



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106238088 B

(45)授权公告日 2018.08.28

(21)申请号 201610622266.9

(22)申请日 2016.08.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106238088 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(73)专利权人 新乡学院
地址 453003 河南省新乡市红旗区金穗大道东段

(72)发明人 周建伟 王储备 黄建新 褚亮亮

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/44(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

(56)对比文件

CN 104959161 A,2015.10.07,

WO 96/37560 A1,1996.11.28,

CN 101306838 A,2008.11.19,

CN 104909404 A,2015.09.16,

US 2004/0244648 A1,2004.12.09,

CN 101049962 A,2007.10.10,

CN 101429348 A,2009.05.13,

CN 102432063 A,2012.05.02,

CN 101585552 A,2009.11.25,

WO 2012/019064 A1,2012.02.09,

Tong-xu Liu et al..“Comparison of Aqueous Photoreactions with TiO₂ in its Hydrosol Solution and Powdery Suspension for Light Utilization”.《Industrial & Engineering Chemistry Research》.2011,第50卷第7841-7848页.

徐丽丽 等.“锐钛矿型纳米TiO₂水溶胶的低温制备与光催化性能”.《硅酸盐学报》.2008,第36卷(第11期),第1519页第1.1节.

李红娟 等.“纳米二氧化钛分散性能与光催化活性研究”.《涂料工业》.2010,第40卷(第1期),第3.1.1节、第3.1.3节.

审查员 谢仁峰

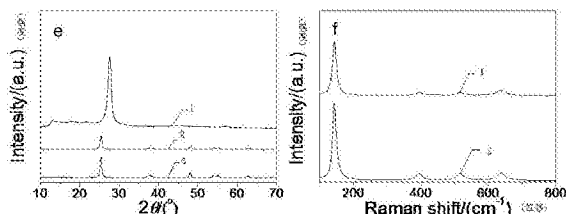
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54)发明名称

一种高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒无机水溶胶制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒无机水溶胶制备方法,属功能材料领域。该方法将g-C₃N₄/TiO₂光触媒在搅拌情况下以一定比例加入到含有无机分散剂的水溶液中,添加少量胶溶剂并调节悬浮液pH值,然后经剪切乳化和搅拌处理,得到稳定的高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒中性无机水溶胶。制备工艺流程简单,操作简便,不使用有机分散剂和溶剂,制备成本低,制备得到的光触媒水溶胶分散性和稳定性高,适合制备光触媒浆液及涂层剂,有利于光触媒在涂覆材料领域中应用。



CN 106238088 B

1. $g-C_3N_4/TiO_2$ 光触媒无机水溶胶制备方法,其特征为,通过以下步骤实现:

(1)、纳米二氧化钛经共轭分子 $g-C_3N_4$ 的表面杂化改性后,制备得到可见光活性的 $g-C_3N_4/TiO_2$ 光触媒;

(2)、在100 ml水中依次加入双组份分散剂六偏磷酸钠和硅酸钠,分散剂加入量为0.1~0.5wt%,搅拌溶解完全;

(3)、在步骤(2)上述溶液中逐步加入 $g-C_3N_4/TiO_2$ 光触媒粉体,加入量为1~3wt%,然后滴加1~3wt%的 H_2O_2 溶液,剪切乳化,进行胶溶过程;

(4)、用盐酸或氢氧化钠溶液调节悬浮液的pH至7~8,继续搅拌分散,得到 $g-C_3N_4/TiO_2$ 光触媒水溶胶。

一种高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒无机水溶胶制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稳定的高分散性纳米g-C₃N₄/TiO₂光触媒无机水溶胶制备方法。属于建筑涂层材料领域。

