



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102836729 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201210326325. X

(22) 申请日 2012. 09. 06

(71) 申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路 29 号中
国地质大学(北京)

(72) 发明人 杜悦 黄朝晖 李妍 刘艳改
房明浩

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006. 01)

C02F 1/30 (2006. 01)

C02F 1/32 (2006. 01)

C02F 101/30 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,属于光催化材料制备技术领域。 TiO_2 具有化学性质稳定,无毒,无污染,适用范围广等特点,是近年来最常用的光催化剂。本发明以黑电气石、钛酸四丁酯无水乙醇为原料,通过组分设计,采用溶胶-凝胶法制备了一系列 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料。并在 500°C 的煅烧温度制度下对磨细后的干凝胶进行煅烧,冷却后将其用于光催化降解各种有机污染物。本发明所制得的 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料中 TiO_2 的组成物相为锐钛矿相和少量金红石相, TiO_2 的平均粒径在纳米级,对污染物甲基橙的降解效果明显优于纯 TiO_2 。本发明涉及的这种 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的制备方法具有成本低、制备过程消耗能量少等突出优势。

1. 本发明涉及一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的新方法,这种光催化材料主要用于光催化降解有机污染物,其特征为:本发明以黑电气石、钛酸四丁酯和无水乙醇为主要原料,按不同比例混合,外加浓硝酸作为水解抑制剂。利用溶胶-凝胶法制备出干凝胶,磨细后在 500°C 条件下煅烧 3h,即得 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料;本发明所制得的 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料中 TiO_2 的组成物相主要为锐钛矿相少量为金红石相,所述黑电气石粉的加入量的质量百分比为 1~2%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,其特征在于:所述黑电气石粉产自河北省灵寿县,粉体粒度在 600 目;其化学组成为 B_2O_3 :9.72%、 SiO_2 :36.72%、 Fe_2O_3 :4.77%、 Al_2O_3 :31.08%、 MgO :8.71%、 Na_2O :1.90%、 CaO :1.4%、 K_2O :0.48%、 MnO :0.03%、 Li_2O :0.008%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,其特征在于:所述钛酸四丁酯原料为通常市售的原料,其纯度要求大于 99.5%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,其特征在于:所述无水乙醇为通常市售原料,其纯度要求大于 99.9%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,其特征在于:所述制备过程采用溶胶-凝胶法,凝胶过程在 40°C 的磁力搅拌下进行,所的凝胶经干燥炉在 80°C 下干燥 24h 后研磨成粉末,再经箱式电阻炉在 500°C 下煅烧 3h,冷却后即得 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料。

6. 根据权利要求 1 所述的一种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法,其特征在于:制得的光催化材料用于光催化降解甲基橙等有机污染物,效果明显优于纯 TiO_2 ,复合材料对甲基橙的最高降解率比纯 TiO_2 提高了约 21%,本发明涉及的这种 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的制备方法具有成本低、制备过程消耗能量少等突出优势,且制备出的光催化材料的光催化效果好。

一种 TiO₂/黑电气石复合光催化材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备 TiO₂/黑电气石复合光催化材料的方法, 该材料用于光催化降解甲基橙等有机污染物, 属于光催化材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 随着印染工业的不断发展, 印染废水的排放量越来越多, 其环境污染问题越来越严重, 逐渐引起了人们的重视。甲基橙废水是印染废水的重要组成部分之一, 近年来针对甲基橙处理的研究越来越多。光催化法因具有高效、环保、不产生二次污染等优点, 成为最具有开发前景的方法之一。

[0003] TiO₂ 具有化学性质稳定, 无毒, 无污染, 适用范围广等特点。与硫化物、氮化物等光催化剂相比, TiO₂ 对一些难降解的持久性有机污染物去除效果更佳, 且抗光和抗化学腐蚀性更强, 稳定性更好, 因而成为最常用的光催化剂。用于光催化的 TiO₂ 以锐钛矿相和金红石相为主, 其中锐钛矿相 TiO₂ 的光催化性能最好。但是 TiO₂ 禁带较宽 ($E = 3.2\text{eV}$), 只有吸收波长 387.5nm 以下的紫外光, 才能激发电子跃迁形成光生电子和空穴, 且光生电子和空穴易复合, 导致光量子效率降低, 从而影响 TiO₂ 的光催化效率。近年来国内外研究者为提高 TiO₂ 的光催化性能采用各种方法对其进行改性, 结果表明电气石和稀土元素的加入能够有效提高 TiO₂ 的光量子效率, 从而提高其光催化性能。

[0004] 电气石的天然电极性, 使其能够自发地吸引 TiO₂ 中的光生电子, 从而有效地避免了光生电子和空穴的再复合, 提高了光催化的量子效率。利用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/黑电气石复合光催化材料操作简便, 成本低, 能源消耗少。同时该材料克服了纯 TiO₂ 光量子效率低的缺点, 显著提高了 TiO₂ 对有机污染物甲基橙的光催化降解率。

