



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106475118 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610838168.9

(22)申请日 2016.09.20

(71)申请人 天津城建大学

地址 300384 天津市西青区津静公路26号

(72)发明人 刘志华 张晶 刘志锋

(51)Int.Cl.

B01J 27/045(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

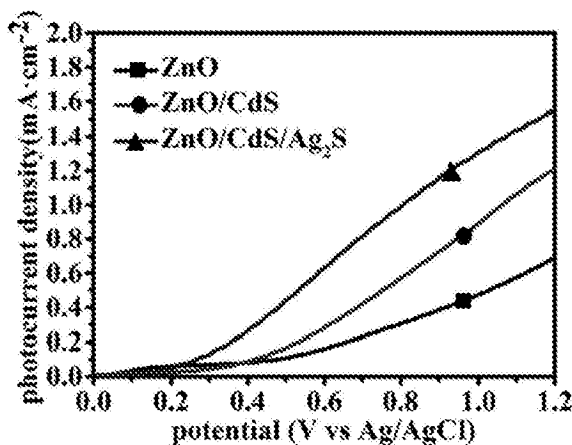
(54)发明名称

一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了属于半导体复合材料制备领域的用于光电催化的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料的制备方法。首先通过溶胶凝胶法制备ZnO种子层溶胶;采用浸渍-提拉法在ITO导电玻璃基底上涂覆ZnO种子层,经过热处理后,将长有ZnO种子层的导电玻璃放置在ZnO生长溶液中经过热水浴处理,得到ZnO纳米棒;采用离子交换法将CdS、Ag₂S纳米粒子沉积到ZnO纳米层上,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。本发明所获得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料垂直生长于基底,平均直径达到120nm,表面附着CdS、Ag₂S颗粒均匀,其吸光达到373nm,光电流达到1.52mA·cm²(1.2V vs Ag/AgCl),光电性能显著提高。本发明提供的方法的特点:1、设备要求低、工艺简单易控。2、扩大光响应范围、提高光电效率。3、有效抑制光生电子空穴复合,促进电子空穴有效分离。

CN 106475118 A



1. 一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,首先通过溶胶凝胶法制备ZnO种子层溶胶;采用浸渍-提拉法在ITO导电玻璃基底上涂覆ZnO种子层,经过热处理后,将长有ZnO种子层的导电玻璃放置在ZnO生长溶液中经过热水浴处理,得到ZnO纳米棒;采用离子交换法将CdS、Ag₂S纳米粒子沉积到ZnO纳米层上,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,制备所述ZnO种子层溶胶的工艺参数为:以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制0.2~0.5mol/L的ZnO种子层溶胶。

3. 根据权利要求1所述的一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,制备ZnO纳米棒的工艺参数:采用浸渍-提拉法将ZnO种子层涂覆在导电玻璃上,在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃浸在0.01~0.1mol/L硝酸锌和六次甲基四胺按摩尔比为1:1的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应5~24h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。

4. 根据权利要求1所述的一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,制备ZnO/CdS核壳结构的工艺参数:将硝酸镉和硫化钠分别溶解在蒸馏水中配制0.01~0.02mol/L的硝酸镉和0.01~0.02mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,视为一个完整循环。重复以上步骤5~10次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。

5. 根据权利要求1所述的一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,制备ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构的工艺参数:配置0.005~0.01mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在Ag⁺溶液中,室温避光下反应5~8h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体复合材料制备领域,具体为一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法。

技术背景

[0002] 随着科学技术的进步,由于化石能源大量被使用,不仅使这些能源日益枯竭,更使人类的生存环境受到了严重的破坏。众所周知的温室效应,就是燃料燃烧所产生的热与二氧化碳所导致的必然现象。由于温室效应而引起的冰川融化,海平面上涨,空气污染加剧等问题不容忽视。目前人们已经警觉到这些问题的严重性,并且已经着手开发新的能源。目前最受国际瞩目的能源是可再生能源。可再生能源主要包括:太阳能、风能、水力、海洋潮汐、地热及生物能等,其中太阳能作为新能源供应来源最受瞩目,如果太阳在地球表面照射一小时所产生的能量能够完全转化成电力,这些电力就足以满足全球一年的需求。如果我们能够最大化的利用太阳能,那么解决能量短缺和环境污染的问题将指日可待。

