

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510107365.5

[51] Int. Cl.

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01D 53/66 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1990102A

[22] 申请日 2005.12.30

[21] 申请号 200510107365.5

[71] 申请人 河南大学

地址 475001 河南省开封市明伦街 85 号

[72] 发明人 杨建军 贺攀科 张 敏 王晓辉
杨冬梅 金振声

[74] 专利代理机构 郑州联科专利事务所
代理人 张秋红

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种消除臭氧的催化剂，尤其是光催化消除臭氧的催化剂。催化剂活性组分是 Au，活性载体是 TiO₂，金、二氧化钛的质量比为 1：100 - 1：200，活性载体 TiO₂ 为粉末，平均粒径为 5 - 50nm，载体 TiO₂ 的晶型是锐钛矿、金红石、板钛矿或混合晶型。该催化剂催化性能好，用于光催化消除臭氧，所需的担体简单，催化剂的用量较少，尤其适合于室内空气净化装置中臭氧的消除，并且制备工艺简单，成本也大大降低，适合于工业化生产。

-
- 1、一种光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂,其特征为,催化剂活性组分是 Au,活性载体是 TiO₂,金、二氧化钛的质量比为 1:100—1:200。
 - 2、如权利要求 1 所述的光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂,其特征为,活性载体 TiO₂ 为粉末,平均粒径为 5-50nm。
 - 3、如权利要求 2 所述的光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂,其特征为,载体 TiO₂ 的晶型是锐钛矿、金红石、板钛矿或混合晶型。
 - 4、权利要求 1 的 Au/TiO₂ 催化剂的制备方法,其特征为,包括以下步骤:
 - (1) 在 400-500℃下对 TiO₂ 焙烧预处理,
 - (2) TiO₂ 分散于水中,调节 pH 值至 7-8;
 - (3) 将 HAuCl₄ 溶液滴加至(2)悬浮液中,调整其 pH 值至 7-8;
 - (4) 将(3)所得悬浮液加热至 40-50℃反应 2—3 小时,过滤、洗涤、干燥、热处理即得目标产物。

光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂

技术领域

本发明涉及一种消除臭氧的催化剂，尤其是光催化消除臭氧的催化剂。

技术背景

臭氧在大气顶层是有益的物质，但是在近地面，强氧化性的臭氧却对人类及其生存产生了很大危害。臭氧在现代工业及日常生活中有着广泛的应用，这使得大量的臭氧废气排放到空气当中，我国室内环境质量标准规定：室内允许的臭氧最大浓度应低于 0.16 mg/m³。因此，将废气中的臭氧进行分解处理，使其分解为无害的物质是非常重要的。

目前常用的臭氧分解方法主要是热催化法，如中国专利 CN1259398A 申请公开一种是以 MnO₂ 为主、以镍或铜或钴的氧化物为助剂的锰催化剂，以活性炭为载体，该催化剂存在使用寿命不够稳定的缺陷。另外中国专利 CN 1316300A，CN 1375348A 申请公开了一种催化剂，该催化剂是将硝酸锰、硝酸铁、硝酸镍、硝酸银、硝酸钡等混合的硝酸盐溶液为前躯体来制备得到的，上述三个专利的制备较复杂，都用于臭氧的热催化分解，热催化分解一般在固定反应床上进行，装置较复杂。而且在室内臭氧浓度较低，空气净化装置中空气的流速较大，以上催化剂净化效果不理想。

发明内容

本发明的目的是提供一种催化活性高、制备简单的光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂的制备方法。

为了实现以上目的，本发明采用以下技术方案：

光催化消除臭氧的 Au/TiO₂ 催化剂, 催化剂活性组分是 Au, 活性载体是 TiO₂, 金、二氧化钛的质量比为 1:100—1:200

活性载体 TiO₂ 为粉末, 平均粒径为 5-50nm。

载体 TiO₂ 的晶型是锐钛矿、金红石、板钛矿或混合晶型。

Au/TiO₂ 催化剂的制备方法为:

- (1) 在 400-500℃ 下对 TiO₂ 焙烧预处理;
- (2) TiO₂ 分散于水中, 调节 pH 值至 7-8;
- (3) 将 HAuCl₄ 溶液滴加至上述悬浮液中, 调整其 pH 值至 7-8;
- (4) 将(3)所得悬浮液加热至 40-50℃ 反应 2—3 小时, 过滤、洗涤、干燥、热处理即得目标产物。

采用 Au 为活性组分, TiO₂ 为载体, 用沉积-沉淀法制备了纳米 Au/TiO₂ 催化剂中金分散度高, 金在载体上的分散度对其催化活性有非常大的影响, 分散度越大, 活性组分在载体上不容易聚集, 粒径变小, 比表面积增大, 催化活性提高, 相应地也增加了催化剂的寿命, 同时 TiO₂ 载体为粉末状, 粒径在 5—50nm, 在这个范围催化剂分散度大, 比表面积大, 催化性能好, TiO₂ 超出 50nm 后, 催化剂的催化性能逐步降低, 粒径越大催化剂的催化性能降低得越多; 该催化剂是用于光催化消除臭氧, 所需的担体简单, 可以使用纤维、无纺布或粗化后的毛玻璃等, 催化剂的用量较少, 尤其适合于室内空气净化装置中臭氧的消除, 并且制备工艺简单, 成本也大大降低, 适合于工业化生产。

