



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103170331 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201310068118. 3

(22) 申请日 2013. 03. 04

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路
350 号

(72) 发明人 邓泉 汪国忠 唐海宾 刘岗
杨勇

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

B01J 23/66 (2006. 01)

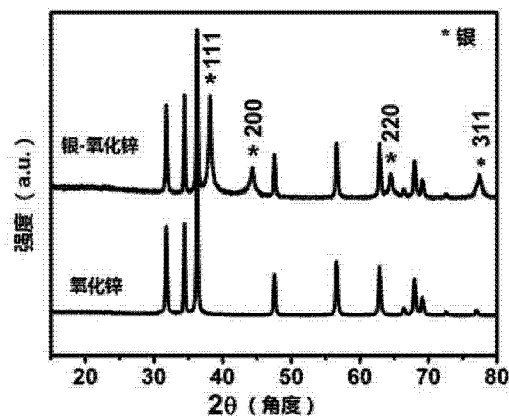
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的方法。在已经制备好的微 / 纳结构氧化锌片状球上,均一的负载上银纳米颗粒,这些银颗粒的尺寸为 20 ~ 50nm ;制备方法分为三步:氯化亚锡敏化,硝酸银种籽晶,银氨溶液生长银颗粒。首先将制备的氧化锌粉末分散在氯化亚锡的乙醇溶液中搅拌,得到淡灰色的浑浊液,离心、干燥处理,得到敏化氧化锌;敏化后的氧化锌分散在硝酸银乙醇溶液中,种籽晶,自然沉积,去除上层液体,得到淡褐色粉末;最后在银氨溶液中,生长银颗粒,自然沉降,取沉淀物干燥,得到银-氧化锌目标产物。这种银利用率高且银纳米颗粒分散性好的氧化锌-银复合球在紫外光区对有机染料污染物表现出良好的光催化降解性能。



1. 一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 制备氯化亚锡敏化的氧化锌: 将 15-30mg 制备好的氧化锌片状球分散于 10-15ml 的 3-5mM 的氯化亚锡乙醇溶液, 搅拌 1-2h 后, 离心, 干燥, 得到淡灰色粉末, 即为氯化亚锡敏化后的氧化锌;

(2) 制备种籽晶后的氧化锌: 将步骤(1)得到氯化亚锡敏化后的氧化锌分散于 5-6mM 的硝酸银乙醇溶液 10-20ml, 搅拌 20-30min 后得到淡褐色浑浊液, 自然沉降, 去除澄清溶液, 干燥剩余粉末, 得到淡褐色粉末, 即为种籽晶后的氧化锌;

(3) 制备微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒: 取 0.01-0.03M 银氨溶液 10-12ml, 加入步骤(2)中得到种籽晶后的氧化锌中, 取 1-2ml 甲醛还原溶液, 搅拌下逐滴加入分散有粉末的银氨溶液中, 20-30min 后, 得到黑色浑浊液; 自然沉降后, 去除上层溶液, 干燥剩余黑色粉末, 即得负载银纳米颗粒的微 / 纳结构氧化锌。

2. 根据权利要求 1 所述的微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法, 其特征在于步骤(3)所述的甲醛还原溶液为 0.4-1.0ml 甲醛、9.2-18.0ml 无水乙醇和 0.4-1.0ml 水混合所得。

一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种银纳米颗粒的高效负载方法,尤其是对微 / 纳结构氧化锌基体高效负载银纳米颗粒的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,有机污染物对自然环境和人类健康造成了严重的危害,如何有效的降解这些污染物是人们关注的重点。传统的环境修复技术,如物理吸附、化学煅烧、微生物降解等技术都存在着一些不足,如修复周期长、无法起到移除污染物的作用、耗能大、处理过程中会产生毒性更大的物质等。光催化降解能够直接去除二次污染物,工艺简单、常温下就能进行,大大降低环境修复的成本。作为一种传统的半导体光催化剂,氧化锌一直受到大家关注和研究。但是传统的氧化锌容易光腐蚀,只能在紫外区域光催化,效率低。为了解决这些不足和缺陷,一方面从氧化锌本身的结构上改良,如构筑微 / 纳结构氧化锌,提高结构稳定性,改善自身光腐蚀等;另一种有效的方法就是用贵金属修饰氧化锌,这样有助于载流子的重新分布,电子从费米能级较高的半导体转移到较低的金,直至二者的费米能级相同,从而形成俘获激发电子的肖特基势垒,避免了电子空穴的复合,电子、空穴得到了有效分离,最终提高了光催化剂的光量子效率。

