



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104955771 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201380071767. 7 *C01G 3/02*(2006. 01)
(22) 申请日 2013. 12. 02 *C01G 9/00*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C01G 9/02*(2006. 01)
2013-017258 2013. 01. 31 JP *C01G 53/00*(2006. 01)
C01G 53/04(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 07. 29
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/082345 2013. 12. 02
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/119117 JA 2014. 08. 07
(71) 申请人 国立大学法人大阪大学
地址 日本大阪
(72) 发明人 真嶋哲朗 立川贵士 卞振锋
(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270
代理人 王艳波 张颖玲
(51) Int. Cl.
C01G 23/053(2006. 01)
C01B 13/32(2006. 01)

权利要求书1页 说明书15页 附图12页

(54) 发明名称
金属氧化物介晶体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种金属氧化物介晶体的制造方法,该制造方法包括在 300 ~ 600℃的条件下煅烧包含一种或两种以上的金属氧化物前体、铵盐、表面活性剂以及水的前体水溶液的工序,通过该制造方法可以简单合成多种金属氧化物介晶体。此外,还可以提供由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。

1. 一种制造方法,是金属氧化物介晶体的制造方法,其特征在于,包括:
在 300 ~ 600°C 的条件下煅烧包含一种或两种以上的金属氧化物前体、铵盐、表面活性剂以及水的前体水溶液的工序。
2. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其特征在于,所述金属氧化物前体是金属硝酸盐和 / 或金属氟化物盐。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其特征在于,所述铵盐是 NH_4NO_3 。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的制造方法,其特征在于,所述表面活性剂为选自自由阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂以及非离子表面活性剂组成的组中的至少一种。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法,其特征在于,所述前体水溶液的金属氧化物前体和表面活性剂的含量比例为 1 ~ 1000:1 (摩尔比),铵盐和表面活性剂的含量比例为 1 ~ 1000:1 (摩尔比)。
6. 一种金属氧化物介晶体,其特征在于,所述金属氧化物介晶体通过权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的制造方法而得到。
7. 一种介晶体,其特征在于,所述介晶体由比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均宽度为 $0.01 \sim 1000\ \mu\text{m}$ 的过渡金属 (钛除外) 的氧化物构成。
8. 一种氧化钛介晶体,其特征在于,所述氧化钛介晶体的平均宽度为 $400 \sim 1000\text{nm}$,比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。
9. 一种介晶体,其特征在于,所述介晶体包含两种以上金属。
10. 根据权利要求 9 所述的介晶体,其特征在于,所述介晶体的比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的介晶体,其特征在于,所述介晶体由两种以上的金属氧化物组成。
12. 根据权利要求 11 所述的介晶体,其特征在于,所述金属氧化物由两种以上的过渡金属氧化物组成。
13. 根据权利要求 9 或 10 所述的介晶体,其特征在于,所述介晶体由合金氧化物组成。
14. 一种复合材料,其特征在于,在功能性材料的表面上形成由权利要求 6 ~ 13 中任一项所述的介晶体构成的层。

金属氧化物介晶体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属氧化物介晶体及其制造方法。

背景技术

[0002] 迄今为止,金属氧化物纳米粒子广泛应用于光学水解、环境净化光催化剂、染料敏化太阳能电池等多种用途。然而,金属氧化物纳米粒子易于无序凝聚,由此导致表面积减少、界面不整齐等问题,从而降低光活性(光催化剂活性等)、光能转化效率等。

[0003] 为了解决该问题,金属氧化物纳米粒子自组织超结构体的金属氧化物介晶体是期待用于以环境净化和水分解为目的的光催化剂、太阳能电池等光电转换元件、电池、传感器等多种应用的新材料(非专利文献 1、2)。迄今为止,已发表很多合成方法(非专利文献 1、2),但大多是程序繁杂、合成所需时间长,且只能合成特定种类的一种金属氧化物的介晶体。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献 1 :R. -Q. Song et al., Adv. Mater. 22, 1301-1330 (2010)

[0007] 非专利文献 2 :L. Zhou et al., J. Phys. Chem. Lett. 3, 620-628 (2012)

发明内容

[0008] 一方面,本发明人发现可以通过简单的方法合成由氧化钛纳米粒子组成的介晶体。该氧化钛介晶体兼具大比表面积和高电荷传输能力,可期待用于主要是光催化剂的太阳能产业中。但是,不能合成由两种以上的金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。

[0009] 如果有可能建立可简单合成多种金属氧化物介晶体的一般合成方法,则展开应用各个物质所具有的物理和化学特性的可能性大幅度扩散的同时,有望得到目前为止还没有实现的研发由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体的线索。

[0010] 由上可知,本发明的目的在于提供一种可简单合成多种金属氧化物介晶体的方法及通过该方法得到的金属氧化物介晶体。并且,其目的在于还提供一种由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。

[0011] 为了实现上述目的,深入研究之后发现,通过在特定的条件下煅烧包含一种或两种以上的金属氧化物前体、铵盐、表面活性剂以及水的前体水溶液,可简单合成各种金属氧化物介晶体。此时,若使用两种以上的金属氧化物的前体,则可以提供由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。本发明通过进一步广泛研究而完成。即,本发明包含如下特征。

[0012] 1、一种金属氧化物介晶体的制造方法,包括:

[0013] 在 300 ~ 600℃ 的条件下煅烧包含一种或两种以上的金属氧化物前体、铵盐、表面活性剂以及水的前体水溶液的工序。

[0014] 2、根据 1 所述的制造方法,所述金属氧化物前体是金属硝酸盐和 / 或金属氟化物

盐。

[0015] 3、根据 1 或 2 所述的制造方法,所述铵盐是 NH_4NO_3 。

[0016] 4、根据 1 ~ 3 中任一项所述的制造方法,所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂以及非离子表面活性剂组成的组中至少一种。

[0017] 5、根据 1 ~ 4 中任一项所述的制造方法,所述前体水溶液的金属氧化物前体和表面活性剂的含量比例为 1 ~ 1000:1(摩尔比),铵盐和表面活性剂的含量比例为 1 ~ 1000:1(摩尔比)。

[0018] 6、一种通过 1 ~ 5 中任一项所述的制造方法得到的金属氧化物介晶体。

[0019] 7、一种介晶体,所述介晶体由比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均宽度为 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的过渡金属(钛除外)的氧化物构成。

[0020] 8、一种氧化钛介晶体,所述氧化钛介晶体的平均宽度为 $400 \sim 1000\text{nm}$,比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0021] 9、一种介晶体,所述介晶体包含两种以上金属。

[0022] 10、根据 9 所述的介晶体,所述介晶体的比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0023] 11、根据 9 或 10 所述的介晶体,所述介晶体由两种以上金属氧化物组成。

[0024] 12、根据 11 所述的介晶体,所述金属氧化物由两种以上过渡金属氧化物组成。

[0025] 13、根据 9 或 10 所述的介晶体,所述介晶体由合金氧化物组成。

[0026] 14、一种复合材料,所述复合材料的功能性材料的表面上形成有由 6 ~ 13 中任一项所述的介晶体构成的层。

[0027] 有益效果

[0028] 根据本发明可以简单合成多种金属氧化物介晶体。并且,还可以提供由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。

