



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102826597 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201210292798. 2

US 20110253012 A1, 2011. 10. 20, 权利要求

(22) 申请日 2012. 08. 17

2.

(73) 专利权人 南京信息工程大学

审查员 韩宇

地址 210044 江苏省南京市浦口区宁六路
219 号

(72) 发明人 刘斌 姚义俊 苏静 沈国柱
苏义

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所
(普通合伙) 32238

代理人 张立荣

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B01J 21/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1962458 A, 2007. 05. 16, 实施例 1.

CN 101007651 A, 2007. 08. 01, 实施例 1.

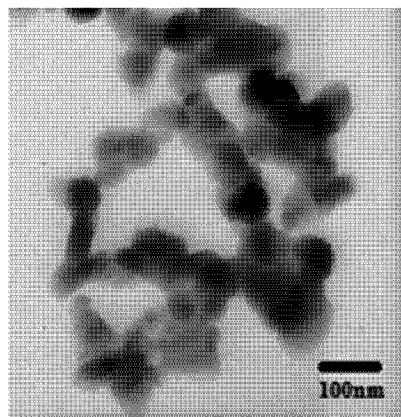
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备纳米二氧化钛的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备纳米二氧化钛的方法, 属于光催化材料技术领域。所述方法, 包括如下步骤: 配制钛酸盐溶液、质量百分比浓度为 0. 5% ~ 1. 5% 的明胶溶液, 将明胶溶液加入钛酸盐溶液, 搅拌直至得到凝胶, 将所述凝胶置干燥, 得到分散均匀的白色粉体, 煮沸, 水洗, 然后用乙醇洗涤, 空气中自然干燥, 得到纳米二氧化钛。本发明为了克服现有纳米二氧化钛溶胶-凝胶制备技术中的不足, 提供了一种简单的低温制备工艺, 得到的纳米二氧化钛粒径分布均匀, 分散性好, 避免了纳米二氧化钛粒子间的团聚。



1. 一种制备纳米二氧化钛的方法,其特征在于包括如下步骤:
 - a. 将钛酸丁酯、钛酸丙酯和钛酸乙酯中的一种或两种以上的混合物与溶剂按体积比为 1:2 ~ 5,配制溶液;
 - b. 将明胶溶于 75℃ ~ 85℃ 的水中配制质量百分比浓度为 0.5% ~ 1.5% 的明胶溶液;
 - c. 按所述明胶溶液与步骤 a 所述溶液体积比 1:3 ~ 5,将明胶溶液加入步骤 a 所述溶液,搅拌均匀后,用酸调节溶液 pH 值至 2 ~ 4,搅拌直至得到凝胶;
 - d. 将所述凝胶置 45℃ ~ 50℃ 烘箱干燥 4-6 小时,得到分散均匀的白色粉体;
 - e. 将所述白色粉体放入水中煮沸 10 ~ 30min,过滤取沉淀,将该沉淀用水洗涤,然后用乙醇洗涤,空气中自然干燥,得到纳米二氧化钛。
2. 根据权利要求 1 所述制备纳米二氧化钛的方法,其特征在于步骤 a 中的溶剂为甲醇、乙醇或丙醇。
3. 根据权利要求 2 所述制备纳米二氧化钛的方法,其特征在于步骤 c 中所述酸为硝酸或盐酸。
4. 根据权利要求 3 所述制备纳米二氧化钛的方法,其特征在于步骤 e 中乙醇洗涤的次数为 3 次。

一种制备纳米二氧化钛的方法

技术领域

[0001] 本发明属于光催化材料技术领域,具体涉及一种具有锐钛矿晶型的纳米二氧化钛的低温制备方法。

背景技术

[0002] 环境友好型光催化技术具有低能耗、易操作、无二次污染等特点,且有望利用太阳能,在有机合成、光解水、环境治理等领域显示广阔的应用前景。二氧化钛(TiO_2)具有光催化活性高、性能稳定、无二次污染和价廉易得等特点,被认为是最具应用前景的光催化剂。在光催化技术领域,如何提高光催化反应的光量子产率,是应用所面临的主要难题。纳米尺度的二氧化钛的光吸收边带边界蓝移,有更高的氧化-还原电位;粒径小的纳米晶二氧化钛能有效地减少光生电子和光生空穴的复合,使更多的电子和空穴能参与氧化-还原反应;同时,纳米二氧化钛巨大的表面能将反应物吸附在表面上,也有利于反应的进行。因此,近年来纳米二氧化钛光催化剂制备工作者极大的兴趣。

