



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106268831 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201610673659.2

A62D 101/26(2007.01)

(22)申请日 2016.08.16

A62D 101/28(2007.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106268831 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(73)专利权人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发区白杨街道2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 吴国松 沈秋平

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司
33200

代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.

B01J 23/80(2006.01)

A62D 3/17(2007.01)

(56)对比文件

CN 101708471 A, 2010.05.19,

CN 104327574 A, 2015.02.04,

张剑芳等. “脉冲沉积制备Cu₂O/TiO₂纳米管
异质结的可见光光催化性能”.《物理化学学报》
.2014,第30卷(第8期),第1535-1542页.

审查员 施露

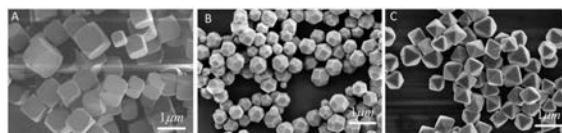
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种模板法合成Cu₂O@Zn(OH)₂异质结结构
的方法

(57)摘要

本发明涉及纳米材料制备领域,公开描述了一种简单模板法合成Cu₂O@Zn(OH)₂异质结结构纳米材料的制备方法。首先运用水浴方法合成得到三种形貌均一,结构稳定,尺寸在1 μm左右的正八面体的Cu₂O纳米颗粒,以之为模板,加入硫代硫酸钠后与Cu₂O发生反应,同时在Cu₂O的外表面生产氢氧根离子,随后加入氯化锌溶液,此时就会发生Zn²⁺与OH⁻的反应在Cu₂O的外表面形成Zn(OH)₂纳米片,最后经过离心干燥,就得到了Cu₂O@Zn(OH)₂异质结构。本发明合成的异质结材料具有均一稳定的形貌,比表面积大,并且具有极好的催化性能,重复利用率高。本发明是一种新颖,独一的制备Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的方法。



1. 一种模板法合成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结结构的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将8.8g聚乙烯吡咯烷酮分散于100ml的去离子水中,再加入0.172g氯化铜,搅拌均匀,然后加热升温到55摄氏度;

(2) 逐滴加入10ml浓度为2mol/L的NaOH水溶液,30min后,再逐滴加入10ml浓度为0.6mol/L的抗坏血酸水溶液,最后保持在55摄氏度水浴下搅拌反应3小时,最终得到悬浮液;

(3) 将步骤(2)中反应得到的悬浮液经8000rpm-离心分离8min终止反应,离心产物用水与无水乙醇的混合液离心洗涤,得到正八面体状 Cu_2O 纳米颗粒,该 Cu_2O 颗粒暴露了8个全部的{111}活性面;其中,水与无水乙醇的混合液中,水与无水乙醇的体积比为1:1;

(4) 将步骤(3)中得到的 Cu_2O 纳米颗粒干燥后,称取0.02g,分散于15ml去离子水和15ml无水乙醇组成的混合溶液中,得到红色悬浮液,接着将悬浮液超声分离15min,超声功率为250W,得到分散均匀的悬浮液;将悬浮液在搅拌条件下加热升温到40摄氏度;

(5) 向步骤(4)配制的悬浮液中加入6ml浓度为1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,40摄氏度下反应15min后,再加入2ml浓度为0.12mol/L的 ZnCl_2 水溶液,反应5min,再将此时的悬浮液经过8000rpm/min离心分离8min,即得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$,随后再用水与无水乙醇的混合液离心洗涤,最终得到正八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结;其中,水与无水乙醇的混合液中,水与无水乙醇的体积比为2:1。

一种模板法合成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结结构的方法

技术领域

[0001] 本发明提及的纳米材料的制备方法,尤其是简单的化学模板法合成比表面积大的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米异质结的方法。

背景技术

[0002] 纳米材料和纳米结构作为21世纪最重要的新材料之一,因其具有独特的物理性能和化学性能,在很多领域都得到了应用,对未来社会经济、技术的发展都有着极大的促进作用,是促进人类社会进步的重要力量。纳米材料是指纳米粉末,或是纳米粉末经过一系列制备工艺而得到的薄膜材料或块体材料,由于随着纳米材料晶界数量大幅度增加,使得材料的强度,韧性和超塑性大为提高。这就对材料的电学,磁学,力学,光学等性能产生重要的影响。当纳米尺寸下降到一定程度后,金属离子费米面附近电子能级由准连续转变为离散能级;并且纳米半导体微粒存在的最高被占据的分子轨道能级和最低未被占据的分子轨道能级,使得能隙带变宽的现象,被称为纳米离子的量子尺寸效应。这种变化对纳米离子的各种性能都产生了很大的影响,产生了与常规材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能。纳米技术未来的目标是按照需要,操纵原子、分子构建纳米级的具有一定功能的器件或产品。

