



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107282031 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201710498007.4

B01J 35/06(2006.01)

(22)申请日 2017.06.27

B01J 37/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107282031 A

(56)对比文件

CN 102362335 A, 2012.02.22,

CN 101255588 A, 2008.09.03,

CN 106362718 A, 2017.02.01,

CN 106591915 A, 2017.04.26,

Liang Li et al..Direct

Electrodeposition of ZnO Nanotube Arrays

in Anodic Alumina Membranes.《J. Phys.

Chem. C》.2007,第111卷第7288页摘要.

(43)申请公布日 2017.10.24

(73)专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

审查员 游震亚

(72)发明人 陈砺 余希文 严宗诚

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

B01J 23/06(2006.01)

B01J 21/04(2006.01)

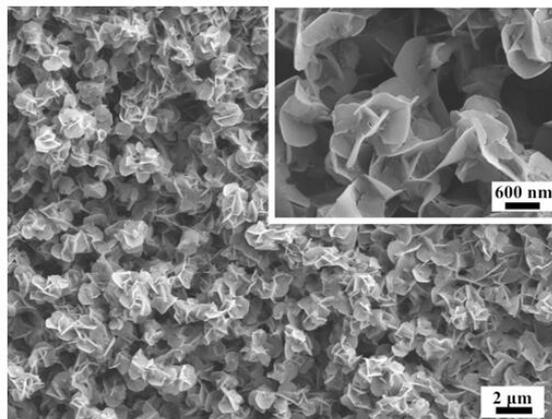
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜及其制备方法,该方法包括以下步骤:(1)对7075铝合金基体表面进行预处理,利用等离子体电解氧化技术在基体表面原位制备高孔隙率的载体膜;(2)采用电沉积法在步骤(1)中的载体膜表面沉积ZnO,制备出具有片状表观的复合光催化膜。本发明工艺简单、绿色环保,所得载体膜孔隙率高,附着力良好,主要成分为Al₂O₃;经电沉积后处理,可在载体膜表面得到均匀分布的片状ZnO,该负载型ZnO/Al₂O₃复合膜催化结构良好,具有较佳的应用前景。



1. 一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 基体预处理:将基体用砂纸逐级打磨至光滑,再分别用乙醇、水超声清洗;

(2) 等离子体电解氧化载体膜的制备:用铝酸钠、氢氧化钾、亚铁氰化钾和溶剂水配制电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,制得等离子体电解氧化载体膜;步骤(2)所述铝酸钠、氢氧化钾、亚铁氰化钾在电解质溶液A中的浓度分别为4-8 g/L、10-16 g/L、2-6 g/L;

(3) 电沉积后处理:用硝酸锌、乌洛托品、氯化钾和溶剂水配制电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,惰性电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,即可在基体表面制备出具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

2. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(1)所述基体为7075铝合金基体,所述砂纸为220到5000目的砂纸。

3. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(2)中,等离子体电解氧化处理的电压为280-320V,时间为60-240 min。

4. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(2)中得到的等离子体电解氧化载体膜与基体之间附着力达到一级,孔隙率超过28%,主要成分为Al₂O₃。

5. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(3)所述硝酸锌、乌洛托品、氯化钾在电解质溶液B中的浓度分别为1-8 mM、1-8 mM、0.1-0.8M。

6. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(3)中,所述的惰性电极为铂电极或石墨电极。

7. 根据权利要求1所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,其特征是:步骤(3)中,电沉积处理的电压是1.0-3.0 V,电解质溶液B的温度是30-90 °C,电沉积处理的时间是30-90min。

8. 由权利要求1-7任一项所述的方法制备得到的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

9. 根据权利要求8所述的一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜,其特征是:该复合光催化膜的主要组分为ZnO和Al₂O₃,呈双层结构,底层为高孔隙率Al₂O₃载体膜,顶层为均匀分布的片状ZnO。