背景技术

[0002] 纳米TiO₂由于特有的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,表现出独特的光电性能。其化学性质稳定,且无毒价廉,独特的颜色效应、光催化作用及紫外线屏蔽等功能,使它在涂料、化妆品、废水处理、杀菌及环保等方面有着广阔的应用前景。但纳米TiO₂比表面积大、表面能高,在使用过程中极易发生粒子团聚严重影响了其应用。因此,寻求有效的分散方法是克服纳米 TiO₂颗粒团聚、拓展应用领域的关键所在。近年来,有关纳米TiO₂颗粒的分散研究多采用有机表面分散剂对纳米TiO₂进行改性,通过产生静电稳定和空间位阻作用,提高其在水中的分散稳定性,其分散效果较好,可获得低粘度悬浮液。但由于TiO₂光催化氧化作用的无选择性,导致在使用过程中容易产生对体系中的有机组分(基底)腐蚀。因此如何通过控制纳米TiO₂粉体在介质中的胶体特性、悬浮液的pH值以及分散剂种类等因素制备高稳定、高分散、低粘度的悬浮液,分散剂的选取和用量是一个重要的关键因素。

[0003] 目前,TiO₂水溶胶主要存在两方面的问题,(1) TiO₂未经掺杂改性,只能被紫外线激发而产生自洁效应,难以利用太阳光中大量的可见光;(2) 溶胶制备主要采用有机钛源:钛酸丁酯、异丙醇钛等,通过水解法等实现溶胶的制备。原料成本较高、成膜后容易分解析气、以及反应时间较长等,制备效率较低,且有机溶剂对人体和环境也有一定的危害性,直接涂覆TiO₂酸性溶胶会对水泥基材造成破坏。本发明利用低成本制备的石墨相氮化碳(g-C₃N₄)和商品纳米TiO₂为原料,采用机械化学法制备得到具有可见光活性的g-C₃N₄/TiO₂光触媒,并在此基础上制备一种高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒近中性的无机水溶胶,为解决以上问题提供一个良好方案,目前未见相关文献报道。

发明内容

[0004] 针对目前制备分散良好的纳米TiO₂基稳定水溶胶技术难点,本发明的目的在于提供一种简便的、低成本、高稳定、高分散、改性TiO₂中性水溶胶制备方法。

[0005] 制备高稳定、高分散、合适粘度的g-C₃N₄/TiO₂悬浮液是胶态成型的关键,为实现上述目标,通过对控制粉体在介质中的胶体特性、分散剂种类和用量、pH 值及混合方式等因素,对TiO₂基粉体在水中分散时进行研究,实现高分散性、高稳定性g-C₃N₄/TiO₂水溶胶制备。

[0006] 为实现本发明目的,技术方案如下:

[0007] (1)、商品纳米二氧化钛(锐钛矿)经共轭分子g-C₃N₄的表面杂化改性后,制备得到可见光活性的g-C₃N₄/TiO₂光触媒;

[0008] (2)、在100ml水中依次加入分散剂六偏磷酸钠和硅酸钠,分散剂加入量为 0.1~

0.5wt%，搅拌溶解完全；

[0009] (3)、在步骤(2)上述溶液中逐步加入g-C₃N₄/TiO₂光触媒粉体，加入量为1~3wt%，然后滴加1~3wt%的H₂O₂溶液，剪切乳化，进行胶溶过程；

[0010] (4)、用盐酸或氢氧化钠溶液调节悬浮液的pH至7~8，继续搅拌分散，得到g-C₃N₄/TiO₂光触媒水溶胶。

[0011] 本发明采用改性g-C₃N₄/TiO₂光触媒作为原料，采用无机分散剂六偏磷酸钠和硅酸钠、H₂O₂作为胶溶剂，制备了可见光催化活性的g-C₃N₄/TiO₂光触媒水溶胶。试验证明，制备的g-C₃N₄/TiO₂水溶胶光触媒活性组分分布均匀，溶胶的稳定性好，较长时间(大于3个月)存放后不会沉淀。合成的水溶胶接近中性、亲水性强、低粘度，可以很好地涂覆于建筑物表面，并且具有较好的光催化能力和自清洁性能，为建筑材料表面实现自清洁提供基础。