附图说明

[0029] 图 1 是说明介晶体的概念图。N- I、N- II 以及 N- III 表示金属氧化物纳米粒子规则排列的多种金属氧化物纳米晶体。且 M- I、M- II 以及 M- III 表示它们规则排列的金属氧化物介晶体。

[0030] 图 2 是说明现有纳米粒径和本发明的金属氧化物介晶体中的金属氧化物纳米晶体的排列的概念图。

[0031] 图 3 是示出本发明的制造方法的一例的概念图。

[0032] 图 4 是示出实施例和比较例的晶体粉末 X 射线衍射(XRD)结果的曲线图。作为参考,还示出了锐钛矿型氧化钛、 NH_4TiOF_3 、 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiO 、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ 、 CuO 、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 以及 NH_4NO_3 的峰值。并且, a 是氧化钛(实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 3)的结果, b 是氧化锌(实施例 4 ~ 6 和比较例 4)的结果, c 是氧化镍(实施例 7 ~ 8 和比较例 5 ~ 6)的结果, d 是氧化铜(实施例 9 ~ 11 和比较例 7 ~ 9)的结果, e 是氧化锌/氧化铜复合型介晶体(实施例 12)的结果, f 是由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型介晶体(实施例 13)的结果。

[0033] 图 5 是示出以电子显微镜(SEM 和 TEM)观察实施例 1、4、7 以及 9 的各介晶体的结果的图。

[0034] 图 6 是示出以电子显微镜 (SEM 和 TEM) 观察实施例 12 的复合型介晶体的结果的图。

[0035] 图 7 是示出以电子显微镜 (SEM 和 TEM) 观察实施例 13 的复合型介晶体的结果的图。

[0036] 图 8 是示出根据实施例 4、12 以及 13 中的单粒子荧光分光中的发光光谱的测量结果的曲线图。

[0037] 图 9 是示出根据实施例 4、12 以及 13 中的单粒子荧光分光中的发光寿命的测量结果的曲线图。

[0038] 图 10 是示出对氯苯酚的光催化剂分解试验结果的曲线图。

[0039] 图 11 是示出对氯苯酚的光催化剂分解试验结果的曲线图。

[0040] 图 12 是示出试验例 7 的结果的图 (ZnO/CuO 介晶体的特性评价)。(a) ZnO/CuO 介晶体的 HAADF-STEM 图像 ;(b) ZnO/CuO 介晶体的 EDX 光谱 (Cu 的 K_{α} 峰值为 8.04keV, Zn 的 K_{α} 峰值为 8.63keV) ;(c) 沿着图 12(a) 中的线扫描的 EDX 线扫描图 ;箭头表示介晶面上的 ZnO 纳米晶体 ;(d) ZnO/CuO 介晶体的截面 HAADF-STEM 图像 ;(e) ZnO/CuO 介晶体的截面的 O 的 EDX 元素映射 ;(f) ZnO/CuO 介晶体的截面的 Cu 的 EDX 元素映射 ;(g) ZnO/CuO 介晶体的截面的 Zn 的 EDX 元素映射 ;(h) ZnO/CuO 介晶体的分辨率截面 HAADF-STEM 图像 ;(i) ZnO/CuO 介晶体的截面的 Cu 的高分辨率 EDX 元素映射 ;(j) ZnO/CuO 介晶体的截面的 Zn 的高分辨率 EDX 元素映射 ;(k) 图 12(i) 和图 12(j) 的合成图像。

[0041] 图 13 是示出试验例 8 的结果的图 (EPR 光谱)。图中,实线是 UV 未照射下的,虚线是 UV 照射下的。并且, sim. 和 obs. 分别是模拟值和实测值的光谱。(1) ZnO 的 EPR 光谱 (真空, 77K) ;(2) CuO 的 EPR 光谱 (真空, 77K) ;(3) ZnO/CuO 介晶体的 EPR 光谱 (真空, 77K)。

[0042] 图 14 是示出试验例 9 的结果的图 (时间分辨漫反射分光)。粗线和细线分别示出实验数据和拟合曲线。(a) ZnO/CuO 介晶体的瞬态吸收光谱 ;(b) 在 1100nm 测量的时间跟踪。

具体实施方式

[0043] 本发明中,“金属氧化物介晶体”是指金属氧化物纳米晶体规则排列的中间尺寸 (具体是约 0.01 ~ 1000 μm , 尤其是约 100nm ~ 10 μm) 的结晶性超结构体。此外,超结构体是指纳米粒子或纳米晶体并非无序凝聚,而是有规则排列的结构 (参照图 1, L. Zhou et al., Small 2008, 4, 1566-1574 的图 1)。图 1 中, N- I、N- II 以及 N- III 表示金属氧化物纳米粒子规则排列的多种金属氧化物纳米晶体。进而, M- I、M- II 以及 M- III 表示这些金属氧化物纳米晶体规则排列的金属氧化物介晶体。此时,金属氧化物介晶体中,规则排列一个一个的金属氧化物纳米粒子。如此,本发明的金属氧化物介晶体并非是无序凝聚金属氧化物纳米晶体,而是规则排列的大尺寸晶体,因此可以抑制无序凝聚。

[0044] 此外,图 1 中,左下所示的非晶体和多晶体表示金属氧化物纳米粒子或金属氧化物纳米晶体无序凝聚的状态。

[0045] 并且,如图 2 所示,现有无序凝聚体中,金属氧化物纳米晶体之间的接触点少 (图 2 中仅用点相接),不易传导由太阳光产生的电子,但是本发明的金属氧化物介晶体中,金属氧化物纳米晶体规则排列,金属氧化物纳米晶体之间的接触点多 (如图 2 中用线相接),易

于传导电子,得到高导电性。并且,本发明的金属氧化物介晶体可以抑制凝聚,因此即使与使用相同程度比表面积的金屬氧化物纳米粒子相比较,仍可以维持高比表面积,可以显著提高光催化剂活性。

[0046] 1、金属氧化物介晶体的制造方法

[0047] 本发明的金属氧化物介晶体可以通过包括在 300 ~ 600℃ 的条件下煅烧前体水溶液的工序的方法制造,其中,该前体水溶液包含一种或两种以上的金属氧化物前体、铵盐、表面活性剂以及水。由此不仅是氧化钛介晶体,还可以制造多种金属氧化物介晶体。

[0048] 本发明的金属氧化物介晶体的制造方法中,在 300 ~ 600℃ 的条件下煅烧前体水溶液。

[0049] 具体地,可以在基板上形成由前体水溶液组成的液体层,并在 300 ~ 600℃ 的条件下煅烧。

[0050] 基板没有特别限制,基板在常温中具有平滑面,该面也可以是平面或曲面,并且还可以是应力而变形的面。可使用的基板具体有如硅、各种玻璃、透明树脂等。400℃ 以上煅烧时尤其优选使用硅、玻璃等。

[0051] 液体层的厚度没有特别限定,但通常优选约 2mm 以下。

[0052] 形成液体层的方法没有特别限定,可以根据所用基板的种类适当采用公知方法。如,基板上进行浸涂、旋涂,或可以将基板材料和前体水溶液的混合溶液滴加到硅、玻璃等。

[0053] 此外,基板可以使用上述以外的功能性材料,易于制造下述本发明的介晶体中任何一个的复合材料。功能性材料有掺杂锡的铟氧化物 (ITO)、氟掺杂氧化锡 (FTO) 等。

