



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101530789 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200910049394.9

1-9 段。

(22) 申请日 2009.04.16

US 5547823 A, 1996.08.20, 实施例 2.

(73) 专利权人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

李晓倩等. Au 改性 TiO₂ 纳米粒子的制备及其光催化活性. 哈尔滨工业大学学报. 2004, 36(10), 第 1368-1371 页.

地址 200241 上海市江川东路 28 号

专利权人 武汉理工大学

李兰廷等. 负载型 Au/TiO₂ 催化剂的研制及其性能研究. 研发前沿. 2008, 16(5), 第 23-26 页.

(72) 发明人 黄进 原弘 何丹农 周少锋

审查员 王晓明

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2007.01)

B01J 27/06 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

A62D 3/10 (2007.01)

A62D 101/28 (2007.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1990102 A, 2007.07.04, 说明书第 2 页第

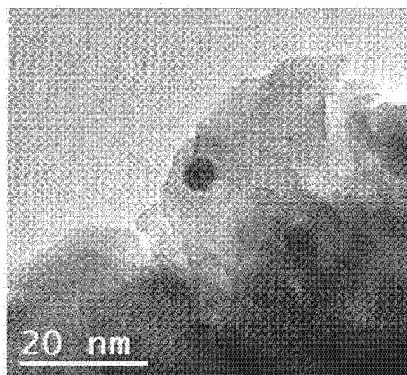
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法

(57) 摘要

一种污水处理技术领域的纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法,该催化剂的组分及其质量百分比为:60%~99.5%纳米二氧化钛颗粒和40%~0.5%金纳米颗粒,其中:纳米二氧化钛颗粒的粒径为10~80nm,在纳米二氧化钛颗粒表面附着粒径为5~10nm的金纳米颗粒。本发明使用纳米二氧化钛颗粒和氯金酸溶液作为原料,利用尿素的弱还原性制得的复合光催化剂可见光响应好,能够很好的光催化降解含硫有机污染物,具有很好的实用性。



1. 一种纳米二氧化钛复合光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步、取纳米二氧化钛颗粒加入氯金酸溶液并混合均匀;

所述的氯金酸溶液的浓度为 5 ~ 20g/L;

所述的纳米二氧化钛颗粒的粒径为 10 ~ 80nm,该二氧化钛颗粒的用量和氯金酸溶液的质量比为 4 : 1 ~ 9 : 1;

第二步、进一步向氯金酸溶液中加入尿素溶液,然后在 70°C ~ 110°C 条件下冷凝回流 4 ~ 10 小时制成纳米悬浮液;

第三步、对纳米悬浮液采用去离子水进行洗涤,然后在恒温环境下进行干燥处理,最后将干燥处理后的纳米悬浮液冷却至室温并制得纳米二氧化钛复合光催化剂;

所述的去离子水进行洗涤是指用去离子蒸馏水洗涤纳米悬浮液共 3 次;

所述的恒温环境下进行干燥处理是指在 105°C 的条件下恒温干燥 24 小时。

纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种污水处理技术领域的催化剂及其制备方法，具体是一种纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从上世纪以来，随着工业化进程的加快，有机染料的应用越来越广泛。在使用过程中要求有机染料的稳定性好，但是当该类有机物的用量足够多时，由于难降解使其容易在自然界中富集，并通过各种渠道，特别是生态系统的食物链经过传递进入人体，危害人类的生命健康，近年来动物界和人类的雌性化现象、癌症高发病率等诱因主要源于这些持久性有机污染物，国际上统称为 POPs (Persistent Organic Pollutants)。在电子工业中作为常规项目的电镀程序中经常用到含硫类有机物提高电镀效率、改进电镀效果，然而当以废水的形式排放到自然界系统中后，给生态系统同样带来严重的危害。对于这些有机污染物废水，人们研究出了多种先进手段进行处理，当前普遍采用紫外辐射、臭氧、芬顿反应和光催化等高级氧化技术。通过这些方法，一定程度上可以将结构复杂、难降解或生物转化的有机物进行处理，但是往往具有耗能等成本昂贵等缺点。相对而言，其中的光催化技术具有更大的潜在应用前景。特别是利用纳米二氧化钛作为光催化剂时，以其氧化活性较高、化学稳定性好、成本低、无污染等优点最受重视，是目前应用最广泛的纳米光催化材料，也是最具有开发前途的绿色环保型催化剂。但是其作为光催化剂走向真正的应用仍存在一定的困难，其中一个重要的瓶颈性问题就是激发波长的限制。由于二氧化钛的禁带宽度为 3.2eV，要求其对应的激发波长应小于 387nm，属于紫外光区（紫外光在太阳能中含量不足 5%），从利用太阳能的角度出发，最经济实用的光催化剂应该能利用太阳光中丰富的可见光部分，并以此来替代昂贵的人工光源。因此如何利用可见光作为的激发光源成为目前光催化研究中最重要课题，而具有可见光相应光催化剂的制备将会是解决该类方法的重要途径之一。此外光催化处理技术中的核心过程——污染物在催化剂表面的降解——是一个界面化学反应，当污染物容易在催化剂表面吸附较强时可有效提高催化效率，因此催化剂表面的特性在催化剂的应用中扮演这重要的角色。在当前已申请的专利中，未见有关二氧化钛基的复合纳米催化剂用于含硫有机污染物处理的相关内容。

