

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/847

B01D 53/86

B01J 37/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410080246.0

[43] 公开日 2005年5月25日

[11] 公开号 CN 1618516A

[22] 申请日 2004.9.28

[21] 申请号 200410080246.0

[71] 申请人 北京联合大学生物化学工程学院

地址 100023 北京市朝阳区垡头西里三区 18
号

[72] 发明人 周考文

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 用于净化空气的纳米复合光催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于净化空气的纳米复合光催化剂，其特征是由 TiO_2 (锐钛矿型)、 Fe_2O_3 和 V_2O_5 组成，其中 Ti 与 Fe 的原子比为 100 : 12 ~ 28，Fe 与 V 的原子比为 100 : 24 ~ 38， Fe_2O_3 和 V_2O_5 以无定型或微晶状态存在，平均粒径为 15 ~ 25nm。该催化剂在光照的情况下可以有效分解空气中的甲醛、苯系物和氨等有害气体，即使在可见光区也有较好的光催化性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种用于净化空气的纳米复合光催化剂，其特征是由 TiO_2 （锐钛矿型）、 Fe_2O_3 和 V_2O_5 组成，其中 Ti 与 Fe 的原子比为 100: 12~28，Fe 与 V 的原子比为 100: 24~38， Fe_2O_3 和 V_2O_5 以无定型或微晶状态存在，平均粒径为 15~25nm。
- 2、根据权利要求 1 所述的纳米复合光催化剂，其特征在于该催化剂在光照的情况下可以有效分解空气中的甲醛、苯系物、硫化氢和氨等有害气体，即使在可见光区也有较好的光催化性能。
- 3、根据权利要求 1 所述的纳米复合光催化剂，其制备方法包含以下特征：

将钛酸四丁酯溶于甲醇中，加入适量醋酸和蒸馏水，制成钛酸丁酯的溶胶；将偏钒酸铵和硫酸铁铵分散在甲醇中，加入柠檬酸调节 pH 值在 0.5~0.8 之间，在 20~30℃ 搅拌 30 分钟形成凝胶，其中 Fe 与 V 的原子比为 100: 24~38。加入适量甲醇将凝胶分散，并在搅拌情况下加入上述溶胶中，在 20~30℃ 下搅拌 30 分钟再次形成凝胶，其中 Ti 与 Fe 的原子比为 100: 12~28；将再次形成的凝胶于 40℃ 左右老化 20 小时，100~110℃ 烘干，冷却至室温后研磨 30 分钟，400~450℃ 焙烧 1 小时，即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。

用于净化空气的纳米复合光催化剂

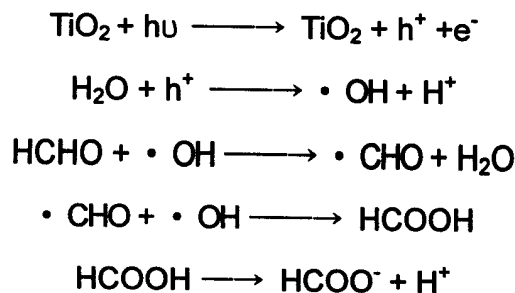
技术领域

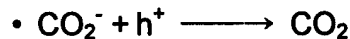
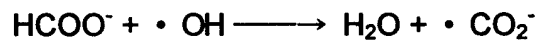
本发明涉及一种纳米复合光催化剂，尤其是用于净化空气的纳米复合光催化剂及其制备方法。属于纳米催化技术领域。

背景技术

用于装饰的大部分材料，如人造板、泡沫塑料、墙纸墙布、地毯地板、油漆涂料等，都能直接或间接释放有害气体（如甲醛、苯系物、硫化氢和氨等）；很多生活废气，如食物变质废气、烹饪烟雾、香烟燃气、汽车尾气等，也含有这些有害气体；这些无形杀手给人们的身体健康带来了巨大的威胁，各国科研工作者正在通过多种途径寻求有效的空气净化技术以求解决这些问题。传统的过滤、吸附、负氧离子和臭氧等技术难以持续净化污染物，而消毒剂、紫外灯等技术又都存在对人体的毒副作用，光催化净化技术由于其高效、持久、便利和安全等优异特性已经成为最有前途的空气净化技术之一。

