

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

B01J 21/06

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97107833.5

[43]公开日 1999年6月23日

[11]公开号 CN 1220185A

[22]申请日 97.12.18 [21]申请号 97107833.5

[71]申请人 中国科学院光电技术研究所

地址 610209 四川省成都市双流350信箱

[72]发明人 黄占杰

[74]专利代理机构 中国科学院成都专利事务所

代理人 张一红 孙媛璞

权利要求书1页 说明书4页 附图页数1页

[54]发明名称 二氧化钛光催化剂及其制法

[57]摘要

二氧化钛光催化剂及其制法，属于环保技术领域。其特征是常温下向钛的醇盐类原料中加入溶剂醇类、催化剂酸和水，其摩尔浓度为醇盐3—23，醇类72—92，水2—14，微量酸与醇盐的摩尔比例为0.01—0.03，配成均匀溶液后，经水解和缩合反应得到溶胶，拉制成纤维，经高温处理、水解干燥制得具有锐钛矿晶型纤维结构的二氧化钛光催化。产品具有充分空隙，易通气，透水，透光性好，反应比表面积大，易清洗回收，无二次污染，催化效率高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

- 1、二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：常温下以钛的醇盐类为主要原料，加入溶剂醇类和催化剂酸，在连续搅拌下缓缓加入纯水，其摩尔浓度分别为醇盐 $Ti(OC_4H_9)_4$  3-23，醇类 $C_2H_5OH$  72-92，水 $H_2O$  2-14，微量酸与醇盐的摩尔比例为0.01-0.03，配成均匀溶液后，经水解和缩合反应得到溶胶，再拉制成纤维，自室温升至380-730℃，保温0.5-1.5小时，经水解干燥后制得具有锐钛矿晶型纤维结构的二氧化钛光催化。
- 2、如权利要求1所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：在钛的醇盐类的醇溶液中加入变价金属的可溶性盐类水溶液100PPM-1000PPM，制成溶胶，再拉制成纤维，自室温升至380-730℃，保温0.5-1.5小时，经水解干燥后制得含掺杂金属氧化物的纤维状的二氧化钛光催化剂。
- 3、如权利要求1或2所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：向钛的醇盐-醇溶液中添加 1-3vol%的0.5wt%高分子化合物聚乙烯醇或乙酰丙酮或羟基丙基纤维素。
- 4、如权利要求1或2所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：所说的钛的醇盐类为钛酸乙酯或钛酸异丙酯或钛酸丁酯。
- 5、如权利要求1或2所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：所说的醇类为乙醇或丙醇或异丙醇或丁醇或异丁醇。
- 6、如权利要求1所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：所说的酸为盐酸或醋酸或硝酸或硫酸。
- 7、如权利要求1或2所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：所说的变价金属包括铁、钴、镍、铜、银、钒、铬、钨、镧、铈、钕中的一种或其组合，其盐类可以是硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐。
- 8、如权利要求1或2或3所述的二氧化钛光催化剂及其制法，其特征在于：溶胶的粘度为50-1000泊，温度在30-80℃时，可将溶胶注入甩丝机中拉制成纤维，也可用手工快速挑丝成纤维。

# 说 明 书

## 二氧化钛光催化剂及其制法

本发明是一种二氧化钛光催化剂及其制法，属于用于污水、废气处理、环保的催化剂及制备技术领域。

由于经济高速发展产生的工业废水、废气和生活污水等，使环境污染日益严重，尤其是工业清洗剂、洗涤剂、农药的大量应用，使废水中的有机氯化物、硫磷化合物大量增加，用传统的混凝、沉淀、过滤、氯消毒以及活性污泥法等，均难以彻底除去。而汽车废气、工业烟尘、生活中恶臭气体等，则造成大气污染，成了全球性的社会问题，亟待解决。

目前污水的处理，通常使用的二氧化钛光催化剂呈微细粉末状，悬浮于被处理水溶液中，在光照下使溶于水的有机污染物分子在接触到催化剂表面时被氧化分解，使一些重金属离子被还原沉积出来，还可以抑制和杀灭细菌。其不足之处在于：1、粉末状的二氧化钛光催化剂，悬浮于被处理液中，使用后难以分离回收，造成二氧化钛光催化剂的浪费和二次污染。2、粉末状的二氧化钛光催化剂在被处理液中易形成胶体，不便清洗，影响使用效果。为解决二氧化钛光催化剂不易分离回收造成的浪费和二次污染的问题，以各种材料如玻璃、陶瓷、金属等基板为载体，用粘接剂或用溶胶凝胶法在载体上涂镀二氧化钛薄膜，制成均相催化剂，可用于处理污水和用于处理工业废气，能使空气中的 $\text{NO}_x, \text{SO}_x, \text{NH}_3$ ，硫醇，乙醛等污染物分解，其不足之处是：载体上的二氧化钛膜层脱落，影响使用，其比表面积较小，催化效率低。