发明内容

[0005] TiO₂ 具有化学性质稳定, 无毒, 无污染, 适用范围广等特点。且其对一些难降解的持久性有机污染物去除效果优于传统的硫化物、氮化物等光催化剂。因此成为近年来广泛使用的一种光催化剂。本发明以黑电气石、钛酸四丁酯和无水乙醇为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备了一系列 TiO₂/黑电气石复合光催化材料, 可应用于处理印染污水中的甲基橙等有机污染物。

[0006] 本发明涉及一种制备 TiO₂/黑电气石复合光催化材料的新方法, 这种光催化原料主要用于光催化降解有机污染物。其特征为: 本发明以黑电气石、钛酸四丁酯和无水乙醇为主要原料, 按不同比例混合, 利用溶胶-凝胶法制备出干凝胶, 磨细后在 500°C 条件下煅烧 3h, 即得 TiO₂/黑电气石复合光催化材料。本发明所制得的 TiO₂/黑电气石复合光催化材料中 TiO₂ 的组成物相主要为锐钛矿相少量为金红石相。所述黑电气石粉的加入量的质量百分比为 1 ~ 2%。

[0007] 所述黑电气石粉产自河北省灵寿县, 粉体粒度在 600 目。其化学组成为 B₂O₃: 9.72%、SiO₂: 36.72%、Fe₂O₃: 4.77%、Al₂O₃: 31.08%、MgO: 8.71%、Na₂O: 1.90%、CaO:

1.4%、 K_2O :0.48%、 MnO :0.03%、 Li_2O :0.008%。

[0008] 所述钛酸四丁酯原料为通常市售的原料,其纯度要求大于99.5%。

[0009] 所述无水乙醇为通常市售的原料,其纯度要求大于99.9%。

[0010] 所述制备过程采用溶胶-凝胶法,凝胶过程在40℃的磁力搅拌下进行。所的凝胶经干燥炉在80℃下干燥24h后研磨成粉末,再经箱式电阻炉在500℃下煅烧3h,冷却后即得 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料。

[0011] 制得的 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料中 TiO_2 的组成物相为锐钛矿相和少量金红石相, TiO_2 的平均粒径在纳米级。制得的复合光催化材料用于光催化降解甲基橙等有机污染物,效果明显优于纯 TiO_2 ,复合光催化材料对甲基橙的最高降解率比纯 TiO_2 提高了约21%。本发明涉及的这种 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的制备方法具有成本低、制备过程消耗能量少等突出优势,且制备出的光催化材料的光催化效果好。

具体实施方式

[0012] 下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步说明:

[0013] 本发明制备过程中采用的原料配方和配比分别为:无水乙醇与钛酸四丁酯的体积比1:1,黑电气石粉占总配料质量分数的1~2%。其中,黑电气石粉粒度为600目,纯度要求大于99.8%;无水乙醇的纯度要求大于99.5%;钛酸四丁酯纯度要求大于99.5%;水解抑制剂浓硝酸的加入量为3滴/10ml钛酸四丁酯。

[0014] 本发明提出的这种制备 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的方法:首先取100g黑电气石粉,置于烧杯中,加入去离子水超声分散1h,经真空泵抽滤后加入1mol/L的盐酸溶液,超声分散1h后,静置24h,倒去多余盐酸,用去离子水多次洗涤至中性,放入烘箱中干燥备用。将10ml $Ti(OC_4H_9)_4$ 溶于10ml无水乙醇中,同时用胶头滴管加入3滴浓硝酸,用保鲜膜封口,经磁力搅拌器在40℃下剧烈搅拌30min,得到透明溶液①。将1.5ml去离子水、15ml无水乙醇、1ml浓硝酸共同加入分液漏斗中,得到混合溶液②,以1滴/2s的速度缓慢滴加到溶液①中,以延缓水解速度,避免形成团聚和沉淀,同时剧烈搅拌,得到透明溶胶。在所得溶胶中加入预处理后的黑电气石粉,再经磁力加热搅拌器剧烈搅拌40min后,室温下陈化24h,得到透明凝胶。透明凝胶经烘箱干燥(干燥温度为80℃,干燥时间为24h)除去溶剂后,将所得干凝胶研磨成细粉,再于500℃下煅烧3h,即得 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料。

[0015] 一种 TiO_2 /黑电气石复合光催化材料的制备工艺流程为:原料→原料预处理→配料混料→磁力搅拌→室温下陈化→干燥→煅烧→ TiO_2 /黑电气石复合光催化材料

[0016] 实施例1

[0017] 原料预处理:

[0018] 将黑电气石粉置于烧杯中,用去离子水和1mol/L的盐酸溶液超声分散各1h后,静置24h,倒去多余盐酸,用去离子水多次洗涤至中性,放入烘箱中干燥备用。

[0019] 原料及配比:无水乙醇与钛酸四丁酯各10ml,黑电气石粉占总配料质量分数的1.0%。

[0020] 配料混料:

[0021] 将无水乙醇与钛酸四丁酯按照上述配比装入烧杯中,同时用胶头滴管加入3滴浓硝酸,用保鲜膜封口,经磁力搅拌器在40℃下剧烈搅拌30min,得到透明溶液①。将1.5ml

去离子水、15ml 无水乙醇、1ml 浓硝酸共同加入分液漏斗中,得到混合溶液②,以 1 滴 /2s 的速度缓慢滴加到溶液①中,同时剧烈搅拌,得到透明溶胶。在所得溶胶中加入预处理后的黑电气石粉 0.312g,再经磁力加热搅拌器剧烈搅拌 40min。

[0022] 室温下陈化:

[0023] 将搅拌好的溶胶在室温下陈化 24h,得到透明凝胶。

[0024] 干燥:

[0025] 将透明凝胶用烘箱干燥(干燥温度为 80℃,干燥时间为 24h)除去溶剂后。

[0026] 煅烧:

[0027] 将所得干凝胶研磨成细粉,再于 500℃下煅烧 3h,即得 TiO₂/黑电气石复合光催化材料。

[0028] 检验:黑电气石掺杂量为 1.0%的 TiO₂/黑电气石复合光催化材料中 TiO₂的物相组成为 87.15%锐钛矿相和 12.85%金红石相,平均粒径为 43.83nm,对甲基橙的降解率为 86.37%

[0029] 实施例 2

[0030] 原料预处理:

[0031] 将黑电气石粉置于烧杯中,用去离子水和 1mol/L 的盐酸溶液超声分散各 1h 后,静置 24h,倒去多余盐酸,用去离子水多次洗涤至中性,放入烘箱中干燥备用。

[0032] 原料及配比:无水乙醇与钛酸四丁酯各 10ml,黑电气石粉占总配料质量分数的 1.5%。

[0033] 配料混料:

[0034] 将无水乙醇与钛酸四丁酯按照上述配比装入烧杯中,同时用胶头滴管加入 3 滴浓硝酸,用保鲜膜封口,经磁力搅拌器在 40℃下剧烈搅拌 30min,得到透明溶液①。将 1.5ml 去离子水、15ml 无水乙醇、1ml 浓硝酸共同加入分液漏斗中,得到混合溶液②,以 1 滴 /2s 的速度缓慢滴加到溶液①中,同时剧烈搅拌,得到透明溶胶。在所得溶胶中加入预处理后的黑电气石粉 0.4703g,再经磁力加热搅拌器剧烈搅拌 40min。

[0035] 室温下陈化:

[0036] 将搅拌好的溶胶在室温下陈化 24h,得到透明凝胶。

[0037] 干燥:

[0038] 将透明凝胶用烘箱干燥(干燥温度为 80℃,干燥时间为 24h)除去溶剂后。

[0039] 煅烧:

[0040] 将所得干凝胶研磨成细粉,再于 500℃下煅烧 3h,即得 TiO₂/黑电气石复合光催化材料。

[0041] 检验:黑电气石掺杂量为 1.5%的 TiO₂/黑电气石复合光催化材料中 TiO₂的物相组成为 86.75%锐钛矿相和 13.25%金红石相,平均粒径为 42.64nm,对甲基橙的降解率为 93.65%。

[0042] 实施例 3

[0043] 原料预处理:

[0044] 将黑电气石粉置于烧杯中,用去离子水和 1mol/L 的盐酸溶液超声分散各 1h 后,静置 24h,倒去多余盐酸,用去离子水多次洗涤至中性,放入烘箱中干燥备用。

[0045] 原料及配比：无水乙醇与钛酸四丁酯各 10ml，黑电气石粉占总配料质量分数的 2.0%。

[0046] 配料混料：

[0047] 将无水乙醇与钛酸四丁酯按照上述配比装入烧杯中，同时用胶头滴管加入 3 滴浓硝酸，用保鲜膜封口，经磁力搅拌器在 40℃ 下剧烈搅拌 30min，得到透明溶液①。将与 1.5ml 去离子水、15ml 无水乙醇、1ml 浓硝酸共同加入分液漏斗中，得到混合溶液②，以 1 滴 / 2s 的速度缓慢滴加到溶液①中，同时剧烈搅拌，得到透明溶胶。在所得溶胶中加入预处理后的黑电气石粉 0.6303g，再经磁力加热搅拌器剧烈搅拌 40min。

[0048] 室温下陈化：

[0049] 将搅拌好的溶胶在室温下陈化 24h，得到透明凝胶。

[0050] 干燥：

[0051] 将透明凝胶用烘箱干燥（干燥温度为 80℃，干燥时间为 24h）除去溶剂后。

[0052] 煅烧：

[0053] 将所得干凝胶研磨成细粉，再于 500℃ 下煅烧 3h，即得 TiO₂/ 黑电气石复合光催化材料。

[0054] 检验：黑电气石掺杂量为 2.0% 的 TiO₂/ 黑电气石复合光催化材料中 TiO₂ 的物相组成为 85.91% 锐钛矿相和 14.09% 金红石相，平均粒径为 43.63nm，对甲基橙的降解率为 84.30%。