[0003] Cu_2O 作为半导体纳米材料的一种,它的价格优异,并且具有优良的特性, Cu_2O 作为p型半导体,禁带宽度2.17eV,目前在制氢、超导体、太阳能电池及光催化方面有广泛应用。对于本发明中,我们制备出了形貌不同的 Cu_2O 纳米颗粒,因其形貌的不同,导致暴露不同的活性面,活性面的不同对催化性能具有很大影响,并且 Cu_2O 作为优良的可见光催化剂,储存量大、无毒廉价。但是仍在光生载流子不稳定、容易复合等缺陷,这样就大大降低其光催化效率。通过模板法在 Cu_2O 的外表面引入一层 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,这些 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米片有利于光生载流子的转移,进而导致空穴-电子的分离,光催化能力得到加强,所以制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结结构的纳米材料,可以明显克服 Cu_2O 在光催化领域所具有的缺陷,达到增强催化效率的效果。

发明内容

[0004] 为了克服 Cu_2O 作为纳米光催化材料的缺陷,本发明的目的就在于提供一种纳米异质结构的制备方法,制备出一种 Cu_2O 纳米颗粒与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米片的异质结构的纳米光催化材料,从而提高材料整体的光催化性能。

[0005] 为了能达到上述目的,本发明采用的技术方案的过程步骤如下:一种模板法合成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结结构的方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 将8.8g聚乙烯吡咯烷酮分散于100ml的去离子水中,再加入0.172g 氯化铜,搅拌均匀,形成淡蓝色的溶液,然后加热升温到55摄氏度;

[0007] (2) 逐滴加入10ml浓度为2mol/L的NaOH水溶液,30min后,再向烧瓶中逐滴加入10ml浓度为0.6mol/L的抗坏血酸水溶液,最后保持在55摄氏度水浴下搅拌反应3小时,最终得到深红色的悬浮液;

[0008] (3) 将步骤(2)中反应得到的悬浮液经8000rpm/min离心分离8min终止反应,离心产物用水与无水乙醇的混合液(水与无水乙醇的混合液的体积比为1:1)离心洗涤,得到正八面体状Cu₂O纳米颗粒,该Cu₂O颗粒暴露了8个全部的{111}活性面。

[0009] (4) 将步骤(3)中得到的Cu₂O纳米颗粒干燥后,称取0.02g,分散于15ml 去离子水和15ml无水乙醇组成的混合溶液中,得到红色悬浮液,接着将悬浮液超声分离15min,超声功率为250W,得到分散均匀的悬浮液;将悬浮液在搅拌条件下加热升温到40摄氏度;

[0010] (5) 向(4)中烧杯中加入6ml浓度为1mol/L的Na₂S₂O₃·5H₂O水溶液,40 摄氏度下反应15min后得到淡红色的悬浮液,再加入2ml浓度为0.12mol/L的 ZnCl₂水溶液,反应5min,再将此时的悬浮液经过8000rpm/min离心分离8min,即得到Cu₂O@Zn(OH)₂,随后再用水与无水乙醇的混合液(水与无水乙醇的混合液体积比为2:1)离心洗涤,最终得到正八面体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结。

[0011] 本发明具有的优势方面是:

[0012] (1) 反应均在液相中进行并通过化学反应来制备材料,制备方法简单,可重复制备,产物纯净,无毒无害。

[0013] (2) 制备过程只在去离子水或去离子水-酒精混合液中进行,所用原料简单,价格便宜,所得产物均一、稳定,不会对环境产生不利影响。

[0014] (3) 本发明首先通过调控聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的用量,反应时间,得到了尺寸在1 μm左右的Cu₂O晶体颗粒,形貌稳定,尺寸均匀,且暴露6个{111}高活性面,进一步制备出Cu₂O@Zn(OH)₂,其对太阳光的吸收波长达到560nm 左右,已经达到了对可见光的吸收应用,该异质结中,由于Cu₂O活性面的暴露对催化活性有很大影响,Zn(OH)₂纳米片的存在进一步加强了材料的催化活性。经过光催化亚甲基蓝(MB)的实验测试,在150min的降解时间后,降解能力达到了98.6%。本发明制备得到的材料在医药,传感,杀菌,光催化领域都有很好的应用。

附图说明

[0015] 图1是制备的三种形貌的纯Cu₂O纳米结构,分别是立方体(图1A),立方八面体(图1B)和正八面体(图1C)的扫描电镜图片。

[0016] 图2是制备的三种形貌Cu₂O纳米材料的XRD表征效果图,正八面体状的 Cu₂O(A),立方八面体状的Cu₂O(B),立方体状的Cu₂O(C)。

[0017] 图3是制备的是三种形貌的Cu₂O在各自表面形成Zn(OH)₂片层的 Cu₂O@Zn(OH)₂异质结构的材料的扫描电镜图片,图A是立方体状的 Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的低倍图,图A₁是立方体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的高倍图;图B是立方八面体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的低倍图,图B₁是立方八面体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的高倍图;图C是正八面体状的 Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的低倍图,图C₁是正八面体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的高倍图。