[0003] 在氧化锌基体上负载贵金属银,被很多研究者证明是一种提高光催化作用的有效方法,并且,银纳米颗粒在基体上的分散度越高,半导体-银复合体系的光催化性能越好。但是贵金属银的成本高,如何有效的利用银源,提高其转化效率,提高其在基体上的分散度是对半导体基体进行负载的难点。

发明内容

[0004] 本发明克服了现有技术的不足,提供了一种转化效率高、分散性好的银纳米颗粒的高效负载方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法,包括以下步骤:

(1)制备氯化亚锡敏化的氧化锌:将 15-30mg 制备好的氧化锌片状球分散于 10-15ml 的 3-5mM 的氯化亚锡乙醇溶液,搅拌 1-2h 后,离心,干燥,得到淡灰色粉末,即为氯化亚锡敏化后的氧化锌;

(2)制备种籽晶后的氧化锌:将步骤(1)得到氯化亚锡敏化后的氧化锌分散于 5-6mM 的硝酸银乙醇溶液 10-20ml,搅拌 20-30min 后得到淡褐色浑浊液,自然沉降,去除澄清溶液,干燥剩余粉末,得到淡褐色粉末,即为种籽晶后的氧化锌;

(3)制备微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒:取 0.01-0.03M 银氨溶液 10-12ml,加入步骤(2)中得到种籽晶后的氧化锌中,取 1-2ml 甲醛还原溶液,搅拌下逐滴加入分散有粉末的银氨溶液中,20-30min 后,得到黑色浑浊液;自然沉降后,去除上层溶液,干燥剩余黑色粉末,即得负载银纳米颗粒的微 / 纳结构氧化锌。

[0006] 所述的微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法,其特征在于步骤所述的甲醛还原溶液为 0.4-1.0ml 甲醛、9.2-18.0ml 无水乙醇和 0.4-1.0ml 水混合所得。

[0007] 本发明的有益成果:

其一,上述制备方法得到了高利用率高分散性纳米银颗粒修饰的氧化锌;其二,这种负载方法修饰后的氧化锌,在光催化降解有机染料方面性能大大增强;其三,这种制备方法在制备的过程中,未引入其他表面活性剂,后处理方便;其四,整个制备工艺操作简单。

附图说明

[0008] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0009] 图 1 是负载银纳米颗粒前后,对氧化锌粉末使用 X 射线衍射仪(XRD)进行表征的结果之一。由 XRD 谱图可看出,负载银纳米颗粒前,与氧化锌六方晶系结构的标准谱图 JCPDS 36-1451 相同,负载银纳米颗粒后,出现三个很强的峰,它们与金属银面心立方晶系的标准谱图 JCPDS 04-0783 相同。

[0010] 图 2 是对负载银纳米颗粒前后的样品,进行扫描电镜进行表征的结果之一。其中,图 2a 为单一氧化锌片状球的 SEM 照片,由其可看出目标产物是由薄片构成的微 / 纳结构球,球的直径主要分布在 1 ~ 2 μm ;图 2b 是负载银纳米颗粒后氧化锌的高倍扫描照片,可以清楚地看到薄片上均一的负载有粒径约为 20 ~ 50nm 的颗粒,且这些纳米颗粒分散度很好。

[0011] 图 3 是对负载银纳米颗粒后的氧化锌使用透射电镜(TEM)进行表征的结果之一。其中,图 3a 为目标产物的 TEM 照片,其进一步证实了氧化锌片状球的薄片上负载有颗粒;图 3b 是对图 3a 中的结构使用透射电镜附带的能谱(EDS)测试部件表征后得到的 EDS 谱图,由 EDS 谱图可看出,负载银纳米颗粒后的氧化锌薄片上含有 Zn、O 和 Ag 元素;图 3c-3d 是对图 3a 进行 EDS Mapping 表征,(c)、(d)、(e) 分别对应 Zn、O、Ag 元素在图 3a 中的分布。

