



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103191739 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310148708. 7

(22) 申请日 2013. 04. 25

(71) 申请人 上海师范大学

地址 200234 上海市徐汇区桂林路 100 号

(72) 发明人 张蝶青 肖舒宁 刘佩珏 章姗姗
李和兴

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有
限公司 31227

代理人 吴瑾瑜

(51) Int. Cl.

B01J 23/72 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

C01B 3/04 (2006. 01)

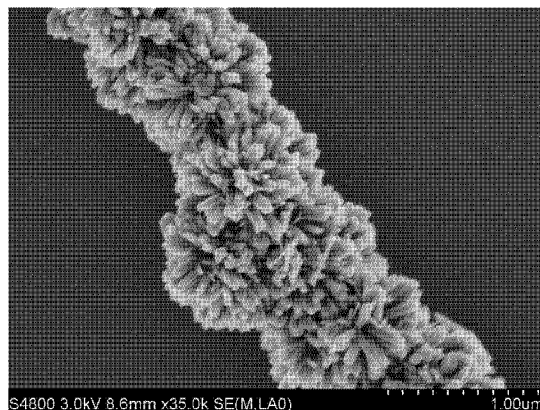
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂及其制备方法和应用,本发明采用压力微波辅助合成法,用水做溶剂,低价钛盐为钛源,超长铜纳米线为基底,清洁快速合成了高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂,所得催化剂在不加贵金属修饰,仅添加空穴捕获剂的情况下,产氢量子效率高达 10. 5%,显示出很好的紫外光光催化活性。本发明催化剂制备方法简单,在制备过程中不会产生环境污染。通过超长铜纳米线的电子传导能力,增强电子与空穴对分离效率,在没有贵金属存在下,大大提高此类材料的量子效率。能广泛应用于光解水制氢、太阳能电池、抗菌、光催化处理污染物等领域。



1. 一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂,其特征在于,花状金红石团簇负载在超长线状铜纳米线上。

2. 一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将超长线状铜纳米线分散于水中,加入钛源,搅拌均匀,置于微波反应釜中,以 $13 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温 5-10min,微波功率为 800-1400w,初始压力为 0-35bar,反应温度为 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$,反应时间为 10-30min,冷却至室温后,洗涤到中性,离心并真空干燥,得高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂。

3. 权利要求 2 所述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法,其特征在于,所述超长线状铜纳米线的制备的具体步骤为:

将阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和有机胺类溶剂十六胺于 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下完全溶解,得到溶液 A;将乙酰丙酮铜作为铜源完全溶于溶液 A 中,搅拌 3 ~ 5 分钟,得到的溶液 B,在溶液 B 加入镀有铂的硅片作为催化剂,放入水热釜中,在 $140 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 5 ~ 20 小时,冷却至室温,清洗 3 ~ 5 次,所得固体 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 2-8 小时,得超长线状铜纳米线。

4. 权利要求 2 所述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法,其特征在于,超长线状铜纳米线与钛源中钛的物质的量之比 $1:0.68 \sim 1:6$ 。

5. 权利要求 2 所述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法,其特征在于,所述的钛源包括硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛、四氯化钛和三氯化钛。

6. 权利要求 1 所述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂用于分解水产氢。

7. 权利要求 1 所述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂用于分解水产氢的方法,其特征在于,具体步骤如下:将高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂分散于水和空穴捕获剂的混合溶液中,除去反应体系内的空气,在氮气或惰性气体氮保护下紫外线照射 1-1.5h,紫外线波长为 365nm。

8. 权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述的空穴捕获剂包括甲醇、草酸钠、草酸铵、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸四钠,其中最优为甲醇。

一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化剂技术领域,具体涉及一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 环境和能源问题是当前全球面临的重要挑战之一,解决这一问题对我国实施可持续发展、保障国家安全、构建和谐社会具有极其重要的意义。光催化技术近十几年发展起来的一项污染物处理、光解水制氢的技术。具有反应条件温和、能耗低、二次污染少等优点,在环境和能源方面具有非常重要的应用前景。近年来,各种光催化剂相继被报道出来。在其中主要以二氧化钛纳米颗粒为主。主要是因为二氧化钛作为 p 型半导体功能材料,其禁带宽度为 3.2eV。相对于其它光催化剂具有更强的氧化还原能力、高化学稳定性和无毒等特性。被广泛应用于电子器件、传感器、光解水制氢、污染物处理。但是目前所普遍采用的制备方法仍存在工艺复杂、制备成本高、材料比表面积小,形貌不可调控等缺点,因此需探索新方法以快速清洁制备出无需使用贵金属负载的二氧化钛光催化剂,为进一步提高光催化效率提供新工艺新材料。

