



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106312090 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201610988898.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.11.09

B22F 9/24(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106312090 A

审查员 赵新飞

(43)申请公布日 2017.01.11

(73)专利权人 深圳市中科银康纳米环保有限公司

地址 518000 广东省深圳市前海深港合作区前湾一路1号A栋201室(入驻深圳市前海商务秘书有限公司)

(72)发明人 刘彬 李正强

(74)专利代理机构 深圳市深联知识产权代理事务所(普通合伙) 44357

代理人 杨静

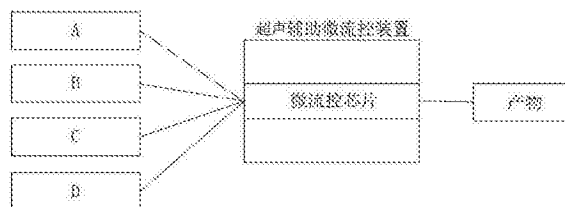
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种载银纳米二氧化钛及其制备方法

(57)摘要

本发明属于环境材料领域,公开了一种载银纳米二氧化钛及其制备方法,具体是:以硝酸银溶液为物料A,在硼氢化钠溶液中加入表面活性剂和氢氧化钠作为物料B,以四氯化钛为物料C,在氨水中加入表面活性剂作为物料D,将物料A、物料B、物料C、物料D分别泵入到微流控芯片中,物料A和物料B反应得到纳米银,物料C和物料D反应得到纳米二氧化钛,纳米银和纳米二氧化钛混合得到载银纳米二氧化钛。本发明采用超声辅助微流控液相法制备载银纳米二氧化钛,能够有效的促进纳米颗粒的生成和老化,控制纳米颗粒粒径及分布;载银纳米二氧化钛光触媒粒径小,颗粒均匀,尺寸分布窄,降解功能和杀菌性能优于同类产品。



1. 一种载银纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于,采用超声辅助微流控法,通过超声辅助混合分散,在微通道内原料混合生成载银纳米二氧化钛;具体为:以硝酸银溶液为物料A,在硼氢化钠溶液中加入表面活性剂和氢氧化钠作为物料B,以四氯化钛为物料C,在氨水中加入表面活性剂作为物料D,将物料A、物料B、物料C、物料D分别泵入到微流控芯片中,物料A和物料B混合得到纳米银,物料C和物料D混合得到纳米二氧化钛,纳米银和纳米二氧化钛再混合得到载银纳米二氧化钛;所述微流控芯片中微通道的截面为椭圆形,长径尺寸30~2000 $\mu\text{m}$ ,短径尺寸20~1000 $\mu\text{m}$ ,长度为1~5m,体积为400 $\mu\text{L}$ ~8mL;所述硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:3~6:3~6,所述四氯化钛和氨水的摩尔比是1:3~5;所述纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:3~6;所述氨水的浓度是7~10wt%,所述硝酸银溶液的浓度是0.3~1mmol/L,所述硼氢化钠溶液的浓度是2~10mmol/L。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,微流控芯片中的反应条件是:温度40~100 $^{\circ}\text{C}$ ,时间1~60s。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂为柠檬酸钠或聚乙二醇。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述物料A和物料B在S型通道混合,所述物料C和物料D在S型通道混合,所述纳米银和纳米二氧化钛先在S型通道混合,然后在直线通道中成长。

5. 一种载银纳米二氧化钛,其特征在于,所述载银纳米二氧化钛由权利要求1~4任意一项所述的制备方法制备而得。

## 一种载银纳米二氧化钛及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境材料领域,具体涉及一种载银纳米二氧化钛及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 纳米二氧化钛是一种在光照射下具有很强的将有机物氧化分解能力的光触媒,可以有效分解各种有机挥发物、杀灭细菌和清除各种异味,应用于清除大气污染中的氮氧化物、水污染处理和建筑物外壁的防污自洁等环保领域。纳米二氧化钛只能杀灭十几种病毒和细菌,而且只能达到90%的效果。纳米银能杀灭600多种病菌,而且能够达到99%以上的效果。载银纳米二氧化钛溶液极大的改善了纳米二氧化钛在灭菌方面的不足。商品载银纳米二氧化钛的银和二氧化钛都是纳米级,纳米银的粒径在40nm左右,二氧化钛平均粒径在20nm左右,颜色为淡黄色。市场上的载银纳米二氧化钛光触媒质量参差不齐,通常国内产品纳米颗粒团聚严重,性能与国外产品相差较大。