[0054] 没有特别限定包含于前体水溶液中的金属氧化物前体,但是使用金属氧化物、金属硫酸盐等时,不易于规则排列金属氧化物纳米晶体,即,不易获得金属氧化物介晶体,因此优选金属硝酸盐和 / 或金属氟化物盐。尤其优选有金属硝酸盐就使用金属硝酸盐,没有就使用金属氟化物盐。具体优选地,氧化钛前体使用 TiF_4 , 氧化锌前体使用 $Zn(NO_3)_2$, 氧化镍前体使用 $Ni(NO_3)_2$, 氧化铜前体使用 $Cu(NO_3)_2$, 氧化铁前体使用 $Fe(NO_3)_2$, 氧化钴前体使用 $Co(NO_3)_2$, 氧化锆前体使用 $Zr(NO_3)_4$, 氧化铈前体使用 $Ce(NO_3)_3$ 。尤其是氧化钛前体使用 TiF_4 时, F^- 离子强力吸附到氧化钛纳米晶体的 {001} 面上,得到具有 {001} 面为主要晶体面、即尺寸大的氧化钛纳米晶体。

[0055] 此外,金属氧化物前体可以仅使用一种,也可以使用两种以上。特别是若使用多种金属氧化物的前体(即,金属氧化物 A 的前体和与其不同的金属氧化物 B 的前体),则可以得到由多种金属氧化物或合金氧化物组成的复合型介晶体。

[0056] 金属氧化物前体的使用量中,金属氧化物前体和表面活性剂的含量比例优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),更优选 20 ~ 150:1(摩尔比),尤其优选 25 ~ 130:1(摩尔比)。此外,根据欲得到的介晶体中的金属氧化物的种类不同,金属氧化物前体的使用量也不同,在氧化钛介晶体中优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 70 ~ 120:1(摩尔比);在氧化锌介晶体中优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 100 ~ 150:1(摩尔比);在氧化镍介晶体中优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 30 ~ 70:1(摩尔比);在氧化铜介晶体中优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 20 ~ 40:1(摩尔比)。在复合型介晶体中,根据含有的金属氧化物的种类,更优选的含量比例也是不同的。含有锌和铜的复合型氧化物介晶体中,氧化锌前体:氧化铜前体:表面活性剂优选 1 ~ 1000:1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 30 ~ 50:15 ~ 25:1(摩

尔比) ;含有锌和镍的复合型氧化物介晶体中,氧化锌前体:氧化镍前体:表面活性剂优选 1 ~ 1000:1 ~ 1000:1(摩尔比),尤其优选 20 ~ 30:30 ~ 60:1(摩尔比)。通过使金属氧化物前体的使用量在上述范围内,可以更有效地得到各氧化物纳米晶体排列的纳米晶体。

[0057] 没有特别限定铵盐,列举有 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4ClO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等,从金属氧化物介晶体的同质性的观点考虑,优选 NH_4NO_3 。这些铵盐可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0058] 铵盐的使用量中,铵盐和表面活性剂的含量比例优选 1 ~ 1000:1(摩尔比),更优选 300 ~ 600:1(摩尔比),尤其优选 400 ~ 500:1(摩尔比)。此外,铵盐的使用量与欲得到的介晶体中的金属氧化物的种类无关,任何情况下都是相同的。铵盐的使用量在上述范围内,进一步抑制金属氧化物纳米晶体的凝聚,得到晶体性更高的金属氧化物介晶体。

[0059] 本发明的制造方法中,为了规则排列金属氧化物纳米晶体,更有效得到金属氧化物介晶体,使用表面活性剂。没有特别限定表面活性剂,可以使用阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂以及非离子表面活性剂的任何一种。

[0060] 没有特别限定阴离子表面活性剂,作为亲水基优选具有羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸酯基等,列举有:棕榈酸钠、硬脂酸钠等羧酸型;1-十二烷磺酸钠等磺酸型;月桂基硫酸钠、十四烷基硫酸钠等硫酸酯型;月桂基磷酸钠等磷酸酯型等。

[0061] 没有特别限定阳离子表面活性剂,作为亲水基优选具有氨残基、铵盐基;列举有:十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵等烷基三甲基铵盐;二硬脂基二甲基氯化铵等二烷基二甲基铵盐;苯扎氯铵、苯扎溴铵等烷基苄基二甲基铵盐;十二烷基氯化吡啶鎓、十六烷基氯化吡啶鎓等烷基吡啶鎓盐等。

[0062] 没有特别限定两性表面活性剂,列举有:月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、十八烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱等烷基甜菜碱型;椰油酰胺丙基甜菜碱、月桂酸酰胺丙基甜菜碱等脂肪酸酰胺甜菜碱型;2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑鎓甜菜碱等烷基咪唑型;月桂酰谷氨酸钠、月桂酰基甲基-β-丙氨酸等氨基酸型;十二烷基二甲基胺-N-氧化物、油基二甲基胺-N-氧化物等烷基胺氧化物;月桂酸酰胺丙基羟基磺基甜菜碱等磺基甜菜碱型。

[0063] 没有特别限定非离子表面活性剂,作为亲水基优选具有聚氧乙烯骨架。具体地,优选具有聚氧乙烯骨架的聚醚,更优选三嵌段共聚物。这种聚醚优选通式(1)所示的化合物。
通式(1):



[0065] [式中,a ~ c 相同或不同;a 是 10 ~ 140,b 是 10 ~ 90,c 是 10 ~ 140。]

[0066] 上述表面活性剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0067] 这些表面活性剂中,为了使金属氧化物纳米晶体结合、规则排列,两端优选羟基和/或羧基。即,优选羧酸型阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂。其中,优选非离子表面活性剂,更优选具有聚氧乙烯骨架的非离子表面活性剂,尤其优选具有聚氧乙烯骨架的聚醚,尤其更优选由具有聚氧乙烯骨架的三嵌段共聚物组成的聚醚。其中,优选上述通式(1)所示的化合物。

[0068] 这种通式(1)所示的聚醚尤其优选 a 为 10 ~ 30、b 为 60 ~ 80、c 为 10 ~ 30。其中,尤其优选如下:

[0069] $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$

[0070] 本发明的制造方法中,作为溶剂使用水。原料为有机材料时可以使用有机溶剂,但是本发明中作为金属氧化物前体使用无机材料,因此优选水性溶剂、尤其是水。水的使用量相对于其他成分可为过量,但是为了制膜不宜过多。具体地,水和表面活性剂的含量比例可以约 1000 ~ 100000:1(摩尔比)。

[0071] 本发明的制造方法中。在 300 ~ 600°C,优选 400 ~ 500°C 的条件下煅烧上述说明的前体水溶液。根据欲制造的介晶体中包含的金属,该煅烧温度没有太大的差别,但是制造氧化镍介晶体时优选约 320°C 以上。由此规则排列金属氧化物纳米晶体的同时,引起局部规整反应(L. Zhou et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1309-1320)和聚醚的热分解,得到本发明的金属氧化物纳米晶体。使用一种金属氧化物前体时,得到的金属氧化物介晶体是单晶;使用两种以上金属氧化物前体时也因结合得到单晶的介晶体。此外,如果煅烧温度过低,则金属氧化物前体残留的同时,不能增加比表面积。并且,如果煅烧温度过高,则减少比表面积,光催化剂活性等劣化。此外,作为金属氧化物介晶体制造氧化钛介晶体时,通常如果高温煅烧则氧化钛不能维持活性高的锐钛型,结构变化为金红石型,但是本发明中,即使在高温(接近上述温度范围的上限)中煅烧,也可以维持锐钛型。