一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合光催化膜的制备领域,具体涉及一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 等离子体电解氧化技术具有工艺简单,绿色环保等特点,近年来被广泛应用于铝、镁、钛金属及其合金的表面改性中,以制备不同的功能性氧化膜为目的。等离子体电解氧化膜层一般具有耐蚀耐磨、高附着力和膜层组分可调节等优点,在催化领域中展现出巨大的发展潜力。近年来,国内外许多学者开始利用该技术在金属表面原位制备金属氧化膜,将此类膜层用作催化剂的载体膜或直接作为催化膜。等离子体电解氧化技术较其他传统催化膜制备方法具有独特的优势,该技术在催化领域,尤其是光催化领域得到学者的广泛关注。然而,此类催化膜普遍存在的低孔隙率、低比表面积问题使其在实际应用中受到严重限制。目前,有关该问题的改善方法仍存在较大局限性。

发明内容

[0003] 本发明的目的是针对等离子体电解氧化膜比表面积低、催化结构差的缺点,提供了一种具有片状表观的ZnO/Al₂O₃复合光催化膜及其制备方法,该方法主要是采用多技术耦合的思路,将等离子体电解氧化技术和电沉积技术相结合:先在优化的条件下制得高孔隙率等离子体电解氧化载体膜,利用电沉积法在载体膜表面沉积氧化锌,最终获得一种表面积大,催化结构良好的复合光催化膜。此光催化膜的制备方法具有简单可靠、绿色环保的特点,具有较佳的应用前景。

[0004] 本发明的目的是通过如下方案来实现。

[0005] 一种具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 基体预处理:将基体用砂纸逐级打磨至光滑,再分别用乙醇、水超声清洗;

[0007] (2) 等离子体电解氧化载体膜的制备:用铝酸钠、氢氧化钾、亚铁氰化钾和溶剂水配制电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0008] (3) 电沉积后处理:用硝酸锌、乌洛托品、氯化钾和溶剂水配制电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,惰性电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,即可在基体表面制备出具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0009] 优选的,步骤(1)所述基体为7075铝合金基体,所述砂纸为220到5000目的砂纸。

[0010] 优选的,步骤(2)所述铝酸钠、氢氧化钾、亚铁氰化钾在电解质溶液A中的浓度分别为4-8 g/L、10-16 g/L、2-6 g/L。

[0011] 优选的,步骤(2)中,等离子体电解氧化处理的电压为280-320 V,时间为60-240

min。

[0012] 优选的,步骤(2)中得到的等离子体电解氧化载体膜与基体之间附着力达到一级(GB/T9286-1998),孔隙率超过28%,主要成分为 Al_2O_3 。

[0013] 优选的,步骤(3)所述硝酸锌、乌洛托品、氯化钾在电解质溶液B中的浓度分别为1-8 mM、1-8 mM、0.1-0.8M。

[0014] 优选的,步骤(3)中,所述的惰性电极为铂电极或石墨电极。

[0015] 优选的,步骤(3)中,电沉积处理的电压是1.0-3.0 V,电解质溶液B的温度是30-90℃,电沉积处理的时间是30-90min。

[0016] 由以上所述的方法制备得到的一种具有片状表观的负载型 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合光催化膜。

[0017] 优选的,该复合光催化膜的主要组分为 ZnO 和 Al_2O_3 ,呈双层结构,底层为高孔隙率 Al_2O_3 载体膜,顶层为均匀分布的片状 ZnO 。

[0018] 本发明相比于现有技术具有以下有益效果:

[0019] (1)本发明制备的等离子体电解氧化载体膜具有良好的微结构,孔隙率超过28%,载体膜与基体结合良好,附着力达到一级(GB/T9286-1998),具有较强的实用性。

[0020] (2)本发明制备的负载型 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合光催化膜具有双层结构,顶层 ZnO 分布均匀,完全覆盖底层 Al_2O_3 载体膜;该复合膜具有片状表观,催化微结构良好,具有较佳的应用前景。

附图说明

[0021] 图1为实施例1中得到的高孔隙率等离子体电解氧化载体膜能量色散X射线谱图。

[0022] 图2为实施例1中得到的具有片状表观的负载型 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合光催化膜能量色散X射线谱图。