[0012] 本发明创新点在于：1、以水作溶剂，不使用有机分散剂和溶剂，体系中不含有有机成分，既降低成本又环保、安全，更加适合较大规模的生产。2、悬浮体系各组分加入顺序是：首先加入双组份分散剂六偏磷酸钠和硅酸钠，搅拌溶解完全后再逐渐加入g-C₃N₄/TiO₂光触媒粉末，最后加入少量胶溶剂H₂O₂；在此过程中，分散剂种类和用量、pH值及加料顺序等均对TiO₂基粉体在水中分散产生影响。纳米粒子的分散稳定性是其发挥功能的关键，本方法将纳米级改性二氧化钛微粒均匀分散在中性水溶液中，配合机械分散法加快胶溶过程，缩短分散时间，溶胶稳定且不发生团聚，操作简单，体系稳定分散效果持久，是一种方便、快捷地制备g-C₃N₄/TiO₂水溶胶的新方法，利用此水溶胶在基片表面成膜，不经过高温处理，即可拥有较好的可见光催化活性，具有良好的去除室内VOC功能。

附图说明

[0013] 图1为本发明样品接触角测量结果，图中，A-H₂O、B-1wt%-g-C₃N₄/TiO₂水溶胶、C-3wt%-g-C₃N₄/TiO₂水溶胶；

[0014] 图2为本发明样品透射电镜照片，图中，a-TiO₂、b-g-C₃N₄、c-3wt%-g-C₃N₄/TiO₂、d-3wt%-g-C₃N₄/TiO₂高分辨透射电镜照片；

[0015] 图3为本发明样品XRD图谱和拉曼光谱，图中，e-本发明样品XRD图谱，f-本发明样品拉曼光谱；e图中1为g-C₃N₄，2为5wt%-g-C₃N₄/TiO₂，3为TiO₂；f图中，1为3wt%-g-C₃N₄/TiO₂，2为TiO₂；

[0016] 图4为本发明样品紫外-可见漫反射光谱和交流阻抗谱，图中，g-本发明样品紫外-可见漫反射光谱，g图中，1为3wt%-g-C₃N₄/TiO₂，2为TiO₂；h-本发明样品交流阻抗谱；

[0017] 图5为本发明样品的光触媒降解亚甲基蓝染料催化活性，图中，i-在紫外光下(15W汞灯)光触媒降解亚甲基蓝染料催化活性；j-在可见光下(500W氙灯、420nm滤光片)光触媒降解亚甲基蓝染料催化活性。

具体实施方式

[0018] 为对本发明进行更好地说明，举实施例如下：

[0019] 实施例1

[0020] 所述高分散性g-C₃N₄/TiO₂光触媒无机水溶胶制备方法通过如下方法实现：

[0021] (1)、商品纳米二氧化钛(锐钛矿)经共轭分子g-C₃N₄的表面杂化改性后，制备得到

可见光活性的g-C₃N₄/TiO₂光触媒；

[0022] (2)、在100ml水中依次加入双组份分散剂六偏磷酸钠和硅酸钠,分散剂加入量为0.1~0.5wt%,搅拌30min溶解完全;

[0023] (3)、在步骤(2)上述溶液中逐步加入g-C₃N₄/TiO₂光触媒粉体,加入量为1~3wt%,滴加1~3wt%的H₂O₂溶液,剪切乳化10min,进行胶溶过程;

[0024] (4)、用盐酸或氢氧化钠溶液调节悬浮液的pH至7~8,继续搅拌分散30min,得到g-C₃N₄/TiO₂光触媒水溶胶。

[0025] 检测结果见表1、2、3。

[0026] 表1水溶胶样品的表观粘度

[0027]

样品名称	本发明3wt%-g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	本发明1wt%-g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	H ₂ O
粘度 (mPa·S)	20~30	10~16	10~14

[0028] 表1光触媒样品主要物性指标

样品名称	外观形貌	平均粒径 (D/nm)	比表面积(S _{BET} /m ² ·g ⁻¹)
[0029] 纳米 TiO ₂	白色粉末	10	10.3
本发明 3wt%-C ₃ N ₄ /TiO ₂ 光触媒	淡黄色粉末	25	12.5

[0030] 表3水溶胶主要性能指标

样品名称	沉降试验	pH 值	Zeta 电位	附着力	光催化活性	底基腐蚀性
[0031] 本发明水溶胶	>3 个月	中性	绝对值大	强	可见光	无
市售 TiO ₂ 水溶胶	30 天左右	弱碱性	绝对值较大	较强	紫外光	有

