



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107486202 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201610414502.8

(22)申请日 2016.06.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107486202 A

(43)申请公布日 2017.12.19

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 杨明辉 邹明明 姜慧芳 冯璐

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

B01J 23/50(2006.01)

B01J 35/08(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 101770868 A,2010.07.07,

CN 102941086 A,2013.02.27,

Xiaohong Hu, et al.Nonmetal-metal-semiconductor-promoted P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity and stability.《J. Mater. Chem. A》.2015,

Shuaishuai Liu, et al.Efficient removal of radioactive iodide ions from water by three-dimensional Ag₂O-Ag/TiO₂ composites under visible light irradiation.《Journal of Hazardous Materials》.2014,第284卷第171-181页.

审查员 叶金胜

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法。具体为将含银化合物,含钛化合物和表面活性剂溶于溶剂中,充分搅拌溶解后静置沉降,之后进行水热反应,将所得的产物洗涤、干燥,再于空气气氛中煅烧,制备得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料,本制备方法制备出的介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料,具有较好的重复性。产物形貌随Ag:Ti比的增加,逐渐远离球状,但介孔结构基本保持。最终样品具有较大的比表面积,较多的活性位点对催化反应有一定的促进作用。

1. 一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法,其特征在于:

将含银化合物,含钛化合物和表面活性剂溶于溶剂中,充分搅拌溶解后静置沉降,之后进行水热反应,将所得的产物洗涤、干燥,再于空气气氛中煅烧,制备得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料;

具体步骤为:将表面活性剂溶解于乙醇溶液中,磁力搅拌下,加入含银化合物的乙醇溶液,加入水,调低磁力搅拌转数,快速加入含钛化合物,继续搅拌混合,溶液静置沉降,得到的沉降物用乙醇和去离子水洗涤3遍以上,干燥后研磨得粉末,将研磨得到的粉末转移至具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入水和乙醇溶液;置于马弗炉中水热反应,120-180 °C下加热12-24 h,反应结束后,所得产物冷却至室温,再用水和乙醇溶液分别清洗3遍以上,离心过滤,再50-60°C下真空干燥,将干燥后的产物在空气气氛中煅烧,煅烧温度为400-600°C,煅烧时间控制在30 min-2h,得介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料;

所述表面活性剂为十六胺、十八胺或十二烷基磺酸钠中的一种或两种以上;

所述含银化合物和含钛化合物以Ag和Ti计,Ag和Ti的摩尔比为0.1-10:100。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述水热反应为将沉降后的混合溶液洗涤、干燥磨粉,再将粉状产物转移至聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入溶剂,在120-180 °C下加热12 - 24 h,冷却至室温。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述溶剂为水和乙醇,水与乙醇的体积比为1:(1-3)。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述乙醇溶液的质量百分数为98-99.5 wt%。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述含银化合物为硝酸银、碳酸银或硫酸银中的一种或两种以上;所述含钛化合物为异丙醇钛、四氯化钛或硫酸氧钛中的一种或两种以上;

在静置之前的操作步骤中,反应体系中加入水,水与含钛化合物的摩尔比为10-60:1。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于:在静置之前的操作步骤中,反应体系中加入水,水与含钛化合物的摩尔比为10-30:1。

7. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于:在静置之前的操作步骤中,反应体系中加入水,水与含钛化合物的摩尔比为20:1。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:含银化合物和含钛化合物以Ag和Ti计,Ag和Ti的摩尔比为0.1-2:100。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:表面活性剂与含钛化合物摩尔比为0.1-2:1。

10. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的静置沉降时间为10-20小时。

一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料合成技术领域,尤其涉及一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,利用纳米TiO₂对有机污染物进行净化已引起国内外学者的广泛关注。但较低的光量子效率和较慢的反应速率限制了TiO₂光催化技术的实用化进程。如何进一步提高TiO₂的光催化活性已成为当前活跃的研究课题。已有的研究表明,贵金属-TiO₂界面Schottky势垒作用,在Ag/TiO₂光催化体系中电子与空穴的有效分离,Ag粒子在可见光激发下的等离子共振效应使其对可见光有强烈吸收,从而大大提高复合物催化剂的活性。Ag相对于Au,Pt和Pd价廉易得,毒性较小且具有杀菌作用,但当Ag的负载量过大时,复合催化剂的光催化效果大大降低。因此,将部分Ag氧化成Ag₂O,使其形成Ag₂O/TiO₂异质结,一方面有效减少Ag量,另一方面可有效促进电子和空穴分离。因此利用Ag改性提高TiO₂活性对于有机污染水体的净化具有现实意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料及其制备方法和应用。本发明所述制备方法与其他方法相比,具有反应过程简单,反应时间短,无需任何复杂的操作及特殊的设备等优点。本发明介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料尺寸在500-600nm之间,孔道较为均一、材料分散性好、比表面积较大,具有很好的应用前景。

