



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111804303 A

(43) 申请公布日 2020.10.23

(21) 申请号 202010614630.3

C02F 1/30 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.30

C02F 101/38 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号浙江工业大学科技处

(72) 发明人 夏盛杰 张冠华 倪哲明

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务有限公司 33201

代理人 黄美娟 朱思兰

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的
制备方法

(57) 摘要

一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的
制备方法:将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶于乙二醇中,搅拌
30-40min,加入氨水,于50-60℃下搅拌30-
60min,接着升温至150-180℃反应2-4h,制得球
形二氧化铈,将其与 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot$
 $6H_2O$ 、 NH_4F 、尿素加到去离子水中,得到混合液,
超声10-20min,而后搅拌30-40min,接着升温至
100-120℃反应10-12h,之后冷却至室温,离心,
洗涤,真空干燥,即得;本发明制备方法简单,可
以得到晶型较好的材料,利用钴铝水滑石为二维
纳米结构的特点,使水滑石片原位生长在二氧化
铈表面。

1. 一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:

(1) 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中,搅拌30-40min,加入氨水,于50-60°C下搅拌30-60min,接着升温至150-180°C反应2-4h,之后自然冷却至室温,离心,洗涤,干燥,得到球形二氧化铈;

所述 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中所得溶液的浓度在0.1-0.2mol/L;

所述氨水的体积用量以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量计为3-5mL/g;

(2) 将步骤(1)所得球形二氧化铈与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、尿素加到去离子水中,得到混合液,超声10-20min,而后搅拌30-40min,接着升温至100-120°C反应10-12h,之后冷却至室温,离心,洗涤,真空干燥,得到所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料;

所述 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、尿素的物质的量之比为3:1:4:10;

所述球形二氧化铈的质量用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为3-6mg/mmol;

所述去离子水的体积用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为5-10mL/mmol。

2. 如权利要求1所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中所得溶液的浓度在0.18mol/L。

3. 如权利要求1所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氨水的体积用量以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量计为3.75mL/g。

4. 如权利要求1所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述球形二氧化铈的质量用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为5mg/mmol。

5. 如权利要求1所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述去离子水的体积用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为6-7mL/mmol。

一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化技术领域,特别涉及一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代工业的持续快速发展,水污染问题日益严峻。因此,提供一种高效、经济的水处理技术成为当前的重要课题之一。利用太阳能直接驱动的光催化技术以其成本低、效率高、无二次污染等优点受到人们的关注。

[0003] 水滑石(LDHs)作为一类优良的光催化剂,是一类具有层状结构的阴离子性粘土材料,其通式为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{2+} 为 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等二价金属阳离子; M^{3+} 为 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 等三价金属阳离子; A^{n-} 为阴离子,如 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 等无机阴离子。水滑石的层间阴离子具有可调变性,通过离子交换法可在层间引入不同的阴离子。但水滑石存在光用率低,禁带宽度较大等缺点。

[0004] 近年来,多级结构的水滑石越来越引起人们的关注,如玫瑰花状、万寿菊状、绒球状等结构材料的制备,特殊的形貌会使其性能更加优越。因此,基于水滑石的层状结构,制备核壳结构的水滑石材料,可大大提高材料的光吸收性能、稳定性以及分散性,从而提升材料的光催化性能。

[0005] 核壳型结构是由两种或两种以上材料有序组装为中心为核外部为壳的杂化结构,是更高层次的纳米复合结构。核壳结构中的核通常是反应单元,壳体通常用来保护内核粒子稳定,使其表面电荷密度、表面活性、官能团、反应性、生物相容性、稳定性及分散性等不发生变化;同时壳体通过表面包覆形成特殊的梯度结构,可以将外壳粒子特有的电磁性能、光学性能、催化性能赋予内核粒子。这种新型材料具有许多突出的优点,其主要表现在:

[0006] (1) 内核的存在提高了核壳材料的稳定性,表现出较优的物理和化学性能,如坚韧性以及抗剪切等。

[0007] (2) 核壳结构中存在的多级孔结构有利于光子的直接吸收或在孔道内部的多次反射利用,促进光子吸收,提供更多光子电子空穴对参与到光催化反应中。

[0008] (3) 核壳纳米结构催化材料可实现可控催化反应,这种结构可以保护芯材不受外界环境的影响,并可解决纳米粒子的团聚、失活等问题。

[0009] 本发明利用二氧化铈球形以及水滑石二维片层的结构特点,将水滑石原位生长在二氧化铈表面,从而制备核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料。

