

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610029285.7

[43] 公开日 2007年1月24日

[11] 公开号 CN 1899686A

[22] 申请日 2006.7.24

[21] 申请号 200610029285.7

[71] 申请人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 甘礼华 刘明贤 张霄英 陈龙武

[74] 专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司
代理人 陈龙梅

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

掺铁 TiO₂/活性炭复合可见光催化剂的制备方法

[57] 摘要

掺铁 TiO₂/活性炭复合可见光催化剂的制备方法, 涉及一种制备具有可见光光催化性能的掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂的方法。先按 FeCl₃:TiO-SO₄=0.03~0.20:1 摩尔比量取, 并溶于水, 制得 0.1~0.3 mol·L⁻¹ 的含 Fe³⁺ 的硫酸氧钛溶液, 然后在搅拌下滴加 7% 的氨水, 直到溶液 pH 值为 6~8, 得沉淀。洗涤沉淀, 加硝酸, 60~80℃ 下搅拌 8~15h 即得掺铁 TiO₂ 溶胶。再按 TiO₂ 与活性炭质量比为 0.05~0.20:1 的比例将制得的掺铁 TiO₂ 溶胶与颗粒状活性炭混匀, 浸渍 3~12h 后, 在 50℃~90℃ 烘箱中干燥 8~15h, 即可得到掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂。本发明原料来源广泛, 工艺简单, 设备要求低, 成本低廉, 产品可多次再生, 用本发明的方法制备的掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂大大提高

了 TiO₂ 作为光催化剂对光能尤其是太阳能的利用率。

1. 掺铁 TiO₂/活性炭复合可见光催化剂的制备方法，其特征在于：

第一步，掺铁 TiO₂ 溶胶的制备

先按 FeCl₃ : TiOSO₄=0.03~0.20 : 1 摩尔比量取后溶于水，制得 0.1~0.3 mol·L⁻¹ 的含 Fe³⁺ 的硫酸氧钛溶液，再在搅拌下滴加 7% 的氨水使其水解，直到溶液 pH 值为 6~8，含 Fe³⁺ 的硫酸氧钛溶液首先水解形成掺铁偏钛酸，然后进一步反应生成掺铁 TiO₂ 沉淀；洗涤沉淀物，直至洗涤液中没有 SO₄²⁻ 离子检出为止；在洗涤后的掺铁 TiO₂ 沉淀中加入 1.6 mol·L⁻¹ 硝酸溶液和去离子水，加入的量为 TiO₂: HNO₃: H₂O=2 : 1 : 40~400 摩尔比，加入后在 60~80℃ 下搅拌 8~15h，得到稳定的掺铁 TiO₂ 溶胶；

第二步，掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂的制备

TiO₂ 与活性炭按质量比为 TiO₂ : 活性炭=0.05~0.20 : 1 的比例量取后将制得的掺铁 TiO₂ 溶胶与颗粒状活性炭混合均匀，浸渍 3~12h 后，在 50℃~90℃ 烘箱中干燥 8~15h，得到本发明的掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的掺铁 TiO₂/活性炭复合可见光催化剂的制备方法，其特征在于：所述的掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂在使用后按照如下方法进行再生：先将使用后的掺铁 TiO₂/活性炭复合催化剂取出，在 50℃~90℃ 烘箱中干燥 3~9h；再放在晴朗的太阳光下光照 3~9h 以除去水分和有机物杂质。

掺铁TiO₂/活性炭复合可见光催化剂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有可见光光催化性能的掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂的制备方法。属于利用太阳能的催化剂制备工艺技术领域。

背景技术

TiO₂ 由于具有优良的化学稳定性、抗磨损性、无毒等特点而成为最具潜力的光催化剂，它在有毒害有机物污染物降解方面的应用引起业内人士的广泛关注。目前已有较多的 TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 粉末作为光催化剂的报道。不过所制得的 TiO₂ 薄膜在使用过程中存在负载量低等缺点，而 TiO₂ 粉末在光催化应用时又存在团聚失活以及分离与回收困难等问题，造成以 TiO₂ 为基础的光催化方法难以大规模的商业化。因此 TiO₂ 光催化剂的固定化、负载化是 TiO₂ 光催化能否实用的决定性因素，制备出负载均匀、牢固的高活性的 TiO₂ 光催化剂是实现光催化剂产业化的关键问题。活性炭具有很大的比表面积及发达的微孔结构，它具有优良的吸附特性(吸附的种类多，有利于低温下进行吸附，且吸附的速度快)。因此活性炭作为载体能增加有效表面和提供合适的孔结构，大大改善 TiO₂ 催化剂的活性及稳定性。如中国发明专利申请“纳米级二氧化钛催化剂的制备及催化臭氧化水处理方法”（申请号：200510009814.2 公开号：CN 1695796A）、中国发明专利申请“含纳米二氧化钛微粒的活性炭纤维及其制备方法和用途”（申请号：200510035311.2 公开号：CN 1702202A）、中国发明专利申请“活性炭负载二氧化钛光催化剂的制备方法”（申请号：200510049369.2 公开号：CN 1695797A）等皆以活性炭作为载体来制备 TiO₂/活性炭复合催化剂。但是这些方法基本都是以有机钛源来制备 TiO₂ 溶胶，然后与活性炭负载制备 TiO₂/活性炭复合催化剂。这些方法成本较高，且含有大量有机物，容易造成二次污染。而且上述负载活性炭的 TiO₂ 在应用时要求紫外光下的光催化，而紫外光在太阳中所占比例不足 5%，具有太阳能的利用率低下等缺点。严重限制了 TiO₂ 对光能尤其是太阳能的利用率。