[0004] 本发明采取的技术方案为:

[0005] 一种介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料的制备方法:

[0006] 将含银化合物,含钛化合物和表面活性剂溶于溶剂中,充分搅拌溶解后静置沉降,之后进行水热反应,将所得的产物洗涤、干燥,再于空气气氛中煅烧,制备得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料。

[0007] 所述水热反应为将沉降后的混合溶液洗涤、干燥磨粉,再将粉状产物转移至聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入溶剂,在120-180℃下加热12-24h,冷却至室温。

[0008] 所述溶剂为水和乙醇,水与乙醇的体积比为1:(1-3)。

[0009] 具体的,本发明提供一种所述技术方案的操作步骤:

[0010] 将表面活性剂溶解于乙醇溶液中,磁力搅拌,加入含银化合物的乙醇溶液,调低磁力搅拌转数,快速加入含钛化合物,继续搅拌混合,溶液静置沉降,得到的沉降物用乙醇和去离子水洗涤3遍以上,干燥后研磨得粉末,将研磨得到的粉末转移至具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入水和乙醇溶液;置于马弗炉中水热反应,120-180℃下加热12-24h,反应结束后冷却至室温,所得产物用水和乙醇溶液分别清洗3遍以上,离心过滤,再50-60℃下真空干燥,将干燥后的产物在空气气氛中煅烧,煅烧温度为400-600℃,煅烧时

间控制在30min-2h,得介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料。

[0011] 所述乙醇溶液的质量百分数为98-99.5wt%。

[0012] 所述含银化合物为硝酸银、碳酸银或硫酸银中的一种或两种以上;所述含钛化合物为异丙醇钛、四氯化钛或硫酸氧钛中的一种或两种以上;所述表面活性剂为十六胺、十八胺或十二烷基磺酸钠中的一种或两种以上,在静置之前的操作步骤中,反应体系中加入水,水与含钛化合物的摩尔比为10-60:1,优选摩尔比为10-30:1,最佳摩尔比为20:1。

[0013] 含银化合物和含钛化合物以Ag和Ti计,Ag和Ti的摩尔比为0.1-10:100。

[0014] 含银化合物和含钛化合物以Ag和Ti计,Ag和Ti的优选摩尔比为0.1-1:100。

[0015] 表面活性剂与含钛化合物摩尔比为0.1-2:1,优选摩尔比为0.2-2:1,最佳为0.5:1。

[0016] 所述的静置沉降时间为10-20小时。

[0017] 本发明所述方法制备得到的材料能够用于有机污染物的净化。

[0018] 得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料的合成关键点:

[0019] 1) 反应原材料中异丙醇钛加入速度要快,搅拌速度减小,避免过快的搅拌速度破坏材料形貌;

[0020] 2) 水热反应温度,时间控制在合理范围,避免材料尺寸过大;

[0021] 3) 煅烧时间不宜过高,一方面会破坏产物形貌,另一方面容易引起材料晶型转变。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 上述实验过程得到的介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料具有介孔结构且球形结构较为均一,实现了发明的目的。

[0024] 本制备方法制备出的介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料,具有较好的重复性。产物形貌随Ag:Ti比的增加,逐渐远离球状,但介孔结构基本保持。最终样品具有较大的比表面积,较多的活性位点对催化反应有一定的促进作用。在本合成方法中,为了得到Ag/Ag₂O异质结构,采用的先氧化,后部分还原 Ag化合物的方法。可以简单并有效的控制Ag和Ag₂O的比例。另外在对TiO₂改性的方法中,异质结为促进光激活下产生电子和空穴有效分离的便捷方法。

附图说明

[0025] 图1是制备的介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料 (Ag和Ti的摩尔比为1:100 和10/100) 的XRD图片。