[0003] 目前,有关纳米二氧化钛的制备方法主要有:水热合成法,控制水解法,溶胶-凝胶法,微乳液法,沉淀法,化学气相沉积法等。其中溶胶-凝胶法是以钛醇盐为原料,在有机介质中进行水解、缩聚反应,使溶液经溶胶、凝胶过程后,凝胶干燥,煅烧成粉体的方法。该法制备的纳米二氧化钛粒径小,分布均匀,分散性好。但由于要以钛醇盐为原料,又加入大量的有机试剂,成本高。而且该法将干燥获得的前驱物直接进行煅烧,产物易团聚,限制了产品诸多优异性能的发挥。

发明内容

[0004] 本发明为了克服现有纳米二氧化钛溶胶-凝胶制备技术中的不足,提供了一种简单的低温制备工艺,得到的纳米二氧化钛粒径分布均匀,分散性好,避免了纳米二氧化钛粒子间的团聚。

[0005] 本发明提供一种制备纳米二氧化钛的方法,包括如下步骤:

[0006] a. 按钛酸盐和溶剂的体积比为 1:2~5,配制钛酸盐溶液;

[0007] b. 将明胶溶于 75℃~85℃的水中配制质量百分比浓度为 0.5%~1.5%的明胶溶液;

[0008] c. 按所述明胶溶液与钛酸盐溶液体积比 1:3~5,将明胶溶液加入钛酸盐溶液,搅拌均匀后,用酸调节溶液 pH 值至 2~4,搅拌直至得到凝胶;

[0009] d. 将所述凝胶置 45℃~50℃烘箱干燥 4-6 小时,得到分散均匀的白色粉体;

[0010] e. 将所述白色粉体放入水中煮沸 10~30min,过滤取沉淀,将该沉淀用水洗涤,然后用乙醇洗涤,空气中自然干燥,得到纳米二氧化钛。

[0011] 步骤 a 中的钛酸盐为钛酸丁酯、钛酸丙酯和钛酸乙酯中的一种或两种以上的混合物。

[0012] 步骤 a 中的溶剂为甲醇、乙醇或丙醇

[0013] 步骤 c 中所述酸为硝酸或盐酸。

[0014] 步骤 e 中乙醇洗涤的次数为 3 次。

[0015] 有益效果：

[0016] (1) 本发明制备方法使用明胶作为表面活性剂在纳米二氧化钛表面形成一层有机保护膜,抑制了纳米二氧化钛晶粒的过度生长,同时阻碍了纳米粒子间的相互接触,减轻了纳米二氧化钛粒子间的团聚。得到的纳米二氧化钛颗粒粒径分布均匀。

[0017] (2) 本发明制备方法创造性使用水热法(用水煮沸,然后水洗)去除干燥前驱物中的明胶等杂质,经过水洗和醇洗得到纳米二氧化钛粉体。方法中只采用常温干燥过程和用去离子水煮沸的水热过程,没有高温煅烧工艺,进一步避免了纳米二氧化钛粒子间高温煅烧产生的团聚。所制备的纳米二氧化钛分散性好。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明实施例 1 所得纳米二氧化钛的 XRD 图谱；

[0019] 图 2 为本发明实施例 1 所得纳米二氧化钛的透射电镜照片。

具体实施方式

[0020] 以下通过具体实施例更进一步地描述本发明纳米二氧化钛的制备过程,但不限于此。

[0021] 实施例 1

[0022] a. 以钛酸丁酯为原料,乙醇为溶剂,将 10ml 钛酸丁酯在磁力搅拌器快速搅拌下缓慢滴入 30ml 乙醇中,配制钛酸丁酯溶液；

[0023] b. 将 1g 明胶溶于 49g、温度为 85℃的去离子水中配制成质量百分比浓度为 1% 的明胶溶液；

[0024] c. 将 10ml 所述明胶溶液缓慢加入 40ml 钛酸丁酯溶液中,搅拌均匀后,将质量百分比为 20% 的盐酸缓慢滴加入混合溶液,调节溶液 pH=2.7,快速搅拌直至溶液失去流动性,得到淡黄色凝胶；