[0072] 没有特别限定煅烧气氛,可以是大气气氛,也可以是氧气气氛。此外,本发明中,氧气气氛优选 100% 氧气或氧浓度为 90% 以上的氧气和空气的混合气体气氛。

[0073] 此外,本发明的制造方法的概念图的一例如图 3 所示。

[0074] 2、由过渡金属(钛除外)的氧化物组成的介晶体

[0075] 没有特别限定本发明的由过渡金属(钛除外)的氧化物组成的介晶体(以下又称作“介晶体 A”),例如可通过上述制造方法得到。即,上述制造方法中,作为金属氧化物前体使用钛氧化物以外的金属氧化物的前体而得到。

[0076] 本发明的介晶体 A 根据构成的金属氧化物的种类而不同,但比表面积为 0.5m²/g 以上。如果介晶体 A 的比表面积过于小,则光催化剂活性和光电流寿命劣化。此外,介晶体 A 的比表面积根据构成的金属氧化物而不同,优选在氧化锌介晶体中约 0.5 ~ 2m²/g,在氧化镍介晶体中约 10 ~ 20m²/g,在氧化铜介晶体中约 1 ~ 5m²/g。它们的比表面积与各自的氧化物的纳米粒子相比较可以增加。并且,可以通过如 BET 法等测量本发明的介晶体 A 的比表面积。

[0077] 没有特别限定构成这种介晶体 A 的金属氧化物,列举有氧化锌、氧化镍、氧化铜、氧化铁、氧化钴、氧化锆、氧化铈等,优选氧化锌、氧化镍、氧化铜等。

[0078] 并且,本发明的介晶体 A 中,如上所述,金属氧化物纳米晶体规则排列,因此整体可作为单晶体。

[0079] 本发明的介晶体 A 中,没有特别限定形状。并且,根据金属氧化物的种类所得到的形状也不同,但是平均宽度优选 0.01 ~ 1000 μm 左右,更优选 0.1 ~ 5 μm 左右。此外,本发明的介晶体 A 中,平均宽度是指认定表面为正方形或长方形的板状晶体时,认定的正方形或长方形的边的平均值。氧化锌介晶体中易于得到宽约 0.5 ~ 1.5 μm、长约 1 ~ 5 μm 的柱状的晶体;氧化镍介晶体中易于得到直径约 100 ~ 300nm 的大致呈球形的晶体;氧化铜介晶体中易于得到直径约 500 ~ 1000nm 的大致呈球形的晶体。通过电子显微镜观察(SEM、TEM 等)测量本发明的介晶体 A 的形状。

[0080] 并且,因光催化剂活性优异的观点考虑,构成本发明的介晶体 A 的金属氧化物纳米晶体的平均粒径优选约 5 ~ 60nm,更优选约 10 ~ 50nm。通过粉末 X 射线衍射(使用谢乐公式)测量金属氧化物纳米晶体的平均粒径。

[0081] 从进一步增加比表面积的观点考虑,本发明的介晶体 A 中的孔径优选大孔径。具体地,平均孔径优选约 2 ~ 60nm。根据 BJH 模型的吸附等温线等测量平均孔径。

[0082] 3、氧化钛介晶体

[0083] 没有特别限定本发明的氧化钛介晶体(以下又称作“介晶体 B”),如可通过上述制造方法得到。即,上述制造方法中,作为金属氧化物前体使用氧化钛前体而得到。

[0084] 本发明的介晶体 B 的平均宽度为 0.01 ~ 1000 μm ,优选 400 ~ 1000 μm ,比表面积为 10 m^2/g 以上。

[0085] 并且,本发明的介晶体 B 中,如上所述,氧化钛纳米晶体规则排列,因此整体可作为单晶体。

[0086] 本发明的介晶体 B 中,优选宽度与厚度相比足够大。具体地,平均宽度与平均厚度之比优选约 5 ~ 50,更优选约 10 ~ 20。平均宽度与平均厚度之比在上述范围内,由此可以进一步抑制晶体的崩溃的同时,进一步抑制晶体的凝聚。通过电子显微镜观察(SEM、TEM 等)测量本发明的介晶体 B 的形状。

[0087] 并且,本发明的介晶体 B 中,如上所述,平均宽度与平均厚度之比较大时,作为主要的晶体面可以具有高表面能的 {001} 面。{001} 面作为高活性的晶体面而被关注(G. Liu et al., Chem. Commun. 2011, 47, 6763-6783),因此作为主要的晶体面具有 {001} 面,从而可以进一步提高光催化剂活性等。

[0088] 如此,优选平均宽度与平均厚度之比较大,因此优选平均宽度较大。并且,优选平均厚度较小。具体地,平均宽度为约 400 ~ 1000nm,优选约 500 ~ 800nm;平均厚度优选约 20 ~ 500nm,更优选约 50 ~ 200nm。通过电子显微镜观察(SEM、TEM 等)测量本发明的介晶体 B 的形状。

[0089] 此外,本发明的介晶体 B 中,平均宽度是指认定表面为正方形或长方形的板状晶体时,认定的正方形或长方形的边的平均值。并且,本发明的介晶体 B 的平均厚度在板状晶体时是指其厚度的平均值,非板状时是认定为板状晶体时的厚度的平均值。通过电子显微镜观察(SEM、TEM 等)测量这些宽度和厚度。

[0090] 并且,本发明的介晶体 B 的比表面积为 10 m^2/g 以上。如果介晶体 B 的比表面积过于小,则光催化剂活性和光电流寿命劣化。本发明中,介晶体 B 的比表面积可以大于典型光催化剂的氧化钛纳米粒子 P25 的 50 m^2/g 。此外,介晶体 B 的比表面积优选约 10 ~ 150 m^2/g ,更优选约 50 ~ 110 m^2/g ,尤其优选约 80 ~ 100 m^2/g 。并且,可以通过如 BET 法等测量本发明的介晶体 B 的比表面积。

[0091] 作为构成本发明的介晶体 B 的氧化钛纳米晶体,可以是锐钛型,也可以是金红石型。其中,从催化剂活性高的角度考虑,本发明的介晶体 B 优选锐钛型氧化钛纳米晶体的集合体。此外,通过粉末 X 射线衍射等测量氧化钛纳米晶体的晶体结构。

[0092] 并且,因光催化剂活性优异的观点考虑,构成本发明的介晶体 B 的氧化钛纳米晶体的平均粒径优选 10 ~ 70nm,更优选约 20 ~ 30nm。通过粉末 X 射线衍射(使用谢乐公式)测量金属氧化物纳米晶体的平均粒径。

[0093] 从进一步增加比表面积的观点考虑,本发明的介晶体 B 中的孔径优选大孔径。具体地,平均孔径优选约 5 ~ 15nm,更优选约 9 ~ 13nm。根据 B,JI 模型的吸附等温线等测量平均孔径。