本发明的目的在于避免上述现有技术的不足而提供一种以钛的醇盐—醇类一水的三组分系统，用溶胶凝胶法直接制成二氧化钛光催化剂，该催化剂呈纤维状，用于填充在反应器中或悬浮于被处理液中，或制成滤片、滤网、编织布等，直接与液体或气体介质接触，在光照下起催化作用，可连续处理废水、废气，达到净化环境之目的。

本发明的目的可以通过以下措施来达到：常温下以钛的醇盐类为主要原料，加入溶剂醇类和催化剂酸，在连续搅拌下缓缓加入纯水，其摩尔浓度分别为醇盐 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  3-23，醇类 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  72-92，水 $\text{H}_2\text{O}$  2-14，微量酸与醇盐的摩尔比例为0.01-0.03，配成均匀溶液后，经水解和缩合反应得到溶胶，再拉制成纤维，自室温升至380-730℃，保温0.5-1.5小时，经水解干燥后制得具有锐

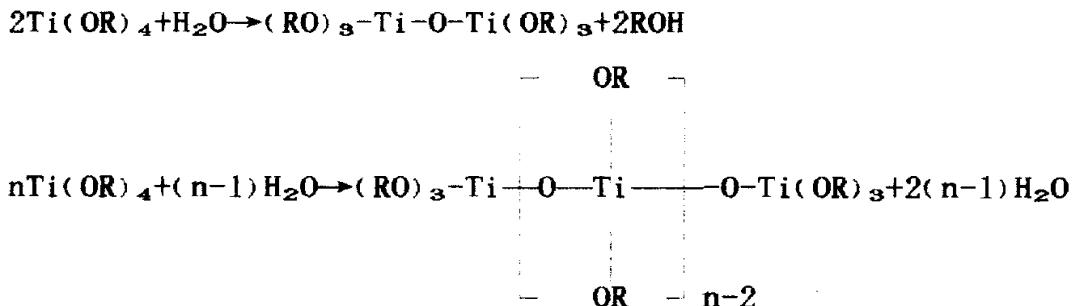
钛矿晶型纤维结构的二氧化钛光催化。

本发明的目的还可以通过以下措施来达到：在钛的醇盐类的醇溶液中加入变价金属的可溶性盐类水溶液100PPM-1000PPM，制成溶胶，再拉制成纤维，自室温升至380-730℃，保温0.5-1.5小时，经水解干燥后制得含掺杂金属氧化物的晶型纤维结构的二氧化钛光催化剂；向钛的醇盐-醇溶液中添加1-3vol%的0.5wt%高分子化合物，聚乙烯醇或乙酰丙酮或羟基丙基纤维素；钛的醇盐类为钛酸乙酯或钛酸异丙酯或钛酸丁酯；醇类为乙醇或丙醇或异丙醇或丁醇或异丁醇；酸为盐酸或醋酸或硝酸或硫酸；变价金属包括铁、钴、镍、铜、银、钒、铬、钨、镧、铈中的一种或其组合，其盐类可以是硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐；溶胶的粘度为50-1000泊，温度在30-80℃时，可将溶胶注入甩丝机中拉制成纤维，也可用手工快速挑丝成纤维。

附图为 $TiO_2$ 纤维生成区组成图

本发明下面将作进一步的详述：

在钛的醇盐-醇类-水的三组分系统中，加入微量酸作为催化剂，使醇盐水解、缩合，通过控制加水量，使水解产物具有一维链状结构，粘度增大，具有可拉丝性。醇盐包括钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯；作溶剂的醇类包括乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇；催化剂采用盐酸、醋酸、硝酸、硫酸，以盐酸和醋酸为好。由于钛醇盐水解速度快，需水量低于理论值时即可反应，其反应机理如下：



$Ti(OC_4H_9)_4-C_2H_5OH-H_2O$ 的三组分系统中， $TiO_2$ 纤维形成区的组成范围为(mol%)： $Ti(OC_4H_9)_4$  3-23， $C_2H_5OH$  72-92， $H_2O$  2-14（如附图所示）， $Ti(OC_4H_9)_4$  5-18， $C_2H_5OH$  78-88， $H_2O$  3-8为较好的组成范围；添加的HCl量与醇盐的摩尔比例为 0.01-0.03。

向钛的醇盐-醇溶液中添加1-3vol%的0.5wt%聚乙烯醇高分子化合物（或乙酰丙酮、羟基丙基纤维素），可以增加溶液粘度，有利于拉丝操作。

按上述方法得到的均匀溶胶，随着反应的进行，粘度增加，可以通过手工

或机械办法拉丝。例如：用玻璃棒沾取少量溶胶快速挑起，可得到短纤维。把得到的纤维在空气中放置，使其进一步水解，在120℃干燥1小时，再缓缓加热，除去其中的水分子及有机物，纤维转变为具有锐钛矿结晶的TiO<sub>2</sub>纤维。热处理温度应在380-730℃范围内。低于380℃，纤维中残留无定形相，高于730℃，会出现催化活性低的金红石相。

