



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102698759 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210197531. 5

(22) 申请日 2012. 06. 15

(71) 申请人 中国矿业大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路丁 11 号

(72) 发明人 郑水林 卢芳慧 宋兵

(51) Int. Cl.

B01J 23/78(2006. 01)

C02F 1/32(2006. 01)

A62D 3/17(2007. 01)

A62D 101/28(2007. 01)

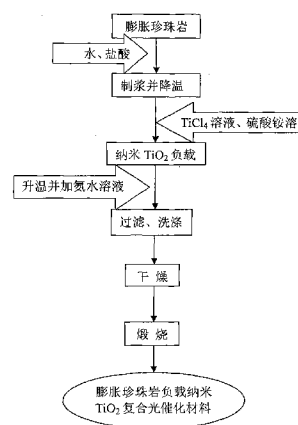
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种膨胀珍珠岩负载纳米TiO₂复合光催化材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种膨胀珍珠岩负载纳米TiO₂复合光催化材料的方法。将膨胀珍珠岩加水搅拌制浆,加酸调节 pH 值后对浆料降温,然后依次加入 TiCl₄溶液,硫酸铵溶液进行负载反应;负载反应完成后将反应液升至一定温度,然后加入稀氨水溶液调节溶液的 pH 值并陈化一定时间;最后将反应产物过滤、洗涤、干燥和煅烧,即得膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂复合光催化材料。这种复合材料在紫外光和可见光下均具有优良的光催化性能,紫外光下 30 分钟内可对罗丹明 B 溶液的光催化降解率达到 90% 以上;日光灯下,24h 内对甲醛的降解去除率大于 75%。



1. 一种膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料的方法,其特征在于其制备工艺步骤为:

(1) 膨胀珍珠岩浆液制备:将膨胀珍珠岩加水搅拌制浆并加酸调至 pH 值为 1.5 ~ 3.0, 清水与膨胀珍珠岩的质量比 = 100 : 1 ~ 20;

(2) 纳米 TiO₂ 负载:对步骤(1)所述浆液进行降温,待温度降至 10℃ 以下后依次加入四氯化钛溶液和硫酸铵溶液进行反应;原、辅料质量比为膨胀珍珠岩:四氯化钛:硫酸铵 = 100 : 10 ~ 200 : 20 ~ 200;

(3) 反应液升温和陈化:对步骤(2)所述反应液进行升温,待反应液温度升至 20℃ 以上后加入稀氨水溶液调节反应液的 pH 值至 4 ~ 9,并在 20 ~ 80℃ 温度下陈化 0.5 ~ 4.0h;

(4) 将步骤(3)反应产物过滤、洗涤,干燥和煅烧,煅烧工艺条件为:煅烧温度 300 ~ 900℃,保温时间 1 ~ 6h。

一种膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料的制备方法

1 技术领域

[0001] 本发明涉及一种膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料的制备方法,属于矿物加工与非金属矿物材料领域。