[0094] 本发明的介晶体 B 的形状可以是板状也可以是其形状。其中,作为主要的晶体面具有高表面能 {001} 面,因此优选平均宽度与平均厚度之比较大,因此优选板状。

[0095] 4、包含两种以上金属的介晶体

[0096] 没有特别限定本发明的含有两种以上金属的介晶体(以下又称作“介晶体 C”),可通过如上述制造方法得到。即,上述制造方法中,作为金属氧化物前体使用两种以上金属氧化物的前体而得到(如,使用金属氧化物 A 的前体和金属氧化物 B 的前体)。如此可以得到由两种以上的金属氧化物纳米粒子组成的介晶体,也可以得到由合金氧化物纳米粒子组成的介晶体。

[0097] 本发明的介晶体 C 根据构成的金属氧化物的种类而不同,比表面积优选 0.5m²/g 以上,更优选 1m²/g 以上。上限值没有特别限制。通过增加介晶体 C 比表面积,可以提高光催化剂活性和光电流寿命。此外,根据构成的金属氧化物,介晶体 C 的比表面积也不同,由氧化锌和氧化铜组成的介晶体中优选约 1 ~ 10m²/g,由锌和镍的合金氧化物组成的介晶体中优选约 10 ~ 20m²/g。并且,可以通过如 BET 法等测量本发明的介晶体 A 的比表面积。

[0098] 没有特别限定构成这种介晶体 C 的金属,列举有钛、锌、镍、铜、铁、钴、镉、铈等两种以上,优选钛、锌、镍、铜等两种以上。即,介晶体 C 优选由氧化钛、氧化锌、氧化镍、氧化铜等两种以上的纳米粒子组成;或优选由钛、锌、镍、铜等两种以上的合金氧化物的纳米粒子组成。

[0099] 并且,本发明的介晶体 C 中,如上所述,通过规则排列金属氧化物纳米晶体或合金氧化物纳米晶体形成介晶体。

[0100] 本发明的介晶体 C 中,例如由两种以上金属氧化物纳米粒子组成的介晶体时,可以在构成的由两种以上的金属氧化物组成的单晶体上分布各金属氧化物纳米粒子。

[0101] 本发明的介晶体 C 中,没有特别限定形状。并且,根据金属的种类所得到的形状也不同,但是易于得到直径为约 500 ~ 1500nm 的大致呈球形的晶体。通过电子显微镜观察(SEM、TEM 等)测量本发明的介晶体 C 的形状。

[0102] 并且,因光催化剂活性优异的观点考虑,构成本发明的介晶体 C 的金属氧化物纳米晶体或合金纳米晶体的平均粒径优选约 5 ~ 60nm,更优选约 10 ~ 50nm。通过粉末 X 射线衍射(使用谢乐公式)测量金属氧化物纳米晶体或合金纳米晶体的平均粒径。

[0103] 从进一步增加比表面积的观点考虑,本发明的介晶体 C 中的孔径优选大孔径。具体地,平均孔径优选约 20 ~ 60nm。根据 B,JI 模型的吸附等温线等测量平均孔径。

[0104] 5、用途

[0105] 本发明的金属氧化物介晶体,如上所述,比表面积大的同时,金属氧化物纳米晶体规则排列,且尺寸上也可以较大地抑制凝聚,因此光催化剂活性高,导电性也高。并且,还可以得到现有技术得不到的包含两种以上金属的介晶体,还可以进一步提高光催化剂功能。并且,根据本发明,可以用非常简单的方法制造上述介晶体,因此具有优秀的量产性。因此可以适用于环境净化光催化剂、氢产生光催化剂、染料敏化太阳能电池、锂离子电池等各种用途。

[0106] 实施例

[0107] 基于实施例,具体说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0108] [实施例和比较例]

[0109] < 氧化钛 >

[0110] 实施例 1 :500℃煅烧 (介 -TiO₂-500)

[0111] 首先,硅基板上形成由包含 TiF₄、NH₄NO₃以及表面活性剂 P123 :HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H 的前体水溶液 (按摩尔比组成, TiF₄:NH₄NO₃:P123:H₂O = 93:453:1:32000) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 1 的氧化钛介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0112] 实施例 2 :350℃煅烧 (介 -TiO₂-350)

[0113] 除煅烧温度为 350℃外,与实施例 1 同样制作实施例 2 的氧化钛介晶体。

[0114] 实施例 3 :300℃煅烧 (介 -TiO₂-300)

[0115] 除煅烧温度为 300℃外,与实施例 1 同样制作实施例 3 的氧化钛介晶体。

[0116] 比较例 1 :250℃煅烧 (TiO₂-250)

[0117] 除煅烧温度为 250℃外,与实施例 1 同样制作比较例 1 的包含氧化钛晶体的混合物。

[0118] 比较例 2 :200℃煅烧 (TiO₂-200)

[0119] 除煅烧温度为 200℃外,与实施例 1 同样制作比较例 2 的包含氧化钛晶体的混合物。

[0120] 比较例 3 :150℃煅烧 (TiO₂-150)

[0121] 除煅烧温度为 150℃外,与实施例 1 同样制作比较例 3 的包含氧化钛晶体的混合物。

[0122] < 氧化锌 >

[0123] 实施例 4 :500℃煅烧 (介 -ZnO-500)

[0124] 首先,硅基板上形成由包含 Zn(NO₃)₂、NH₄NO₃以及表面活性剂 P123 :HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H 的前体水溶液 (按摩尔比组成, Zn(NO₃)₂:NH₄NO₃:P123:H₂O = 126:453:1:32000) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 4 的氧化锌介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0125] 实施例 5 :350℃煅烧 (介 -ZnO-350)

[0126] 除煅烧温度为 350℃外,与实施例 4 同样制作实施例 5 的氧化锌介晶体。

[0127] 实施例 6 :300℃煅烧 (介 -ZnO-300)

[0128] 除煅烧温度为 300℃外,与实施例 4 同样制作实施例 6 的氧化锌介晶体。

[0129] 比较例 4 :250℃煅烧 (ZnO-250)

[0130] 除煅烧温度为 250℃外,与实施例 4 同样制作比较例 4 的包含氧化锌晶体的混合物。

[0131] < 氧化镍 >

[0132] 实施例 7 :500℃煅烧 (介 -NiO-500)

[0133] 首选,硅基板上形成由包含 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 以及表面活性剂 P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2_0(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_70(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ 的前体水溶液 (按摩尔比组成, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{P123}:\text{H}_2\text{O} = 55:453:1:32000$) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃ 中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 7 的氧化镍介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0134] 实施例 8 :350℃ 煅烧 (介 -NiO-350)

[0135] 除煅烧温度为 350℃ 外,与实施例 7 同样制作实施例 8 的氧化镍介晶体。

[0136] 比较例 5 :300℃ 煅烧 (NiO-300)

[0137] 除煅烧温度为 300℃ 外,与实施例 7 同样制作比较例 5 的包含氧化镍晶体的混合物。

[0138] 比较例 6 :250℃ 煅烧 (NiO-250)

[0139] 除煅烧温度为 250℃ 外,与实施例 7 同样制作比较例 6 的包含氧化镍晶体的混合物。

[0140] < 氧化铜 >

[0141] 实施例 9 :500℃ 煅烧 (介 -CuO-500)