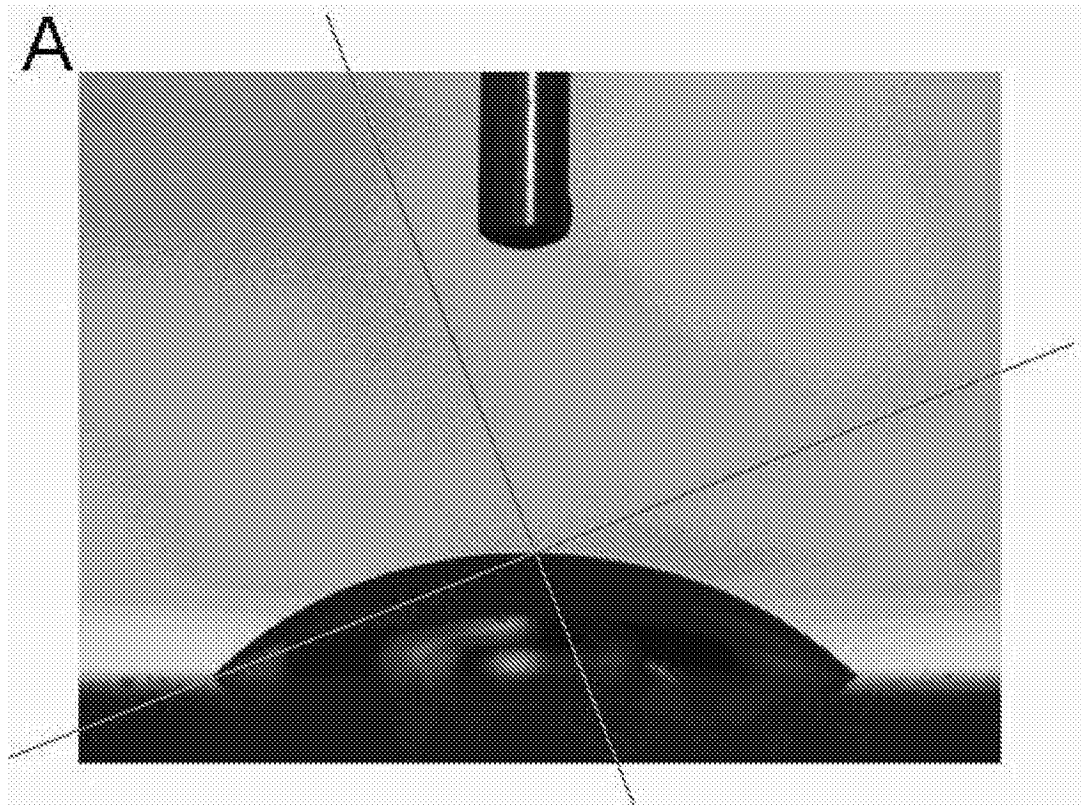


图1A

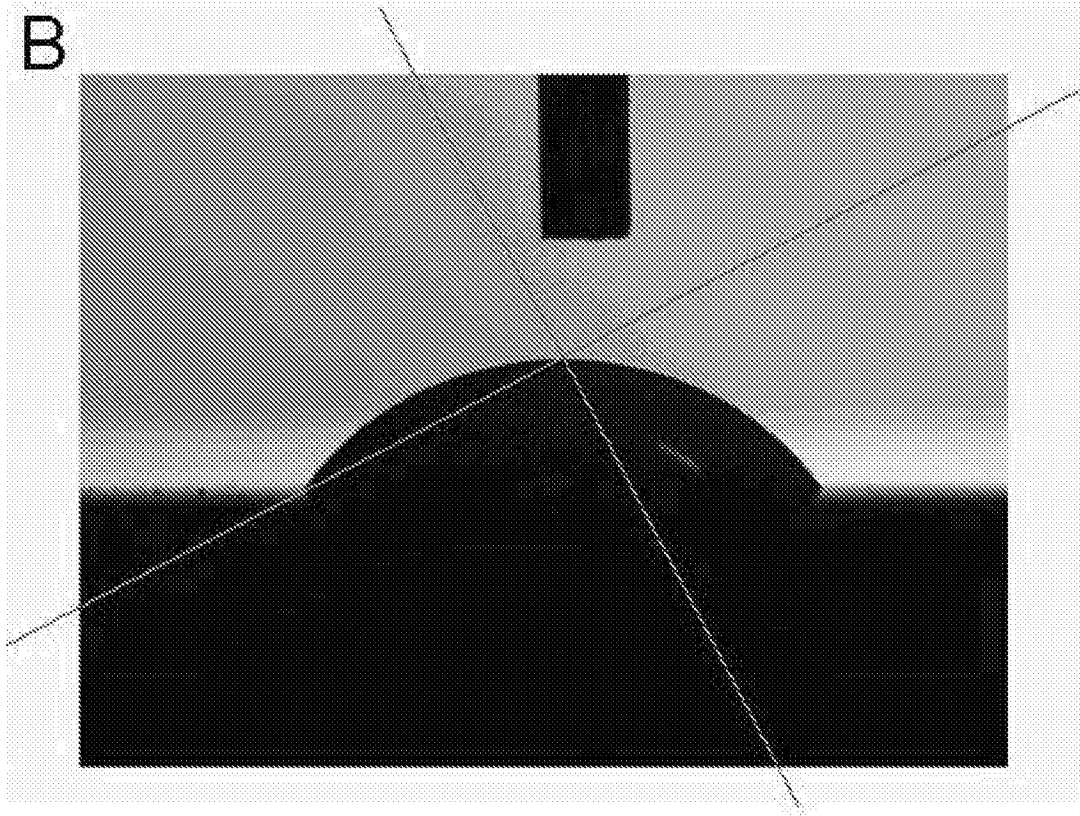