发明内容

[0010] 本发明旨在提供一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料(可记作 $CeO_2@CoAl-LDHs$)的制备方法。该法首先制备出球形二氧化铈,而后充分利用钴铝水滑石为二维纳米结构的特点,使水滑石片原位生长在二氧化铈表面,最后经离心洗涤即可得到 $CeO_2@CoAl-LDHs$ 材料。

[0011] 本发明的技术方案如下:

[0012] 一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法,所述制备方法为:

[0013] (1) 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中,搅拌30-40min,加入氨水(25-28wt%),于50-60°C下搅拌30-60min,接着升温至150-180°C反应2-4h,之后自然冷却至室温(20~30°C),离心,洗涤(用去离子水洗涤),干燥(60-70°C干燥4-5h),得到球形二氧化铈;

[0014] 所述 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇中所得溶液的浓度在0.1-0.2mol/L,优选0.18mol/L;

[0015] 所述氨水的体积用量以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量计为3-5mL/g,优选3.75mL/g;

[0016] (2) 将步骤(1)所得球形二氧化铈与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、尿素加到去离子水中,得到混合液,超声10-20min,而后搅拌30-40min,接着升温至100-120°C反应10-12h,之后冷却至室温,离心,洗涤(依次用去离子水、无水乙醇洗涤),真空干燥(50-60°C真空干燥10-16h),得到所述核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料;

[0017] 所述 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、尿素的物质的量之比为3:1:4:10m;

[0018] 所述球形二氧化铈的质量用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为3-6mg/mmol,优选5mg/mmol;

[0019] 所述去离子水的体积用量以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量计为5-10mL/mmol,优选6-7mL/mmol。

[0020] 本发明的优点:

[0021] 1、制备方法简单,可以得到晶型较好的 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$;

[0022] 2、利用钴铝水滑石为二维纳米结构的特点,使水滑石片原位生长在二氧化铈表面。

附图说明

[0023] 图1为实施例1的 CeO_2 的XRD图;

[0024] 图2为实施例1的 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的XRD图;

[0025] 图3为实施例1中 CeO_2 的SEM图;

[0026] 图4、5为实施例1中 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的SEM图

[0027] 图6为 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 光催化降解罗丹明B图谱。

具体实施方式

[0028] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0029] 实施例1:一种核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备方法:

[0030] A、球形二氧化铈的制备

[0031] (1) 将4.0g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于50mL乙二醇中,并搅拌30min;

[0032] (2) 向上述溶液中加入15mL的氨水,然后在50°C的水浴中继续搅拌40min;

[0033] (3) 搅拌结束后,将其转入Teflon反应釜中,在150°C下反应3h。

[0034] (4) 反应结束后,取出反应釜,自然冷却至室温。

[0035] (5) 冷却至室温后进行离心,并用50-100mL的去离子水洗涤2-3次,在60°C进行干

燥4h。

[0036] B、核壳结构二氧化铈/钴铝水滑石材料的制备

[0037] (1) 将制备的15mg的二氧化铈、3mmol的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1mmol的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4mmol的 NH_4F 、10mmol的尿素溶于20mL的去离子水中,超声15min,而后再搅拌30min。

[0038] (2) 将上述溶液转移至Teflon反应釜中,在100℃下反应10h。

[0039] (3) 反应结束后,取出反应釜,冷却至室温。

[0040] (4) 将上述溶液进行离心,先用50mL的去离子水洗3次,然后再用150mL无水乙醇洗涤5次。

[0041] (5) 在50℃真空干燥10h。

[0042] XRD表征

[0043] 采用Shimadzu XRD-6000型X射线粉末衍射仪,其中各表征参数设置如下:Cu靶,K α 射线, λ 为0.15405nm,角度范围 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

[0044] 从图1中可以看到 CeO_2 的强衍射峰,表明 CeO_2 成功合成。图2为 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的XRD图,从图中可明显看出水滑石(003)、(006)、(009)的特征峰,此外,材料中还存在 CeO_2 的衍射峰,说明 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的合成。

[0045] SEM表征

[0046] 采用Hitachi S-4700型扫描电子显微镜(SEM,加速电压15kV)对材料的表面形貌进行表征。

[0047] 图3为 CeO_2 的SEM照片,可看到 CeO_2 的形貌为球形,且分散均匀。图4和图5是 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的SEM图,可以清楚发现水滑石纳米片均匀分布在 CeO_2 表面,从而形成核壳结构。