[0023] 图3为实施例1中得到的高孔隙率等离子体电解氧化载体膜扫描电子显微镜图。

[0024] 图4为实施例1中得到的具有片状表观的负载型 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合光催化膜扫描电子显微镜图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0026] 实施例1

[0027] (1)7075铝合金基体预处理:将7075铝合金基体依次用220#、400#、1000#、2000#、5000#的砂纸逐级进行水磨至表面光滑,分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗;

[0028] (2)等离子体电解氧化载体膜的制备:配制含有6 g/L铝酸钠、12 g/L氢氧化钾、4 g/L亚铁氰化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,反应电压为300V,反应时间是120 min,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0029] (3)电沉积处理:配制含有5 mM硝酸锌、5 mM乌洛托品、0.5 M氯化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,铂

电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,反应电压1.5 V,电解液的温度60 °C,反应时间60 min,可在基体表面制备出具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0030] 本实施例制备的等离子体电解氧化载体膜孔隙率为28.7%,主要成分为Al₂O₃(如图1所示),形貌如图3所示,其附着力达到1级(GB/T9286-1998);经电沉积处理后,得到的复合光催化膜具有片状表观(见图4),主要组分为ZnO和Al₂O₃(如图2所示),该膜呈双层结构,底层为Al₂O₃载体膜,顶层为片状ZnO。其它实施例所得的高孔隙率等离子体电解氧化载体膜的能量色散X射线谱图和扫描电子显微镜图分别与图1、图3基本相同;所获得的具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜的能量色散X射线谱图和扫描电子显微镜图分别与图2、图4基本相同。

[0031] 实施例2

[0032] (1) 7075铝合金基体预处理:将7075铝合金基体依次用220#、400#、1000#、2000#、5000#的砂纸逐级进行水磨至表面光滑,分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗;

[0033] (2) 等离子体电解氧化载体膜的制备:配制含有4 g/L铝酸钠、10 g/L氢氧化钾、2 g/L亚铁氰化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,反应电压为280 V,反应时间是60 min,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0034] (3) 电沉积处理:配制含有1 mM硝酸锌、1 mM乌洛托品、0.1 M氯化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,石墨电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,反应电压1.0 V,电解液的温度30 °C,反应时间30 min,可在基体表面制备出具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0035] 本实施例制备的等离子体电解氧化载体膜的孔隙率为29.2%,主要成分为Al₂O₃,附着力达到1级(GB/T9286-1998);经电沉积后处理,得到的复合光催化膜具有片状表观,主要组分为ZnO和Al₂O₃,该膜呈双层结构,底层为Al₂O₃载体膜,顶层为片状表观的ZnO。

[0036] 实施例3

[0037] (1) 7075铝合金基体预处理:将7075铝合金基体依次用220#、400#、1000#、2000#、5000#的砂纸逐级进行水磨至表面光滑,分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗;

[0038] (2) 等离子体电解氧化载体膜的制备:配制含有8 g/L铝酸钠、16 g/L氢氧化钾、6 g/L亚铁氰化钾和溶剂蒸馏水配制电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,反应电压为320 V,反应时间是120 min,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0039] (3) 电沉积处理:配制含有4 mM硝酸锌、4 mM乌洛托品、0.4 M氯化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,铂电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,反应电压2.0 V,电解液的温度60 °C,反应时间90 min,可在基体表面制备出具有片状表观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0040] 本实施例制备的等离子体电解氧化载体膜的孔隙率为27.9%,主要成分为Al₂O₃,附着力达到1级(GB/T9286-1998);经电沉积后处理,得到的复合光催化膜具有片状表观,主要组分为ZnO和Al₂O₃,该膜呈双层结构,底层为Al₂O₃载体膜,顶层为片状表观的ZnO。

[0041] 实施例4

[0042] (1) 7075铝合金基体预处理:将7075铝合金基体依次用220#、400#、1000#、2000#、

5000#的砂纸逐级进行水磨至表面光滑,分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗;

