



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103816897 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410087821. 3

C02F 1/32(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 11

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号
2 号楼 1110 信箱

(72) 发明人 杨勇 汪国忠 康升红 王惠敏
邓泉 梁艳

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51) Int. Cl.

B01J 23/50(2006. 01)

B01J 35/08(2006. 01)

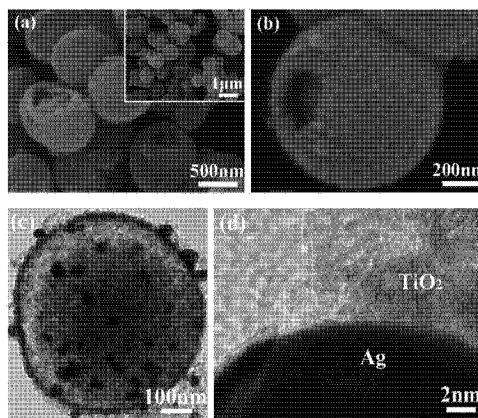
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

二氧化钛-银复合核壳结构球及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化钛-银复合核壳结构球及其制备方法和用途。核壳结构球的球壳直径为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、球核直径为 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，其由重量百分比为 $85 \sim 95\text{wt}\%$ 的二氧化钛和 $5 \sim 15\text{wt}\%$ 的银组成，球壳、球核为二氧化钛纳米颗粒与银纳米颗粒复合，二氧化钛纳米颗粒的粒径为 $8 \sim 12\text{nm}$ 、银纳米颗粒的粒径为 $20 \sim 100\text{nm}$ ；方法为先按照摩尔比为 $1.5 \sim 2.5 : 3.5 \sim 4.5 : 0.044 \sim 0.22$ 的比例，将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 $45 \sim 55\%$ 的乙醇水溶液中，得到混合溶液，其中，混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 $1 : 50 \sim 250$ ，再将混合溶液置于微波加热密闭状态，于温度为 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 $5 \sim 30\text{min}$ ，制得目的产物。它可广泛地用于对受六价铬或亚甲基蓝污染的水进行紫外光催化降解。



1. 一种二氧化钛-银复合核壳结构球,包括二氧化钛,其特征在于:

所述复合核壳结构球的球壳直径为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、球核直径为 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$,其由重量百分比为 $85 \sim 95\text{wt}\%$ 的二氧化钛和 $5 \sim 15\text{wt}\%$ 的银组成;

所述球壳、球核为二氧化钛纳米颗粒与银纳米颗粒复合,所述二氧化钛纳米颗粒的粒径为 $8 \sim 12\text{nm}$,所述银纳米颗粒的粒径为 $20 \sim 100\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的二氧化钛-银复合核壳结构球,其特征是复合核壳结构球为两只以上球的聚集体。

3. 一种权利要求1所述二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,采用溶剂热法,其特征在于主要步骤如下:

先按照摩尔比为 $1.5 \sim 2.5 : 3.5 \sim 4.5 : 0.044 \sim 0.22$ 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 $45 \sim 55\%$ 的乙醇水溶液中,得到混合溶液,其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 $1 : 50 \sim 250$,再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 $5 \sim 30\text{min}$,制得位于反应液中的二氧化钛-银复合核壳结构球。

4. 根据权利要求3所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是对位于反应液中的二氧化钛-银复合核壳结构球进行固液分离、洗涤和干燥的处理。

5. 根据权利要求4所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 $3000 \sim 8000\text{r}/\text{min}$ 、时间为 $3 \sim 8\text{min}$ 。

6. 根据权利要求4所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的二氧化钛-银复合核壳结构球洗涤至水溶液呈中性。

7. 根据权利要求4所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是干燥处理为将清洗后的二氧化钛-银复合核壳结构球置于 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 下干燥 $2 \sim 10\text{h}$ 。

8. 根据权利要求3所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是微波加热时的频率为 2450MHz 、功率 $\leq 1200\text{W}$ 。

9. 根据权利要求3所述的二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法,其特征是形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜。

10. 一种权利要求1所述二氧化钛-银复合核壳结构球的用途,其特征在于:

将二氧化钛-银复合核壳结构球置于受六价铬或亚甲基蓝污染的水中进行紫外光催化降解。

二氧化钛 - 银复合核壳结构球及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合核壳结构球及制备方法和用途,尤其是一种二氧化钛 - 银复合核壳结构球及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 作为一种传统的宽禁带半导体材料,二氧化钛(TiO_2)具有性质稳定、无毒、光吸收性能好等优点,已被广泛地应用于环境污染光催化处理技术中。近年来,随着纳米技术的发展,人们将其应用于二氧化钛从而获得了具有更高光利用效率的纳米二氧化钛,如中国发明专利申请 CN101857267A 于 2010 年 10 月 13 日公布的一种具有核壳结构的二氧化钛纳米材料的制备方法。该制备方法以三价钛盐和葡萄糖为基本原料,历经含钛反应液的形成、二氧化钛核壳前驱体的制作和具有壳核结构的二氧化钛纳米材料的形成的过程而获得产物。然而,这种制备方法存在着不尽人意之处,首先,获得的产物虽因二氧化钛形貌和尺寸的改变而提高了光利用率,却难以再有更大的提升;其次,既不能获得复合有其它金属成分的核壳结构材料,又有着在产物形成过程中的反应时间长达 20 小时,以及需高温 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 焙烧之缺陷。

[0003] 近期的研究发现,在纳米结构的二氧化钛上复合贵金属银可以进一步地提高材料中光生电荷的分离效率,从而进一步地提高光催化性能。常用的方法多为两步法,即先获得 TiO_2 基体,再通过银源的光还原,或化学还原,或热分解等方法在 TiO_2 基体上复合 Ag。这些方法的缺陷一是 Ag 只能被复合于 TiO_2 基体的表面,不能被复合于具有核壳结构 TiO_2 基体的壳内的核表面;二是 Ag 的复合效率很低,不仅复合的比例很低,一般低于 10%,致使 Ag 的效能难以充分体现,而且复合时 Ag 离子转化为 Ag 的效率太低,造成了大量 Ag 源的浪费;三是制备的周期很长,不适合大规模的工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题为克服上述各种技术方案的局限性,提供一种核与壳均复合有银的二氧化钛 - 银复合核壳结构球。

[0005] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述二氧化钛 - 银复合核壳结构球的制备方法。

[0006] 本发明要解决的又一个技术问题为提供一种上述二氧化钛 - 银复合核壳结构球的用途。

[0007] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:二氧化钛 - 银复合核壳结构球包括二氧化钛,特别是,

[0008] 所述复合核壳结构球的球壳直径为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、球核直径为 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$,其由重量百分比为 $85 \sim 95\text{wt}\%$ 的二氧化钛和 $5 \sim 15\text{wt}\%$ 的银组成;

[0009] 所述球壳、球核为二氧化钛纳米颗粒与银纳米颗粒复合,所述二氧化钛纳米颗粒的粒径为 $8 \sim 12\text{nm}$,所述银纳米颗粒的粒径为 $20 \sim 100\text{nm}$ 。

[0010] 作为二氧化钛-银复合核壳结构球的进一步改进：

[0011] 所述复合核壳结构球为两只以上球的聚集体。

[0012] 为解决本发明的另一个技术问题，所采用的另一个技术方案为：上述二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法采用溶剂热法，特别是主要步骤如下：

[0013] 先按照摩尔比为 1.5 ~ 2.5 : 3.5 ~ 4.5 : 0.044 ~ 0.22 的比例，将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 45 ~ 55% 的乙醇水溶液中，得到混合溶液，其中，混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 : 50 ~ 250，再将混合溶液置于微波加热密闭状态，于温度为 160 ~ 200℃ 下反应 5 ~ 30min，制得位于反应液中的二氧化钛-银复合核壳结构球。

[0014] 作为二氧化钛-银复合核壳结构球的制备方法的进一步改进：

[0015] 优选地，对位于反应液中的二氧化钛-银复合核壳结构球进行固液分离、洗涤和干燥的处理；易于目的产物的使用、储存和运输。

[0016] 较好的是，固液分离处理为离心分离，离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min；分离的效果较好。

[0017] 较好的是，洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的二氧化钛-银复合核壳结构球洗涤至水溶液呈中性；确保了目的产物的品质。