[0018] 图4是制备的三种形貌的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的紫外-可见吸收图谱,A 是立方体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的紫外-可见吸收图;B是立方八面体状的 Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的紫外-可见吸收图;C是正八面体状的Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的紫外-可见吸收图。

[0019] 图5是制备的立方体Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的降解MB的效果图。

[0020] 图6是制备的立方八面体Cu₂O@Zn(OH)₂异质结的降解MB的效果图。

[0021] 图7是制备的正八面体 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结的降解MB的效果图。

具体实施方式

[0022] 实施例1:

[0023] 按照技术方案的步骤进行。首先,将0.55g聚乙烯吡咯烷酮加入到250ml 的圆底烧瓶中,再加入100ml的去离子水,在往烧瓶中分别加入0.172g氯化铜,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力搅拌器下搅拌混合均匀形成淡蓝色的溶液,并且加热升温到55摄氏度,待温度稳定后,向圆底烧瓶中逐滴加入浓度为2mol/L的NaOH水溶液10ml,这时溶液由淡蓝色转换为黑色,反应30min 后,再向烧瓶中逐滴加入浓度为0.6mol/L的抗坏血酸水溶液10ml,后形成鲜红色的微乳液,最后保持在55摄氏度下搅拌水浴3小时后,最终得到深红色的悬浮液。反应结束后,将反应得到的悬浮液经过8000rpm/min CTK80型离心机离心分离8min使其终止反应,这样得到的产物用水与无水乙醇的混合液通过 CTK80离心机来回离心洗涤,得到尺寸为1 μm 左右的纯净立方体 Cu_2O 纳米颗粒,该 Cu_2O 颗粒暴露了6个{100}活性面,如图1A和图2A所示。随后将上述中得到的 Cu_2O 纳米颗粒在60摄氏度下真空干燥干燥3小时后,称取0.02g放入100ml烧杯中,接下来在烧杯中加入15ml去离子水和15ml无水乙醇得到红色悬浮液,接着将悬浮液超声分离15min,超声功率为250W,得到分散均匀的悬浮液,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力器下搅拌,并且加热升温到 40摄氏度,温度稳定后向烧杯中加入浓度为1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液6ml, 40摄氏度下反应15min后得到淡红色的悬浮液,再加入浓度为0.12mol/L的 ZnCl_2 水溶液2ml,反应5min,再将此时的悬浮液经过8000rpm/min CTK80离心机离心分离8min,即得到想要的产物 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$,然后再用水与无水乙醇的混合液来回离心洗涤,最终得到纯净的立方体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结,如图3A和A1的扫描电镜所示;通过其能谱图(EDS)对材料所含元素的分析可以看出该异质材料是由Cu、Zn、O和H组成,再结合傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR) 可以发现该材料在3239 cm^{-1} 和1626 cm^{-1} 两处具有较强的吸收峰其中3239 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的伸缩振动频率,说明产物中生成了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,而位于1626 cm^{-1} 处的吸收峰为O-H键弯曲振动吸收峰;这两个峰都证明了羟基的存;两个表征的结合,也证明了制备的异质结是由 Cu_2O 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 组成。

[0024] 实施例2:

[0025] 按照技术方案的步骤进行。首先,将3.3g聚乙烯吡咯烷酮加入到250ml的圆底烧瓶中,再加入100ml的去离子水,在往烧瓶中分别加入0.172g氯化铜,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力搅拌器下搅拌混合均匀形成淡蓝色的溶液,并且加热升温到55摄氏度,待温度稳定后,向圆底烧瓶中逐滴加入浓度为 2mol/L的NaOH水溶液10ml,这时溶液由淡蓝色转换为黑色,反应30min后,再向烧瓶中逐滴加入浓度为0.6mol/L的抗坏血酸水溶液10ml,后形成鲜红色的微乳液,最后保持在55摄氏度下搅拌水浴3小时后,最终得到深红色的悬浮液。反应结束后,将反应得到的悬浮液经过8000rpm/min CTK80型离心机离心分离 8min使其终止反应,这样得到的产物用水与无水乙醇的混合液通过CTK80离心机来回离心洗涤,得到尺寸为1 μm 左右的纯净立方八面体状的 Cu_2O 纳米颗粒,该 Cu_2O 颗粒暴露了6个{100}活性面和12个高活性的{111}面,如图1B和图2B所示。随后将上述中得到的 Cu_2O 纳米颗粒在60摄氏度下真空干燥干燥3小时后,称取0.02g放入100ml烧杯中,接下来在烧杯中加入15ml去离子水和15ml 无水乙醇得到红色悬浮液,接着将悬浮液超声分离15min,超声功率为250W,得到分散

