

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

C02F 1/32 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710037909.4

[43] 公开日 2007年8月15日

[11] 公开号 CN 101015790A

[22] 申请日 2007.3.8

[21] 申请号 200710037909.4

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 戴维林 徐建华 郭昌文 曹勇  
范康年

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司  
代理人 陆飞 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

可降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂及其制造方法

## [57] 摘要

本发明属于环保技术领域，具体为一种新型的用于降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂及其制备方法。该催化剂的形态是一种具有独特结构的 TiO<sub>2</sub> 微球，采用均相醇-水热法合成：即将含有一定量分散剂和尿素的四氯化钛稀醇-水溶液在密封釜中自压、晶化。再经蒸发、烘干、焙烧活化等步骤制得成品 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。该催化剂结构独特、形貌完整、大小均一、颗粒单分散、介孔发达，可大大提高其降解有机物的能力，在光催化反应中表现出极高的活性、深度矿化的选择性、目标降解物的广泛性和易于多次重复利用的特点，远远超过目前同类商业催化剂的水平，具有很高的工业应用价值。

1、一种可降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂，其特征在于具有独特的核-壳微球结构，微球尺寸为 2-10 微米，组成微球的构件为粒径在 5-15 纳米的二氧化钛纳米晶粒，该晶粒具有锐钛矿晶型的纳米介孔结构；其比表面积为 265—334 米<sup>2</sup>/克；该微球光催化剂采用均相醇-水热法合成，其中钛的来源为四氯化钛；合成时各组份的摩尔比为 Ti: 水: 乙醇: 分散剂: 尿素= 1:10 ~ 100 : 3~30 : 0.1 ~ 10 : 5 ~ 60。

2、一种如权利要求 1 所述的可降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂的制备方法，其特征在于是具体步骤如下：按各组分的用量配比，在室温、电磁搅拌下，将 3M TiCl<sub>4</sub> 溶液滴入蒸馏水中，搅拌 0.5-1 h；加入尿素，搅拌 10-30 min；加入分散剂，搅拌 1.5-3 h；加入无水乙醇，搅拌 2-4 h；将得到的澄清溶液转入高压釜内密封，在 50-120℃下晶化 5-24 h；然后取出，再过滤、水洗、乙醇洗涤，真空烘干处理，在 250-650℃下焙烧 2-4 h，即得目标产物。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所用的分散剂为冰醋酸、草酸、硫酸铵或食盐中的一种。

## 可降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明属于环保技术领域，具体为一种新型的用于紫外光降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂及其制备方法。

### 背景技术

TiO<sub>2</sub>光催化剂材料在有机污染物的降解，水和空气的净化、杀菌和消毒，生态建筑材料等领域有着非常广泛的应用前景，因而引起了世界各国政府、产业部门和学术界的广泛兴趣和关注。近十年来，半导体光催化剂材料成为世界各国科学家们研究的热点和重点，有关这方面的研究论文和专利越来越多，每年都有上千篇的研究论文发表。在实际应用中，TiO<sub>2</sub>光催化材料已用于水和空气的净化装置、自洁净玻璃表面涂层、抗菌光催化陶瓷面砖等领域，产生了巨大的经济、环境和社会效益。

然而，从实际应用和商业化考虑，二氧化钛光催化剂的活性必须进一步提高和改进。为了达到这个目的，二氧化钛光催化剂具有高的结晶度、小的颗粒尺寸和高的比表面积是必要的。在各种制备二氧化钛纳米晶体的方法中，醇-水热法被广泛采用，因为该方法具有设备投入少、温度低、容易控制等多种优点。通常用这种方法制备的二氧化钛呈锐钛矿晶形，无须进行高温热处理或仅在适中的温度下进行焙烧即可用于光催化反应，因此不会导致二氧化钛的颗粒变大和比表面积大幅下降。