[0003] 对太阳能的利用无论是用来发电或者是光解水制氢,其中最重要的都是制备具有高催化活性的光催化材料。 ZnO 作为一种多功能宽禁带半导体材料(室温下禁带宽度 $3.37eV$),不仅具有优异的光学和电学性能而且拥有多种不同形貌的纳米结构, ZnO 也被认为是在所有半导体氧化物中可能拥有最多纳米结构的材料。作为一种有希望替代传统半导体 TiO_2 工作电极的氧化物半导体材料, ZnO 由于其形貌调控的灵活性以及较高的电子迁移率已经在光催化产氢领域得到了广泛的应用研究,并表现出不俗的光电转换性能。特别是构筑直接与导电基底连接的 ZnO 纳米阵列理论上为光电子的转移提供了直接的高速通道,减少了光电子的复合过程。因此研究开发利用 ZnO 纳米材料的独特性能也成为很有意义的研究热点。

发明内容

[0004] 为了提高光电转换效率,减少光生电子和空穴的复合,本发明提供的一种用于光电催化的核壳结构纳米材料的制备方法,将 CdS/Ag_2S 包裹在 ZnO 纳米棒表面,形成核壳结构。

[0005] 一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,其特征在于,首先通过溶胶凝胶法制备 ZnO 种子层溶胶;采用浸渍-提拉法在ITO导电玻璃基底上涂覆 ZnO 种子层,经过热处理后,将长有 ZnO 种子层的导电玻璃放置在 ZnO 生长溶液中经过热水浴处理,得到 ZnO 纳米棒;采用离子交换法将 CdS 、 Ag_2S 纳米粒子沉积到 ZnO 纳米层上,得到 $ZnO/CdS/Ag_2S$ 核壳结构纳米复合材料。

[0006] 本发明进一步给出在上述方法基础上的具体工艺参数:

[0007] 1、制备 ZnO 种子层溶胶的工艺参数:以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制 $0.2\sim 0.5mol/L$ 的 ZnO 种子层溶胶。

[0008] 2、制备 ZnO 纳米棒的工艺参数:采用浸渍-提拉法将 ZnO 种子层涂覆在导电玻璃上,

在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃浸在0.01~0.1mol/L由硝酸锌和六次甲基四胺(按1:1的摩尔配比配制)的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应5~24h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。

[0009] 3、制备ZnO/CdS核壳结构的工艺参数:将硝酸镉和硫化钠分别溶解在蒸馏水中配制0.01~0.02mol/L的硝酸镉和0.01~0.02mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,视为一个完整循环。重复以上步骤5~10次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。

[0010] 4、制备ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构的工艺参数:配置0.005~0.01mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在Ag⁺溶液中,室温避光下反应5~8h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

[0011] 本发明的作用机理是:采用窄禁带半导体材料对ZnO纳米棒进行包覆,形成一种核壳结构,可以避免对ZnO电极的腐蚀、调节光吸收范围,进而改变复合材料的光电性能。当太阳光照射时,复合半导体光催化剂吸收何时光子的能量,电子受激发由价带跃迁至导带,并在价带上留下光生空穴,形成电子空穴对。光生空穴和电子分别具有很强的氧化能力和还原能力,H₂O被空位氧化生成O₂,而水中的H⁺得到电子形成H₂。

[0012] 本发明所获得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料,由于核壳结构的构筑,其光电性能明显提高。

[0013] 有益效果

[0014] 1、一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,设备要求低、工艺简单易控。

[0015] 2、一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,制备出的、ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料扩大光响应范围、提高光电效率。

[0016] 3、一种用于光电催化的核壳结构纳米复合材料的制备方法,制备出的、ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料有效抑制光生电子空穴复合,促进电子空穴有效分离。

附图说明

[0017] 图1为实施例1中所得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料的扫描电镜图像。

[0018] 图2为实施例1中所得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料经紫外可见分光光度计测试结果。

[0019] 图3为实施例1中所得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料经电化学工作站测试结果。

具体实施方式

[0020] 下面的实施例可以使本专业技术人员更全面的理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0021] 实施例1

[0022] 首先,采用溶胶凝胶法以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制0.3mol/L的ZnO种子层溶胶。采用浸渍-提拉法将ZnO种子层涂覆在导电玻璃上,在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃

浸在0.05mol/L由硝酸锌和六次甲基四胺(按1:1的摩尔配比配制)的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应9h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。水中配制0.01mol/L的硝酸镉和0.01mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,视为一个完整循环。重复以上步骤5次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。配制0.008mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在 Ag^+ 溶液中,室温避光下反应5h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

[0023] 所获得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料垂直生长于基底,平均直径达到120nm,表面附着CdS、Ag₂S颗粒均匀,测试结果如图1所示。本发明所获得的ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料经紫外可见分光光度计和电化学工作站测试后,吸光达到373nm,光电流达到 $1.52\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1.2V vs Ag/AgCl),测试结果分别如图2、图3所示。