[0026] 图2是制备的介孔Ag/Ag₂O/TiO₂固体微球材料 (Ag和Ti的摩尔比为1:100 和10/100) 的SEM图片。

[0027] 图3 (A) Ag和Ti比为1:100的Ag/Ag₂O/TiO₂的EDS能谱图, (B-D) O, Ti 和Ag元素的元素分布图。

[0028] 下面结合具体实施例进一步说明。

[0029] 实施例1-5中溶液配制:将0.628621g硝酸银溶于50mL乙醇溶液(98wt%) 中,配成硝酸银溶液。

[0030] 实施例1

[0031] 室温下,将1.98g十六胺充分溶解于200mL乙醇溶液(98wt%) 中,调节磁力搅拌器

转数为500rpm,加入2mL硝酸银溶液,同时加入1.6mL去离子水,最后调低磁力搅拌器转数到200rpm,快速加入4.455mL的异丙醇钛,使溶液中Ag和Ti的摩尔比为1/100,搅拌30s后,溶液静置沉降18h。将产物和溶液用乙醇和去离子水洗涤3遍,干燥研磨。将粉末转移至一个100mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入40mL乙醇和20mL水,置于马弗炉中在160℃下水热反应18h,然后冷却至室温,所得产物用水和无水乙醇分别清洗三遍,除去可能残余的杂质,离心过滤,在60℃下真空干燥。将干燥后的产物在空气气氛中于500℃下煅烧2h。得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料,图1为XRD图片,图2为SEM图片,图3为EDS能谱图。如图3所示,Ag和Ti的摩尔比为1:100的样品的表面Ag覆盖率为0.65%,Ag分布较为均匀并且表面分布含量和计算量基本符合。产物结晶度较好,形貌均匀且分散性好。

[0032] 实施例2

[0033] 室温下,将1.98g十六胺充分溶解于200mL乙醇溶液(98wt%)中,调节磁力搅拌器转数为500rpm,加入20mL硝酸银溶液,同时加入1.6mL去离子水,最后调低磁力搅拌器转数到200rpm,快速加入4.05mL异丙醇钛溶液,使溶液中Ag和Ti的摩尔比为10/100,搅拌30s后,溶液静置沉降12h。将产物和溶液用乙醇和去离子水洗涤3遍,干燥研磨。将粉末转移至一个100mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入30mL乙醇和30mL水,置于马弗炉中在160℃下水热反应18h,然后冷却至室温,所得产物用水和无水乙醇分别清洗三遍,除去可能残余的杂质,离心过滤,在60℃下真空干燥。将干燥后的产物在空气气氛中于500℃下煅烧30min。得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料,图1为XRD图片,图2为SEM图片。

[0034] 实施例3

[0035] 室温下,将1.98g十六胺充分溶解于200mL乙醇溶液(98wt%)中,调节磁力搅拌器转数为500rpm,加入0.2mL硝酸银溶液,同时加入1.6mL去离子水,最后调低磁力搅拌器转数到200rpm,快速加入4.4955mL异丙醇钛溶液,使溶液中Ag和Ti的摩尔比为0.1/100,搅拌30s后,溶液静置沉降14h。将产物和溶液用乙醇和去离子水洗涤3遍,干燥研磨。将粉末转移至一个100mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入40mL乙醇和20mL水,置于马弗炉中在180℃下水热反应14h,然后冷却至室温,所得产物用水和无水乙醇分别清洗三遍,除去可能残余的杂质,离心过滤,在60℃下真空干燥。将干燥后的产物在空气气氛中于400℃下煅烧1h。得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料。

[0036] 实施例4

[0037] 室温下,将1.98g十六胺充分溶解于200mL乙醇溶液(98wt%)中,调节磁力搅拌器转数为500rpm,加入1mL硝酸银溶液,同时加入1.6mL去离子水,最后调低磁力搅拌器转数到200rpm,快速加入4.4775mL异丙醇钛溶液,使溶液中Ag和Ti的摩尔比为0.5/100,搅拌30s后,溶液静置沉降16h。将产物和溶液用乙醇和去离子水洗涤3遍,干燥研磨。将粉末转移至一个100mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入30mL乙醇和30mL水,置于马弗炉中在180℃下水热反应14h,然后冷却至室温,所得产物用水和无水乙醇分别清洗三遍,除去可能残余的杂质,离心过滤,在60℃下真空干燥。将干燥后的产物在空气气氛中于400℃下煅烧30min。得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料。

[0038] 实施例5

[0039] 室温下,将1.98g十六胺充分溶解于200mL乙醇溶液(98wt%)中,调节磁力搅拌器

转数为500rpm,加入8mL硝酸银溶液,同时加入1.6mL去离子水,最后调低磁力搅拌器转数到200rpm,快速加入4.32mL异丙醇钛溶液,使溶液中Ag和Ti的摩尔比为4/100,搅拌30s后,溶液静置沉降20h。将产物和溶液用乙醇和去离子水洗涤3遍,干燥研磨。将粉末转移至一个100 mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中,加入45mL乙醇和15 mL水,置于马弗炉中在120℃下水热反应24h,然后冷却至室温,所得产物用水和无水乙醇分别清洗三遍,除去可能残余的杂质,离心过滤,在60℃下真空干燥。将干燥后的产物在空气气氛中于600℃下煅烧30min。得到介孔Ag/Ag₂O/TiO₂微球固体材料。