2 技术背景

[0002] 20 世纪 70 年代以来,纳米 TiO₂ 已经被证实是一种高效、无毒、性能稳定的光催化材料。但实际使用中存在两大问题。

[0003] 一是纯纳米 TiO₂ 易团聚、生产较难,且使用后难以回收。将其负载在合适的载体材料上是目前研究解决其易团聚和难回收的主要方法之一。目前研究的用于负载纳米 TiO₂ 的载体材料主要有硅藻土、活性炭、分子筛、沸石、膨润土、海泡石、玻璃、陶瓷、白炭黑、蛋白土、凹凸棒石等;二是纯纳米 TiO₂ 光催化剂自然光利用率不高。TiO₂ 是一种宽禁带半导体,其锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2eV,只有波长较短的紫外光(300 ~ 400nm)才能被其吸收和利用,从而限制了纳米 TiO₂ 光催化剂的应用范围。因此,利用可见光激发是研究 TiO₂ 光催化剂的一个重要目标,而掺杂则是解决其高效利用可见光或自然光的主要途径。目前研究采用的掺杂方式主要有两种:非金属掺杂和金属掺杂。金属离子掺杂能够有效地拓展 TiO₂ 的可见光响应,但是金属离子掺杂的 TiO₂ 热稳定性较差;非金属掺杂的 TiO₂ 不仅在可见光区有较好的响应和表现出较强的光催化活性,而且这种光催化活性是不以牺牲 UV 激发下光活性为代价,可克服金属离子掺杂的缺陷,而用与纳米 TiO₂ 化学成分完全不同的天然非金属矿物作为载体制备负载型纳米 TiO₂ 复合材料,对于纳米 TiO₂ 这种光催化剂来说本身也是一种掺杂方式,可是提高纳米 TiO₂ 对可见光的利用率。

[0004] 珍珠岩是一种火山喷发的酸性熔岩经急剧冷却而成的玻璃质岩石,其主要化学成分(%)是 SiO₂(68 ~ 74)、Al₂O₃(11 ~ 14)、Fe₂O₃(0.5 ~ 3.6)、CaO(0.7 ~ 1.0)、K₂O(2 ~ 3)、Na₂O(4 ~ 5)、H₂O(2.3 ~ 6.4)。这种岩石颗粒在 1250 ~ 1300℃ 下的 1 ~ 3 秒内体积迅速膨胀(膨胀倍数 4 ~ 25 倍)。这种受热膨胀后的珍珠岩粉体称为膨胀珍珠岩。膨胀珍珠岩具有成分较复杂、体积密度轻(≤ 60kg/m³)、绝热、吸音、防火、无毒、化学稳定性好等特点,是一种轻质多孔的非金属矿物材料,适合用作为纳米 TiO₂ 的载体材料,且具备纳米 TiO₂ 材料掺杂的金属和非金属组分。

[0005] 本发明的目的是针对目前纳米 TiO₂ 光催化材料存在的问题,提出一种以膨胀珍珠岩为载体负载纳米 TiO₂ 光催化材料的制备方法,制备出一种在紫外和可见光区均具有良好光催化性能、且实用性好的膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料。

3 发明内容

[0006] 将膨胀珍珠岩加水搅拌制浆,加酸调节 pH 值后对浆料降温,然后依次加入 TiCl₄ 溶液,硫酸铵溶液进行负载反应;负载反应完成后将反应液升至一定温度,然后加入稀氨水溶液调节溶液的 pH 值并陈化一定时间;最后将反应产物过滤、洗涤、干燥和煅烧,即得膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料。

[0007] 其工艺步骤如下

[0008] (1) 膨胀珍珠岩浆液制备 : 将膨胀珍珠岩加水搅拌制浆, 并加酸调节浆液 pH 值至 1.5 ~ 3.0 后对浆液进行降温 ;

[0009] (2) 纳米 TiO₂ 的负载 : 待浆液温度降至 10℃ 以下依次加入四氯化钛溶液和硫酸铵溶液进行负载 ;

[0010] (3) 反应液升温和陈化 : 对步骤 (2) 所述反应液进行升温, 待反应液温度升至 20℃ 以上后加入稀氨水溶液调节反应液的 pH 值并陈化 ;

[0011] (4) 将步骤 (3) 反应产物过滤、洗涤, 干燥和煅烧。

[0012] 以下为本发明的配方和主要工艺条件 :