[0003] 微波化学合成法近年来已被广泛应用于纳米材料的合成。这主要是由于微波合成具有绿色环保、反应速度快、重现性好等优点。本专利通过压力微波水热法,利用微波对含有 Ti 源的水溶液进行快速均匀加热,在较温和的条件下快速在超长铜纳米线上生长出金红石相二氧化钛,形成良好的紫外光响应型光催化剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术所存在的缺陷和市场需求,提供一种高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂及其简单易行、成本低廉的制备方法和应用。

[0005] 本发明高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的具体的制备方法,包括如下步骤:将超长线状铜纳米线分散于水中,加入钛源,搅拌均匀,置于微波反应釜中,以 13 ~ 30℃ /min 的升温速率升温 5-10min,微波功率为 800-1400w,初始压力为 0-35bar,反应温度为 140-200℃,反应时间为 10-30min,冷却至室温后,洗涤到中性,离心并真空干燥,得高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂。

[0006] 上述方法制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂,其特征在于,花状金红石团簇负载在超长线状铜纳米线上。

[0007] 上述方法中超长线状铜纳米线的制备的具体步骤为:将阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和有机胺类溶剂十六胺(HDA)于 150-200℃条件下完全溶解,得到溶液 A;将乙酰丙酮铜作为铜源完全溶于溶液 A 中,搅拌 3 ~ 5 分钟,得到的墨绿色溶液 B,在溶液 B 加入镀有贵金属铂的硅片作为催化剂,放入水热釜中,在 140 ~ 200℃条件下反应 5 ~ 20 小时,冷却至室温,清洗 3 ~ 5 次,所得固体 50-80℃真空干燥 2-8 小时,得超长线

状铜纳米线。

[0008] 上述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法中,超长线状铜纳米线与钛源中钛的物质的量之比 1:0.68 ~ 1:6,其中最优为 1:1.45。

[0009] 上述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂的制备方法中,所述的钛源包括硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛、四氯化钛和三氯化钛,优选三氯化钛。

[0010] 上述高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂可用于分解水产氢。

[0011] 具体步骤如下:

[0012] 将高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂分散于水和空穴捕获剂的混合溶液中,除去反应体系内的空气,在氮气或惰性气体氛保护下紫外线照射 1-1.5h,紫外线波长优选 365nm。

[0013] 所述的空穴捕获剂包括甲醇、草酸钠、草酸铵、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸四钠,优选甲醇。

[0014] 本发明制备的产品通过以下手段进行结构表征:采用在日本理学 Rigaku D/Max-RB 型 X 射线衍射仪上测量的 X 射线衍射进行样品的结构分析;采用 QuantaChrome Nova 4000e 型自动物理吸附仪测定样品的比表面积和孔结构;采用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子电镜获得的扫描电镜照片;采用日本 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜获得的透射电镜照片。

[0015] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及突出效果:本发明所使用的化学试剂均为常用试剂、廉价易得。与目前需要用各种醇类及表面活性剂来控制氧化钛结构的醇热法相比,制备工艺简单、操作方便,产生的污染极少,合成的催化剂产氢量大,活性高,循环效率高,且无需负载贵金属助催化剂,大大降低了成本。本发明所制备的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂无贵金属负载在 365nm 单色光下产氢效率达到了 10.5%,大大高于商品 P25 粉末。

附图说明

[0016] 图 1 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的 XRD 图谱,图中各衍射峰与金红石相 TiO_2 以及单质铜一一对应,表明样品中含有金红石相 TiO_2 和单质铜这两个组分。

[0017] 图 2 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的氮气吸附脱附等温线,插图 of BJH 孔径分布图。图中显示样品的比表面积为 $31.9m^2/g$,平均孔容为 $0.15cm^3/g$ 。

[0018] 图 3 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的场发射扫描电镜图。图中可见,金红石相 TiO_2 呈纳米棒状,沿同一晶向生长,并紧密包裹在铜纳米线周围。