[0025] d. 将所述黄色凝胶置 50℃烘箱干燥 5 小时,得到分散均匀的白色粉体；

[0026] e. 将所述白色粉体放入去离子水中煮沸 10min,过滤取沉淀,将沉淀用去离子水洗涤 3 次,然后再用乙醇洗涤 3 次,空气中自然干燥(挥发乙醇),得到纳米二氧化钛。

[0027] 采用 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对纳米二氧化钛的晶相,形貌进行了表征。图 1 为纳米二氧化钛的 XRD 图谱,衍射峰与 JCPDS 卡号为 #782486 的 PDF 标准图谱一致,没有检测到明显的杂相峰,并且在 2θ 分别为 25.39° , 37.94° , 48.06° , 54.36° 和 54.96° 的峰,与锐钛矿二氧化钛的 [101], [004], [200], [105] 和 [211] 晶面衍射峰一一对应,说明样品为锐钛矿型二氧化钛。根据 5 个衍射峰的峰宽,用谢乐公式估算样品的平均晶粒尺寸,约为 57nm。图 2 为纳米二氧化钛的 TEM 照片,其粒度均匀,分散性好,避免了纳米二氧化钛粒子间的团聚,颗粒尺寸约为 40-70nm,这与 XRD 图谱估算的结果一致。

[0028] 以上结果说明本发明采用的技术方案可以成功获得粒度分布均匀,分散性好的纳米二氧化钛粉体。

[0029] 实施例 2

[0030] a. 以钛酸乙酯为原料, 甲醇为溶剂, 将 10ml 钛酸乙酯在磁力搅拌器快速搅拌下缓慢滴入 50ml 乙醇中, 配制钛酸乙酯溶液;

[0031] b. 将 0.25g 明胶溶于 49.75g、温度为 80°C 的去离子水中配制成质量百分比浓度为 0.5% 的明胶溶液;

[0032] c. 将 20ml 所述明胶溶液缓慢加入 60ml 钛酸乙酯溶液中, 搅拌均匀后, 将质量百分比为 20% 的硝酸缓慢滴加入混合溶液, 调节溶液 pH=2.1, 快速搅拌直至溶液失去流动性, 得到淡黄色凝胶;

[0033] d. 将所述黄色凝胶置 45°C 烘箱干燥 6 小时, 得到分散均匀的白色粉体;

[0034] e. 将所述白色粉体放入去离子水中煮沸 20min, 过滤取沉淀, 将沉淀用去离子水洗涤, 然后再用乙醇洗涤 3 次, 空气中自然干燥(挥发乙醇), 得到纳米二氧化钛。

[0035] 采用 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对纳米二氧化钛的晶相, 形貌进行了表征。XRD 图谱显示, 制得的产品为锐钛矿型二氧化钛。平均晶粒尺寸约为 65nm。TEM 照片显示, 制得的产品粒度均匀, 分散性好, 避免了纳米二氧化钛粒子间的团聚, 颗粒尺寸约为 40-70nm, 这与 XRD 图谱估算的结果一致。

[0036] 以上结果说明本发明采用的技术方案可以成功获得粒度分布均匀, 分散性好的纳米二氧化钛粉体。

[0037] 实施例 3

[0038] a. 以钛酸丙酯为原料, 丙醇为溶剂, 将 10ml 钛酸丙酯在磁力搅拌器快速搅拌下缓慢滴入 20ml 乙醇中, 配制钛酸丙酯溶液;

[0039] b. 将 0.75g 明胶溶于 49.25g、温度为 75°C 的去离子水中配制成质量百分比浓度为 1.5% 的明胶溶液;

[0040] c. 6ml 所述明胶溶液缓慢加入 30ml 钛酸丙酯溶液中, 搅拌均匀后, 将质量百分比为 20% 的盐酸缓慢滴加入混合溶液, 调节溶液 pH=3.8, 快速搅拌直至溶液失去流动性, 得到淡黄色凝胶;

[0041] d. 将所述黄色凝胶置 50°C 烘箱干燥 4 小时, 得到分散均匀的白色粉体;

[0042] e. 将所述白色粉体放入去离子水中煮沸 10min, 过滤取沉淀, 将沉淀用去离子水洗涤, 然后再用乙醇洗涤 3 次, 空气中自然干燥(挥发乙醇), 得到纳米二氧化钛。