图1B

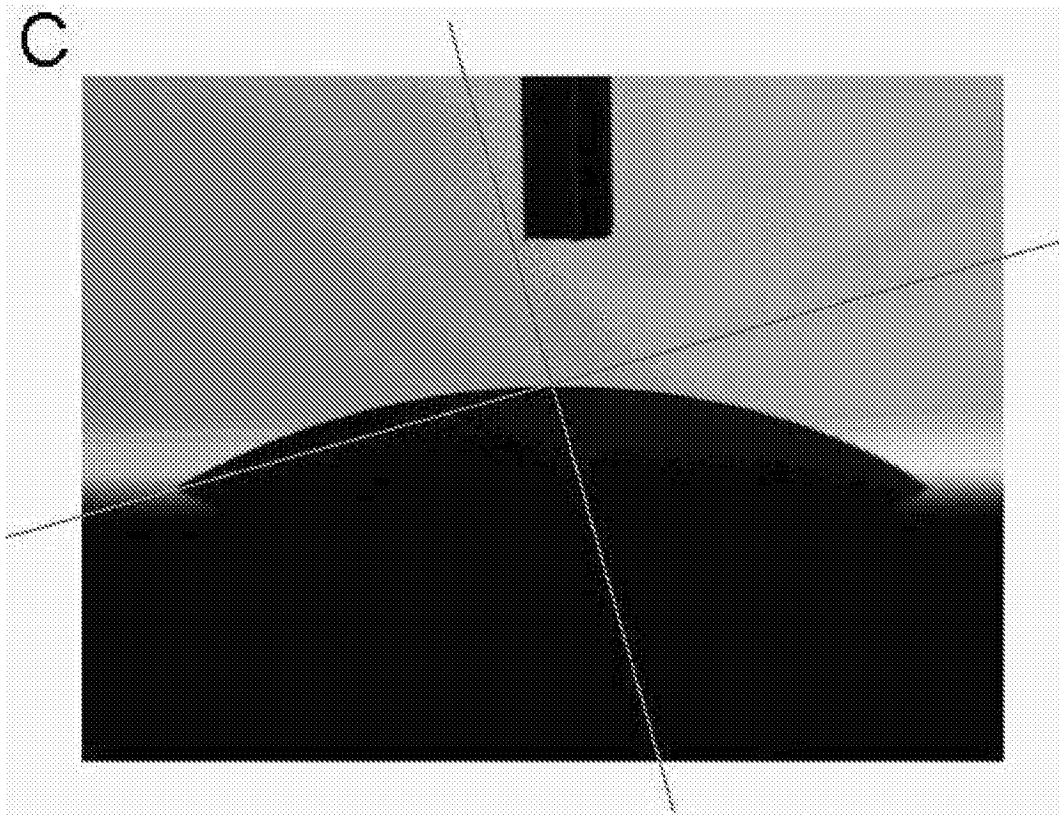


图1C

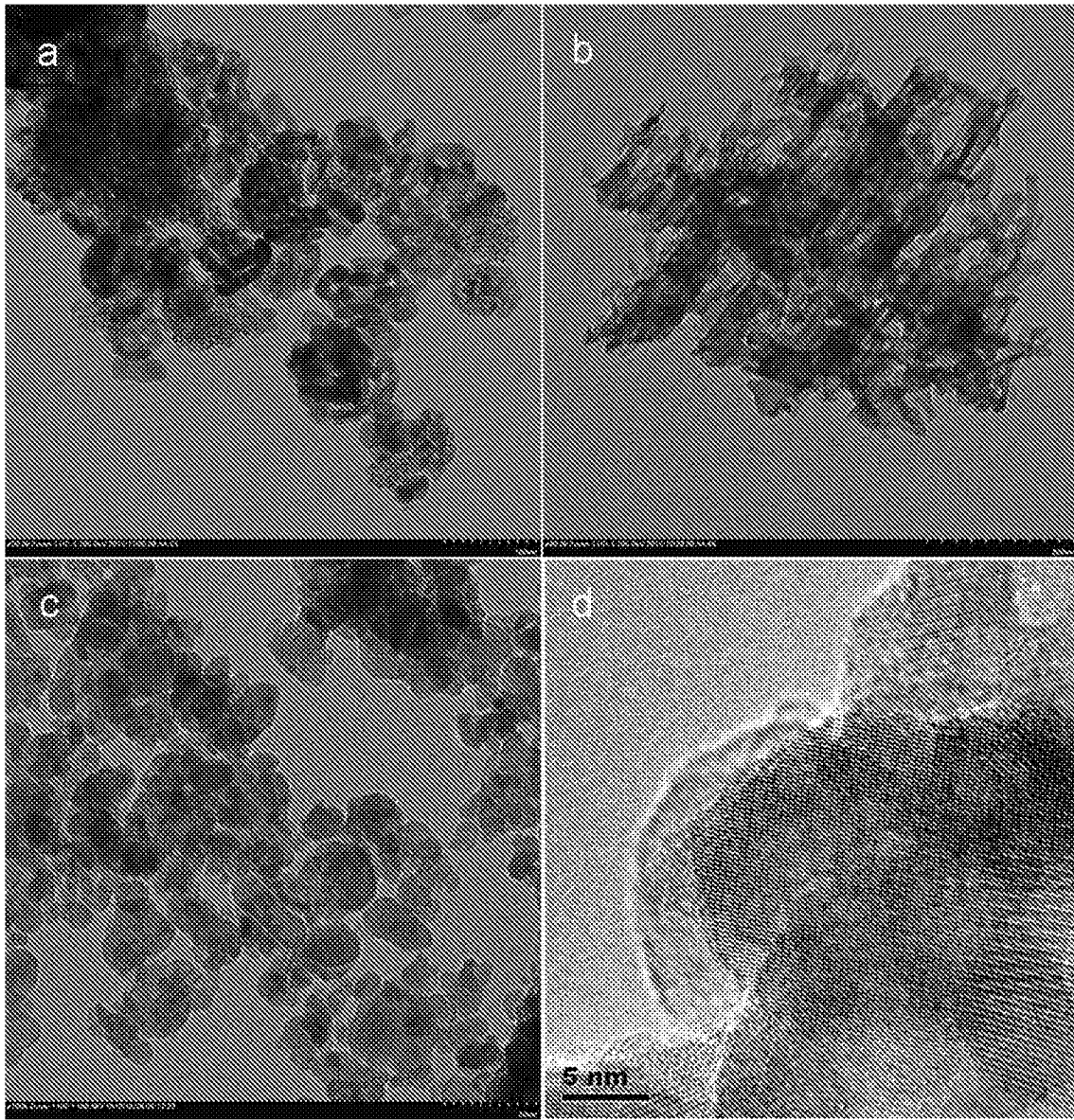