均匀的悬浮液,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力器下搅拌,并且加热升温到40摄氏度,温度稳定后向烧杯中加入浓度为1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液6ml,40摄氏度下反应15min后得到淡红色的悬浮液,再加入浓度为0.12mol/L的 ZnCl_2 水溶液2ml,反应5min,再将此时的悬浮液经过 8000rpm/min CTK80离心机离心分离8min,即得到想要的产物 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$,随后再用水与无水乙醇的混合液来回离心洗涤,最终得到纯净的立方八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结,如图3B和B1的扫描电镜所示;通过其能谱图(EDS) 对材料所含元素的分析可以看出该异质材料是由Cu、Zn、O和H组成,再结合傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR) 可以发现该材料在 3239cm^{-1} 和 1626cm^{-1} 两处具有较强的吸收峰其中 3239cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的伸缩振动频率,说明产物中生成了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,而位于 1626cm^{-1} 处的吸收峰为O-H键弯曲振动吸收峰;这两个峰都证明了羟基的存在;两个表征的结合,也证明了制备的异质结是由 Cu_2O 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 组成。

[0026] 实施例3:

[0027] 按照技术方案的步骤进行。首先,将8.8g聚乙烯吡咯烷酮加入到250ml的圆底烧瓶中,再加入100ml的去离子水,在往烧瓶中分别加入0.172g氯化铜,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力搅拌器下搅拌混合均匀形成淡蓝色的溶液,并且加热升温到55摄氏度,待温度稳定后,向圆底烧瓶中逐滴加入浓度为2mol/L的NaOH水溶液10ml,这时溶液由淡蓝色转换为黑色,反应30min 后,再向烧瓶中逐滴加入浓度为0.6mol/L的抗坏血酸水溶液10ml,后形成鲜红色的微乳液,最后保持在55摄氏度下搅拌水浴3小时后,最终得到深红色的悬浮液。反应结束后,将反应得到的悬浮液经过8000rpm/min CTK80型离心机离心分离8min使其终止反应,这样得到的产物用水与无水乙醇的混合液通过 CTK80离心机来回离心洗涤,得到尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右的纯净的正八面体状的 Cu_2O 纳米颗粒,该 Cu_2O 颗粒暴露的是8个活性高的 {111} 面,如图1C和图2C所示。随后将上述中得到的 Cu_2O 纳米颗粒在60摄氏度下真空干燥干燥3小时后,称取0.02g放入100ml烧杯中,接下来在烧杯中加入15ml去离子水和15ml无水乙醇得到红色悬浮液,接着将悬浮液超声分离15min,超声功率为250W,得到分散均匀的悬浮液,随后在C-MAG HS7IKAMAG型加热磁力器下搅拌,并且加热升温到40摄氏度,温度稳定后向烧杯中加入浓度为1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液6ml,40摄氏度下反应15min后得到淡红色的悬浮液,再加入浓度为 0.12mol/L的 ZnCl_2 水溶液2ml,反应5min,再将此时的悬浮液经过8000rpm/min CTK80离心机离心分离8min,即得到想要的产物 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$,随后再用水与无水乙醇的混合液来回离心洗涤,最终得到纯净的正八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结,如图3C和C1的扫描电镜所示;通过其能谱图(EDS) 对材料所含元素的分析可以看出该异质材料是由Cu、Zn、O和H组成,再结合傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR) 可以发现该材料在 3239cm^{-1} 和 1626cm^{-1} 两处具有较强的吸收峰其中 3239cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的伸缩振动频率,说明产物中生成了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,而位于 1626cm^{-1} 处的吸收峰为O-H键弯曲振动吸收峰;这两个峰都证明了羟基的存在;两个表征的结合,也证明了制备的异质结是由 Cu_2O 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 组成。制备过程的第一步得到的纯 Cu_2O 纳米颗粒,通过调控聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 用量的不同,反应时间的加长,得到了尺寸在 $1\mu\text{m}$ 左右的晶体颗粒,本发明得到的 Cu_2O 晶体在尺寸很大的同时还能保障形貌稳定,尺寸的均匀,这是尤为难得的,也为具有好的催化性能提供了保障。另外,三种形貌的 Cu_2O 颗粒暴露了不同的活性面,实施例1制备得到的立方体状的 Cu_2O 暴露的是6个 {100} 活性面,实施例2制备得到的立方八面体 Cu_2O 暴露的是6个 {100} 活性面和