发明内容

本发明的目的在于：寻找一种工艺简单、成本低廉、在可见光条件下具有光催化效果的掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂的制备方法。

为了达到上述目的，本发明一方面以廉价的无机钛源：工业硫酸氧钛 (TiOSO_4) 为原料，通过 TiOSO_4 水解胶溶，制备 TiO_2 溶胶。另一方面通过长期研究发现 Fe_2O_3 是一种窄带隙的半导体，它在可见区具有很强的吸收。本发明在 TiO_2 溶胶的制备过程中掺杂适量的铁离子，然后再以活性炭作为载体来制备具有可见光光催化性能的掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂。该复合催化剂可使 TiO_2 光催化降解空气中的有机污染物剂所需光的波长从紫外光范围拓展到可见光范围，且易于回收再生，从而提高了 TiO_2 光催化剂的光催化活性和使用效率。

具体的制备方法是按如下几个步骤进行的：

第一步，掺铁 TiO_2 溶胶的制备

硫酸氧钛和氯化铁按按摩尔比为 $\text{FeCl}_3 : \text{TiOSO}_4 = 0.03 \sim 0.20 : 1$ 的比例称取，置于烧杯中，搅拌下使其溶于水，得到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Fe^{3+} 的硫酸氧钛溶液，再在搅拌下滴加 7% 的氨水使其水解，直到溶液 pH 值为 6~8，含 Fe^{3+} 的硫酸氧钛溶液首先水解形成掺铁偏钛酸，然后进一步反应生成掺铁 TiO_2 沉淀。多次洗涤沉淀物，直至洗涤液中没有 SO_4^{2-} 离子检出为止（以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液检验）。在洗涤后的掺铁 TiO_2 沉淀中加入 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液和去离子水，加入的量为 $\text{TiO}_2 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 40 \sim 400$ （摩尔比），在 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 下搅拌 8~15h 即可得到稳定的掺铁 TiO_2 溶胶。

第二步，掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂的制备

TiO_2 与活性炭按质量比为 $\text{TiO}_2 : \text{活性炭} = 0.05 \sim 0.20 : 1$ 的比例将制得的掺铁 TiO_2 溶胶与颗粒状活性炭混合均匀，浸渍 3~12h 后，在 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 8~15h，即可得到掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂。

所述的掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂使用失效后可以再生，再生方法如下：先将使用后的掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂从过滤器中取出，在 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 3~6h。再放在晴朗的太阳光下光照 3~9h 以除去水分和有机物杂质，即可使催化剂再生。

本发明具有以下优点：

1. 本发明选用市售的 TiOSO_4 为原料, 原料来源广泛, 与使用钛酸丁酯或其它有机钛源制备钛溶胶相比价格更为低廉, 产品成本明显降低, 且避免了使用有机钛源所产生的大量有机物造成的二次污染。

2. 本发明在制备 TiO_2 溶胶过程中掺入了 FeCl_3 , 使 TiO_2 光催化降解空气中有机污染物所需光的波长从紫外光范围拓展到可见光范围, 大大提高了 TiO_2 作为光催化剂的对光能尤其是太阳能的利用率。

3. 本发明以活性炭作为载体增加了光催化剂的比表面积和提供合适的孔结构, 提高了光催化剂对有机污染物的吸附能力, 进一步提高了 TiO_2 /活性炭光催化剂的活性及稳定性。

4. 本发明制备的负载型 TiO_2 光催化剂使用后再在烘箱中干燥后再放在太阳光下光照以除去水分和有机物杂质后可使催化剂再生, 且可再生多次, 大大提高了 TiO_2 作为光催化剂的使用效率。

5. 本发明制备的掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂工艺简单, 设备要求低, 所得负载型 TiO_2 光催化剂光催化性能优良, 且克服了 TiO_2 薄膜和 TiO_2 粉末在使用过程中存在担载量低, 或容易团聚失活以及分离与回收困难等缺点, 具有良好的商业化应用前景。