[0018] 较好的是，干燥处理为将清洗后的二氧化钛-银复合核壳结构球置于 60 ~ 80℃ 下干燥 2 ~ 10h。

[0019] 优选地，微波加热时的频率为 2450MHz、功率 ≤ 1200W；利于银与二氧化钛的充分复合。

[0020] 优选地，形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜；益于微波作用的发挥。

[0021] 为解决本发明的又一个技术问题，所采用的又一个技术方案为：上述二氧化钛-银复合核壳结构球的用途为，

[0022] 将二氧化钛-银复合核壳结构球置于受六价铬或亚甲基蓝污染的水中进行紫外光催化降解。

[0023] 相对于现有技术的有益效果是：

[0024] 其一，对制得的目的产物分别使用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪进行表征，由其结果可知，目的产物为核壳结构的球状物，以及极少量的两只以上核壳结构球状物的聚集体；其中，核壳结构球状物的球壳直径为 0.5 ~ 1 μm、球核直径为 0.4 ~ 0.8 μm，其由重量百分比为 85 ~ 95wt% 的二氧化钛和 5 ~ 15wt% 的银组成，其中的球壳、球核为二氧化钛纳米颗粒与银纳米颗粒复合，二氧化钛纳米颗粒的粒径为 8 ~ 12nm、银纳米颗粒的粒径为 20 ~ 100nm。目的产物中的银为四方相金属银。这种由二氧化钛纳米颗粒与银纳米颗粒复合成的目的产物，既由于核壳结构而具备了较大的比表面积；又因二氧化钛光吸收性能好的特点具有了光催化降解性能；还由于复合了银而进一步地提高了光催化降解的性能。

[0025] 其二，将制得的目的产物作为光催化剂，经分别对受六价铬或亚甲基蓝污染的水进行多次多批量的紫外光催化降解测试，结果表明有着明显的降解效果。测试时的条件和过程为：将 40mg 的目的产物均匀地分散在浓度为 10mg/L 的 80ml 的六价铬或亚甲基蓝溶液中后，先用 300W 的高压汞灯（发射的中心波长为 365nm）照射不同的时间，再分别取样，离

心,然后对其进行吸收光谱测定,结合污染物浓度工作曲线,得到浓度等温线。

[0026] 其三,制备方法简单、科学、高效,不仅由于原料的恰当配比和微波的辐射作用而一步到位地制得了核与壳均复合有银的目的产物——二氧化钛-银复合核壳结构球;还使目的产物具备了对六价铬或亚甲基蓝进行紫外光催化降解的性能;更有着制备时反应时间短、不需高温焙烧,以及贵金属银复合率极高的优点,其中,复合于目的产物中的银的比例最高可达 15wt%,其由银离子转化为银的效率接近 100%。这种省时、节能,以及较高的银复合比例和极大地减少银源浪费的制备方法,极适于大规模的工业化生产。

附图说明

[0027] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0028] 图 1 是对制备方法制得的目的产物分别使用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)进行表征的结果之一。其中,图 1a 和图 1b 为目的产物的 SEM 图像,由其可看出,目的产物为核壳结构,且其表面由纳米颗粒构成;图 1c 和图 1d 为目的产物的 TEM 图像,由其可更加明显地看出目的产物为核壳结构,并且表面的纳米颗粒有两种不同的衬度,说明了 TiO_2 和 Ag 纳米颗粒共同存在,尤为图 1d 中的高分辨晶格条纹进一步地确定了 TiO_2 和 Ag 纳米颗粒的存在。

[0029] 图 2 是对现有的具有壳核结构的二氧化钛纳米材料和目的产物分别使用 X 射线衍射(XRD)仪和 X 射线光电子能谱(XPS)仪进行表征的结果之一。其中,图 2a 为现有材料和目的产物的 XRD 谱图,其中的谱线 Ag-TS0、Ag-TS1、Ag-TS2 和 Ag-TS3 分别为 Ag 复合量为 0%wt、3%wt、5%wt 和 15%wt 时的现有材料和目的产物的 XRD 谱线,由其可看出,除了锐钛矿 TiO_2 基体的衍射峰之外,随着 Ag 含量的增加,四方相金属 Ag 的 XRD 峰逐渐增强,表明目的产物中除了锐钛矿相 TiO_2 之外,还有金属 Ag 的存在;图 2b 和图 2c 为图 2a 中谱线 Ag-TS3 所示的目的产物的 XPS 谱图,其进一步地确定了复合的 Ag 为四方相金属银。

[0030] 图 3 是使用图 1 中所示的目的产物分别对重金属六价铬和有机染料亚甲基蓝进行光催化反应后,再使用紫外-可见光谱(UV-Vis)仪测得的在不同的光催化剂的作用下,不同时间污染物溶液浓度相对于初始浓度(10mg/L)的吸收谱图之一。其中,图 3a 为重金属六价铬的 UV-Vis 吸收谱图,图 3b 为有机染料亚甲基蓝的 UV-Vis 吸收谱图;图 3a 和图 3b 中的曲线分别为不加目的产物(催化剂)时的谱线、Ag 复合量为 0%wt 时的现有材料的谱线 Ag-TS0、Ag 复合量为 3%wt 时的目的产物的谱线 Ag-TS1、Ag 复合量为 5%wt 时的目的产物的谱线 Ag-TS2、Ag 复合量为 15%wt 时的目的产物的谱线 Ag-TS3,由图 3a 和图 3b 均可看出,所有目的产物对重金属六价铬和有机染料亚甲基蓝都表现出了很好的光催化降解能力,并且目的产物要普遍好于现有材料。