图2

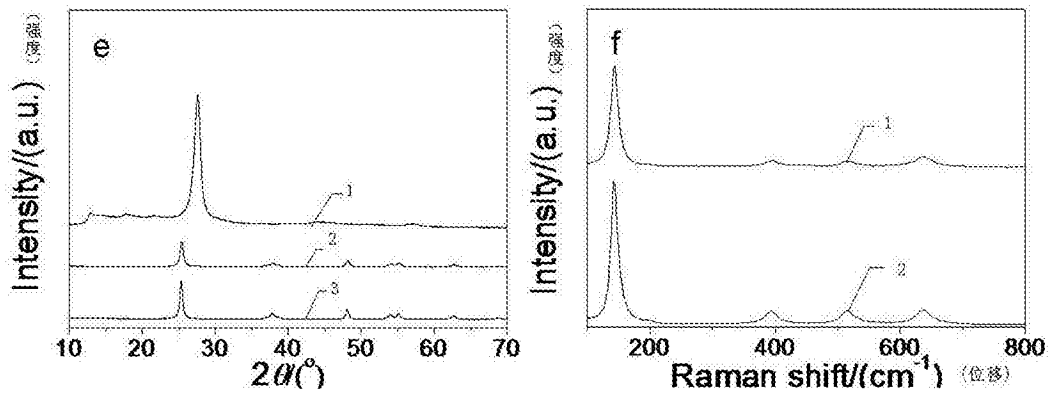


图3