[0003] 同时科学研究表明，金纳米粒子具有可见光吸收和对硫有较高亲合性等特征为其负载在纳米二氧化钛颗粒表面制备可有效处理含硫有机物污染水的处理提供了可能。而该种复合型光催化剂的制备将为含硫类有机物污染废水的处理提供新的手段。因此发明一种制备该类催化剂的简单方法对于处理工业污染废水、改善人类生存环境具有十分重要的社会和经济价值。

[0004] 经检索专利文献，还未见有类似纳米二氧化钛复合光催化剂制备方法报道。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足，提供一种纳米二氧化钛复合光催化剂及其

制备方法,通过将二氧化钛纳米粉体与氯金酸溶液混合,加入尿素溶液恒温热浴的条件下冷凝回流,之后经过去离子蒸馏水清洗与加热干燥等处理得到具有可见光响应的复合纳米光催化剂。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的,本发明涉及纳米二氧化钛复合光催化剂的组分及其质量百分比为:60%~99.5%纳米二氧化钛颗粒和40%~0.5%氯金酸颗粒,其中:纳米二氧化钛颗粒的粒径为10~80nm,在纳米二氧化钛颗粒表面附着粒径为5~10nm的氯金酸颗粒。

[0007] 本发明涉及纳米二氧化钛复合光催化剂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0008] 第一步、取纳米二氧化钛颗粒加入氯金酸溶液并混合均匀;

[0009] 所述的氯金酸溶液的浓度为5~20g/L;

[0010] 所述的纳米二氧化钛颗粒的粒径为10~80nm,该二氧化钛颗粒的用量和氯金酸溶液的质量比为4:1~9:1。

[0011] 第二步、进一步向氯金酸溶液中加入尿素溶液,然后在70℃~110℃条件下冷凝回流4~10小时制成纳米悬浮液;

[0012] 所述的尿素溶液的浓度为0.6mol/L。

[0013] 第三步、对纳米悬浮液采用去离子水进行洗涤,然后在恒温环境下进行干燥处理,最后将干燥处理后的纳米悬浮液冷却至室温并制得纳米二氧化钛复合光催化剂。

[0014] 所述的去离子水进行洗涤是指用去离子蒸馏水洗涤纳米悬浮液共3次。

[0015] 所述的恒温环境下进行干燥处理是指在105℃的条件下恒温干燥24小时。

[0016] 本发明通过将工业化生产的、具有催化活性的纳米二氧化钛颗粒(锐钛矿晶形为主)与氯金酸溶液混合均匀,加入尿素溶液恒温热浴的条件下冷凝回流,之后经过去离子蒸馏水清洗与加热干燥等处理得到具有可见光响应的复合纳米光催化剂。

[0017] 本发明具有如下优点:(1)由于选用均匀性好的纳米二氧化钛颗粒,使得最终的纳米可见光光催化剂比表面积大、催化活性好,可有效提高材料和光利用效率;(2)利用金纳米粒子的可见光吸收特性,可以很好的利用主要为可见光成分的太阳能;(3)利用金对硫高亲合性的特性,加快了含硫有机污染物在催化剂表面的吸附,大大加快了光催化处理污水的速度;(4)该催化剂的制备过程简单、绿色,不产生二次污染。

[0018] 本发明首次使用纳米二氧化钛颗粒和氯金酸溶液作为原料,利用尿素的弱还原性制得的复合光催化剂可见光响应好,能够很好的光催化降解含硫有机污染物,具有很好的实用性。