具体实施方式

[0031] 首先从市场购得或用常规方法制得:

[0032] 硫酸氧钛;尿素;硝酸银;去离子水;乙醇;聚四氟乙烯高压釜。

[0033] 接着,

[0034] 实施例 1

[0035] 制备的具体步骤为:

[0036] 先按照摩尔比为 1.5 :4.5 :0.044 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 55% 的乙醇水溶液中,得到混合溶液;其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 :50。再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 160℃ 下反应 30min;其中,微波加热时的频率为 2450MHz、功率为 1000W,形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜,制得位于反应液中的目的产物。之后,对其进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min,洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的目的产物洗涤至水溶液呈中性,干燥处理为将清洗后的目的产物置于 60 ~ 80℃ 下干燥 2 ~ 10h,得到近似于图 1 所示,以及如图 2 中的曲线所示的目的产物——二氧化钛-银复合核壳结构球。

[0037] 实施例 2

[0038] 制备的具体步骤为:

[0039] 先按照摩尔比为 1.8 :4.3 :0.01 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 53% 的乙醇水溶液中,得到混合溶液;其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 :100。再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 170℃ 下反应 23min;其中,微波加热时的频率为 2450MHz、功率为 1050W,形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜,制得位于反应液中的目的产物。之后,对其进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min,洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的目的产物洗涤至水溶液呈中性,干燥处理为将清洗后的目的产物置于 60 ~ 80℃ 下干燥 2 ~ 10h,得到近似于图 1 所示,以及如图 2 中的曲线所示的目的产物。

[0040] 实施例 3

[0041] 制备的具体步骤为:

[0042] 先按照摩尔比为 2 :4 :0.05 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 50% 的乙醇水溶液中,得到混合溶液;其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 :150。再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 180℃ 下反应 18min;其中,微波加热时的频率为 2450MHz、功率为 1100W,形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜,制得位于反应液中的目的产物。之后,对其进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min,洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的目的产物洗涤至水溶液呈中性,干燥处理为将清洗后的目的产物置于 60 ~ 80℃ 下干燥 2 ~ 10h,得到如图 1 所示,以及如图 2 中的曲线所示的目的产物。

[0043] 实施例 4

[0044] 制备的具体步骤为:

[0045] 先按照摩尔比为 2.3 :3.8 :0.1 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 48% 的乙醇水溶液中,得到混合溶液;其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 :200。再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 190℃ 下反应 11min;其中,微波加热时的频率为 2450MHz、功率为 1150W,形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜,制得位于反应液中的目的产物。之后,对其进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min,洗涤处理为使

用去离子水和乙醇对分离得到的目的产物洗涤至水溶液呈中性,干燥处理为将清洗后的目的产物置于 60 ~ 80°C 下干燥 2 ~ 10h,得到近似于图 1 所示,以及如图 2 中的曲线所示的目的产物。

[0046] 实施例 5

[0047] 制备的具体步骤为:

[0048] 先按照摩尔比为 2.5 :3.5 :0.22 的比例,将硫酸氧钛、尿素和硝酸银加入浓度为 45% 的乙醇水溶液中,得到混合溶液;其中,混合溶液中的硫酸氧钛与乙醇水溶液中的乙醇的摩尔比为 1 :250。再将混合溶液置于微波加热密闭状态,于温度为 200°C 下反应 5min;其中,微波加热时的频率为 2450MHz、功率为 1200W,形成密闭状态的载体为聚四氟乙烯高压釜,制得位于反应液中的目的产物。之后,对其进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,离心分离的转速为 3000 ~ 8000r/min、时间为 3 ~ 8min,洗涤处理为使用去离子水和乙醇对分离得到的目的产物洗涤至水溶液呈中性,干燥处理为将清洗后的目的产物置于 60 ~ 80°C 下干燥 2 ~ 10h,得到近似于图 1 所示,以及如图 2 中的曲线所示的目的产物。