具体实施方式

实施例 1

称取 16g 98%的 TiOSO_4 和 0.5g 氯化铁(FeCl_3 与 TiOSO_4 的摩尔比为 0.03 : 1) 加入到 500mL 去离子水中, 搅拌使其完全溶解。搅拌下滴加 7%的氨水(质量分数), 直到溶液 pH 值为 7~8。此时, 硫酸氧钛先水解形成偏钛酸, 再进一步反应生成 TiO_2 沉淀。用去离子水充分洗涤所得沉淀物, 直至洗涤液中没有 SO_4^{2-} 离子检出为止。在洗涤后的沉淀物中加入 70mL 的去离子水分散, 然后加入 31mL $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸, 在 60°C 下搅拌 15h 即可得到掺铁 TiO_2 溶胶。所得 TiO_2 溶胶的浓度约为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

TiO_2 与活性炭按质量比为 TiO_2 :活性炭=0.05:1的比例量取后, 将制得的掺铁 TiO_2 溶胶与颗粒状活性炭混合均匀, 浸渍3h后, 在 50°C 烘箱中干燥15h, 即可得到掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂。

掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂在室内对空气污染物进行光催化降解反应3h后取出,在50℃烘箱中干燥6h。再放在晴朗的太阳光下(气温为30℃)光照4h以除去水分和有机物杂质,可使催化剂再生。

实施例 2:

称取 16g 98%的 TiOSO₄ 和 0.8 g 氯化铁(FeCl₃ 与 TiOSO₄ 的摩尔比为 0.05 : 1) 加入到 500mL 去离子水中,搅拌使其完全溶解。搅拌下滴加 7%的氨水(质量分数),直到溶液 pH 值为 7~8。此时,硫酸氧钛先水解形成偏钛酸,再进一步反应生成 TiO₂ 沉淀。用去离子水充分洗涤所得沉淀物,直至洗涤液中没有 SO₄²⁻ 离子检出为止。在洗涤后的沉淀物中加入 70mL 的去离子水分散,然后加入 31mL 浓度为 1.6 mol·L⁻¹ 的硝酸,在 70℃下搅拌 12h 即可得到掺铁 TiO₂ 溶胶。所得 TiO₂ 溶胶的浓度约为 1.0 mol·L⁻¹。

TiO₂与活性炭按质量比为TiO₂:活性炭=0.10:1的比例将制得的掺铁TiO₂溶胶与颗粒状活性炭混合均匀,浸渍4h后,在60℃烘箱中干燥12h,即可得到掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂。

掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂在室内对空气污染物进行光催化降解反应3h后取出,在60℃烘箱中干燥5h。再放在晴朗的太阳光下(气温为35℃)光照3h以除去水分和有机物杂质,可使催化剂再生。

实施例 3:

称取 12g 98%的 TiOSO₄ 和 1.2g 氯化铁(FeCl₃ 与 TiOSO₄ 的摩尔比为 0.10 : 1) 溶解于 375mL 蒸馏水中形成 0.2mol·L⁻¹ 的溶液,再滴加 7%的氨水(质量分数)至溶液的 pH 值为 6~7,获得 TiO₂ 沉淀,分别抽滤洗涤不同次数后,将所得纯净的 TiO₂ 沉淀溶解于 250mL 去离子水中,然后加入 1.6mol·L⁻¹ 的硝酸溶液 24mL,在 70℃恒温条件下,以相同速率搅拌进行胶溶,在 70℃下搅拌 12h 即可得到掺铁 TiO₂ 溶胶。所得 TiO₂ 溶胶的浓度约为 0.3 mol·L⁻¹。

TiO₂与活性炭按质量比为TiO₂:活性炭=0.15:1的比例将制得的掺铁TiO₂溶胶与颗粒状活性炭混合均匀,浸渍5h后,在80℃烘箱中干燥10h,即可得到掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂。

掺铁TiO₂/活性炭复合催化剂在室内对空气污染物进行光催化降解反应3h后

取出，在80℃烘箱中干燥4h。再放在晴朗的太阳光下（气温为25℃）光照6h以除去水分和有机物杂质，可使催化剂再生。

实施例 4:

称取 12g 98%的 TiOSO_4 和 2.5g 氯化铁(FeCl_3 与 TiOSO_4 的摩尔比为 0.20 : 1) 溶解于 375mL 蒸馏水中形成 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，再滴加 7%的氨水（质量分数）至溶液的 pH 值为 6~7，获得 TiO_2 沉淀，分别抽滤洗涤不同次数后，将所得纯净的 TiO_2 沉淀溶解于 250mL 去离子水中，然后加入 $1.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 24mL，在 70℃恒温条件下，以相同速率搅拌进行胶溶，在 80℃下搅拌 8h 即可得到掺铁 TiO_2 溶胶。所得 TiO_2 溶胶的浓度约为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

TiO_2 与活性炭按质量比为 TiO_2 : 活性炭=0.20 : 1的比例将制得的掺铁 TiO_2 溶胶与颗粒状活性炭混合均匀，浸渍8h后，在90℃烘箱中干燥8h，即可得到掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂。

掺铁 TiO_2 /活性炭复合催化剂在室内对空气污染物进行光催化降解反应3h后取出，在90℃烘箱中干燥3h。再放在晴朗的太阳光下（气温为20℃）光照9h以除去水分和有机物杂质，可使催化剂再生。