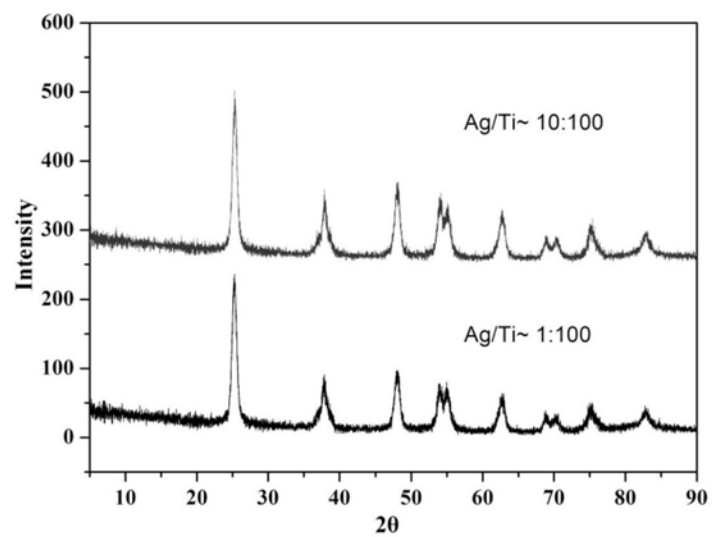
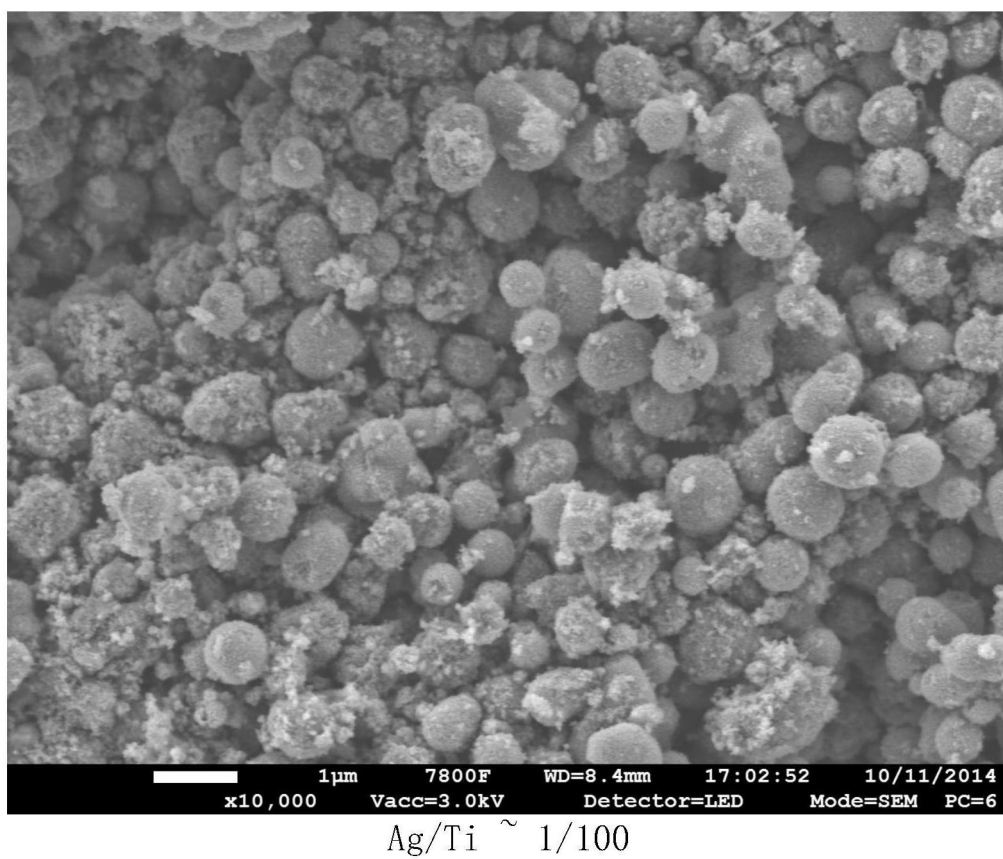