[0048] 光催化实验

[0049] 为测试 $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 的光催化性能,实验中采用300W氙灯($360 < \lambda < 780\text{nm}$)为模拟可见光源进行光催化降解实验。将50mg $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 与50mL罗丹明B溶液(5mg/L)加入双层石英管中(石英管与光源距离为15cm),搅拌30min进行暗处理,以达到催化剂与罗丹明B溶液之间的吸附-脱附平衡。然后打开模拟光源,在磁力搅拌下进行光催化降解实验。每1h从石英管中取3mL罗丹明B溶液,离心后取上清液测其吸光度。

[0050] 图6可知, $\text{CeO}_2@\text{CoAl-LDHs}$ 对罗丹明B表现出高效的可见光降解性能,240min降解率达到93.1%。

[0051] 对比例

[0052] 目前已有二氧化铈作为光催化剂的研究,但是其普遍存在降解效率不高的缺点。

[0053] 专利(一种高活性二氧化铈光催化剂的制备方法,申请公布号:CN 109046313 A)中制备了一种二氧化铈催化剂,其在可见光下照射9小时对亚甲基蓝和甲基橙的降解率分别为62%和83%。

[0054] 专利(一种二氧化铈/石墨相氮化碳复合材料及其在光催化中的应用,申请公布号:CN 109794277 A)中制备了一种二氧化铈/石墨相氮化碳复合材料,该催化剂在可见光照射60min对三氯乙酸的降解率为52%。

[0055] 专利(一种锰掺杂二氧化铈纳米花可见光光催化剂的制备方法,授权公告号:CN106732540B)中制备了一种锰掺杂的二氧化铈材料,该催化剂在可见光下对罗丹明B的降解率为50%。

[0056] 而在本文中,我们制备的核壳二氧化铈@CoAl-LDHs在具备良好晶型的同时,还具有高效的光催化降解效率,在可见光下照射240min对罗丹明B的降解率达到93.1%。