[0043] (2)等离子体电解氧化载体膜的制备:配制含有4 g/L铝酸钠、13 g/L氢氧化钾、3 g/L亚铁氰化钾和溶剂蒸馏水配制电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,反应电压为300 V,反应时间是240 min,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0044] (3)电沉积处理:配制含有8 mM硝酸锌、8 mM乌洛托品、0.5 M氯化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液B;将步骤(2)中制得的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,石墨电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,反应电压3.0 V,电解液的温度90 °C,反应时间60 min,可在基体表面制备出具有片状外观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0045] 本实施例制备的等离子体电解氧化载体膜的孔隙率为31.1%,主要成分为Al₂O₃,附着力达到1级(GB/T9286-1998);经电沉积后处理,得到的复合光催化膜具有片状外观,主要组分为ZnO和Al₂O₃,该膜呈双层结构,底层为Al₂O₃载体膜,顶层为片状外观的ZnO。

[0046] 实施例5

[0047] (1)7075铝合金基体预处理:将7075铝合金基体依次用220#、400#、1000#、2000#、5000#的砂纸逐级进行水磨至表面光滑,分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗;

[0048] (2)等离子体电解氧化载体膜的制备:配制含有4 g/L铝酸钠、12 g/L氢氧化钾、3 g/L亚铁氰化钾和溶剂蒸馏水配制电解质溶液A;将步骤(1)预处理后的基体连接到直流电源的阳极,不锈钢片作为阴极,在电解质溶液A中进行等离子体电解氧化处理,反应电压为300 V,反应时间是150 min,制得等离子体电解氧化载体膜;

[0049] (3)电沉积处理:配制含有5 mM硝酸锌、5 mM乌洛托品、0.8 M氯化钾和溶剂蒸馏水的电解质溶液B;将步骤(2)中得到的等离子体电解氧化载体膜连接到直流电源的阴极,铂电极为阳极,在电解质溶液B中进行电沉积处理,反应电压1.5 V,电解液的温度80 °C,反应时间60 min,可在基体表面制备出具有片状外观的负载型ZnO/Al₂O₃复合光催化膜。

[0050] 本实施例制备的等离子体电解氧化载体膜的孔隙率为29.6%,主要成分为Al₂O₃,附着力达到1级(GB/T9286-1998);经电沉积后处理,得到的复合光催化膜具有片状外观,主要组分为ZnO和Al₂O₃,该膜呈双层结构,底层为Al₂O₃载体膜,顶层为片状外观的ZnO。