图1



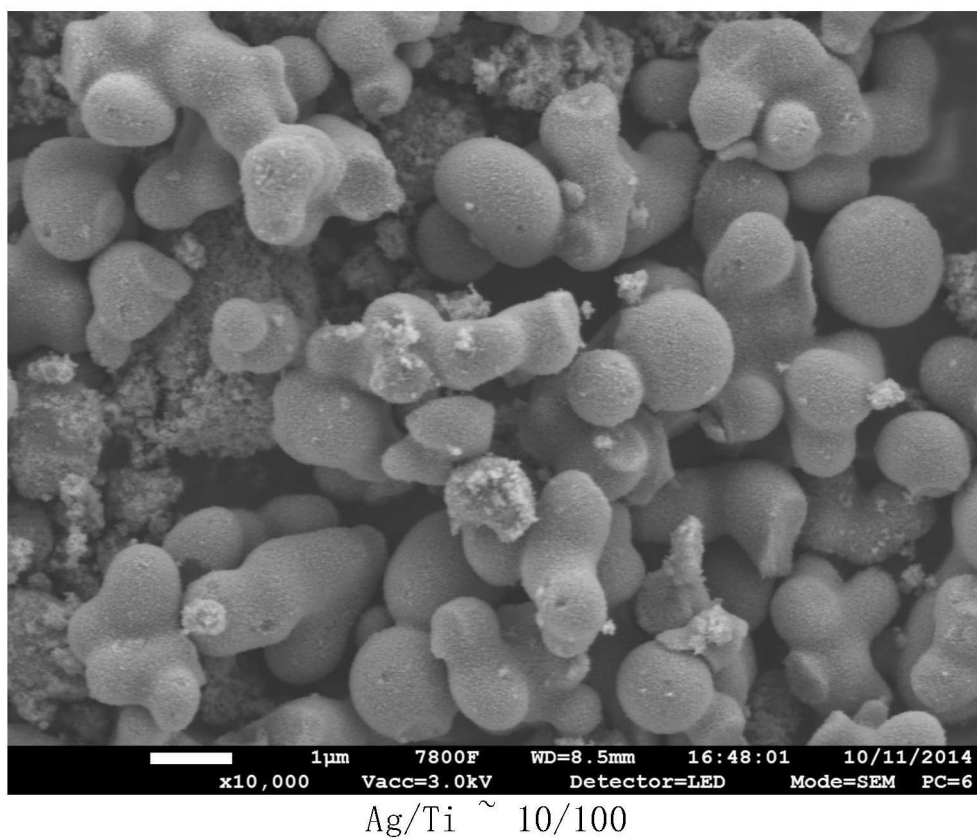


图2

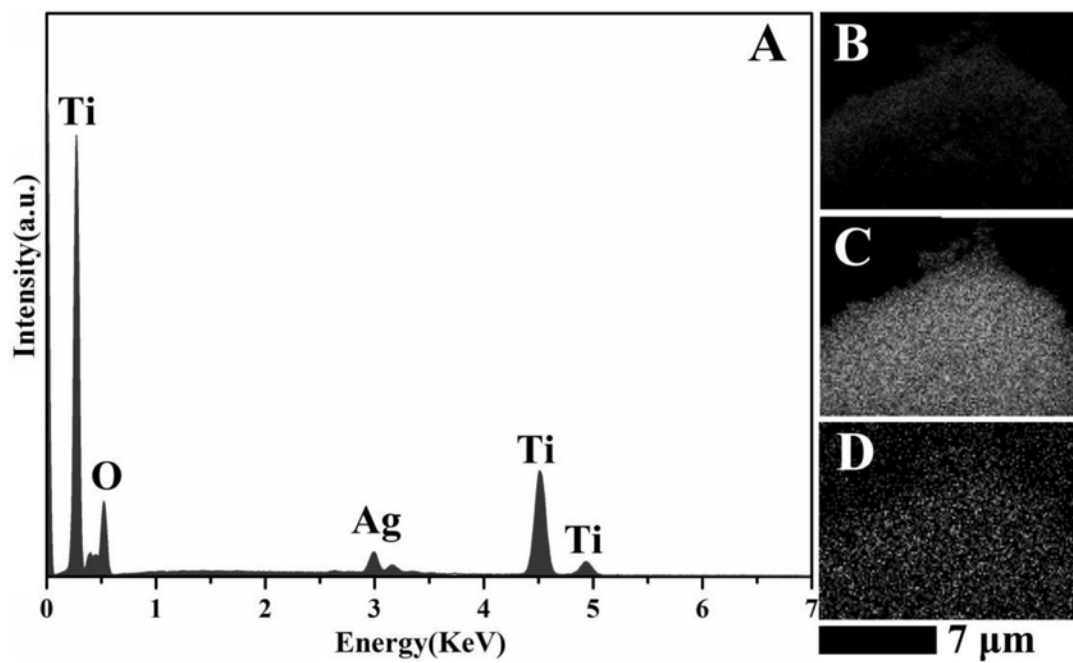


图3