[0142] 首先,硅基板上形成由包含 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 以及表面活性剂 P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2_0(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_70(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ 的前体水溶液 (按摩尔比组成, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{P123}:\text{H}_2\text{O} = 29:453:1:32000$) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃ 中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 9 的氧化铜介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0143] 实施例 10 :350℃ 煅烧 (介 -CuO-350)

[0144] 除煅烧温度为 350℃ 外,与实施例 9 同样制作实施例 10 的氧化铜介晶体。

[0145] 实施例 11 :300℃ 煅烧 (介 -CuO-300)

[0146] 除煅烧温度为 300℃ 外,与实施例 9 同样制作实施例 11 的氧化铜介晶体。

[0147] 比较例 7 :250℃ 煅烧 (CuO-250)

[0148] 除煅烧温度为 250℃ 外,与实施例 9 同样制作比较例 7 的包含氧化铜晶体的混合物。

[0149] 比较例 8 :200℃ 煅烧 (CuO-200)

[0150] 除煅烧温度为 200℃ 外,与实施例 9 同样制作比较例 7 的包含氧化铜晶体的混合物。

[0151] 比较例 9 :150℃ 煅烧 (CuO-150)

[0152] 除煅烧温度为 150℃ 外,与实施例 9 同样制作比较例 7 的包含氧化铜晶体的混合物。

[0153] < 复合型 >

[0154] 实施例 12 :由氧化锌纳米粒子和氧化铜纳米粒子组成的介晶体 (介 -ZnO/CuO-500)

[0155] 首先,硅基板上形成由包含 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 以及表面活性剂 P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_70(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ 的前体水溶液 (按摩尔比组成, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{P123}:\text{H}_2\text{O} = 39:20:453:1:32000$) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液

体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃ 中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 12 的氧化锌 / 氧化铜介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0156] 实施例 13:由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的介晶体 (介-ZnNiO-500)

[0157] 首先,硅基板上形成由包含 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 NH_4NO_3 以及表面活性剂 P123 :HO(C₁₂H₂₅CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H 的前体水溶液 (按摩尔比组成, $Zn(NO_3)_2:Ni(NO_3)_2:NH_4NO_3:P123:H_2O = 25:44:453:1:32000$) 组成的液体层。具体地,将前体水溶液滴加基板上。液体层的厚度约为 1mm。在大气气氛下 500℃ 中煅烧形成于硅基板上的液体层 2 个小时,如此在硅基板上形成实施例 13 的由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型介晶体。此外,前体水溶液中使用的原料是任何市售商品。

[0158] < 评价 >

[0159] 试验例 1:比表面积

[0160] 通过 BET 法测量了实施例 1、4、7、9、12 以及 13 的各介晶体的比表面积。结果如表 1 所示。

[0161] 试验例 2:孔径

[0162] 通过 BJH 法测量了实施例 1、4、7、9、12 以及 13 的各介晶体的孔径。结果如表 1 所示。

[0163] 试验例 3:X 射线衍射

[0164] 通过粉末 X 射线衍射 (XRD) 测量了实施例 1、4、7、9、12 以及 13 的各介晶体的特性。并且,关于实施例 1、4、7、9、12 以及 13 的介晶体,根据 X 射线衍射峰值,使用谢乐公式,评价了构成各晶体的金属氧化物纳米晶体的粒径。结果如表 1 和图 4 所示。此外,图 4 中, a 是氧化钛 (实施例 1 ~ 3 和比较例 1 ~ 3) 的结果, b 是氧化锌 (实施例 4 ~ 6 和比较例 4) 的结果, c 是氧化镍 (实施例 7 ~ 8 和比较例 5 ~ 6) 的结果, d 是氧化铜 (实施例 9 ~ 11 和比较例 7 ~ 9) 的结果, e 是氧化锌 / 氧化铜复合型介晶体 (实施例 12) 的结果, f 是由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型介晶体 (实施例 13) 的结果。

[0165] [表 1]

[0166]

	试料	比表面积 (m ² /g)	孔径 (nm)	粒径 (nm)
实施例 1	介-TiO ₂ -500	92	11	24
实施例 4	介-ZnO-500	0.8	26	45

[0167]

实施例 7	介-NiO-500	15	3	14
实施例 9	介-CuO-500	2.2	35	23
实施例 12	介-ZnO/CuO-500	4	54	33
实施例 13	介-ZnNiO-500	16	35	20

[0168] 试验例 4 :电子显微镜观察

[0169] 通过扫描型电子显微镜 (SEM) 和透射型电子显微镜 (TEM) 观察实施例 1、4、7、9、12 以及 13 的介晶体的特性。结果如图 5 ~ 7 所示。

[0170] 如图 5a 所示,本发明的氧化钛介晶体 (尤其是实施例 1) 是表面大致呈正方形的板状晶体。并且,如图 5a 所示,氧化钛纳米晶体规则排列。根据氧化钛粒子的接触点的高分辨投射电子显微镜 (HRTEM) 图像,示出单晶晶格具有约 0.189nm 晶格间距的锐钛 (200) 或 (020) 晶面的原子面 (图 5a)。这些结果强烈表明,本发明的氧化钛介晶体的 {001} 面露出表面。进一步地,明确得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的氧化钛纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔 (图 5a)。

[0171] 氧化钛介晶体的平均厚度为约 200nm,平均宽度为约 500nm。

[0172] 在其他实施例中,本发明的氧化钛介晶体的形状和晶体结构也得到相同结果。

[0173] 如图 5b 所示,本发明的氧化锌介晶体 (尤其是实施例 4) 是端部突出的柱状晶体。并且,如图 5b 所示,氧化锌纳米晶体规则排列。进一步地,明确得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的氧化锌纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔 (图 5b)。

[0174] 氧化锌介晶体的平均宽度为约 1 μ m,平均长度为约 3 μ m。

[0175] 在其他实施例中,本发明的氧化锌介晶体的形状和晶体结构也得到相同结果。

[0176] 如图 5c 所示,本发明的氧化镍晶体 (尤其是实施例 7) 是大致呈球形的晶体。并且,如图 5c 所示,氧化镍纳米晶体规则排列。进一步地,明确得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的氧化镍纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔 (图 5c)。

[0177] 氧化镍介晶体的平均直径为约 200nm。

[0178] 在其他实施例中,本发明的氧化镍介晶体的形状和晶体结构也得到相同结果。

[0179] 如图 5d 所示,本发明的氧化铜晶体 (尤其是实施例 9) 是大致呈球形的晶体。并且,如图 5d 所示,氧化铜纳米晶体规则排列。进一步地,确实得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的氧化铜纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔 (图 5d)。

[0180] 氧化铜介晶体的平均直径为约 800nm。

[0181] 在其他实施例中,本发明的氧化铜介晶体的形状和晶体结构也得到相同结果。

[0182] 如图 6a 所示,本发明的氧化锌 / 氧化铜复合型介晶体 (尤其是实施例 12) 是大致呈球形的晶体。并且,如图 6c 所示,氧化锌纳米晶体和氧化铜纳米晶体各自规则排列。根据高分辨投射电子显微镜 (HRTEM) 图像,氧化锌纳米晶体的晶格间距为 0.247nm,氧化铜纳米晶体的晶格间距为 0.252nm,分别形成氧化锌相和氧化铜相 (图 6c)。即,是由氧化锌纳