二氧化钛光催化剂的光催化活性取决于二氧化钛自身的相结构和组成、结晶度、颗粒尺寸及比表面等。通常二氧化钛有三种物相，即锐钛矿、金红石和板钛矿，在这三种物相中，锐钛矿显示了良好的光催化活性，而且最近研究结果表明：如果锐钛矿中含有少量的金红石或板钛矿相，其光催化活性会得到进一步提高。在合适的温度下采用醇-水热法制备的二氧化钛，如果不进行高温热处理，二氧化钛即呈锐钛矿晶态，已经显示了较好的光催化活性。随着热处理温度的提高，二氧化钛的结晶度提高，二氧化钛的光催化活性增强。但另一方面，热处理温度的提高将导致颗粒长大和比表面的下降，二氧化钛光催化剂与其他催化材料一样，都需要有大的比表面积和小的颗粒尺寸，以便有更多的反应活性中心参加反应，增强其活性。为获得具有高光催化活性的纳米晶二氧化钛光催化剂，制备低温下即具有高热稳定性的二氧化钛光催化剂是有必要的。

### 发明内容

本发明的目的是提出一种用于降解有机污染物的具有高光催化活性、大比表面积和小颗粒尺寸的纳米晶二氧化钛微球光催化剂及其制备方法。该二氧化钛光催化剂具有特殊的

结构, 极易分离回收, 故可从根本上解决光催化剂和被降解物分离困难的问题, 显示出良好的工业化前景。

本发明提出的用于降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂, 具有独特的核-壳微球结构, 微球尺寸为 2-10 微米, 组成微球的构件为粒径在 5-15 纳米的二氧化钛纳米晶粒, 该晶粒具有锐钛矿晶型的纳米介孔结构; 其比表面积为 265—334 米<sup>2</sup>/克, 为高比表面积微米级功能材料, 比较适合于直接用于光降解有机污染物, 该微球光催化剂的微观结构见附图 1。该微球光催化剂采用均相醇-水热法合成, 其中钛的来源为四氯化钛。合成时各组份的摩尔比为 Ti: 水: 乙醇: 分散剂: 尿素= 1:10~100: 3~30: 0.1~10: 5~60。

本发明提出的用于降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂的具体制备方法如下: 按各组分的用量配比, 在室温、电磁搅拌下, 将 3M TiCl<sub>4</sub> 溶液滴入蒸馏水中, 搅拌 0.5-1 h; 加入尿素, 搅拌 10-30 min; 加入分散剂, 搅拌 1.5-3 h; 加入无水乙醇, 搅拌 2-4 h; 将得到的澄清溶液转入高压釜内密封, 在 50-120℃下晶化 5-24 h; 然后取出, 再经过滤、水洗、乙醇洗涤, 真空烘干处理, 在 250-650℃下焙烧 2-4 h, 即得目标产物。

本发明中, 所用的分散剂为冰醋酸、草酸、硫酸铵或食盐中的一种。本发明在晶化过程前加入了分散剂和乙醇, 使制得的二氧化钛光催化剂具有特殊核-壳微球结构, 在晶化过程中引入尿素作为沉淀剂, 使制得的二氧化钛微球尺度更均匀。对本发明提供的光催化剂的活性可用如下方法测试:

二氧化钛微球在溶液中对于有机污染物氧化分解的光催化活性实验在常温常压下进行。准确称取 0.5 克二氧化钛微球, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的有机物水溶液中, 在超声波作用下制成悬浮液, 搅拌并不断通入空气(50 毫升/分钟); 在紫外灯(365 纳米, 300 瓦)照射下进行反应。每半小时取样 0.5 毫升, 催化剂以高速离心去除。剩余溶液的浓度在紫外分光光度计(Shimadzu, UV2450, 270 纳米)上进行分析。降解率(%)=(剩余有机物浓度/初始有机物浓度)×100。根据高效液相色谱分析, 未探测到除被降解物以外的有机物的存在, 表明有机物在反应过程中被完全降解成水和二氧化碳。

本发明提供的光催化剂具有如下优点:

- 1、具有独特的核-壳微球结构, 微球尺寸为 2-10 微米, 组成微球的构件为粒径在 5-15 纳米的二氧化钛纳米晶粒, 晶粒具有锐钛矿晶型的纳米介孔结构, 其比表面积为 265—334 米<sup>2</sup>/克。