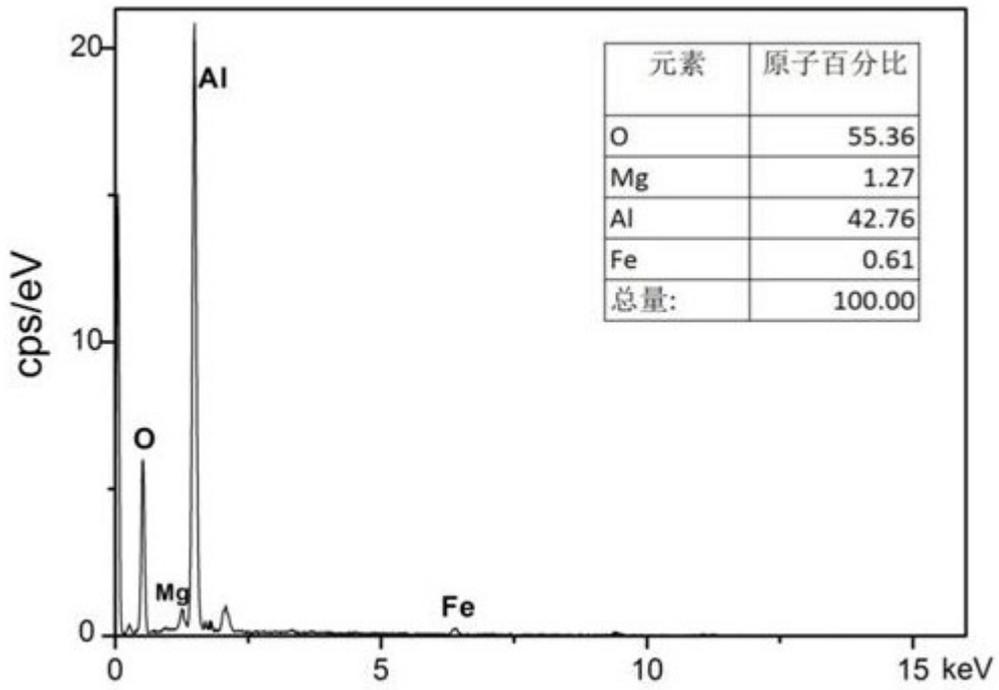


图1

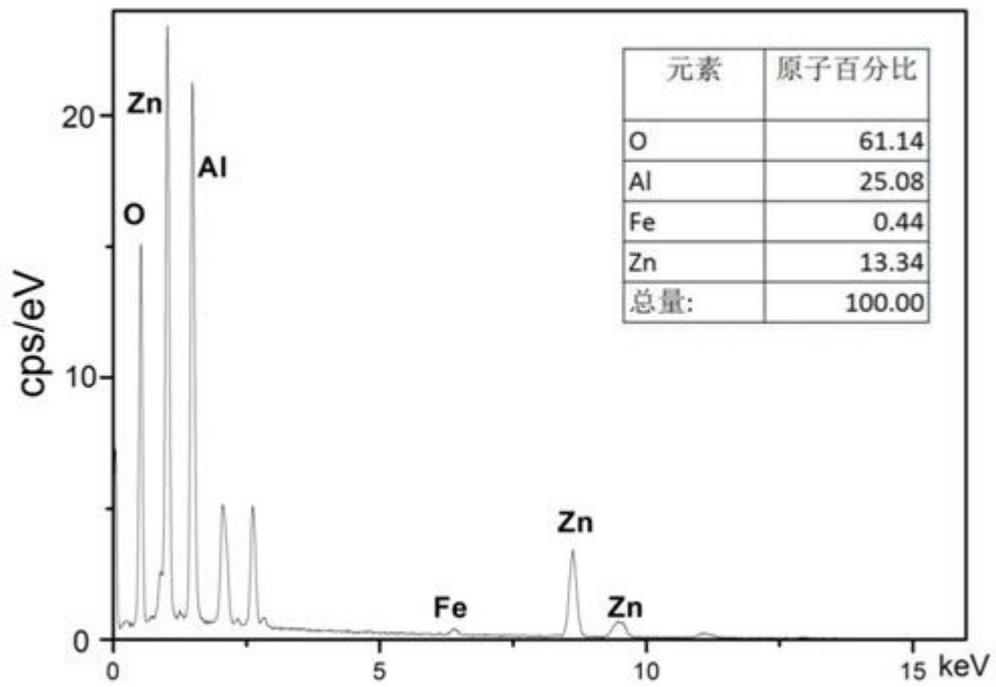


图2