米粒子和氧化铜纳米粒子组成的介晶体。进一步地,明确得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的氧化锌纳米晶体和氧化铜纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔。

[0183] 氧化锌 / 氧化铜复合型介晶体的平均直径为约 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0184] 如图 7a 所示,本发明的由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型介晶体(尤其是实施例 13) 是大致呈球形的晶体。并且,如图 7b 和 7c 所示,并非分别形成氧化锌相和氧化镍相,而是规则排列锌镍合金氧化物纳米晶体。即,是由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的介晶体。进一步地,明确得到均匀晶格条纹,并已经确认取向完美的锌镍合金氧化物纳米晶体。因纳米晶体规则排列,从而在表面形成多个缺陷和孔。

[0185] 锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型纳米晶体的平均直径为约 800nm。

[0186] 试验例 5:单粒子荧光分光

[0187] 通过再结合产生的电子和空穴,得到清楚的光致发光。为了评价金属氧化物的光致发光特性,进行单粒子荧光分光。荧光分光可以用较高空间分辨率观测表面反应的更强有力的手法。

[0188] 通过 Olympus IX71 倒置荧光显微镜中具备的共焦扫描显微镜系统(PicoQuant, Micro Time 200) 测量单粒子荧光图像和发光衰减曲线。试样通过油浸物镜(Olympus, UPLSAP0 100X0 ;1.40NA, 100 \times), 由 PDL-800B 驱动(PicoQuant) 控制的 380nm 圆偏振光脉冲激光器(Spectra-Physics, 带自动频率倍压器 MAI TAI HTS-W, Inspire Blue TAST-W ;0.8MHz repetition rate, 10 μW excitation power) 激发。实验全部在室温中进行。

[0189] 如图 8 所示,实施例 4 的氧化锌介晶体中,在 500 ~ 800nm 得到由表面捕获的电荷引起的宽发光。一方面,实施例 12 ~ 13 的复合型介晶体中示出了几乎看不到发光,氧化锌的缺陷发光被氧化铜和镍(或氧化镍) 猝灭。由此表明,复合型介晶体中在不同金属之间、不同金属氧化物之间发生电荷转移。

[0190] 并且,评价发光衰减曲线的结果是强度加权平均衰减寿命在实施例 4 的氧化锌介晶体中为 26ns, 实施例 13 的复合型介晶体中为 5ns 以下。如此表明,复合型介晶体中更快地发生电荷再结合。

[0191] 试验例 6:光催化剂活性

[0192] 测量了对氯苯酚的光催化剂氧化。

[0193] 通过汞光源(REX-120) 对包含 $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 的对氯苯酚的规定介晶体的水分散液(0.1g/L) 照射 365nm 的紫外线。此外,作为介晶体使用实施例 4 的氧化锌介晶体和实施例 9 的氧化铜介晶体的混合物、实施例 12 的氧化锌 / 氧化铜复合型介晶体、实施例 13 的由锌镍合金氧化物纳米粒子组成的复合型介晶体三种。紫外线的强度为 $140\text{mW}/\text{cm}^2$ 。对试样进行离心分离,除去颗粒。除去粉末后,使用紫外分光光度计(岛津制作所有限公司的 UV-3100) 通过紫外可见光吸收分光法根据吸光度的变化求出对氯苯酚的分解速率。

[0194] 结果如图 10 和图 11 所示。不添加介晶体时几乎不发生分解,但是使用实施例 4 的氧化锌介晶体和实施例 9 的氧化铜介晶体的混合物时可促进分解。并且,使用实施例 12 的氧化锌 / 氧化铜复合型介晶体以及使用实施例 13 的锌镍合金氧化物介晶体时,与使用实施例 4 的氧化锌介晶体和实施例 9 的氧化铜介晶体的混合物时相比较,进一步以约 2 倍左

右促进分解。由此认为,通过复合化增大比表面积以及在不同种金属之间或不同种金属氧化物之间通过电荷转移抑制电荷再结合,从而提高反应效率。

[0195] 试验例 7: 实施例 12 的介晶体的结构分析

[0196] 关于实施例 12 的复合型介晶体,为了分析其结构,进行了高角散射环形暗场扫描透射显微镜测定 (HAADF-STEM) 和能量色散型 X 射线分光测定 (EDX)。

[0197] 其结果,在由 ZnO/CuO 单晶体组成的介晶体球的表面分布有 ZnO 纳米晶体和 CuO 纳米晶体 (图 12(a) ~ (c))。通过 EDX 模式 (图 12(b)),表面的 ZnO 纳米粒子的摩尔含量为约 36%。如图 12(c) 中也能够理解,锌和铜的信号强度模式不同。Cu 剖面由于存在许多 CuO 而是平的,与此相对,Zn 剖面具有表明表面上存在 ZnO 纳米晶体的峰值。两个剖面的交点为 ZnO 和 CuO 纳米晶体间的界面。为检查 ZnO/CuO 介晶体中的 ZnO 纳米晶体和 CuO 纳米晶体的内部分布,用超薄切片机切割,呈现截面。

[0198] 图 12(d) 是横截面 HAADF-STEM 图像。ZnO/CuO 介晶体内有不同尺寸的多个细孔,推测出介晶体是由小的纳米粒子组合的。

[0199] 进一步地,通过明确 ZnO/CuO 介晶体的纳米级元素组成和元素分布的空间均匀性的 HAADF-STEM-EDX 元素映射分析,研究 ZnO/CuO 介晶体的内部组成 (图 12(e) ~ (g))。根据 EDX 元素映射结果,Cu 和 O 均匀分布于介晶体中 (图 12(e) 和 (f)),另一方面,在整个介晶体中检测出如点状的点一样的 Zn (图 12(g))。并且,根据高分解率的 HAADF-STEM-EDX 映射分析,表明介晶体中的 ZnO 纳米晶体和 CuO 纳米晶体相互物理性接触,相互电子交换。

[0200] 试验例 8: 电子自旋共振光谱

[0201] 在真空中 77K 测量实施例 4、9 以及 12 中得到的介晶体的电子自旋共振光谱 (EPR 光谱)。结果如图 13 所示。

[0202] ZnO 介晶体中,EPR 光谱的实测值和模拟都在不照射 UV 的条件下、 $g = 1.960$ 和 $g = 2.005$ 中示出很强的共振信号 (实线)。 $g = 1.960$ 的共振信号表示由 ZnO 的杂质和缺陷 (也许是 1 价离子氧离子的空位 (V_{O^+})) 引起的浅施主状态 (SDS)。 $g = 2.005$ 的共振信号表示具有一个空位的两个相互接近的锌空位 ($(V_Z^-)_2$)。照射 UV 光后,观测到表示具有空位的锌空位的 $g = 2.019$ 的共振信号,形成局限在 4 个氧离子中任何一个的光生电荷 V_Z^- 和格间中性锌原子 Zn_i^0 。