[0043] 采用 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 对纳米二氧化钛的晶相, 形貌进行了表征。XRD 图谱显示, 制得的产品为锐钛矿型二氧化钛。平均晶粒尺寸约为 47nm。TEM 照片显示, 制得的产品粒度均匀, 分散性好, 避免了纳米二氧化钛粒子间的团聚, 颗粒尺寸约为 40-70nm, 这与 XRD 图谱估算的结果一致。

[0044] 以上结果说明本发明采用的技术方案可以成功获得粒度分布均匀, 分散性好的纳米二氧化钛粉体。

[0045] 本说明书中所描述的实施例, 其配方、工艺所取名称等可以不同。凡是依据本发明专利构思所述的构造、特征及原理所做的等效或简单变化, 均包括于本发明专利的保护范围内。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代, 只要不偏离本发明的结构或超越本权利要求所定义的范围, 均属于本发明的保护范围。

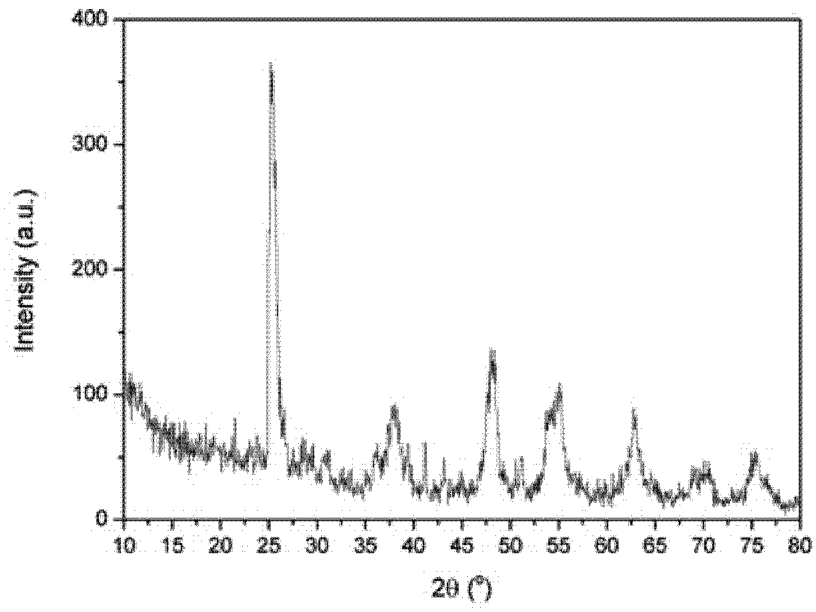


图 1

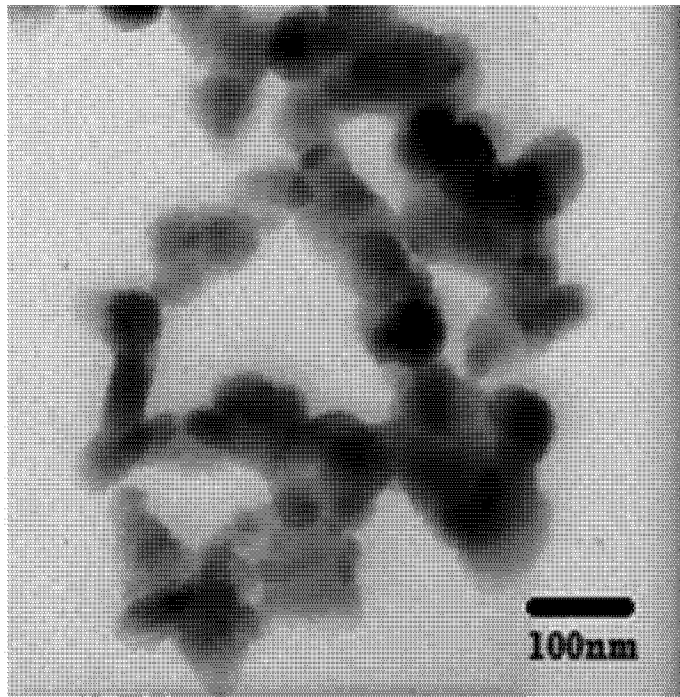


图 2