



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108816291 A

(43)申请公布日 2018.11.16

(21)申请号 201810457862.5

(22)申请日 2018.05.14

(71)申请人 福建农林大学

地址 350002 福建省福州市仓山区上下店路15号

(72)发明人 田勤奋 庄建东 范毡仔 戴举国  
魏文康 孙乾乾 曹圳 谢伟臻

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

B01J 31/26(2006.01)

B01J 31/38(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 37/32(2006.01)

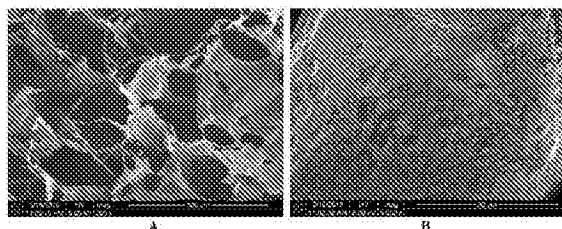
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种藻酸盐基复合光催化气凝胶材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种藻酸盐基复合光催化气凝胶材料及其制备方法,其是将纳米光催化材料超声均匀分散于水中,制得悬浊液;然后加入可溶性海藻酸盐,经剧烈搅拌后所得混合溶液倒入模具中进行冷冻干燥;将冻干后的块体材料放入固化剂溶液中固化后进一步经冷冻干燥,得到所述藻酸盐基复合光催化气凝胶材料。本发明所制备的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料具有强度高、密度低、比表面积大、耐水性强、易回收等特性,且其制备工艺简单,在深度处理污染水体方面具有很大的潜在应用价值。



1. 一种藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:
  - a) 将纳米光催化材料超声均匀分散于水中,制得悬浊液;
  - b) 将可溶性海藻酸盐加入到上述悬浊液中,剧烈搅拌使其完全溶解后继续搅拌1~4小时;
  - c) 将步骤b) 所得混合溶液消泡后倒入模具中进行冷冻干燥,得到块体材料;
  - d) 将所得块体材料放入固化剂溶液中进行固化,再经进一步冷冻干燥,得到所述藻酸盐基复合光催化气凝胶材料。
2. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述悬浊液中纳米光催化材料的浓度为0.001~5g/L。
3. 根据权利要求1或2所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述纳米光催化材料包括Ti系、Zn系、Cd系、Ag系、Bi系纳米光催化纳米材料中的任意一种或几种。
4. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述混合溶液中可溶性海藻酸盐的浓度为0.5~20g/L。
5. 根据权利要求1或4所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性海藻酸盐包括海藻酸钠、海藻酸钾、藻酸丙二醇酯中的任意一种或几种。
6. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:步骤c) 中采用超声进行消泡,超声时间为0~12h,超声后需再真空抽气0~12h。
7. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述固化剂溶液的浓度为5~80g/L;所述固化剂为任意一种碱土金属盐或其混合物。
8. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述固化的时间为1min~48h。
9. 根据权利要求1所述的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料的制备方法,其特征在于:所述冷冻干燥是以0.1~10℃/min的速率降温至-50~-10℃,冷冻0.5~12h,然后于-15~25℃、真空度为1~2000 Pa的条件下干燥6~120h。
10. 一种如权利要求1所述制备方法制得的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料。

## 一种藻酸盐基复合光催化气凝胶材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高性能光催化材料领域,具体涉及一种具有光催化性能的藻酸盐基复合气凝胶材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着光催化技术的发展,借助太阳能实现的光催化技术在环境污染净化和太阳能转化为化学能领域方面表现出了巨大的应用潜力。然而,同其他纳米材料一样,粉体光催化纳米材料在使用过程中面临着防护、回收和再利用的困难,昂贵的纳滤技术和耗时的分离过程将阻碍其工业化的进程;同时,采用粉体光催化纳米材料会产生催化剂的损失,无法重复利用,从而使粉体光催化剂在未来环境净化的实际应用过程中会受到很大的限制。

[0003] 气凝胶(Aerogel)作为一种独特的多孔结构材料,因其具有高孔隙率(大于90%)、低密度(0.003-0.5 g/cm<sup>3</sup>)、高透光性以及较低的导热系数(0.0013-0.021 W/m·k)等特点而备受关注,主要被应用于军事、建筑、能源及环境保护等方面。从功能上而言,气凝胶材料是纳米光催化材料的优良载体。藻酸盐基气凝胶是以藻酸盐为前驱体,经超临界干燥或冷冻干燥后制得。藻酸盐是从褐藻中提取出来的一种天然多糖,它是由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M单元)和 $\alpha$ -L-古洛糖醛酸(G单元)通过1-4糖苷键连接而成的无规嵌段共聚物,具有来源丰富、价廉、绿色无毒、易凝胶化、可再生、可降解以及生物相容性好等优异性能。