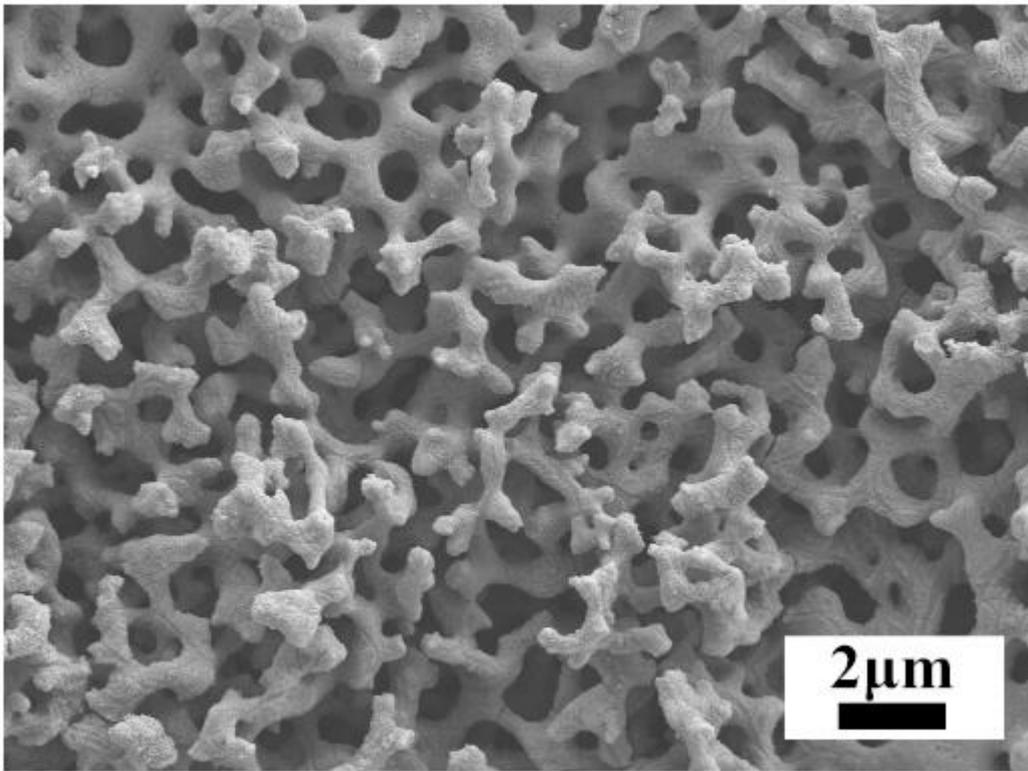


图3

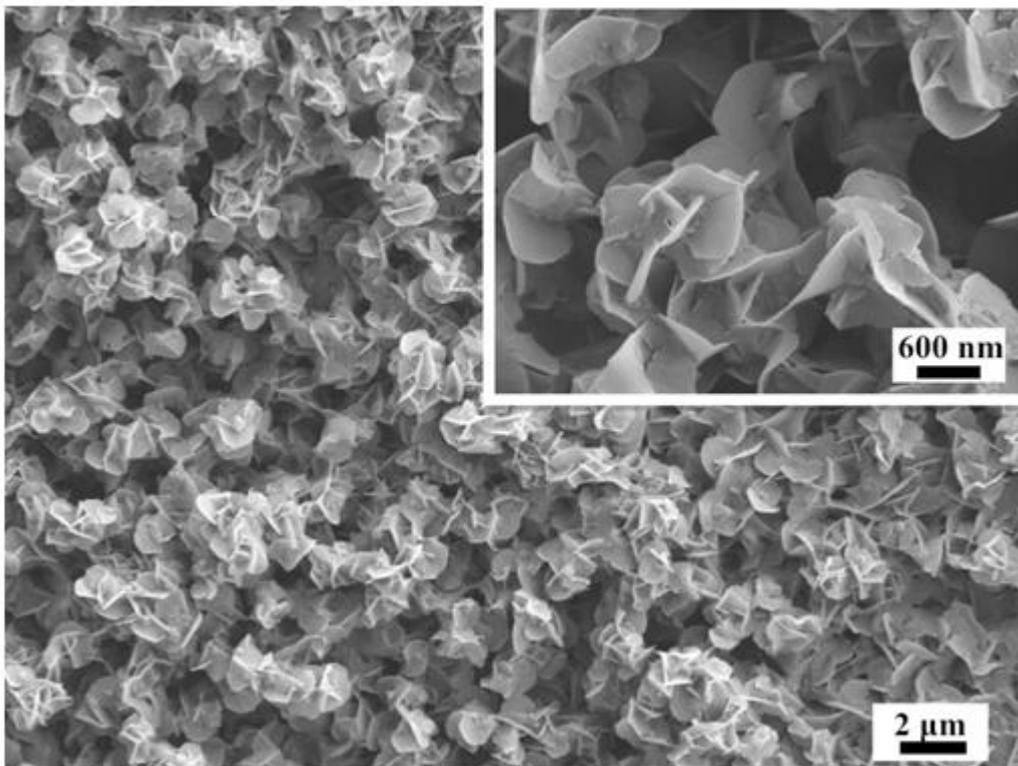


图4