[0012] 图 4 是单一氧化锌和负载银纳米颗粒的氧化锌光催化性能测试的结果之一。测试的条件为,分别将 20mg 氧化锌和银 - 氧化锌置于浓度为 $1.25 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 80mL 亚甲基蓝溶液中,于黑暗环境中搅拌 30min 后,使用紫外光进行辐照,且于一定的间隔时间取样,再进行测试,得到单一氧化锌、银 - 氧化锌(图 4a) 于不同辐照时间下的光催化降解相对变化量,图 4b 是对光催化速率拟合的结果。由图可知,银 - 氧化锌的光催化降解亚甲基蓝效率大约是单一氧化锌的 2.86 倍。

[0013] 图 5 是对单一氧化锌和负载银纳米颗粒的氧化锌光催化性能测试的结果之一。测试的条件为,分别将 20mg 氧化锌和银 - 氧化锌置于浓度为 $1.25 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 80mL 甲基橙溶液中,于黑暗环境中搅拌 30min 后,先使用紫外进行辐照,且于一定的间隔时间取样,再进行测试,得到单一氧化锌、银 - 氧化锌(图 5a) 于不同辐照时间下的光催化降解相对变化量,图 5b 是对光催化速率拟合的结果。由图可知,银 - 氧化锌的光催化降解亚甲基蓝的速率大约是单一氧化锌的 2.2 倍。

具体实施方式

[0014] 实施例 1

一种微 / 纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒的制备方法,包括以下步骤:

(1)制备氯化亚锡敏化的氧化锌:取 3mM 的氯化亚锡乙醇溶液 10ml,将制备好的氧化锌片状球 30mg,分散于上述溶液,搅拌 1h 后,离心处理,去除澄清溶液后,干燥处理,得到淡灰色粉末,即为氯化亚锡敏化氧化锌;

(2)制备种籽晶后的氧化锌:取 5.88mM 的硝酸银乙醇溶液 10ml,将步骤 1 中的到敏化后的氧化锌,分散其中,搅拌 20min 后,得到淡褐色浑浊液,自然沉降,去除澄清溶液,干燥剩余粉末,得到淡褐色粉末,即为种籽晶后的氧化锌;

(3)制备微/纳结构氧化锌高效负载银纳米颗粒:先配制甲醛还原溶液:0.4ml 甲醛、9.2ml 无水乙醇和 0.4ml 水混合搅拌,得到还原液;然后取 0.01M 银氨溶液 10ml,加入步骤 2 中得到的淡褐色粉末中,取准备好的还原液 1ml,一边逐滴加入分散有粉末的银氨溶液中,一边搅拌,30min 后,得到黑色浑浊液。自然沉降后,去除上层溶液,将剩余黑色粉末干燥,即得到银-氧化锌复合粉末。

[0015] 对负载高分散性银纳米颗粒的微/纳结构氧化锌进行处理有机污染物的应用研究。

[0016] 染料在水源以及土壤污染中广泛存在,并且难以得到有效的处理,对于特征吸收峰集中在紫外光区的有机污染物,其光催化降解的研究也集中在紫外光催化。本试验以负载高分散性银纳米颗粒的微/纳结构氧化锌对亚甲基蓝和甲基橙在紫外光区的光催化降解为实验测试对象。

[0017] 对亚甲基蓝光催化降解。具体实施方式:首先用亚甲基蓝模拟有机物废水,称取负载银纳米颗粒的微/纳结构氧化锌 20mg,在黑暗条件下,将其加入 80ml (1.25×10^{-5} M) 亚甲基蓝溶液中,搅拌 30min 以达到银-氧化锌复合片状球与亚甲基蓝溶液的吸附平衡。将混合溶液在强烈搅拌条件下置于 LMIX-V 型光化学反应仪中,使用 300W 汞灯辐照。在辐照的不同时间段分别取少量混合液于离心试管,待混合溶液颜色降至无色后,将不同时间段内收集的混合液在 7000r/min 转速下离心,最后将离心后的溶液在型号为 CARY-5E 的光谱仪上进行紫外-可见光吸收谱的测试。