[0004] 随着科学技术的发展,多元材料复合化成为新材料的发展趋势,通过两种或者多种材料功能上的复合,性能上的相互弥补和优化,可制备出性能更加优异的复合材料。将纳米光催化剂与天然多糖基气凝胶材料进行复合,制备得到的材料具有高比表面积、高孔隙率、耐水性和耐紫外老化能力强、易塑型、易回收的特性,并具有良好吸附性能及高可见光催化性能,具有非常重大的意义和价值。

### 发明内容

[0005] 针对现有纳米光催化材料应用过程中存在的问题和缺陷,本发明提供了一种工艺简单、生产成本低廉且具有较高吸附能力和光催化活性的藻酸盐基复合光催化气凝胶材料及其制备方法。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

一种藻酸盐基复合光催化气凝胶材料,其制备方法包括如下步骤:

- a) 将纳米光催化材料超声均匀分散于水中,制得悬浊液;
- b) 将可溶性海藻酸盐加入到上述悬浊液中,剧烈搅拌使其完全溶解后继续搅拌1~4小时,以确保溶液分散均匀;
- c) 将步骤b)所得混合溶液消泡后倒入模具中进行冷冻干燥,得到块体材料;
- d) 将所得块体材料放入固化剂溶液中进行固化,再经进一步冷冻干燥,得到所述藻酸盐基复合光催化气凝胶材料。

[0007] 所述悬浊液中纳米光催化材料的浓度为0.001~5g/L。所述纳米光催化材料为Ti系、Zn系、Cd系、Ag系、Bi系等各类光催化纳米材料中的任意一种或几种。

[0008] 所述混合溶液中可溶性海藻酸盐的浓度为0.5~20g/L。所述可溶性海藻酸盐包括海藻酸钠、海藻酸钾、藻酸丙二醇酯中的任意一种或几种。

[0009] 步骤c)采用超声进行消泡处理,超声时间为0~12h,超声后需再真空抽气0~12h,以排出混合液中溶解的气体。

[0010] 所述固化剂溶液的浓度为5~80g/L;所述固化剂为CaCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>等碱土金属盐中的任意一种或几种。

[0011] 所述固化的时间为1min~48h。

[0012] 所述冷冻干燥是以0.1~10℃/min的速率降温至-50~-10℃,冷冻0.5~12h,然后于-15~25℃、真空度为1~2000 Pa的条件下干燥6~120h。

[0013] 与现有技术相比,本发明通过分步固化法获得了具有较高强度的藻酸盐基气凝胶材料,同时又实现了纳米光催化颗粒的高度分散和有效负载。所制备的藻酸盐基复合光催化气凝胶具有孔隙率高、比表面积大、耐水性强、易塑型、易回收的特性,并具有良好吸附性能及高可见光催化性能,同时,由于纳米光催化材料部分被包在海藻酸盐中,可提高产品耐紫外老化的能力及气凝胶的机械性能,且其工艺简单、成本低廉、条件易控、适合规模化生产,在环境污染治理领域有很大的应用前景。

## 附图说明

[0014] 图1为实施例1所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料的样品图;

图2为实施例1所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料的扫描电镜图,其中A为低倍(500倍),B为高倍(5000倍);

图3为实施例1所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料在紫外光照射下催化降解甲基橙的情况图;

图4为实施例2所制备的BiOCl-藻酸盐复合光催化气凝胶材料在紫外光照射下催化降解甲基橙的情况;

图5为实施例3所制备的Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料在可见光照射下催化降解罗丹明B的情况。

## 具体实施方式

[0015] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

[0016] 实施例1

a)称取0.1g商品化TiO<sub>2</sub>纳米粉体P25加入到100mL去离子水中,机械搅拌并超声分散1h,制得浓度为1g/L的纳米TiO<sub>2</sub>分散液;

b)在剧烈搅拌下,将0.1g海藻酸钠加入到上述纳米TiO<sub>2</sub>分散液中,剧烈搅拌使其完全溶解,此时溶液中海藻酸钠的浓度为1g/L,然后继续搅拌1h;

c)对上述混合溶液进行超声消泡及真空抽气,超声时间为30min,抽气时间为30min,以排出混合溶液中溶解的气体;

d) 将排气后的混合溶液倒入直径为90mm的培养皿中进行冷冻干燥,降温速率:1℃/min,冷冻温度:-30℃,冷冻时间:2h,然后于-5℃、真空度为200 Pa的条件下干燥24h,得到块体材料;

e) 将上述冻干后的块体材料放入浓度为10g/L的CaCl<sub>2</sub>溶液中固化30min,再按上述条件进一步冷冻干燥,得到TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料,其孔隙率为98.3%。