12个高活性的 {111} 面,而实施例3制备得到的正八面体 Cu_2O 暴露的完全是6个 {111} 高活性面,其中由于 {111} 面的活性高于 {100} 面,所以三种初始形貌中催化活性最好的是正八面体状的 Cu_2O 纳米颗粒。第二步制备出的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒对太阳光的吸收波长达到560nm左右,已经达到了对可见光的吸收应用,该异质结中,由于 Cu_2O 活性面的暴露对催化活性有很大影响, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米片的存在进一步加强了材料的催化活性。这种对可见光的响应,有助于材料对太阳能的应用,这样制备的材料在医药,传感,杀菌,光催化领域都有很好的应用。

[0028] 经过光催化亚甲基蓝 (MB) 的实验测试,具体过程是称取5mg $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 颗粒,加入到40mL,20mg/L的MB溶液中,随后将该悬浮液用磁力搅拌器均匀搅拌,并在暗环境下处理30min来达到催化剂与MB间的吸附-解吸平衡,接着将300W的氙灯 (CEL-HXF300Beijing Aulight Co.,Ltd,China,带有一个紫外滤光片,可以得到大于400nm的可见光) 放置在离悬浮液10cm处开始光照,光照期间悬浮液要持续搅拌,并在冷凝循环水的保护下维持反应系统的温度平衡,每隔30min取一次样,150min后终止催化反应,最后通过U-3900UV-vis分析仪测定催化过后MB的吸收峰强度,测试结果如图5-7所示。结果表明正八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 无论是相较于纯的 Cu_2O 纳米颗粒,还是立方状的或立方八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结,前者暴露的全是高活性的 {111} 面,以及 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米片的存在对电子的转移也有很大的帮助,所以进一步促进了材料的光催化降解MB的能力,在150min的降解时间后,降解能力达到了98.6%。综上可知我们构筑的正八面体状的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Zn}(\text{OH})_2$ 异质结的构筑对MB的光催化降解具有极好的效果,因此材料在光催化领域有很大的应用前途。