[0203] CuO 介晶体中,不照射和照射 UV 光的任何情况下都没有观测到上述 EPR 信号 (光谱 (2))。

[0204] ZnO/CuO 介晶体中,不照射和照射 UV 光的任何情况下都只观测到 $g = 2.005$ 的 EPR 共振信号 (光谱 (3))。

[0205] 以上结果表明,ZnO 中的光生电荷通过邻接的纳米晶体之间的紧密接触有效地转移到 CuO 中。

[0206] 试验例 9: 时间分辨漫反射分光

[0207] 为明确超界面电荷转移动力学,对实施例 4、9 以及 12 中得到的介晶体,进行飞秒规模的时间分辨漫反射分光测定。结果如图 14 所示。

[0208] 330nm 下激光激发 ZnO/CuO 介晶体后,马上在近红外 (NIR) 波长区域观测到宽吸收带 (图 14(a))。

[0209] 认为测量的吸收光谱中 ZnO 中的被捕获的电子和自由电子 (从可见光区域单调

增加至 NIR 区域) 是重叠的。1100nm 中测量的 ZnO/CuO 介晶体的衰减时间为 0.43 皮秒 (90%) 和 11 皮秒 (10%) (图 14(b))。

[0210] 并且, ZnO/CuO 介晶体的瞬态吸收光谱中, 100 皮秒中发现介晶体中积蓄 CuO 的电荷。这些结果表明, ZnO 中光生成的电荷通过与介晶体中邻接纳米晶体之间的紧密接触而有效转移到 CuO 中。

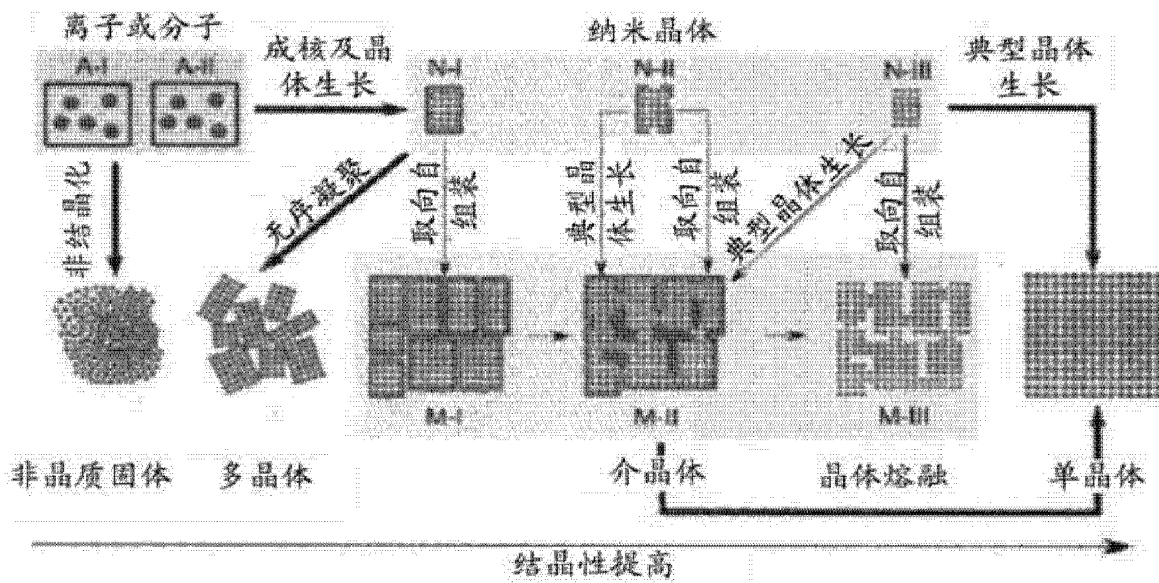


图 1

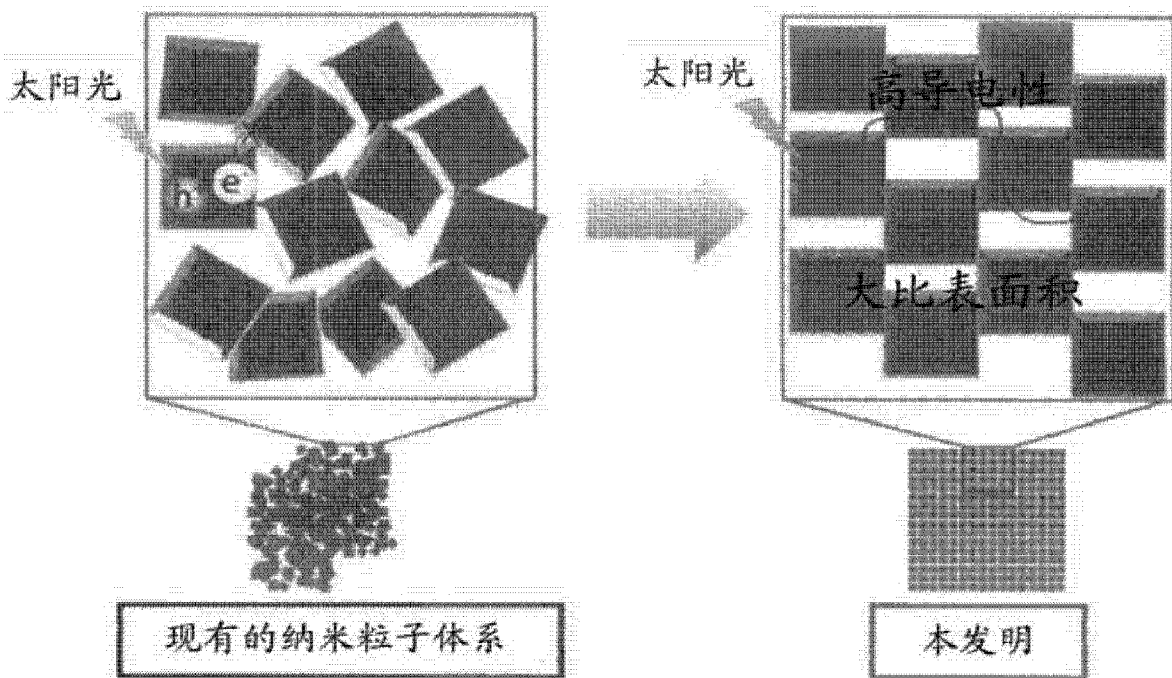


图 2

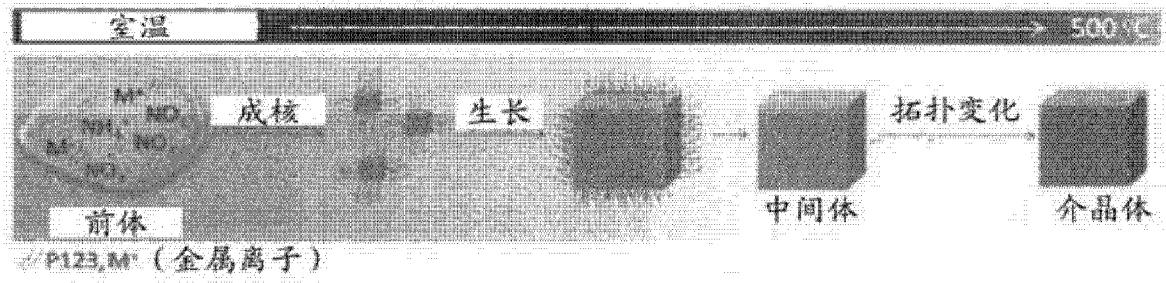


图 3