[0017] 图1为本实施例所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶材料的样品图。

[0018] 图2为本实施例所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶的扫描电镜图。由图2可见,所制备的产物为多孔气凝胶材料,且气凝胶表面负载有均匀分散的纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂,其大小约为几十纳米。

[0019] 称取一定量所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶(催化剂含量0.08g),加入到80mL浓度为10ppm的甲基橙溶中,以365nm紫外灯为光源,检测所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶光催化降解甲基橙的情况图,结果见图3。由图3可见,本实施例所制备的TiO<sub>2</sub>-藻酸盐复合光催化气凝胶在3h内即可将甲基橙降解完全。

[0020] 实施例2

a) 称取2g水合硝酸铋加入到10ml盐酸中,室温搅拌30min,然后用氨水调节pH=4~7,继续室温下搅拌30min,离心,洗涤,最后在110℃干燥12h,得到BiOCl白色粉末;取所得BiOCl白色粉末0.2g,加入到100mL去离子水中,机械搅拌并超声分散2h,制得浓度为2g/L的纳米BiOCl分散液;

b) 在剧烈搅拌下,将0.3g海藻酸钠加入到上述纳米BiOCl分散液中,剧烈搅拌使其完全溶解,此时溶液中海藻酸钠的浓度为3g/L,然后继续搅拌1h;

c) 对上述混合溶液进行超声消泡及真空抽气,超声时间为30min,抽气时间为30min,以排出混合溶液中溶解的气体;

d) 将排气后的混合溶液倒入直径为90mm的培养皿中进行冷冻干燥处理,降温速率:1℃/min,冷冻温度:-30℃,冷冻时间:2h,然后于-5℃、真空度为200 Pa的条件下干燥24h,得到块体材料;

e) 将上述冻干后的块体材料放入浓度为25g/L的CaCl<sub>2</sub>溶液中固化1h,再按上述条件进一步冷冻干燥,得到BiOCl-藻酸盐复合光催化气凝胶材料,其孔隙率为96.2%。

[0021] 称取一定量所制备的BiOCl-藻酸盐复合光催化气凝胶(催化剂含量0.08g),加入到80mL浓度为10ppm的甲基橙溶中,以365nm紫外灯作为光源,检测所制备的BiOCl-藻酸盐复合光催化气凝胶光催化降解甲基橙的情况,结果见图4。由图4可见,本实施例所制备的BiOCl-藻酸盐复合光催化气凝胶在2 h内即可将甲基橙降解完全。

[0022] 实施例3

a) 称取1.5mmol氯化锌加入到75ml水中,搅拌至溶解,然后在搅拌条件下加入1mmol InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O,再加入3mmol硫代乙酰胺,搅拌30min后转移至内衬为100ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,160℃保持12h,冷却至室温,离心,洗涤,最后在60℃干燥12h,得到Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>黄色粉末;称取所得Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>粉体0.5g,加入到100mL去离子水中,机械搅拌并超声分散4h,制得浓度为5g/L纳米Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>分散液;

b) 在剧烈搅拌下,将0.5g藻酸丙二醇酯加入到上述纳米Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>分散液中,剧烈搅拌使其完全溶解,此时溶液中海藻酸丙二醇酯的浓度为5g/L,然后继续搅拌1小时;

c) 对上述混合溶液进行超声消泡及真空抽气, 超声时间为30min, 抽气时间为30min, 以排出混合溶液中溶解的气体;

d) 将排气后的混合溶液倒入直径为90mm的培养皿中进行冷冻干燥处理, 降温速率:  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 冷冻温度:  $-30^{\circ}\text{C}$ , 冷冻时间: 2h, 然后于 $-5^{\circ}\text{C}$ 、真空度为200 Pa的条件下干燥24h, 得到块体材料;

e) 将上述冻干后的块体材料放入浓度为30g/L 的 $\text{CaCl}_2$ 溶液中固化1h, 再按上述条件进一步冷冻干燥, 得到 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ -藻酸盐复合光催化气凝胶材料, 其孔隙率为97.5%。