[0003] 纳米银和纳米二氧化钛的尺寸是其灭菌和光催化性能的关键,纳米银的粒径超过40nm,灭菌性能大大降低,超过100nm时,表现出较弱的抗菌性能,纳米二氧化钛也是同样的规律。制备粒径可控的纳米银和纳米二氧化钛是载银纳米二氧化钛的关键技术。纳米银和纳米二氧化钛的制备方法很多,主要有物理法和化学法。物理法对设备要求较高,存在各种问题,一般采用化学法。载银纳米二氧化钛溶液采用液相制备法,原料来源广,工艺比较简单,易于工业化。但是液相法造成物料局部浓度过高,粒径大小、形状不均,分散性差等不足。

[0004] 因此需要开发一种可以制备粒径可控、性能好的载银纳米二氧化钛的方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种粒径小、颗粒均匀、降解和杀菌效果好的载银纳米二氧化钛及其制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种载银纳米二氧化钛的制备方法,采用超声辅助微流控法,通过超声辅助混合分散,在微通道内原料混合生成载银纳米二氧化钛。

[0008] 进一步地,该方法以硝酸银溶液为物料A,在硼氢化钠溶液中加入表面活性剂和氢氧化钠作为物料B,以四氯化钛为物料C,在氨水中加入表面活性剂作为物料D,将物料A、物料B、物料C、物料D分别泵入到微流控芯片中,物料A和物料B反应得到纳米银,物料C和物料D反应得到纳米二氧化钛,纳米银和纳米二氧化钛混合得到载银纳米二氧化钛。

[0009] 进一步地,微流控芯片中的反应条件是:温度40~100℃,时间1~60s。

[0010] 进一步地,微流控芯片中微通道的截面为椭圆形,长径尺寸30~2000μm,短径尺寸20~1000μm,长度为1~5m,体积为400μL~8mL。

[0011] 进一步地,所述表面活性剂为柠檬酸钠或聚乙二醇。

[0012] 进一步地,所述物料A和物料B在S型通道混合,所述物料C和物料D在S型通道混合,

所述纳米银和纳米二氧化钛先在S型通道混合,然后在直线通道中成长。在S型通道中能增强混合,在直线通道中载银纳米二氧化钛可以平稳的成长到一定粒度。

[0013] 进一步地,所述硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:3~6:3~6,所述四氯化钛和氨水的摩尔比是1:3~5。

[0014] 进一步地,所述纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:3~6。

[0015] 制备纳米银时,原料要在低浓度下反应,在优选方案中,硝酸银溶液的浓度是0.3~1mmol/L,硼氢化钠溶液的浓度是2~10mmol/L;所述氨水的浓度是7~10wt%。

[0016] 一种载银纳米二氧化钛,是由上述的制备方法制备而得。

[0017] 使用时,将载银纳米二氧化钛和分散剂按照5:2的质量比,以水为溶剂,制成质量浓度为7%左右的水悬浊液。

[0018] 本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明采用超声辅助微流控液相法制备载银纳米二氧化钛,具有液相法工艺简单、适合工业化的优点,同时克服了液相法粒径大小不均、分散相差的不足。

[0020] 采用本发明的方法,物料混合快速,在微流控芯片中受热均匀,不存在局部浓度过高和返混等现象,能够有效的促进纳米颗粒的生成和老化,通过限域效应和工艺优化有效控制纳米颗粒粒径及分布;能够制备出粒径5nm左右的载银纳米二氧化钛光触媒,而且颗粒均匀,尺寸分布窄,降解功能和杀菌性能优于同类产品。