- 2、以紫外光为光源, 无需外加氧化剂和助剂, 可一步完全降解有机污染物。

- 3、催化剂的催化活性高, 对有机污染物可完全降解为水和二氧化碳, 可应用于多种有机物的光催化降解反应中, 降解率均接近 100%, 具有极大的工业应用价值。

4、该催化剂反应条件温和，反应装置简单，制备效率高，对被降解物的纯度要求低，是一种普适的多功能光催化剂。

5、该催化剂制备简单，机械强度大，耐磨损，适用范围宽广，可回收利用次数较多（大于10次），成本较低。

#### 附图说明

图1为催化剂的扫描和透射电子显微镜照片

#### 具体实施方式

下面通过实施例进一步描述本发明。

##### 实施例1：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入50 mL蒸馏水中，搅拌1 h，加尿素40 g，搅拌20 min，加硫酸铵5.0 g，搅拌2 h，加无水乙醇50 mL，搅拌4 h。将得到的澄清溶液转入200 mL高压釜内密封，在50℃下晶化20 h后取出；过滤，水洗，乙醇洗涤，80℃真空烘24 h，250℃焙烧2 h。可得白色 $\text{TiO}_2$ 微球，记为1#催化剂。

##### 实施例2：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入50 mL蒸馏水中，搅拌1 h，加尿素30 g，搅拌20 min，加硫酸铵5.0 g，搅拌2 h，加无水乙醇6.5 mL，搅拌4 h。将得到的澄清溶液转入200 mL高压釜内密封，在100℃下晶化20 h后取出；过滤，水洗，乙醇洗涤，100℃真空烘24 h，550℃焙烧3 h。可得白色 $\text{TiO}_2$ 微球，记为2#催化剂。

##### 实施例3：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入6.5 mL蒸馏水中，搅拌1 h，余同实施例1，记为3#催化剂。

##### 实施例4：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入30 mL蒸馏水中，搅拌4 h，改用食盐为分散剂，余同实施例1，记为4#催化剂。

##### 实施例5：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入65 mL蒸馏水中，搅拌3 h，余同实施例1，记为5#催化剂。

##### 实施例6：

室温下，电磁搅拌，将12.5 mL的3M  $\text{TiCl}_4$ 溶液滴入30 mL蒸馏水中，搅拌4 h，改用草酸为分散剂，余同实施例1，记为6#催化剂。

##### 实施例7：

室温下，电磁搅拌，将 12.5 mL 的 3M  $\text{TiCl}_4$  溶液滴入 30 mL 蒸馏水中，搅拌 4 h，改用冰醋酸为分散剂，余同实施例 1，记为 7#催化剂。

#### 实施例 8:

室温下，电磁搅拌，将 12.5 mL 的 3M  $\text{TiCl}_4$  溶液滴入 30 mL 蒸馏水中，搅拌 4 h，焙烧温度改为 650 度，余同实施例 2，记为 8#催化剂。

#### 实施例 9:

室温下，电磁搅拌，将 12.5 mL 的 3M  $\text{TiCl}_4$  溶液滴入 30 mL 蒸馏水中，搅拌 4 h，分散剂硫酸铵用量改为 0.5 克，余同实施例 2，记为 9#催化剂。

#### 实施例 10:

室温下，电磁搅拌，将 12.5 mL 的 3M  $\text{TiCl}_4$  溶液滴入 30 mL 蒸馏水中，搅拌 4 h，尿素用量改为 11 克，余同实施例 2，记为 10#催化剂。

#### 实施例 11:

室温下，电磁搅拌，将 12.5 mL 的 3M  $\text{TiCl}_4$  溶液滴入 30 mL 蒸馏水中，搅拌 4 h，分散剂硫酸铵用量改为 135 克，余同实施例 2，记为 11#催化剂。