本发明较为适合室内利用空气净化装置对氧的消除, 将金:二氧化钛质量比为 1:100 的成品催化剂涂覆在无纺布上, 放进一空气净化器中, 置于黑

光灯 (峰值 $\lambda = 365 \text{ nm}$, $h\nu = 3.40 \text{ eV}$) 的周围, 并将其放置在于一密封的约 60m^3 的房间内, 室内本底臭氧含量为 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ 。三支杀菌灯 (峰值 $\lambda = 253.7 \text{ nm}$, $h\nu = 4.89 \text{ eV}$) 用于产生臭氧, 6 个小时后房间内臭氧的浓度约为 $0.25\text{mg}/\text{m}^3$, 并且有一股强烈的刺激性气味。打开净化器中的黑光灯, 光照 1 小时后, 室内臭氧的含量降为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$, 刺激性气味基本消除。

具体实施方式

以下是本发明的实施例, 但并非局限于下述各实施例。

实施例 1, 称量 TiO_2 , 1.000 g , 空气中 400°C 焙烧 4 h , 加入 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 分散均匀。用 1 M NaOH 溶液调节 $\text{pH}=7$, 逐滴加入 1.6 ml , $6.26 \text{ mg}/\text{ml}$ (Au 含量) 的 HAuCl_4 溶液。用 1 M NaOH 溶液调节 $\text{pH}=7$, 适当搅拌, 40°C 下反应 2 h 。过滤, 洗涤至无可检出 Cl^- , 真空干燥 15 h 。最后在空气中 200°C 下焙烧 4 h , 即得成品催化剂。得率 97.8% 。

取 25mg 该催化剂, 配成一定浓度的悬浮水溶液, 将表面粗化的 $1.0 \times 11 \text{ cm}^2$ 薄玻璃片浸入到悬浮水溶液中, 多次浸涂, 干燥即得搭载了催化剂的玻璃样片。用扁平式石英管做反应器, 放入搭载催化剂的薄玻璃片, 两个 4 w 的黑光灯 (峰值 $\lambda = 365 \text{ nm}$, $h\nu = 3.40 \text{ eV}$) 分别放置在反应器的两侧。用靛蓝二磺酸钠分光光度法 (GB/T15437-1995) 测定臭氧的浓度。

在臭氧浓度为 $60 \text{ mg}/\text{m}^3$, 气体体积空速为 $6.0 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ 的情况下, O_3 可完全分解, 在 400 小时内连续反应后, 臭氧的光催化消除率为 99.3% 。

实施例 2, 称量 TiO_2 , 1.000 g , 空气中 470°C 焙烧 4.5h , 加入 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$, 分散均匀。用 1 M NaOH 溶液调节 $\text{pH}=7.6$, 逐滴加入; 将 0.1g 的 Au 溶解在 100 ml 王水中, 取 23ml 稀释到 100 ml , 得到 $4.35\text{mg}/\text{ml}$ (Au 含量) 的 HAuCl_4 溶液, 取该溶液 2.30ml , 滴加到 TiO_2 悬浮液中, 用 1 M NaOH 溶液调节

pH=7.5, 适当搅拌, 46℃下反应 2h。过滤, 洗涤至无可检出 Cl^- , 真空干燥 20 h。最后在空气中 220℃下焙烧 4 h, 即得成品催化剂。得率 97.8%。

在实施例 1 中消除臭氧的测试条件下, 臭氧的光催化消除率为 99.1%。

实施例 3, 称量 TiO_2 , 1.000 g, 空气中 500℃焙烧 5 h, 加入 10 ml H_2O , 分散均匀。用 1 M NaOH 溶液调节 pH=8, 逐滴加入 1.2 ml, 4.28 mg/ml(Au 含量)的 AuCl_3 溶液。用 1 M NaOH 溶液调节 pH=8, 适当搅拌, 50℃下反应 3h。过滤, 洗涤至无可检出 Cl^- , 真空干燥 24h。最后在空气中 250℃下焙烧 4 h, 即得成品催化剂。得率 97.7%。

在实施例 1 中消除臭氧的测试条件下, 臭氧的光催化消除率为 87%。

实施例 4, 称量 TiO_2 , 20.000 g, 空气中 500℃焙烧 5 h, 加入 10 ml H_2O , 分散均匀。用 1 M NaOH 溶液调节 pH=7, 逐滴加入 1.2 ml, 4.28 mg/ml(Au 含量)的 HAuCl_4 溶液。用 1 M NaOH 溶液调节 pH=7, 适当搅拌, 50℃下反应 2 h。过滤, 洗涤至无可检出 Cl^- , 真空干燥 20 h。最后在空气中 200℃下焙烧 4 h, 即得成品催化剂。得率 97.1%。

在实施例 1 中消除臭氧的测试条件下, 臭氧的光催化消除率为 98.9%。