[0021] 超声辅助微流控装置能够有效解决微尺度内固体纳米颗粒堵塞的问题,是一套快速、高效制备纳米颗粒的工具,制备时间缩短到1分钟以内。

## 附图说明

[0022] 图1是本发明制备方法的流程图;

[0023] 图2是微流控芯片内部结构示意图;

[0024] 图3是实施例1的载银纳米二氧化钛的电镜图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明:

[0026] 以下实施例所用的微流控芯片,其微通道的截面为椭圆形,长径尺寸30~2000 $\mu\text{m}$ ,短径尺寸20~1000 $\mu\text{m}$ ,长度为1~5m,体积为400 $\mu\text{L}$ ~8mL。超声辅助微流控装置为定制,玻璃材质微流控芯片插入到超声加热水浴中。

[0027] 实施例1

[0028] 一种载银纳米二氧化钛的制备方法,采用超声辅助微流控法,通过超声辅助混合分散,在微通道内原料混合生成载银纳米二氧化钛。

[0029] 具体而言,该方法以硝酸银溶液(浓度是0.6mmol/L)为物料A,在硼氢化钠溶液(浓度是4mmol/L)中加入表面活性剂(如柠檬酸钠)和氢氧化钠作为物料B,以四氯化钛为物料C,在氨水(浓度是8wt%)中加入表面活性剂(如聚乙二醇)作为物料D,表面活性剂柠檬酸钠和聚乙二醇的用量为本领域人员熟知,不再赘述。

[0030] 如图1所示,将物料A、物料B、物料C、物料D通过四台泵分别泵入到微流控芯片中,硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:4:4,四氯化钛和氨水的摩尔比是1:4,加热控制

温度在60℃,停留时间30s。

[0031] 如图2所示,物料A和物料B在S型通道混合,反应得到纳米银,物料C和物料D在S型通道混合,反应得到纳米二氧化钛,纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:4,先在S型通道混合,然后在直线通道中成长,得到载银纳米二氧化钛。

[0032] 在S型通道中能增强混合,在直线通道中载银纳米二氧化钛可以平稳的成长到一定粒度,所得载银纳米二氧化钛的电镜图为图3,载银纳米二氧化钛的粒径在5nm左右,而且粒径均匀。

[0033] 实施例2

[0034] 按照与实施例1类似的方法进行,不同之处在于,硝酸银溶液浓度是1mmol/L,硼氢化钠溶液浓度是9mmol/L,氨水浓度是10wt%,硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:3:6,四氯化钛和氨水的摩尔比是1:5,纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:6,反应温度是98℃,反应时间是10s。

[0035] 实施例3

[0036] 按照与实施例1类似的方法进行,不同之处在于,硝酸银溶液浓度是0.3mmol/L,硼氢化钠溶液浓度是2mmol/L,氨水浓度是7wt%,硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:6:3,四氯化钛和氨水的摩尔比是1:3,纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:5,反应温度是40℃,反应时间是60s。

[0037] 实施例4

[0038] 按照与实施例1类似的方法进行,不同之处在于,硝酸银溶液浓度是0.8mmol/L,硼氢化钠溶液浓度是5mmol/L,氨水浓度是8wt%,硼氢化钠、硝酸银、氢氧化钠的摩尔比是1:4:5,四氯化钛和氨水的摩尔比是1:5,纳米银和纳米二氧化钛的质量比是1:3,反应温度是80℃,反应时间是15s。

[0039] 实施例5

[0040] 性能测试

[0041] 对两间新装修不久的房间测试实施例1所制得的载银纳米二氧化钛和市售同类产品的降解功能,使用时将载银纳米二氧化钛和分散剂按照5:2的质量比,以水为溶剂,制成质量浓度为7%左右的水悬浊液,采用空压机喷洒光触媒进行室内施工,在测试前和施工10天后分别检测甲醛等有害物质的含量。结果如表1和表2所示(以下数值单位均为mg/m<sup>3</sup>):

[0042] 表1

[0043]