为了进一步提高TiO<sub>2</sub>纤维的光反应活性，向纤维中添加金属离子铁或钴、镍、铜、银、钒、铬、钨、镧、铈、钕等的一种或一种以上。方法是将该金属的可溶性盐，按其与TiO<sub>2</sub>的比例(100-1000PPM)，引入钛的醇盐的乙醇溶液中，制成溶胶，再按上述方法拉丝和热处理。

上述纤维状TiO<sub>2</sub>光催化剂，可以在太阳光或各种人造光源(如紫外灭菌灯、高压水银灯、光化学荧光灯、氙灯、金属卤素灯)等含短波长(200-400μm)光线的照射下，在其表面具有极强氧化性的自由基(·OH)或极强还原能力的活性氧离子(O<sub>2-</sub>)，它们几乎能无选择地与各类有机物反应，达到环境净化的目的。利用光催化剂表面的氧化还原反应，可以将与其表面接触的细菌、霉菌杀死，或抑制其繁殖，保持清洁的卫生环境，作为特殊抗菌材料，用于医院、食品厂、生物制品厂等特定环境，可保证无菌环境，减少交叉感染；用作家庭用品，可以除去细菌滋生的臭味。

实施例1：钛酸四丁酯10克，加入无水异丁醇44克，搅拌均匀，将0.5ml含35% HCl与去离子水0.4ml混合，逐渐加入醇盐溶液中，在室温下连续搅拌得到透明略带黄色的溶胶。当粘度增大变稠时，用玻璃棒不断从溶胶中挑起，至能拉成纤维时，停止搅拌，迅速重复挑丝操作，至粘度不宜拉丝为止。将得到的纤维在空气中放置10小时，120℃干燥1小时，然后由室温加热至380℃，保持30分钟，随炉冷却至室温。用X射线衍射仪测定表明，纤维具有锐钛矿型结构，此纤维具有光催化活性。

实施例2：用化学纯钛酸乙酯61毫升，加入无水乙醇10毫升，盐酸(35%)1.5毫升，在连续搅拌条件下逐渐加入去离子水1毫升，使钛醇盐水解缩合，当反应生成链状聚合物时，其粘度增大而可以拉丝，将此溶胶注入离心甩胶机中，调整转速在离心作用下，溶胶由分布在容器壁上的小孔中甩出，并在空气中固化为凝胶纤维。在空气中放置8小时，使其水解充分完成。于120℃干燥1小时后，由室温缓缓加热至700℃，保持1.5小时得到具有良好光催化活性的TiO<sub>2</sub>纤维，其结晶类型为锐钛矿型。

实施例3：在34克钛酸四丁酯中加入异丁醇38克，搅拌均匀。将5%聚乙烯

醇水溶液1毫升加入浓度为0.1M的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液1毫升中，混匀，将此混合溶液逐渐加入钛醇盐溶液中，在室温下连续搅拌，直到能拉丝的粘度时，用甩丝机甩丝。在室温下放置24小时，然后慢慢升温至500℃，保持1小时后冷却至室温，得到含 $\text{Fe}^{3+}$ 的 $\text{TiO}_2$ 纤维。

本发明相比已有技术具有如下优点：

- 1、采用以钛的醇盐—醇类—水的三组分系统，醇类作为溶剂，加入微量酸作为催化剂，使醇盐水解、缩合，钛醇盐水解速度快，需水量低于理论值时即可反应。通过控制加水量，使水解产物具有一维链状结构，粘度增大，具有可拉丝性，从而可直接制得不需任何载体的具有锐钛矿晶型纤维结构的二氧化钛光催化。
- 2、松散堆结的纤维状光催化剂，具有充分空隙，易通气，透水，透光性好，反应比表面积大，易清洗回收，无二次污染。在日光或含短波长(200—400nm)光的照射下，光催化剂表面产生电子及空穴对，与水或水中溶解氧反应，形成强氧化性自由基及还原性粒子超氧离子，使有机污染物分解，其催化效率高。
- 3、在钛的醇盐溶液中加入变价金属离子，制成的含掺杂金属氧化物的纤维状的二氧化钛光催化剂，可以提高其光催化反应活性，提高光能的利用率。
- 4、向钛的醇盐—醇溶液中添加适量高分子化合物，如聚乙烯醇、乙酰丙酮、羟基丙基纤维素等，可增加溶液粘度，有利于拉丝操作。
- 5、采用溶胶—凝胶法制成 $\text{TiO}_2$ 纤维光催化剂，可充填于反应容器中，或悬浮于液相中，或直接制成滤片、滤网、编织布等，直接与液体或气体介质接触，利用光催化剂表面的氧化还原反应，可用于污水、废水及废气的连续处理，可以将与其表面接触的细菌、霉菌杀死，或抑制其繁殖，或对染料脱色，保持清洁的卫生环境；作为特殊抗菌材料，用于医院、食品厂、生物制品厂等特定环境，可保证无菌环境，减少交叉感染；用作家庭用品，可以除去细菌滋生的臭味，用途非常广泛。

说 明 书 附 图

