



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101190801 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610114748.X

(22) 申请日 2006.11.22

(73) 专利权人 北京航空航天大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学

(72) 发明人 嵇天浩 程功

(74) 专利代理机构 北京慧泉知识产权代理有限公司 11232

代理人 王顺荣 唐爱华

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1657186 A, 2005.08.24, 全文.

JP 57117341 A, 1982.07.21, 全文.

JP 61129041 A, 1986.06.17, 全文.

WO 2006087841 A1, 2006.08.24, 全文.

Viviane de A. Cardoso, Antonio G. de Souza, Patrícia P. C. Sartoratto, Liliane M. Nunes, .The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper(II) in alkaline and acid-layered titanates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and

Engineering Aspects, Volume 248 Issues 1-3. 2004, Volume 248 (Issues 1-3), 145-149.

Mingdeng Wei, Yoshinari Konishi, Haoshen Zhou, Hideki Sugihara, Hironori Arakawa, . Formation of nanotubes TiO₂ from layered titanate particles by a soft chemical process. Solid State Communications Volume 133 Issue 8. 2005, Volume 133 (Issue 8), 493-497.

Liliane Magalhaes Nunes, Antonio Gouveia de Souza, Robson Fernandes de Farias, . Synthesis of new compounds involving layered titanates and niobates with copper(II). Journal of Alloys and Compounds Volume 319 Issues 1-2. 2001, Volume 319 (Issues 1-2), 94-99.

审查员 刘灵燕

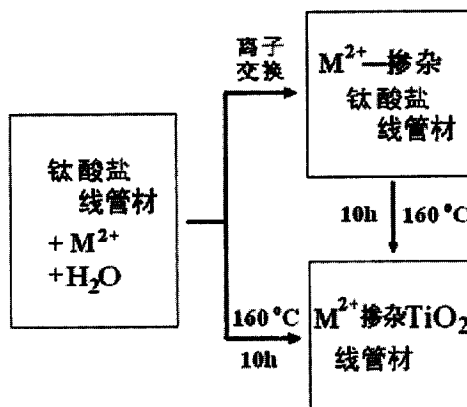
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管的方法

(57) 摘要

本发明提供了离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛 (TiO₂) 线管材, 该方法为: 用金属离子交换过的层状钛酸盐线管材, 在含有水的反应釜中, 于 60 ~ 240℃ 之间处理 4 ~ 40 小时; 或者直接将金属盐水溶液与层状钛酸盐线管材在反应釜中混合, 并于 60 ~ 240℃ 之间处理 4 ~ 40 小时, 就可制得金属离子掺杂 TiO₂ 线管材。该制备过程简单, 反应条件容易控制, 产品在光催化或光电转化及发光材料领域有巨大的潜在应用。



1. 一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:其制备方法为:称取所需量层状钛酸盐线管材,将其与溶于水的金属盐水溶液混合,在室温~240℃,时间2~35小时的条件下,通过离子交换法,制得含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材;然后,将含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材放入反应釜中,加入所需量水,加热至60~240℃,并保持在该温度下反应4~40小时,制得金属离子掺杂TiO₂线管材。

2. 一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:其制备方法为:取所需量金属盐水溶液与层状钛酸盐线管材一起放入反应釜内,加热至60~240℃,并保持在该温度下反应4~40小时,通过离子交换和热处理,制得金属离子掺杂TiO₂线管材。

3. 根据权利要求1所述的一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:该金属盐选用:氯化锰,乙酸锰,氯化钴,乙酸钴,氯化亚铁,三氯化铁,氯化铜,硫酸铜,氯化镍,硝酸铜,硝酸银,氯化钼。

4. 根据权利要求1所述的一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:该层状钛酸盐线管材选用:Na-Ti-O或K-Ti-O。

5. 根据权利要求2所述的一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:该金属盐选用:氯化锰,乙酸锰,氯化钴,乙酸钴,氯化亚铁,三氯化铁,氯化铜,硫酸铜,氯化镍,硝酸铜,硝酸银,氯化钼。

6. 根据权利要求2所述的一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法,其特征在于:该层状钛酸盐线管材选用:Na-Ti-O或K-Ti-O。

用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛线管材的方法

(一) 技术领域

[0001] 本发明提供一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛 (TiO_2) 线管材的方法, 属于制备掺杂型线管材的技术领域。

(二) 背景技术

[0002] 在光电转换或光催化领域, TiO_2 是非常有用的材料, 但是, 在利用可见光方面其效果并不好, 因此, 人们希望通过金属离子掺杂改善此性能。已经发现, 金属离子掺杂 TiO_2 可以显著提高光电转换或光催化效率。