[0049] 二氧化钛-银复合核壳结构球的用途为,

[0050] 将二氧化钛-银复合核壳结构球置于受六价铬或亚甲基蓝污染的水中进行紫外光催化降解;得到如图 3a 或图 3b 所示的结果。

[0051] 显然,本领域的技术人员可以对本发明的二氧化钛-银复合核壳结构球及其制备方法和用途进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

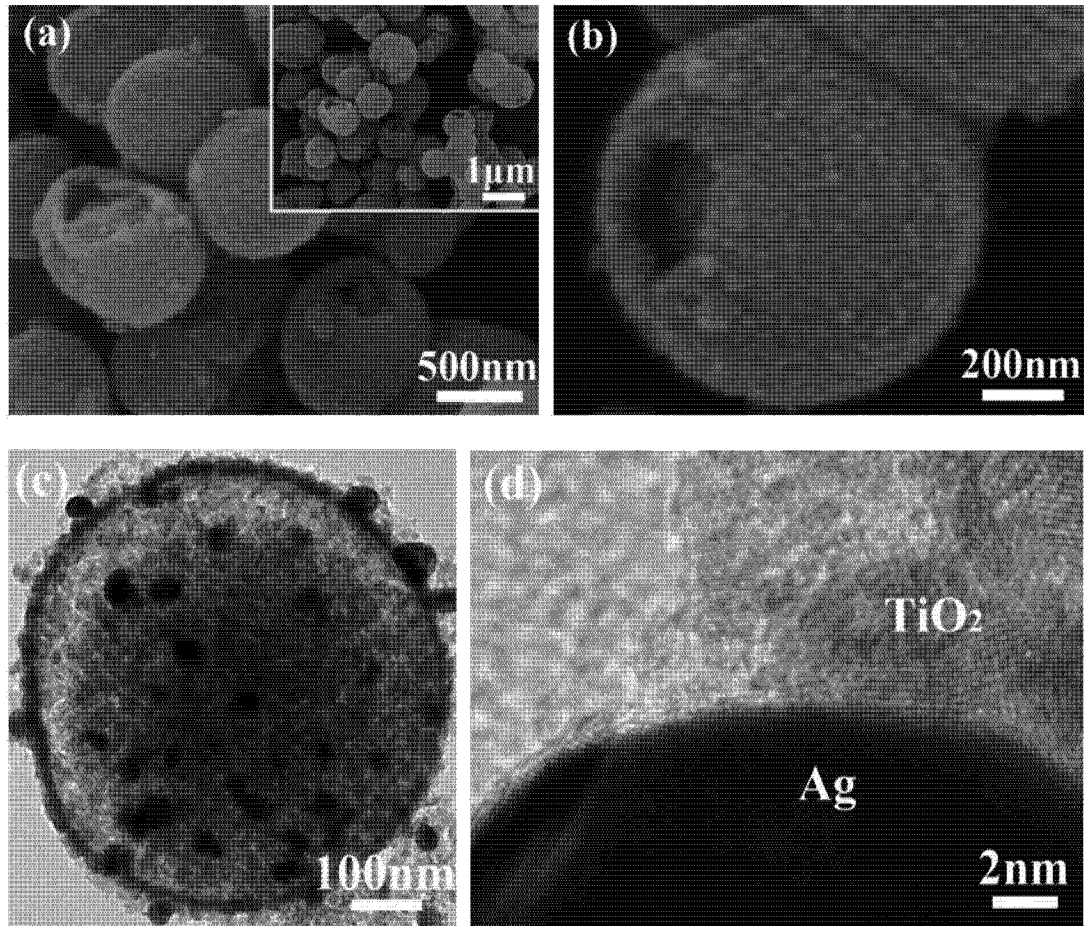
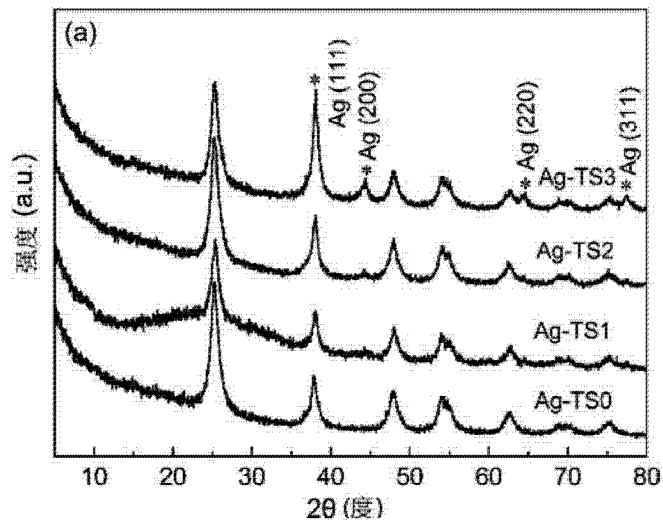