光催化剂一般都是由具有一定缺陷的半导体材料组成的，而半导体粒子的能带结构又是由低能的价带和高能的导带构成的，价带和导带之间存在一个禁带，这个禁带的宽度一般在3个电子伏特以下。当能量大于或等于禁带宽度的光（ $h\nu \geq 3\text{eV}$ ）照射到半导体时，半导体微粒将吸收光量子的能量，产生电子—空穴对，价带空穴是很好的氧化剂，导带电子是很好的还原剂，如果电子—空穴对能被有效分离并定域在催化剂表面的有效承载位上，它们将可以氧化或还原吸附在催化剂表面的有害物质分子，并将其转化为无害的简单分子。例如甲醛的光催化反应机理为：





目前应用的光催化剂大多局限于常规二氧化钛粉体，这种光催化剂通常只能吸收波长小于 385nm 的紫外光，而产生的电子—空穴对在迁移时又很容易复合，如果没有合适的承载位来俘获电子—空穴对，能量在几个毫秒内就会消耗掉。因此，通过掺杂或复合等手段提高催化剂对可见光的吸收，以及适当增加承载位以减少光生电子—空穴对的复合几率，是制备宽光区、高活性的光催化剂的有效途径。

中国专利 00129180.7 公布了“一种净化空气的光催化剂”，它是在 TiO_2 粉体上负载金属态铂和镁、锂、锰等金属氧化物制成粉末催化剂，这种催化剂只在紫外光下有活性，且对苯系物和氨的去除不明显。中国专利 02150913.1 公布了“新型复合光催化剂的制备方法”，它是利用硫酸法生产钛白的中间体偏钛酸为原料，制备纳米级二氧化钛和氧化铝的复合光催化剂，这种催化剂的活性也主要表现在紫外光区。中国专利 02801197 公布了“即使在可见光范围内也具有催化活性的光催化剂”，它是用两种具有异结面的半导体氧化物组成复合光催化剂，该催化剂的活性较低。

发明内容

本发明的目的是克服以往技术的不足，提供一种高效、广谱型的纳米复合光催化剂及其制备方法。为实现此目的，本发明通过大量实验首先发现了如下制备特点：

- 1、通过复合或掺杂等改性处理，可以改变常规纳米二氧化钛中光生电子—空穴对的复合几率，从而改变电子空穴对的寿命，使光催化剂的活性发生改变；
- 2、在同样的制备工艺条件下，向二氧化钛粉末中复合不同的氧化物或掺杂不同的金属或金属离子，会使光催化剂的活性有较大的改变；
- 3、使用相同的复合或掺杂物质，通过不同的制备工艺，也能获得不同活性的光催化剂。

在此基础上通过反复筛选和评价，发现用钛酸丁酯、偏钒酸铵和硫酸铁铵为主要原料，通过溶胶——凝胶技术和特殊的加工工艺制备的纳米级复合氧化物催化剂具有很好的物质分解能力，具体制备方法为：（1）将钛酸丁酯溶于甲醇中，加入适量醋酸和蒸馏水，制成钛酸丁酯浓度为 0.35~0.55mol/L 的溶胶；（2）将偏钒酸铵和硫酸铁铵分散在甲醇中，加

入柠檬酸调节 pH 值在 0.5~0.8 之间, 在 20~30℃ 搅拌 30 分钟形成凝胶, 其中 Fe 与 V 的原子比为 100: 24~38。加入适量甲醇将凝胶分散, 并在搅拌情况下加入 (1) 的溶胶中, 在 20~30℃ 搅拌 30 分钟再次形成凝胶, 其中 Ti 与 Fe 的原子比为 100: 12~28; (3) 将 (2) 中再次形成的凝胶于 40℃ 左右老化 20 小时, 100~110℃ 烘干, 冷却至室温后研磨, 400~450℃ 焙烧 1 小时, 即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。其中的 TiO₂ 为锐钛矿型结构, Fe₂O₃ 和 V₂O₅ 为无定型或微晶型结构。

本发明的光催化剂具有如下显著特点:

- 1、制备过程简单, 原料成本低廉, 重复性好;
- 2、可方便地用于涂料、薄膜等材料中, 并且使用寿命长;
- 3、在紫外光区有极高的活性, 即使在可见光区也有明显的活性;
- 4、对空气中的甲醛、苯系物、氨、二氧化硫、硫化氢和细菌等都有很高的分解活性。