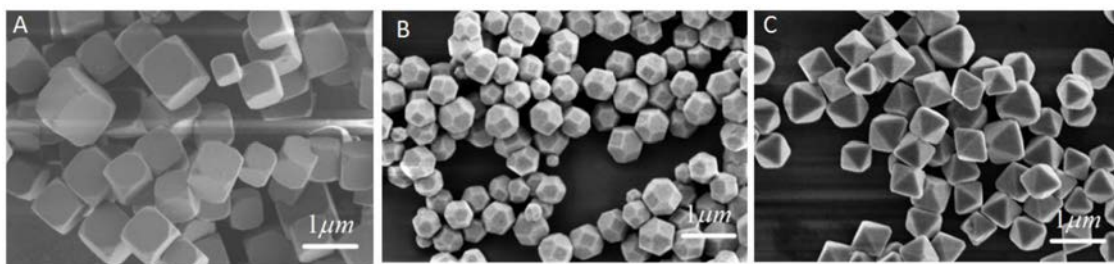


图1

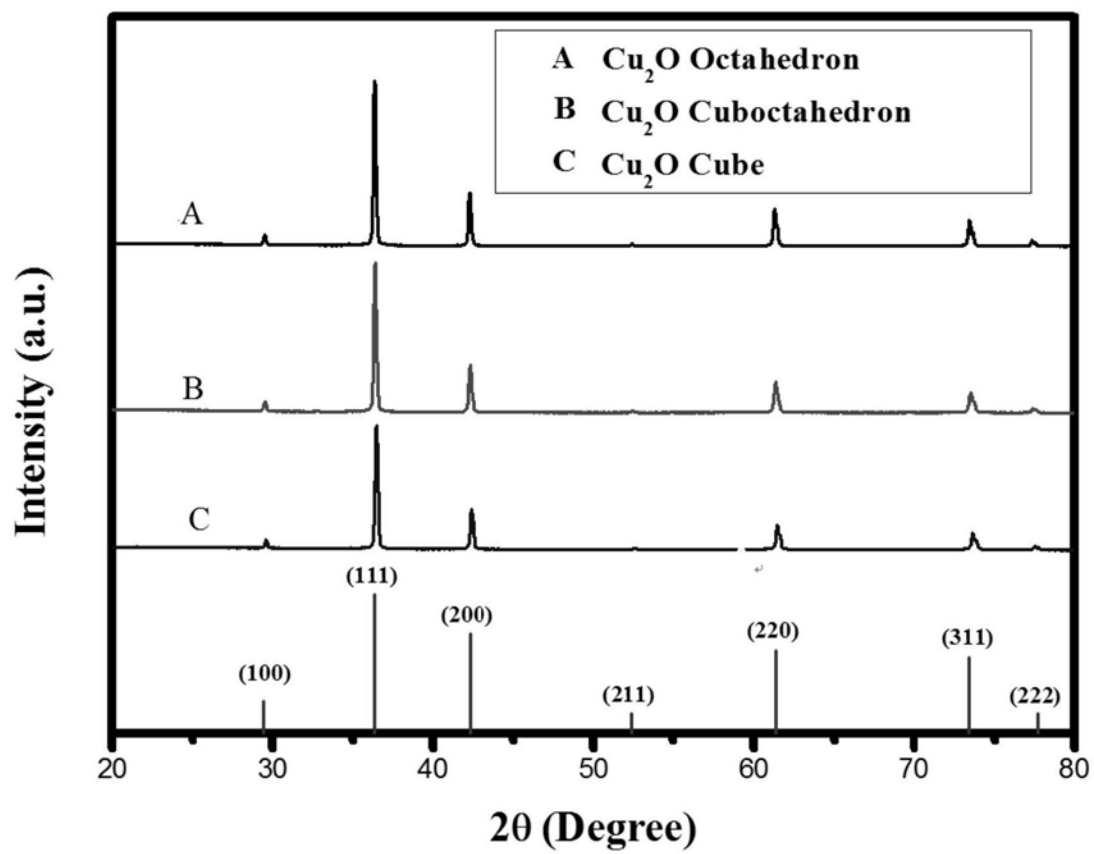


图2