[0023] 称取一定量制备的 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ -藻酸盐复合光催化气凝胶(催化剂含量0.08g), 加入到80mL浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的罗丹明B溶液中, 使用150W卤钨灯作为光源, 并使用滤光片截止光源波长至可见光波段(420nm~800nm), 检测本实施例所制备的 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ -藻酸盐复合光催化气凝胶光催化降解罗丹明B的情况, 结果见图5。由图5可见, 在4h内即可将罗丹明B降解完全。

[0024] 对比例空白藻酸盐气凝胶

a) 在剧烈搅拌下, 将0.1g海藻酸钠加入到100mL去离子水中, 剧烈搅拌使其溶解完全, 此时溶液中海藻酸钠的浓度为1g/L, 然后继续搅拌1小时;

b) 将步骤a) 得到的藻酸盐溶液进行超声消泡及真空抽气, 超声时间为0.5h, 抽气时间为0.5h, 以排出混合溶液中溶解的气体;

c) 将排气后的藻酸盐溶液倒入直径为90mm的培养皿中进行冷冻干燥处理, 降温速率:  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 冷冻温度:  $-30^{\circ}\text{C}$ , 冷冻时间: 2h, 然后于 $-5^{\circ}\text{C}$ 、真空度为200 Pa的条件下干燥24h, 得到块体材料;

d) 将所得块体材料放入浓度为20g/L的 $\text{CaCl}_2$ 溶液中固化30min, 再经进一步冷冻干燥, 得到藻酸盐气凝胶材料, 孔隙率达97.1%, 其在紫外光下对甲基橙没有降解性能。