[0024] 实施例2

[0025] 首先,采用溶胶凝胶法以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制0.2mol/L的ZnO种子层溶胶。采用浸渍-提拉法将ZnO种子层涂覆在导电玻璃上,在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃浸在0.01mol/L由硝酸锌和六次甲基四胺(按1:1的摩尔配比配制)的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应15h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。水中配制0.015mol/L的硝酸镉和0.015mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,视为一个完整循环。重复以上步骤10次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。配制0.005mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在 Ag^+ 溶液中,室温避光下反应6h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

[0026] 实施例3

[0027] 首先,采用溶胶凝胶法以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制0.4mol/L的ZnO种子层溶胶。采用浸渍-提拉法将ZnO种子层涂覆在导电玻璃上,在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃浸在0.1mol/L由硝酸锌和六次甲基四胺(按1:1的摩尔配比配制)的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应10h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。水中配制0.02mol/L的硝酸镉和0.02mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,视为一个完整循环。重复以上步骤8次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。配制0.006mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在 Ag^+ 溶液中,室温避光下反应7h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

[0028] 实施例4

[0029] 首先,采用溶胶凝胶法以醋酸锌作为前驱体,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作稳定剂,配制0.5mol/L的ZnO种子层溶胶。采用浸渍-提拉法将ZnO种子层涂覆在导电玻璃上,在100℃下烘干后,以400℃进行退火处理,自然冷却至室温;把长有ZnO种子层的导电玻璃浸在0.08mol/L由硝酸锌和六次甲基四胺(按1:1的摩尔配比配制)的生长溶液中,采用水浴法在90℃下反应5h,烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO纳米棒。水中配制0.02mol/L的硝酸镉和0.02mol/L的硫化钠混合水溶液,搅拌至透明,将ZnO纳米棒分别浸入两溶液中并及时冲洗,

视为一个完整循环。重复以上步骤10次,置于烘箱60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS核壳结构复合材料。配制0.006mol/L的硝酸银溶液,将上述制得的ZnO/CdS放置在Ag⁺溶液中,室温避光下反应8h,用蒸馏水洗净后在60℃条件下干燥,得到ZnO/CdS/Ag₂S核壳结构纳米复合材料。