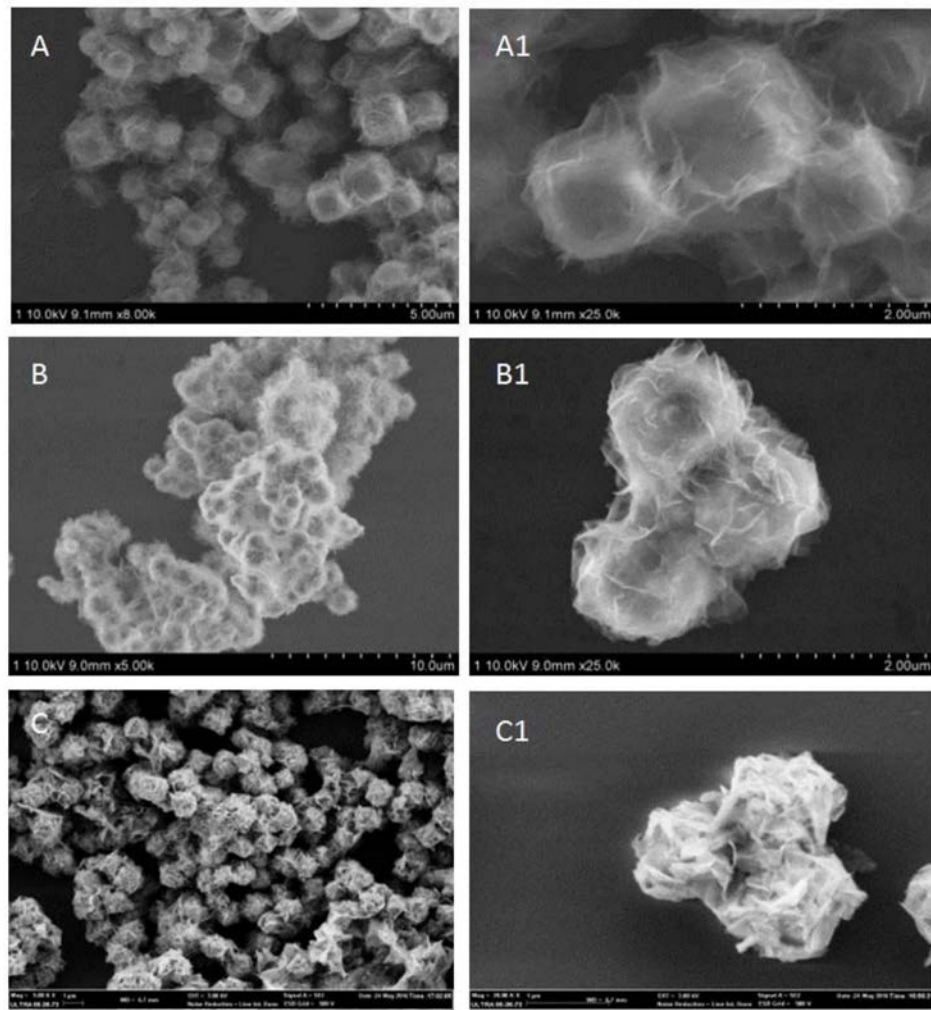


图3

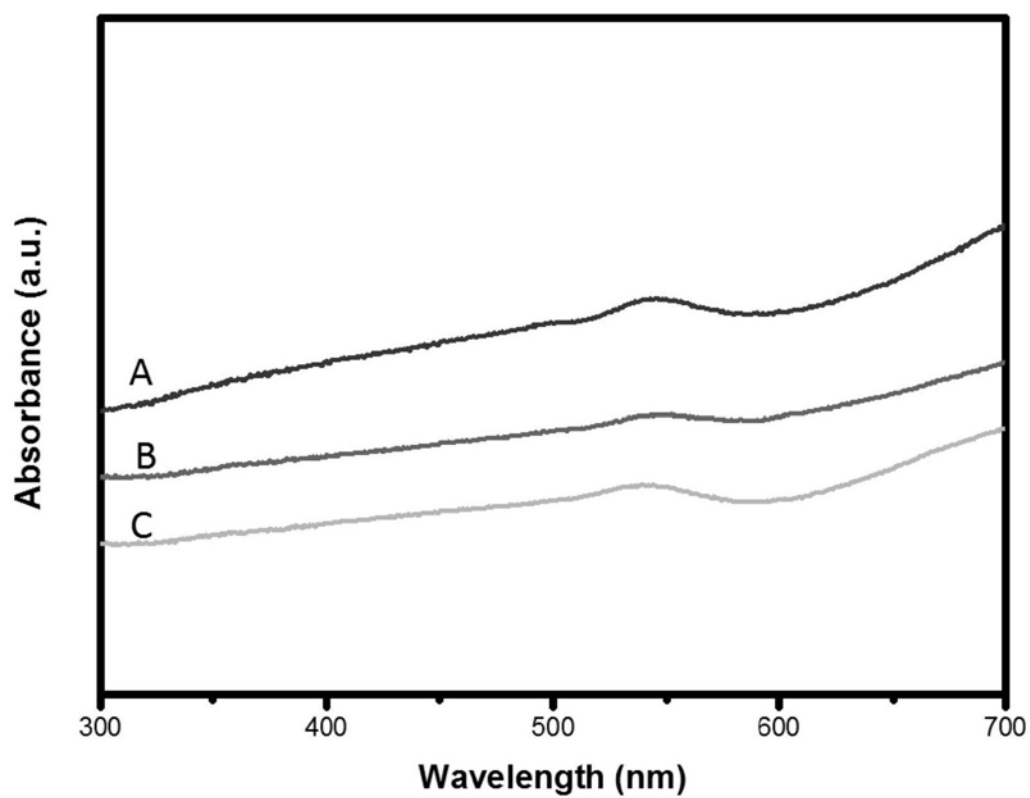


图4

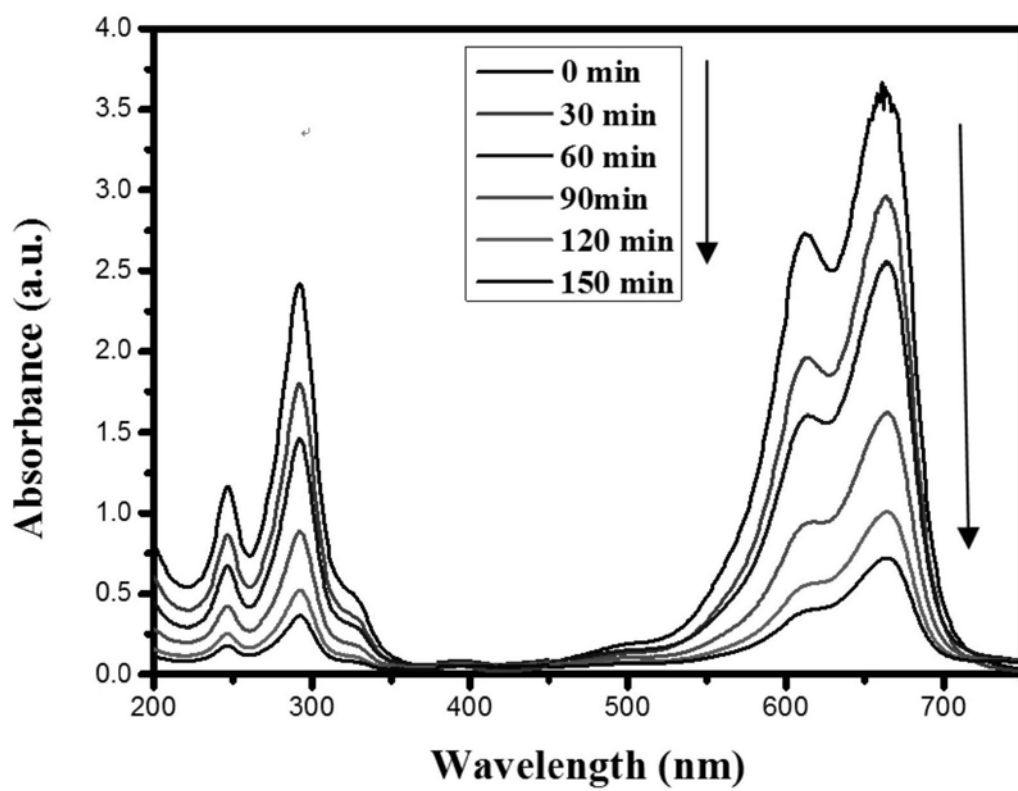