[0019] 图 4 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的透射电镜图。图片进一步证明样品内层为铜纳米线一维结构,而外部紧密包裹着金红石纳米棒状结构。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明是如何实现的做进一步详细、清楚、完整地说明,所列实施例仅对本发明予以进一步的说明,并不因此而限制本发明:

[0021] 实施例 1

[0022] 将阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和有机胺类溶剂十六胺(HDA)于 180℃条件下完全溶解,得到溶液 A;将乙酰丙酮铜作为铜源完全溶于溶液 A 中,搅拌 3~5 分钟,得到的墨绿色溶液 B,在溶液 B 加入镀有贵金属铂的硅片作为催化剂,放入水热釜中,在 180℃条件下反应 12 小时,冷却至室温,清洗 3~5 次,所得固体 80℃真空干燥 2 小时,得超长线状铜纳米线。

[0023] 取 0.1g 超长铜纳米线,20mL 水于 50mL 的烧杯中,超声分散,滴入 2mL $TiCl_3$ (15wt% $TiCl_3$ 水溶液),待搅拌均匀后。转入微波反应釜中。升温时间为 15min,微波功率为 1200w,初始压力为 35bar,反应温度为 150℃,反应时间为 30min,待冷却至室温后。用水洗涤到中性,离心并真空干燥。

[0024] 图 1 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的 XRD 图谱,图中各衍射峰与金红石相 TiO_2 以及单质铜一一对应,表明样品中含有金红石相 TiO_2 和单质铜这两个组分。

[0025] 图 2 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的氮气吸脱附等温线,插图为 BJH 孔径分布图。图中显示样品的比表面积为 $31.9m^2/g$, 平均孔容为 $0.15cm^3/g$ 。

[0026] 图 3 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的场发射扫描电镜图。图中可见,金红石相 TiO_2 呈纳米棒状,沿同一晶向生长,并紧密包裹在铜纳米线周围。

[0027] 图 4 为实施例 1 所制得的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线样品的透射电镜图。图片进一步证明样品内层为铜纳米线一维结构,而外部紧密包裹着金红石纳米棒状结构。

[0028] 实施例 2、3、4

[0029] 与实施例 1 不同之处仅在于所用超长铜纳米线量不同,实施例 2、3、4 分别为 0.2g、0.5g、1.0g,所得产品物相组成一致,微观形貌类似,比表面积有一定的差别,其中以 0.1g 加入量有最高的产氢活性。

[0030] 实施例 5、6、7、8

[0031] 与实施例 1 不同之处仅在于所用钛源不同,实施例 5、6、7、8 分别为四氯化钛、钛酸四丁酯、硫酸氧钛和异丙醇钛,所得产物在物相组成、比表面积、产氢活性上都有区别,其中以三氯化钛为钛源的样频具有最高的产氢活性。

[0032] 实施例 9、10、11、12、13、14

[0033] 与实施例 1 不同之处仅在于微波反应温度不同,实施例 9、10、11、12、13、14 分别为 140℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃,所得产品物相组成一致,微观形貌类似,比表面积有一定的差别,其中以 150℃反应温度具有最高的产氢活性。

[0034] 称取实施例 1 制得的样品 500mg 于 100mL 三颈瓶中,加入 60mL 水、20mL 空穴捕获剂甲醇,超声分散均匀。在磁力搅拌的情况下将整个反应器通氮气 10min 除去反应体系和反应器内的空气,并置于 365nm 单色紫外灯下光照 1h。用气体取样器通过密封的硅橡胶塞

量取 0.5mL 反应器中的气体,然后利用气相色谱仪检测 H₂ 的量。

[0035] 结果表明本实施例所制备的高产氢活性的金红石负载超长铜纳米线光催化剂无贵金属负载在 365nm 单色光下产氢效率达到了 10.5%,大大高于商品 P25 粉末。

[0036] 以上所述为本发明的较佳实施例而已,但本发明不应该局限于该实施例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的原理下完成的等效或修改,都落入本发明保护的范围内。