参数	标准值		测试前检测 数据	实施例 1	市售同类产品
	I类	II类			
甲醛	≤0.08	≤0.10	0.15	0.01	0.04
氨	≤0.2	≤0.2	0.62	0.09	0.15
苯	≤0.2	≤0.2	0.35	0.06	0.22
TVOC	≤0.5	≤0.6	0.76	0.14	0.41

[0044] 表2

[0045]

参数	标准值		测试前检测 数据	实施例 1	市售同类产 品
	I类	II类			
甲醛	$\leq 0.08$	$\leq 0.10$	0.14	0.04	0.07
氨	$\leq 0.2$	$\leq 0.2$	0.26	0.04	0.10
苯	$\leq 0.2$	$\leq 0.2$	0.30	0.09	0.18
TVOC	$\leq 0.5$	$\leq 0.6$	0.82	0.20	0.38

[0046] 由表1、2可知,采用本发明方法所制备的载银纳米二氧化钛具有优异的降解功能,不仅达到相关标准,而且明显优于市售同类产品。

[0047] 检测实施例1~3、市售同类产品的抗菌率(%),如表3所示:

[0048] 表3

[0049]

细菌类型	耐甲氧西林金黄色葡萄球菌	大肠埃希氏菌	克雷白氏杆菌
实施例 1	>99.9	>99.9	>99.9
实施例 2	>99.9	>99.9	>99.9
实施例 3	>99.9	>99.9	>99.9

[0050]

市售同类产品	>95	>95	>95
--------	-----	-----	-----

[0051] 由表3可知,采用本发明方法所制备的载银纳米二氧化钛具有优异的杀菌功能,明显优于市售同类产品。

[0052] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何属于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。