图5

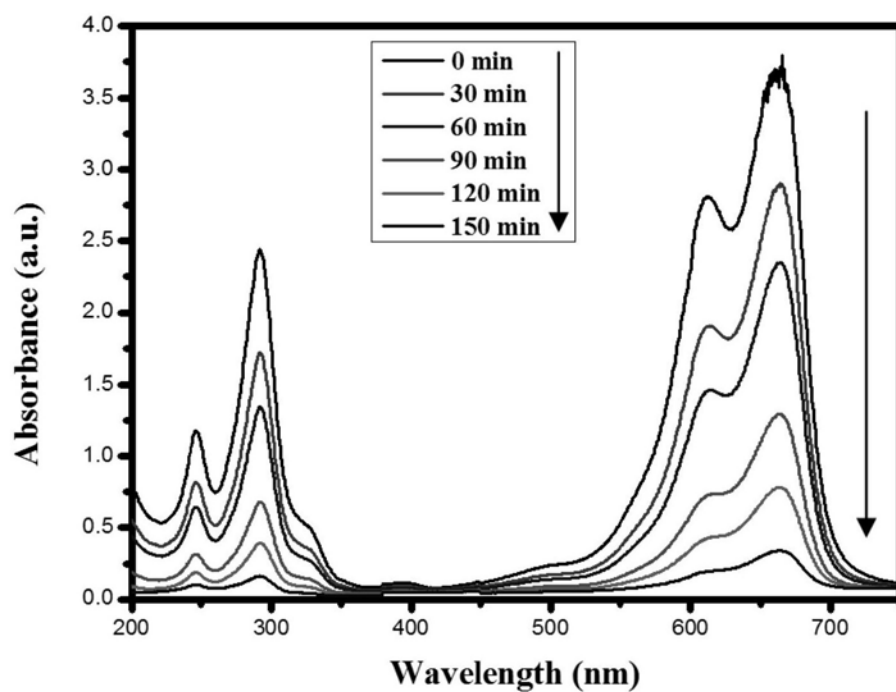


图6

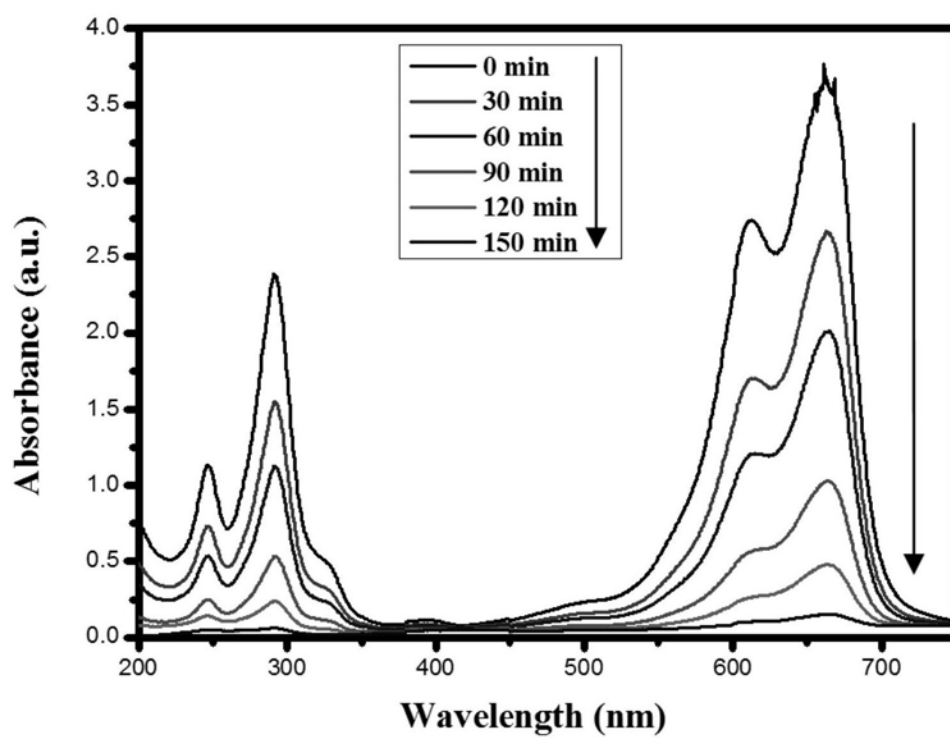


图7