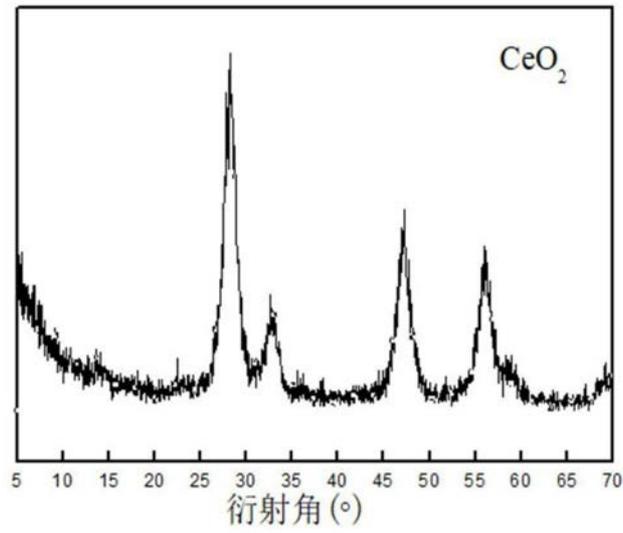


图1

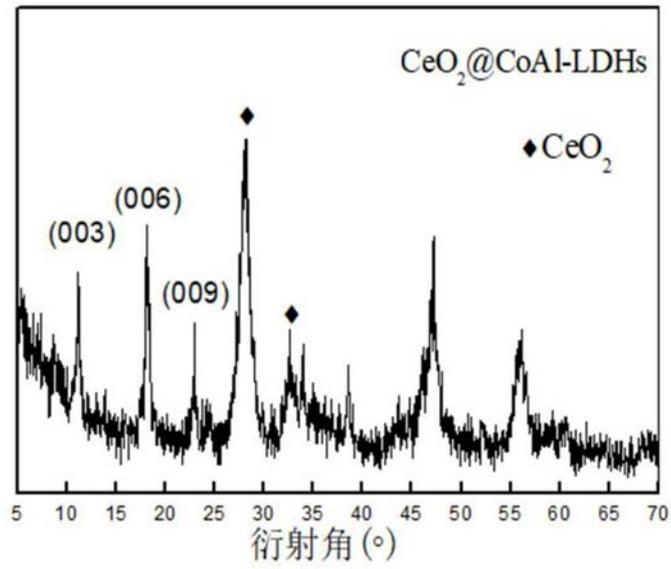


图2

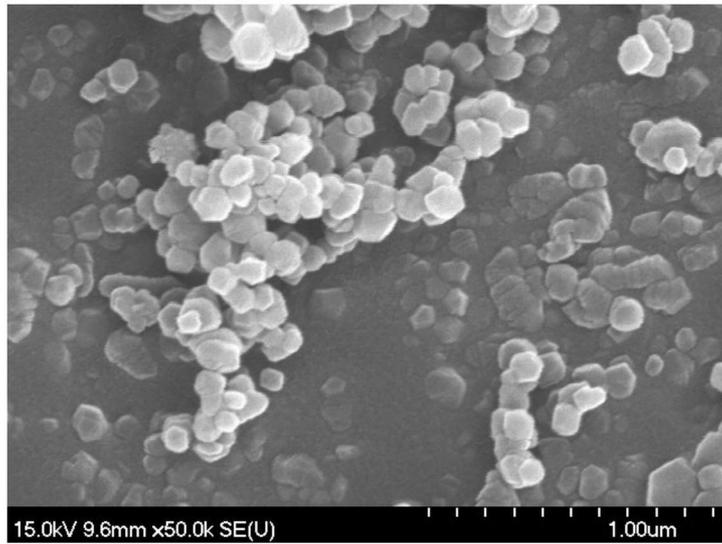


图3

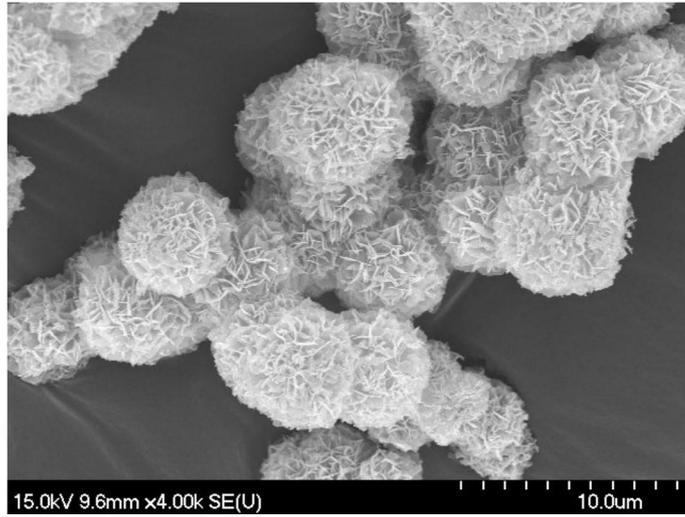


图4

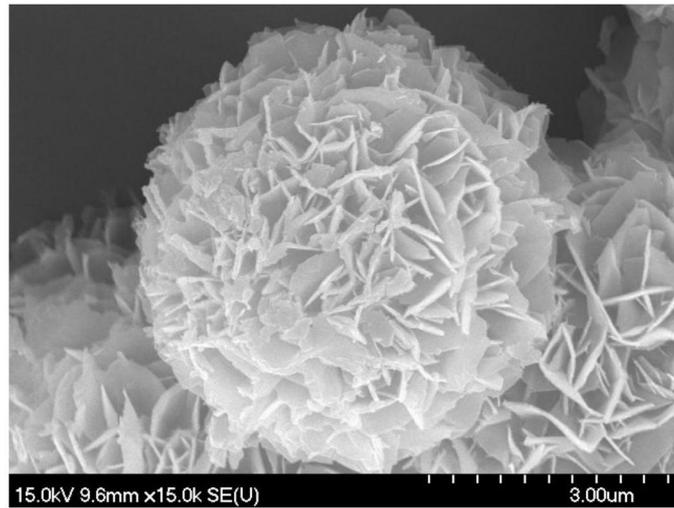


图5

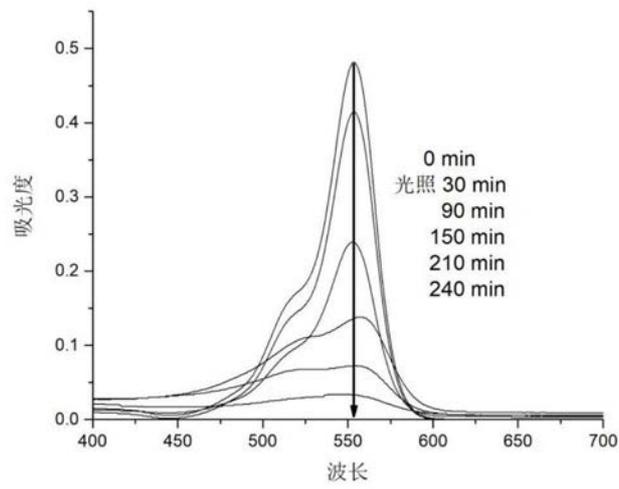


图6