[0018] 对甲基橙光催化降解。具体实施方式:首先用甲基橙模拟有机物废水,称取负载银纳米颗粒的微/纳结构氧化锌 20mg,在黑暗条件下,将其加入 80ml (1.25×10^{-5} M) 甲基橙溶液中,搅拌 30min 以达到银-氧化锌复合片状球与甲基橙溶液的吸附平衡。将混合溶液在强烈搅拌条件下置于 LMIX-V 型光化学反应仪中,使用 300W 汞灯辐照。在辐照的不同时间段分别取少量混合液于离心试管,待混合溶液颜色降至无色后,将不同时间段内收集的混合液在 7000r/min 转速下离心,最后将离心后的溶液在型号为 CARY-5E 的光谱仪上进行紫外-可见光吸收谱的测试。

[0019] 下表是对负载银纳米颗粒后的氧化锌使用双向观测等离子发射光谱仪测试的结果之一。测试条件为,将 10mg 银-氧化锌复合片状球使用 10% 硝酸溶液溶解后,再稀释,测量阴离子和锌离子的浓度,并计算相对质量分数,得到银纳米颗粒实际负载量,与理论计算值相差不大,表明这种负载银纳米颗粒的方法对银源的利用率很好。

[0020] 表 1

氧化锌 (mg)	硝酸银 (mg)	银氨溶液 → (mol L ⁻¹)	理论银(wt%)	实际银(wt%)