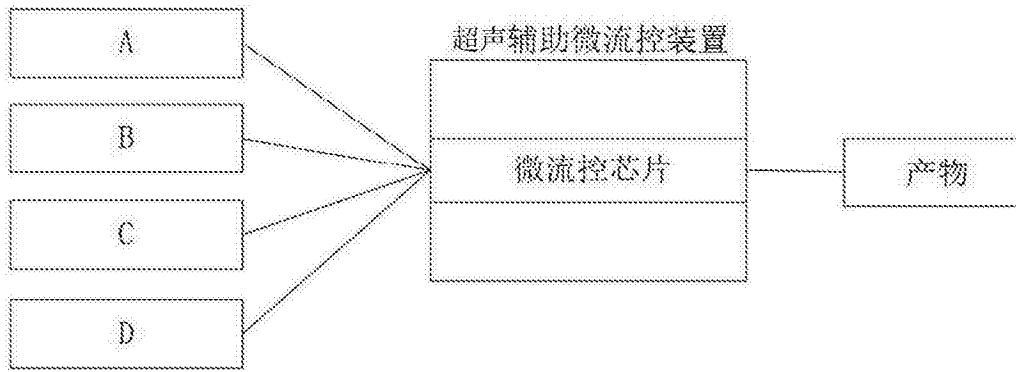


图1

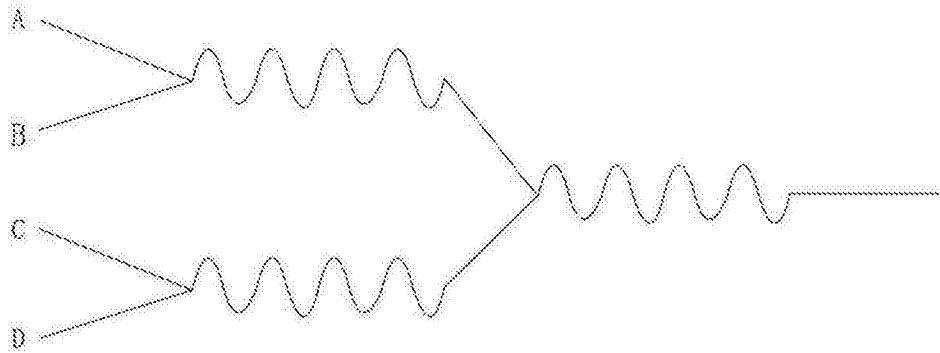


图2

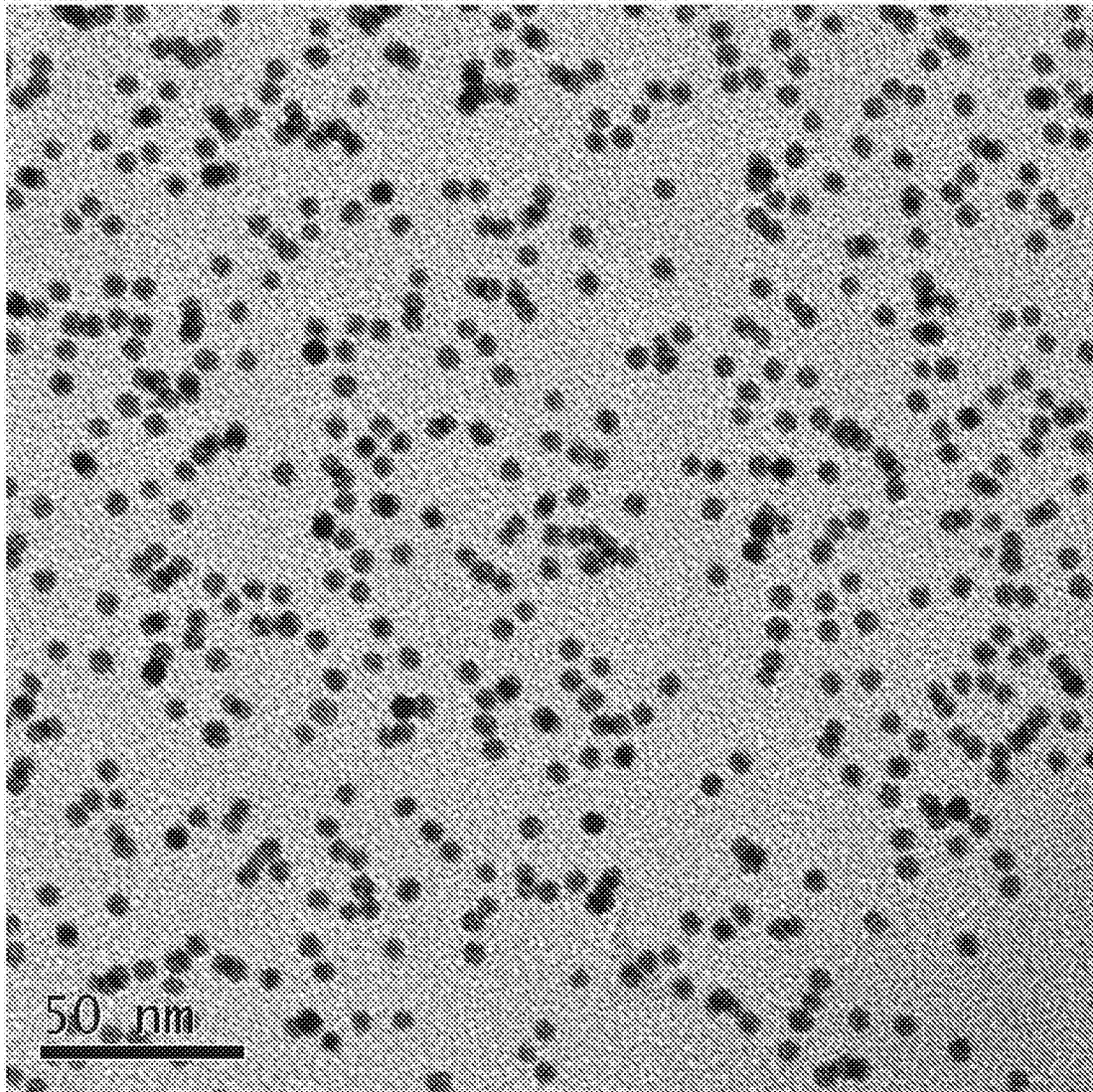


图3