[0030] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

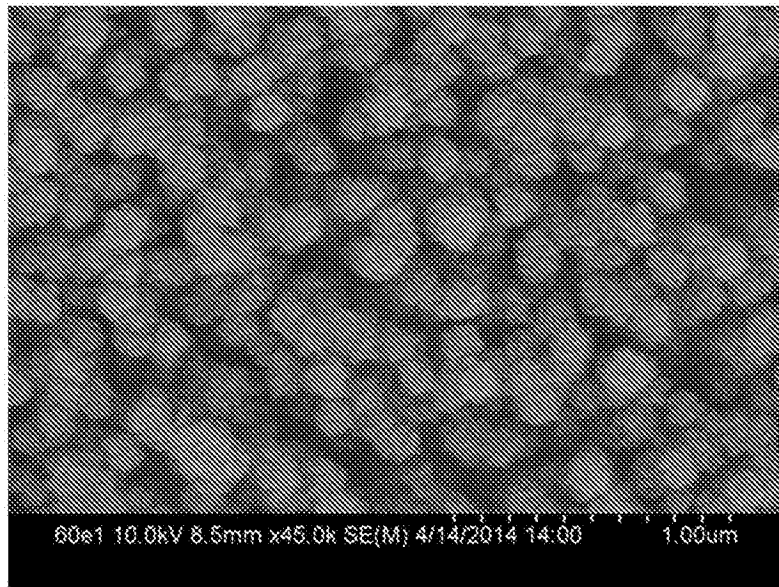


图1

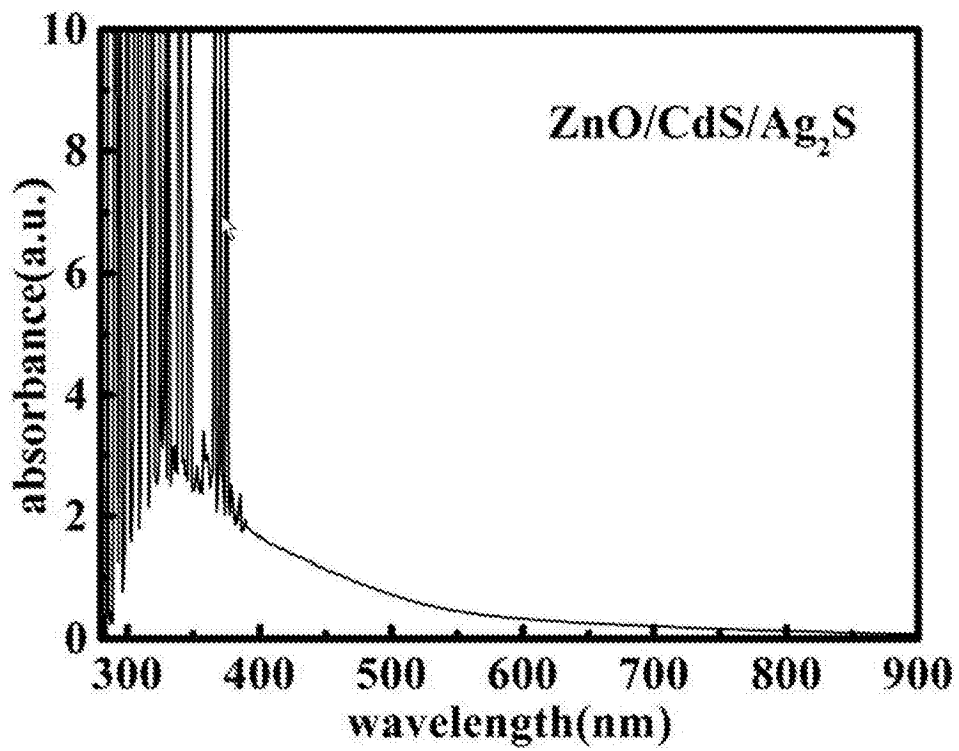


图2

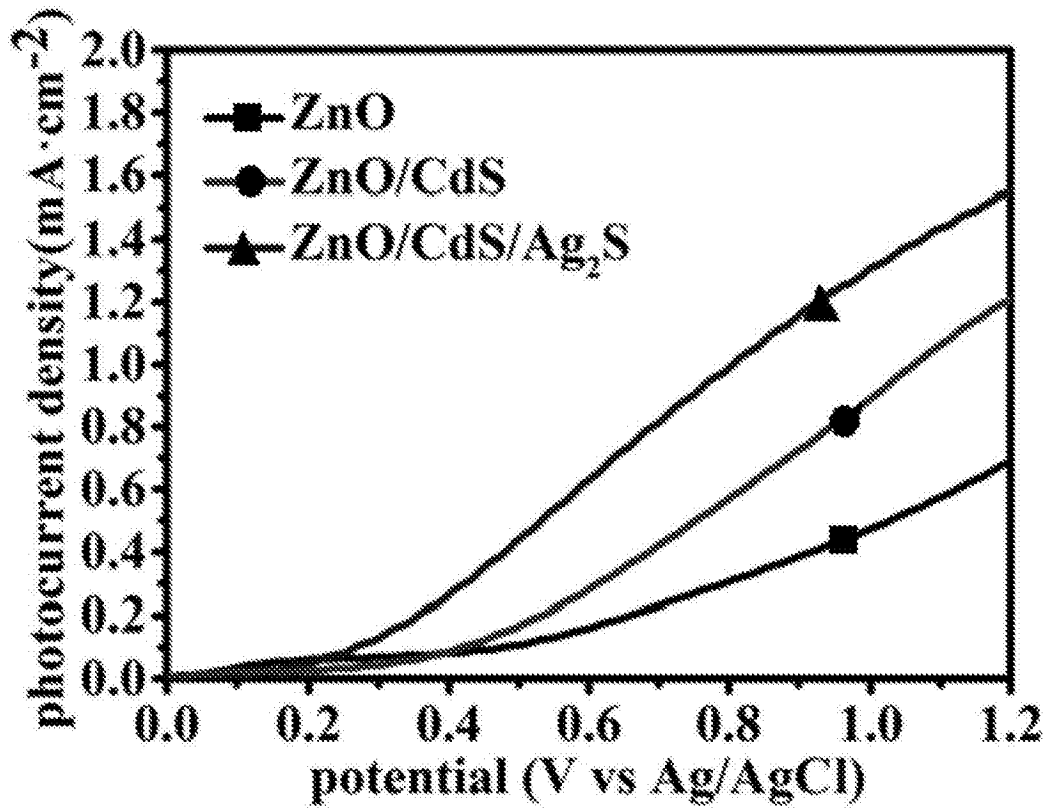


图3