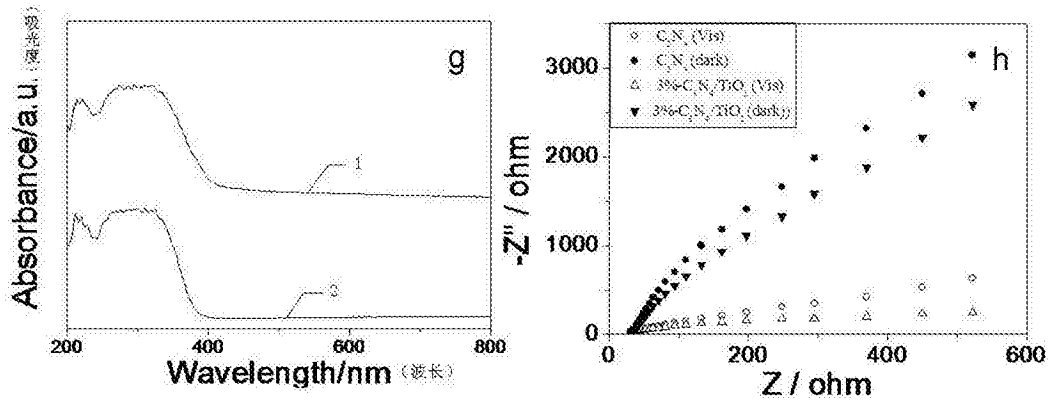


图4

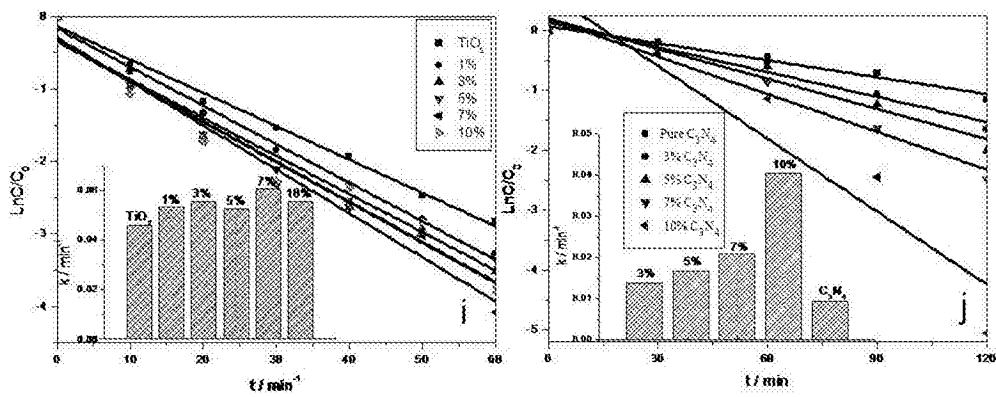


图5