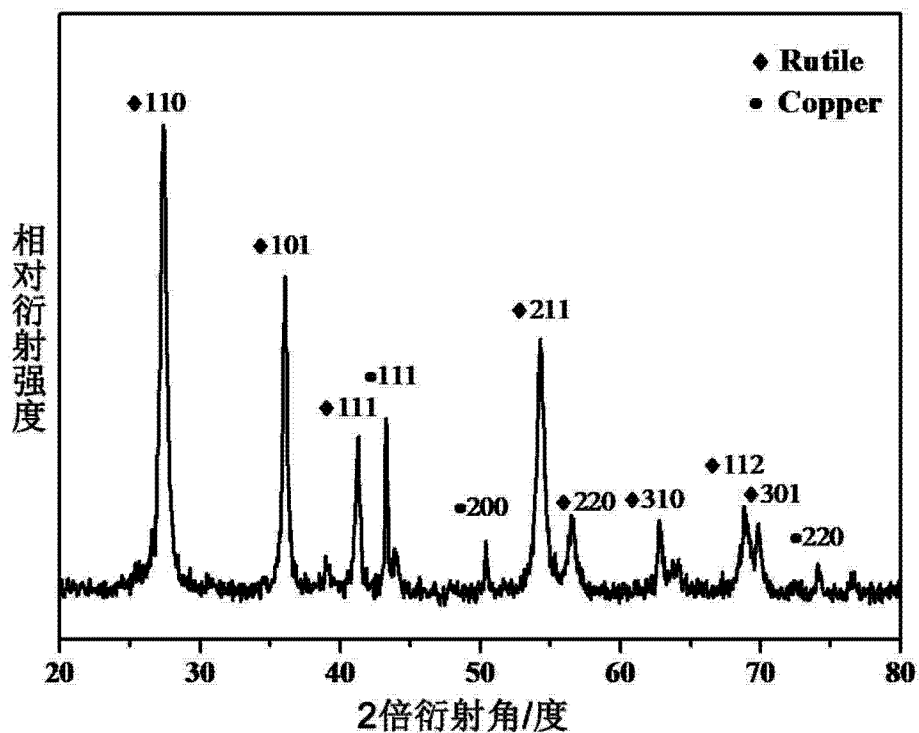


图 1

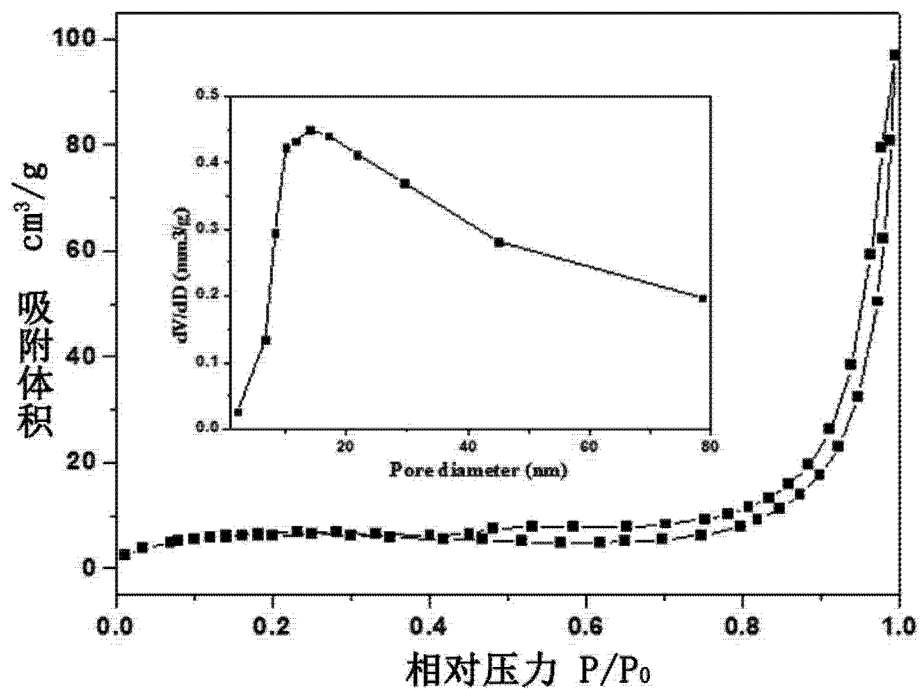


图 2

