温度 500℃、焙烧时间 5h)。

[0011] 4. 该复合材料结晶性好、纯度高, 平均粒径为 18.96nm。同时实现了纳米 ZnO 微粒负载, 解决了在应用过程中分离回收困难的问题。

[0012] 5. 该复合材料具有良好的吸附能力 (饱和吸附量为 34.72mg/g, 高于相同方法制备的 ZnO/ 累托石复合吸附及光催化剂), 并在可见光下对水中染料等有机污染物有较高的光催化去除效果 (如在 5mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 该复合催化剂用量为 500mg/L 时, 光照 60min 后, 亚甲基蓝去除率可达 90% 以上。)

具体实施方式

[0013] 下面通过实施例, 进一步阐明本发明的突出特点, 仅在于说明本发明而绝不限本本发明。

[0014] 实施例 1:

一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法, 其步骤是:

A、制备氧化锌溶胶: 室温下, 以二甲苯和乙二醇为混合溶剂, 经水合肼和醋酸锌反应所得。

[0015] 用精密天平称取 2.1950 克的水合醋酸锌, 加入到 100ml 的二甲苯和 0.04mol 乙二醇混合溶剂中。快速搅拌均匀后, 逐滴加入适量 0.04mol 水合肼的乙醇溶液, 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 溶液变成乳白色, 得到 ZnO 溶胶;

B、分别称取 0.4050g 预处理后的累托石粉末和 0.0405g 纯化后的碳纳米管加入 ZnO 溶胶中,快速搅拌 5h,室温下静置 3 或 4 或 5h 后离心,将固体沉淀从溶液中分离出来;

C、将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各 3 次后,在马弗炉中 500℃ 下焙烧 4 或 5 或 6h,研磨均匀可得该复合材料。

[0016] 实施例 2:

一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法,其步骤是:

1、制备氧化锌溶胶:室温下,以二甲苯和乙二醇为混合溶剂,经水合肼和醋酸锌反应所得。

[0017] 用精密天平称取 4.3902g 的水合醋酸锌,加入到 100ml 的二甲苯和 2.23ml 乙二醇混合溶剂中。快速搅拌均匀后,逐滴加入 1.94ml 水合肼的乙醇(100ml)溶液,滴加完毕后继续搅拌 1 h,溶液变成乳白色,得到 ZnO 溶胶。

[0018] 2、分别称取 0.8139g 预处理后的累托石粉末和 0.0814g 纯化后的碳纳米管加入 ZnO 溶胶中,快速搅拌 5h,室温下静置 3 或 4 或 5h 后离心,将固体沉淀从溶液中分离出来。

[0019] 3、将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各 3 次后,在马弗炉中 500℃ 下焙烧 5h,研磨均匀可得该复合材料。

[0020] 实施例 3:

一种 ZnO/ 累托石 / 碳纳米管纳米复合材料的制备方法,其步骤是:

1、制备氧化锌溶胶:室温下,以二甲苯和乙二醇为混合溶剂,经水合肼和醋酸锌反应所得。

[0021] 用精密天平称取 6.6003g 的水合醋酸锌,加入到 100ml 的二甲苯和 4.46ml 乙二醇(EG)混合溶剂中。快速搅拌均匀后,逐滴加入适量 3.88ml 水合肼的乙醇(100ml)溶液,滴加完毕后继续搅拌 1 h,溶液变成乳白色,得到 ZnO 溶胶。

[0022] 2. 分别称取 1.2237g 预处理后的累托石粉末和 0.1224g 纯化后的碳纳米管加入 ZnO 溶胶中,快速搅拌 5h,室温下静置 3 或 4 或 5h 后离心,将固体沉淀从溶液中分离出来。

[0023] 3. 将沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤各 3 次后,在马弗炉中 500℃ 下焙烧 5h,研磨均匀可得该复合材料。

[0024] 该复合材料具有良好的吸附能力,饱和吸附量为 34.72mg/g,高于相同方法制备的 ZnO/ 累托石复合吸附及光催化剂,并在可见光下对水中染料等有机污染物有较高的光催化去除效果,在 5mg/L 的亚甲基蓝溶液中,该复合催化剂用量为 500mg/L 时,光照 60min 后,亚甲基蓝去除率可达 90% 以上。