具体实施方式

实施例一: 将 100ml 钛酸四丁酯溶于 600ml 甲醇中, 加入 40ml 醋酸和 20ml 蒸馏水, 制成浓度为 0.385mol/L 钛酸丁酯的溶胶备用; 另将 2 克偏钒酸铵和 25 克铁铵矾分散在 50ml 甲醇中, 加入摩尔比为 1: 2 的柠檬酸与醋酸混和液 10ml, 用浓硝酸调节 pH 值为 0.8, 常温下搅拌 30 分钟形成凝胶。用 30ml 甲醇将凝胶分散, 并在搅拌情况下加入前面的溶胶中, 继续搅拌 30 分钟再次形成凝胶, 将此凝胶于 40℃ 左右老化 20 小时, 100~110℃ 烘干, 冷却至室温后研磨, 400~450℃ 焙烧 1 小时, 即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。

实施例二: 将原料钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水溶于甲醇中, 制成钛溶胶, 其中钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水的浓度分别为 0.35, 1.0 和 1.5mol/L。将偏钒酸铵和铁铵矾等原料按金属离子: 有机混酸: 甲醇摩尔比 1: 3: 28 混合, Fe 与 V 的原子比为 4: 1, 有机混酸中柠檬酸与醋酸摩尔比为 1: 2。用浓硝酸调节 pH 值为 0.6, 常温搅拌形成凝胶。用甲醇将凝胶分散, 其中甲醇与金属离子的摩尔比为 8: 1。将此溶液滴入钛溶胶中, Ti 与 Fe 的原子比为 100: 28, 继续搅拌再次形成凝胶, 将此凝胶于 40℃ 左右老化 20 小时, 100~110℃ 烘干, 研磨后, 400℃ 焙烧 2 小时, 即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。

实施例三: 将原料钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水溶于甲醇中, 制成钛溶胶, 其中钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水的浓度分别为 0.4, 1.2 和 1.5mol/L。将偏钒酸铵和铁铵矾等原料按金

属离子：有机混酸：甲醇摩尔比 1：3：28 混合，Fe 与 V 的原子比为 100：30，有机混酸中柠檬酸与醋酸摩尔比为 1：2。用浓硝酸调节 pH 值为 0.6，常温搅拌形成凝胶。用甲醇将凝胶分散，其中甲醇与金属离子的摩尔比为 8：1。将此溶液滴入钛溶胶中，Ti 与 Fe 的原子比为 100：25，继续搅拌再次形成凝胶，将此凝胶于 40℃左右老化 20 小时，100~110℃烘干，研磨后，400℃焙烧 2 小时，即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。

实施例四：将原料钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水溶于甲醇中，制成钛溶胶，其中钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水的浓度分别为 0.42，1.0 和 1.8mol/L。将偏钒酸铵和铁铵矾等原料按金属离子：有机混酸：甲醇摩尔比 1：3：28 混合，Fe 与 V 的原子比为 100：35，有机混酸中柠檬酸与醋酸摩尔比为 1：2。用浓硝酸调节 pH 值为 0.6，常温搅拌形成凝胶。用甲醇将凝胶分散，其中甲醇与金属离子的摩尔比为 8：1。将此溶液滴入钛溶胶中，Ti 与 Fe 的原子比为 100：20，继续搅拌再次形成凝胶，将此凝胶于 40℃左右老化 20 小时，100~110℃烘干，研磨后，400℃焙烧 2 小时，即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。

实施例五：将原料钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水溶于甲醇中，制成钛溶胶，其中钛酸四丁酯、醋酸和蒸馏水的浓度分别为 0.45，1.5 和 2.5mol/L。将偏钒酸铵和铁铵矾等原料按金属离子：有机混酸：甲醇摩尔比 1：3：28 混合，Fe 与 V 的原子比为 100：38，有机混酸中柠檬酸与醋酸摩尔比为 1：2。用浓硝酸调节 pH 值为 0.6，常温搅拌形成凝胶。用甲醇将凝胶分散，其中甲醇与金属离子的摩尔比为 8：1。将此溶液滴入钛溶胶中，Ti 与 Fe 的原子比为 100：15，继续搅拌再次形成凝胶，将此凝胶于 40℃左右老化 20 小时，100~110℃烘干，研磨后，400℃焙烧 2 小时，即得到平均粒径为 15~25nm 的复合光催化剂。