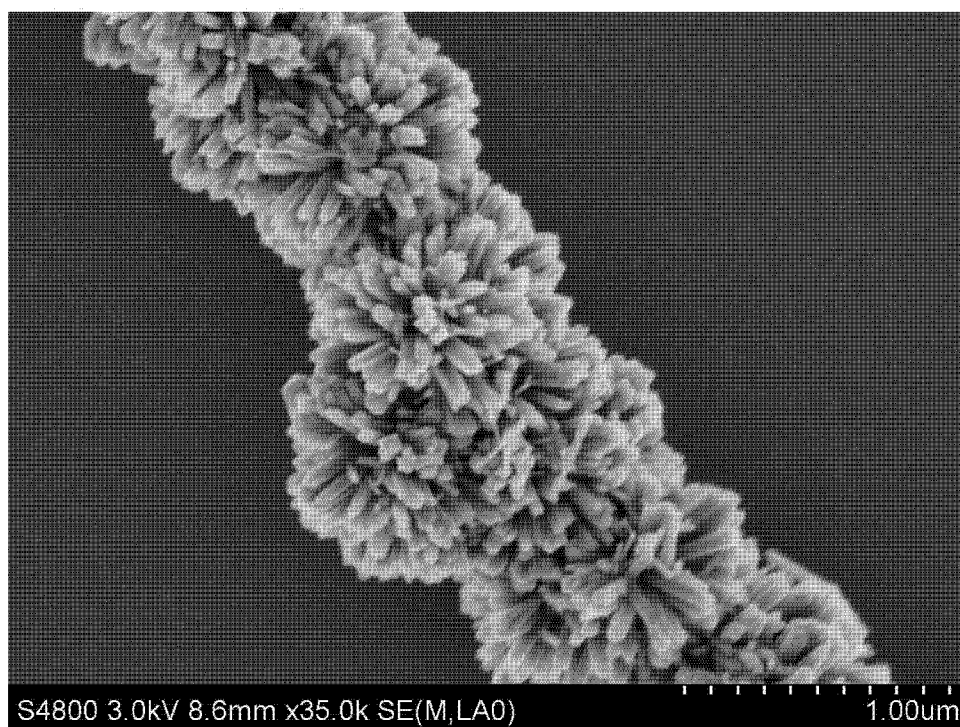


图 3

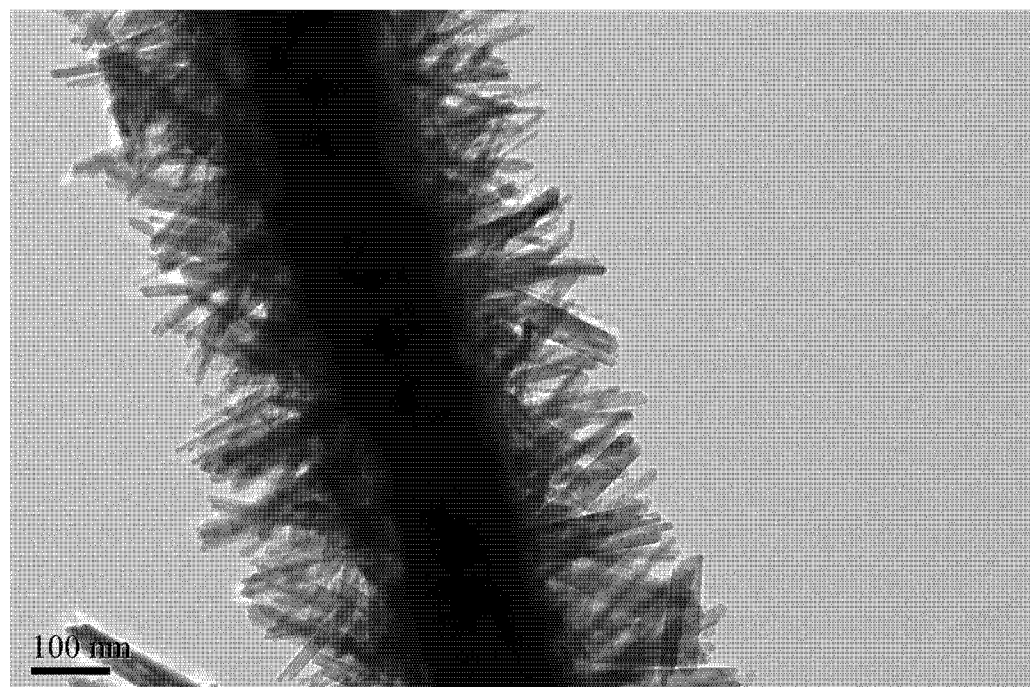


图 4