30	10	0.01	30	25.7

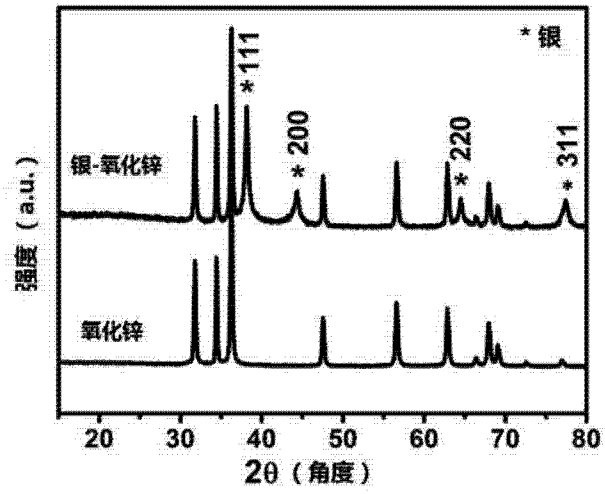


图 1

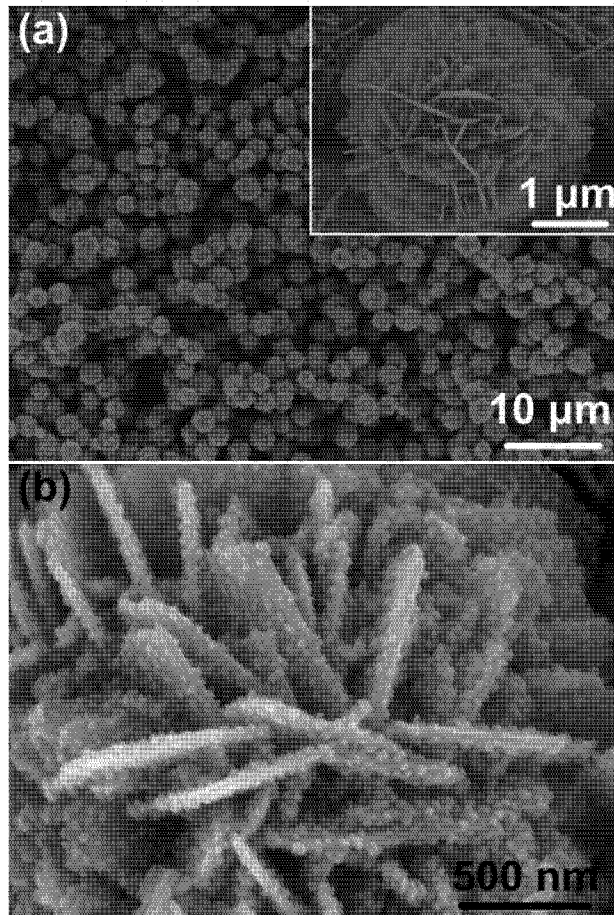


图 2

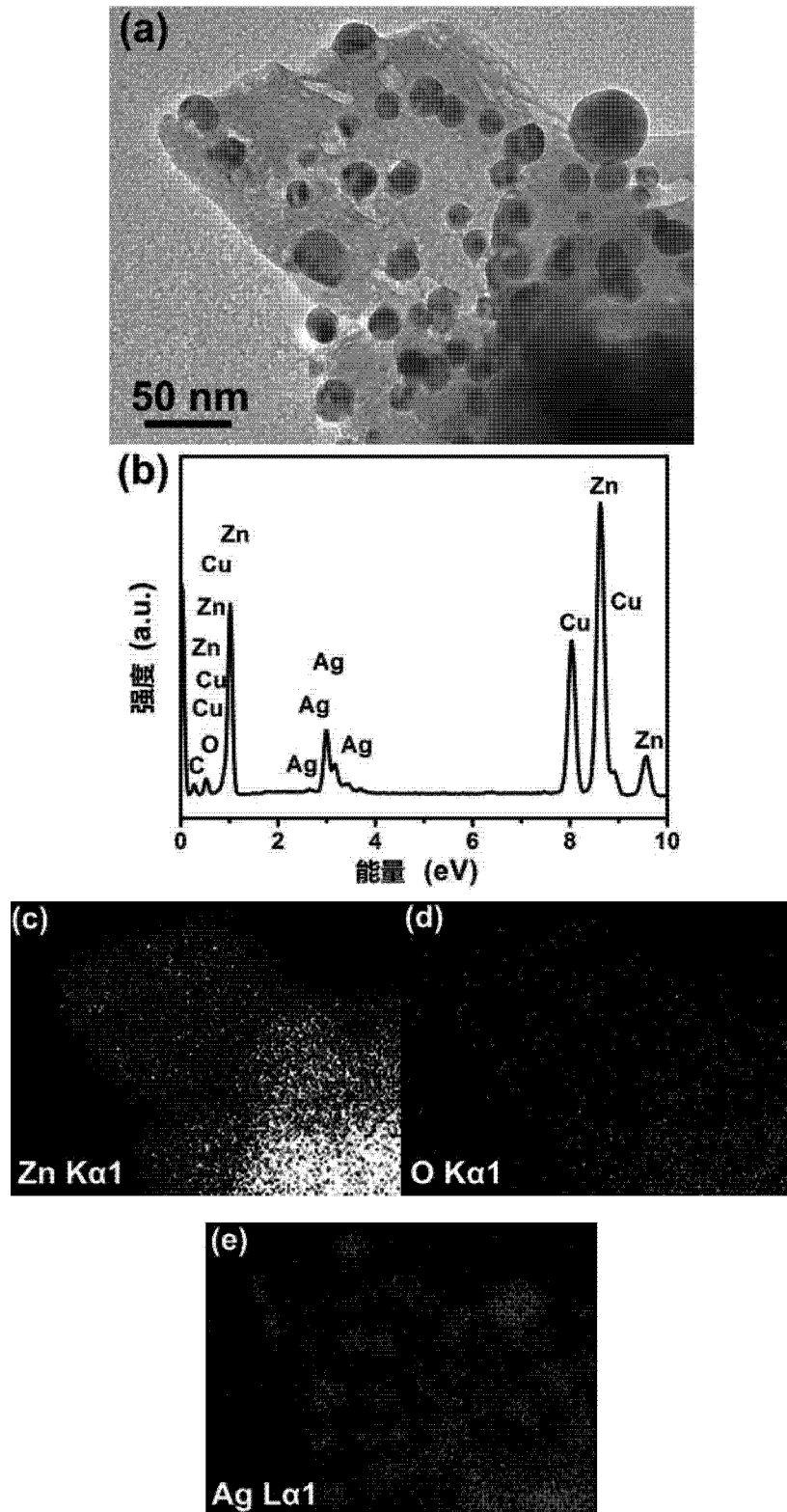


图 3

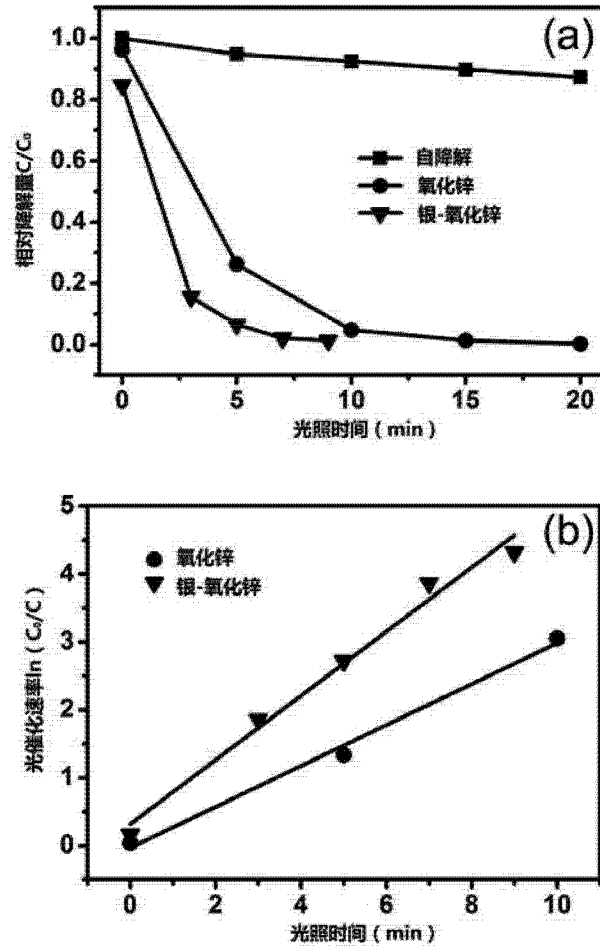


图 4

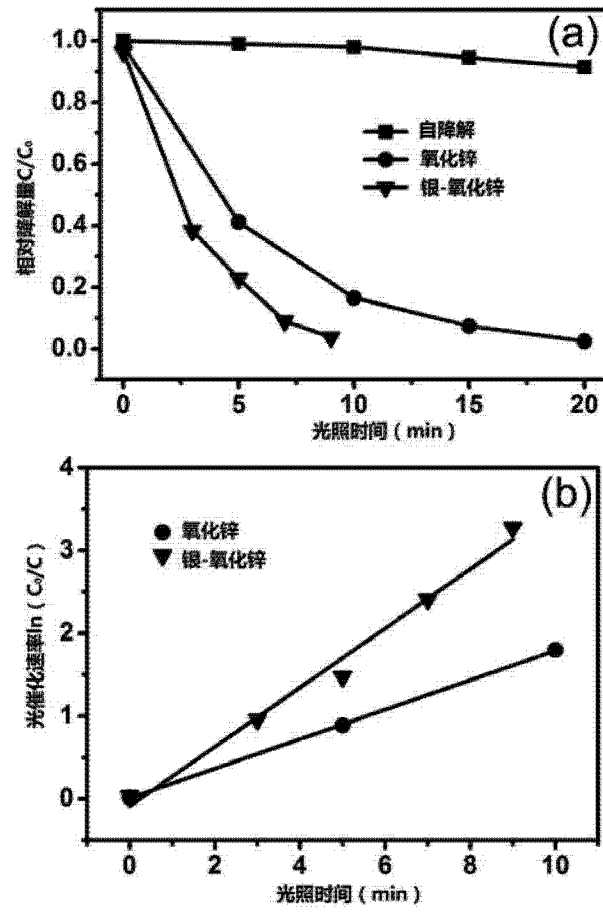


图 5