图 1



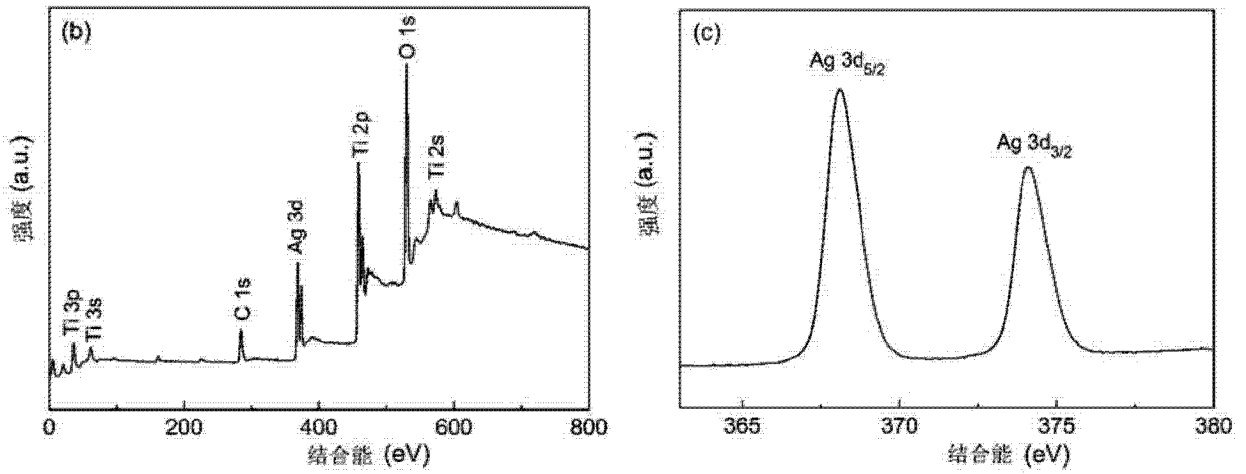


图 2

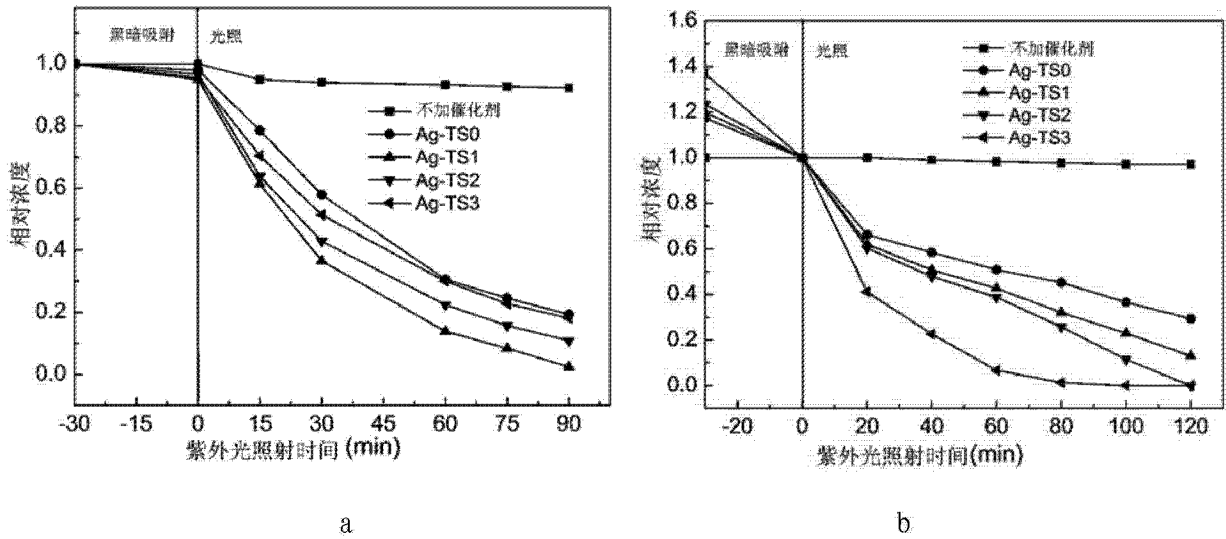


图 3