将上述催化剂分别应用于不同的光催化反应中，活性结果实例如下：

反应 1：25°C 下，准确称取 0.5 克 1#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的苯酚水溶液中，在超声波作用下制成悬浮液，搅拌并不断通入空气（50 毫升/分钟）；在紫外灯（365 纳米，300 瓦）照射下进行反应。每半小时取样 0.5 毫升，催化剂以高速离心去除。剩余溶液的浓度在紫外分光光度计（Shimadzu, UV2450, 270 纳米）上进行分析。

反应 2：25°C 下，准确称取 0.5 克 2#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的苯酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 3：25°C 下，准确称取 0.5 克 3#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的对苯二酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 4：25°C 下，准确称取 0.5 克 4#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的对苯醌水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 5：25°C 下，准确称取 0.5 克 5#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的甲基橙水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 6：25°C 下，准确称取 0.5 克 6#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的苯酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 7：25°C 下，准确称取 0.5 克 7#催化剂，然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的对苯二酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 8: 25℃下, 准确称取 0.5 克 9# 催化剂, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的甲基橙水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 9: 25℃下, 准确称取 0.5 克 11# 催化剂, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的对苯二酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 10: 25℃下, 准确称取 0.5 克 13# 催化剂, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的甲基橙水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 11: 25℃下, 准确称取 0.5 克 14# 催化剂, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的苯酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

反应 12: 25℃下, 准确称取 0.5 克商业催化剂 Degussa P25, 然后将其加入到 500 毫升浓度为 0.06 克/升的苯酚水溶液中进行反应。余同反应 1。

将反应 1~12 的活性测试结果, 所采用的反应条件及最佳结果列于附表 1。

附表 1. TiO<sub>2</sub> 光催化剂最佳反应条件及活性结果

反应	催化剂	反应温度(℃)	反应时间(h)	有机物降解率 (%)
1	1#	25	1.5	98.4
2	2#	25	1.5	95.8
3	3#	25	1.5	100
4	4#	25	1.5	100
5	5#	25	0.5	99.4
6	6#	25	1.5	92.5
7	7#	25	1.5	85.5
8	8#	25	0.5	88.3
9	9#	25	1.5	98.0
10	10#	25	0.5	86.7
11	11#	25	1.5	97.0
12	Degussa P25	25	1.5	60.1

根据上表的实验结果表明, 本发明用于降解有机污染物的二氧化钛微球光催化剂在对多种有机污染物的光催化反应中均取得了较好的结果, 远高于商业催化剂 Degussa P25 的降解能力, 是一种高效、普适的光催化材料。

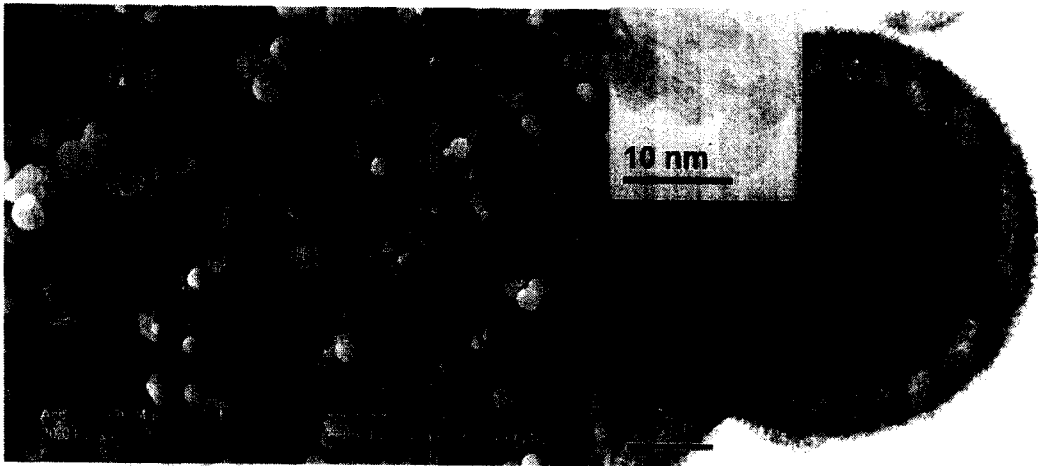


图 1