[0025] 由上可见, 本发明制备的藻酸盐基复合光催化气凝胶能在可见光下高效地降解有机污染物, 具有巨大的潜在工业应用前景。

[0026] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰, 皆应属本发明的涵盖范围。

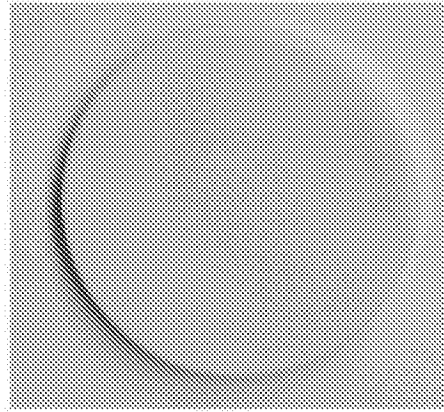


图1

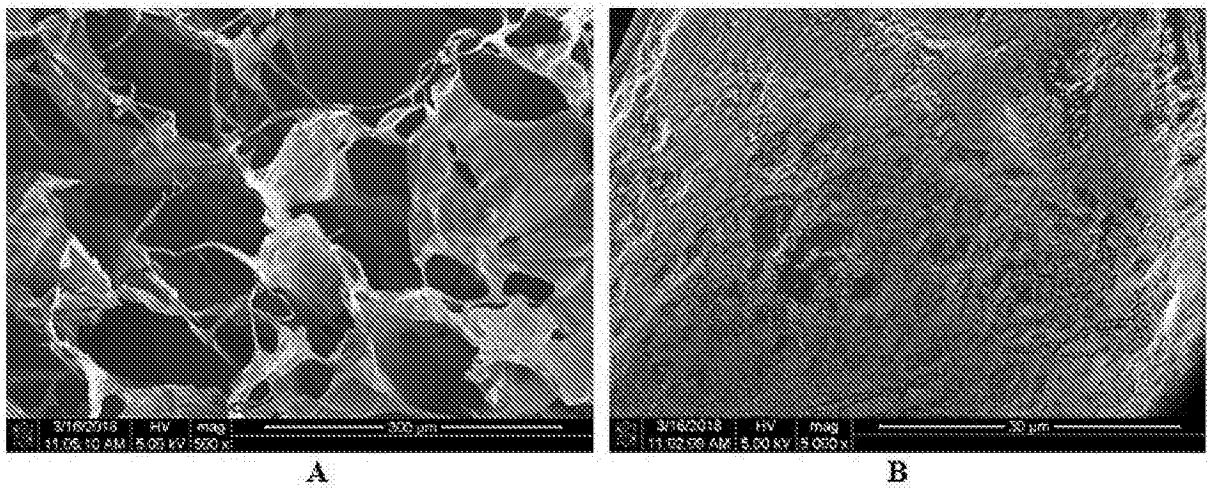


图2

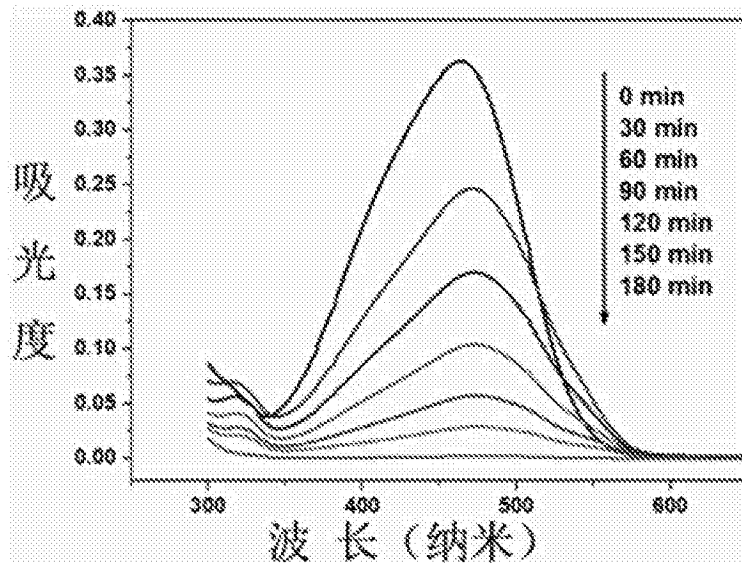


图3

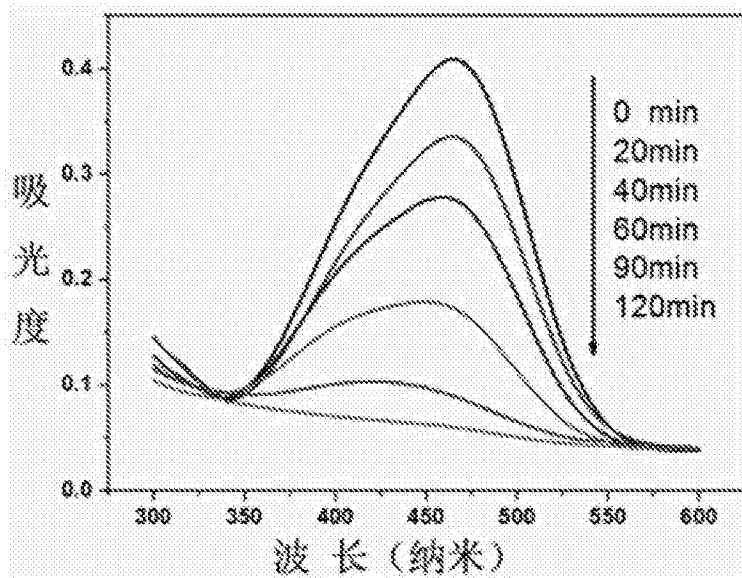


图4



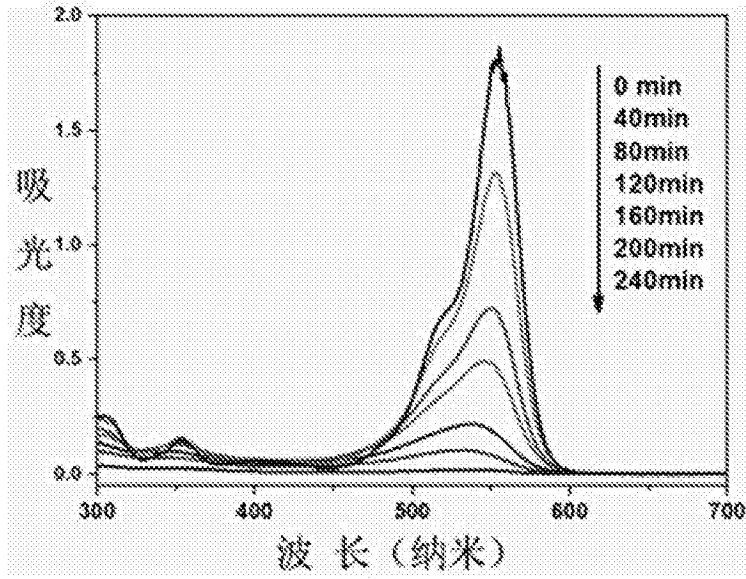


图5