附图说明

[0019] 图1为实施例1所合成的纳米二氧化钛复合光催化剂的TEM照片

具体实施方式

[0020] 下面对本发明的实施例作详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0021] 实施例1:

[0022] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克,加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10,然后将氯金酸溶液混合均匀;再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液,调匀后在 80℃条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液;用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次;在 105℃条件下恒温干燥 24 小时,冷却至室温得到浅红色固体粉末,制成纳米二氧化钛复合光催化剂备用。

[0023] 如图 1 所示,为本实施例制备获得的纳米二氧化钛复合光催化剂的 TEM 照片,可以看出在无规则的纳米二氧化钛颗粒表面形成了约 5nm 的金纳米颗粒,其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0024] 实施例 2 :

[0025] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 3.0 克,加入质量百分比浓度为 20g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 60 : 40,然后将氯金酸溶液混合均匀;再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液,调匀后在 80℃条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液;用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次;在 105℃条件下恒温干燥 24 小时,冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂,其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0026] 实施例 3 :

[0027] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 3.0 克,加入质量百分比浓度为 20g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 60 : 40,然后将氯金酸溶液混合均匀;再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液,调匀后在 80℃条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液;用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次;在 105℃条件下恒温干燥 24 小时,冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂,其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 10 : 3。

[0028] 实施例 4 :

[0029] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 4.0 克,加入质量百分比浓度为 10g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 40 : 10,然后将氯金酸溶液混合均匀;再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液,调匀后在 80℃条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液;用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次;在 105℃条件下恒温干燥 24 小时,冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂,其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 10 : 1。

[0030] 实施例 5 :

[0031] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克,加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10,然后将氯金酸溶液混合均匀;再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液,调匀后在 70℃条件下冷凝回流 10 个小时直至形成粉红色悬浮液;用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次;在 105℃条件下恒温干燥 24 小时,冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂,其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0032] 实施例 6 :

[0033] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克,加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL,其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10,然后将氯金酸溶

液混合均匀；再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液，调匀后在 110℃ 条件下冷凝回流 4 个小时直至形成粉红色悬浮液；用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次；在 105℃ 条件下恒温干燥 24 小时，冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂，其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0034] 实施例 7：

[0035] 称取尺寸为 50nm 的商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克，加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL，其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10，然后将氯金酸溶液混合均匀；再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液，调匀后在 90℃ 条件下冷凝回流 6 个小时直至形成粉红色悬浮液；用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次；在 105℃ 条件下恒温干燥 24 小时，冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂，其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0036] 实施例 8：

[0037] 称取尺寸为 10nm 商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克，加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL，其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10，然后将氯金酸溶液混合均匀；再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液，调匀后在 80℃ 条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液；用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次；在 105℃ 条件下恒温干燥 24 小时，冷却至室温得到浅红色固体的制成纳米二氧化钛复合光催化剂，其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

[0038] 实施例 9：

[0039] 称取尺寸为 80nm 商用纳米二氧化钛颗粒 4.5 克，加入质量百分比浓度为 5g/L 的氯金酸溶液 100mL，其中的二氧化钛颗粒和氯金酸的质量比为 90 : 10，然后将氯金酸溶液混合均匀；再加入浓度为 0.6mol/L 的尿素溶液，调匀后在 80℃ 条件下冷凝回流 8 个小时直至形成粉红色悬浮液；用去离子蒸馏水洗涤上述悬浮液 3 次；在 105℃ 条件下恒温干燥 24 小时，冷却至室温得到浅红色固体的纳米二氧化钛复合光催化剂，其中纳米二氧化碳颗粒与金纳米颗粒的质量比为 200 : 1。

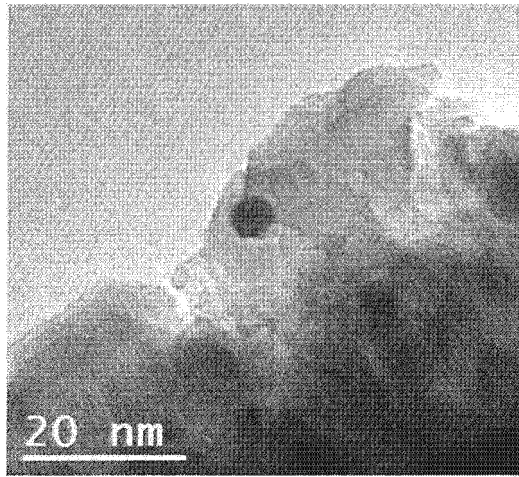


图 1