(三) 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种全新的、简单而方便的制备方法, 合成出金属离子含量容易控制的金属离子掺杂二氧化钛线管材。

[0004] 本发明提供一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛 (TiO_2) 线管材的方法, 该金属离子是掺入到 TiO_2 线管材中的, 其方法为:

[0005] 称取适量的层状钛酸盐线管材 (该层状钛酸盐线管材的制备方法, 见参考文献 Ji T H, Tang M Y, Liu G R and Qi X Y, Adv. Mater. Res. 2006, 11-12, 603), 将其与溶于水的金属盐水溶液混合, 在室温 $\sim 240^\circ\text{C}$ 离子交换 2 $\sim$ 35 小时, 制得含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材, 然后, 将含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材放入反应釜中, 并加入适量水, 在 60 $\sim 240^\circ\text{C}$ 进行反应 4 $\sim$ 40 小时, 得到金属离子掺杂 TiO_2 线管材;

[0006] 或者, 直接将金属盐水溶液与层状钛酸盐线管材在反应釜中混合, 并于 60 $\sim 240^\circ\text{C}$ 之间处理 4 $\sim$ 40 小时, 就可制得金属离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0007] 其中, 该金属盐选用: 氯化锰 (MnCl_2), 乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$), 氯化钴 (CoCl_2), 乙酸钴 ($\text{Co}(\text{Ac})_2$), 氯化亚铁 (FeCl_2), 三氯化铁 (FeCl_3), 氯化铜 (CuCl_2), 硫酸铜 (CuSO_4), 氯化镍 (NiCl_2), 硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 硝酸银 (AgNO_3), 氯化铟 (InCl_3)。

[0008] 其中, 该层状钛酸盐线管材选用: Na-Ti-O , K-Ti-O 。

[0009] 其中, 在反应釜中通过离子交换法制备金属离子掺杂 TiO_2 线管材的制备过程是新的合成过程。

[0010] 其中, 使用一定的反应温度 (60 $\sim 240^\circ\text{C}$) 和反应时间 (4 $\sim$ 40 小时), 是为了将含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材转变为金属离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0011] 其中, 通过离子交换法制备含所交换金属离子的层状钛酸盐线管材的方法为: 使用可溶水的金属盐水溶液直接与层状钛酸盐线管材混合, 在室温 $\sim 240^\circ\text{C}$ 和 2 $\sim$ 35 小时的条件下进行离子交换。

[0012] 其中, 直接将金属盐水溶液与层状钛酸盐线管材在反应釜中混合, 于 60 $\sim 240^\circ\text{C}$ 之间处理 4 $\sim$ 40 小时, 该适量金属盐水溶液与层状钛酸盐线管材是一起放入反应釜内的。

[0013] 其中, 新的制备金属离子掺杂 TiO_2 线管材的过程, 是指此合成过程是直接离子交换反应的过程。

[0014] 其中,进行离子交换时,溶于水的金属盐与层状钛酸盐直接在反应釜内混合,不需再加其它物质。

[0015] 本发明提供一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛 (TiO_2) 线管材的方法,其优点在于:所使用的原料廉价易得;操作简单易控制;掺杂 TiO_2 线管材中的金属离子含量易控制;金属离子掺杂 TiO_2 线管材的形貌基本保持不变。

(四) 附图说明

[0016] 图 1:制备金属离子掺杂 TiO_2 线管材的流程图。

[0017] 图 2:实施例 2 制备得到的锰离子掺杂 TiO_2 线管材的电镜照片。

[0018] 图 3:实施例 8 制备得到的锰和钴离子共掺杂 TiO_2 线管材的电镜照片。

[0019] 图 4:实施例 1、例 4 和例 10 制备得到的离子掺杂 TiO_2 线管材的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

(五) 具体实施方式

[0020] 下面将结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0021] 本发明提供一种用离子交换法制备金属离子掺杂二氧化钛 (TiO_2) 线管材的方法,其制备步骤为:

[0022] 称取适量的金属盐,溶解在水中,再加入层状钛酸盐线管材进行混合,在室温~240℃,时间 2~35 小时的条件下进行离子交换,制得含有所交换的金属离子的层状钛酸盐线管材;然后,将这种含有所交换的金属离子的层状钛酸盐线管材与适量水,放在反应釜中,在 60~240℃之间反应 4~40 小时。具体实例如下:

[0023] 实验例 1:将 1.0g 氯化镉 (CdCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐 (Na-Ti-O) 线管材,在 100℃进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含有离子 Cd^{2+} 的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160℃进行反应 10h,即可制得 Cd^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0024] 实验例 2:将 1.0g 氯化锰 (MnCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100℃进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含有 Mn^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160℃进行反应 10h,即可制得 Mn^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0025] 实验例 3:将 1.0g 乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2$) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100℃进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含有离子 Mn^{2+} 的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160℃进行反应 10h,即可制得 Mn^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0026] 实验例 4:将 0.1g 氯化锰 (MnCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 160℃直接进行反应 10h,即可制得 Mn^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0027] 实验例 5:将 1.0g 氯化锌 (ZnCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100℃进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Zn^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160℃进行反应 10h,即可制得 Zn^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0028] 实验例 6:将 1.0g 氯化钴 (CoCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Co^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Co^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0029] 实验例 7:将 0.2g 氯化钴 (CoCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Co^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0030] 实验例 8:将 0.5g 氯化钴 (CoCl_2) 和 0.5g MnCl_2 共同溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0031] 实验例 9:将 0.1g 氯化汞 (HgCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Hg^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Hg^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0032] 实验例 10:将 1.0g 乙酸铅 ($\text{Pb}(\text{Ac})_2$) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Pb^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Pb^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0033] 实验例 11:将 1.0g 氯化铜 (CuCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Cu^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Cu^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0034] 实验例 12:将 1.0g 氯化铜 (CuCl_2) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Cu^{2+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 2.0mL 乙醇和 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Cu^{2+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0035] 实验例 13:将 1.0g 氯化铬 (CrCl_3) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Cr^{3+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Cr^{3+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0036] 实验例 14:将 0.2g 氯化铬 (CrCl_3) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Cr^{3+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0037] 实验例 15:将 0.2g 硝酸银 (AgNO_3) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Ag^+ 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Ag^+ 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0038] 实验例 16:将 0.2g 硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 100°C 进行离子交换 15h,冷到室温,过滤,水洗,制得含 Eu^{3+} 离子的层状钛酸盐线管材。取这种所交换的线管材 1.5g 再放入反应釜中,并加入 30mL 水,在 160°C 进行

反应 10h,即可制得 Eu^{3+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

[0039] 实验例 17:将 0.2g 硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) 溶在 30mL 水中,加入 1.5g 层状钛酸盐线管材 (Na-Ti-O),在 160°C 进行反应 10h,即可制得 Eu^{3+} 离子掺杂 TiO_2 线管材。

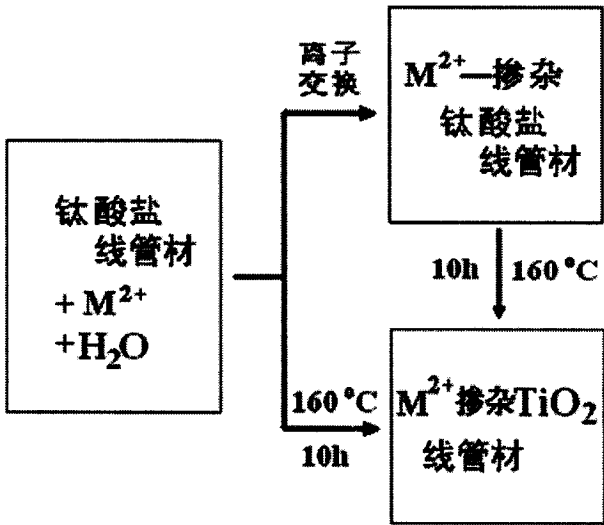


图 1



图 2



图 3

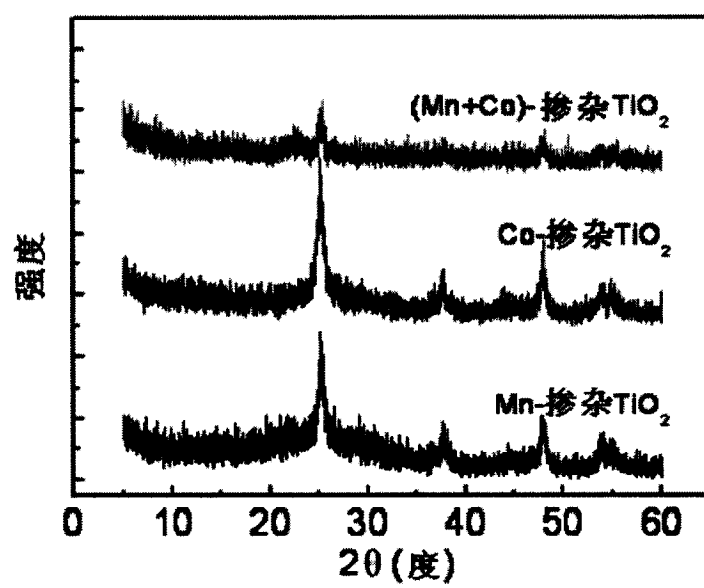


图 4