[0013] (1) 膨胀珍珠岩浆液制备

[0014] 清水与膨胀珍珠岩的质量比 = 100 : 1 ~ 20。

[0015] (2) 纳米 TiO₂ 的负载

[0016] 原、辅料质量比为膨胀珍珠岩 : 四氯化钛 : 硫酸铵 = 100 : 10 ~ 200 : 20 ~ 200。

[0017] (3) 反应液升温和陈化

[0018] 用稀氨水溶液调节反应液的终点 pH 值至 4 ~ 9 ; 陈化温度 20 ~ 80℃, 陈化时间 0.5 ~ 4.0h。

[0019] (4) 负载产物过滤、干燥和煅烧

[0020] 干燥温度 100 ~ 200℃ ; 煅烧温度 300 ~ 900℃, 煅烧时间 1 ~ 6h。

[0021] 用本发明方法制备的膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料, 膨胀珍珠岩颗粒表面上负载了主要晶型为锐钛矿型的纳米 TiO₂ 粒子 ; TiO₂ 晶粒度为 10 ~ 20nm。

[0022] 膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合材料在紫外光和可见光下均具有优良的光催化性能, 紫外光下 30 分钟内可对罗丹明 B 溶液的光催化降解率达到 90% 以上 ; 日光灯下, 24h 内对甲醛的降解去除率大于 75%。

[0023] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述, 本发明的保护范围不受所举之例的限制。

4 附图内容

[0024] 附图 1 是本发明的工艺流程图。

5 具体实施方式

[0025] 实施例一 :

[0026] 取膨胀珍珠岩 60kg, 加水 2000L, 加盐酸调节浆液 pH 值至 2, 搅拌分散并冷却至 5℃ 后依次加入配制好的质量浓度为 50% 的四氯化钛水溶液 120L 和浓度为 200g/L 的硫酸铵溶液 300L ; 搅拌反应并升温至 50℃ 后加入氨水调节反应液 pH 值为 5.0, 然后在 50℃ 温度下陈化 2.0h ; 将反应产物过滤、经闪蒸式干燥机干燥后在连续式回转炉中控温 550℃ 下煅烧 4h, 即得膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料。

[0027] 实施例二 :

[0028] 取膨胀珍珠岩 60kg, 加水 2000L, 用盐酸调节 pH 值至 2, 搅拌分散并冷却至 3℃ 后依次加入配制好的质量浓度为 50% 的四氯化钛溶液 150L 和浓度为 200g/L 的硫酸铵溶液

360L;搅拌反应并升温至 60℃后加入氨水调节反应液 pH 值为 4.5,然后在 60℃温度下陈化 2.0h;将反应产物过滤、经闪蒸式干燥机干燥后在连续式回转炉中控温 600℃下煅烧 4h,即得膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料。

[0029] 实施例三:

[0030] 取膨胀珍珠岩 60kg,加水 1800L,用盐酸调节 pH 值至 2,搅拌分散并冷却至 4℃后依次加入配制好的质量浓度为 50%的四氯化钛溶液 124L 和浓度为 200g/L 的硫酸铵溶液 300L;搅拌反应并升温至 50℃后加入氨水调节反应液 pH 值为 5.0,然后在 50℃温度下陈化 2.0h;将反应产物过滤、经闪蒸式干燥机干燥后在连续式回转炉中控温 500℃下煅烧 4h,即得膨胀珍珠岩负载纳米 TiO₂ 复合光催化材料。

[0031] 表 1 为实施例所得产品的检测结果。

[0032] 表 1 实施例样品的检测分析结果。

[0033]

实施例	TiO ₂ 负载量/(w%)	TiO ₂ 晶粒度/(nm)	光催化性能	
			20min 内紫外光灯下罗丹明 B 降解率/% ^[1]	24h 内日光灯下甲醛降解率/% ^[2]
1	29.73	10~20	91.75	78.53
2	35.57	10~20	94.87	81.89
3	29.81	10~20	91.93	79.06

[0034] 注:[1]0.1g 复合材料样品加入 100mL 浓度为 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中;[2]1m³ 的密闭玻璃箱内放入盛有 3 微升甲醛的培养皿和涂有 8g 复合材料样品的玻璃板,箱内甲醛气体初始浓度 0.7mg/m³;18W 日光灯连续照射。

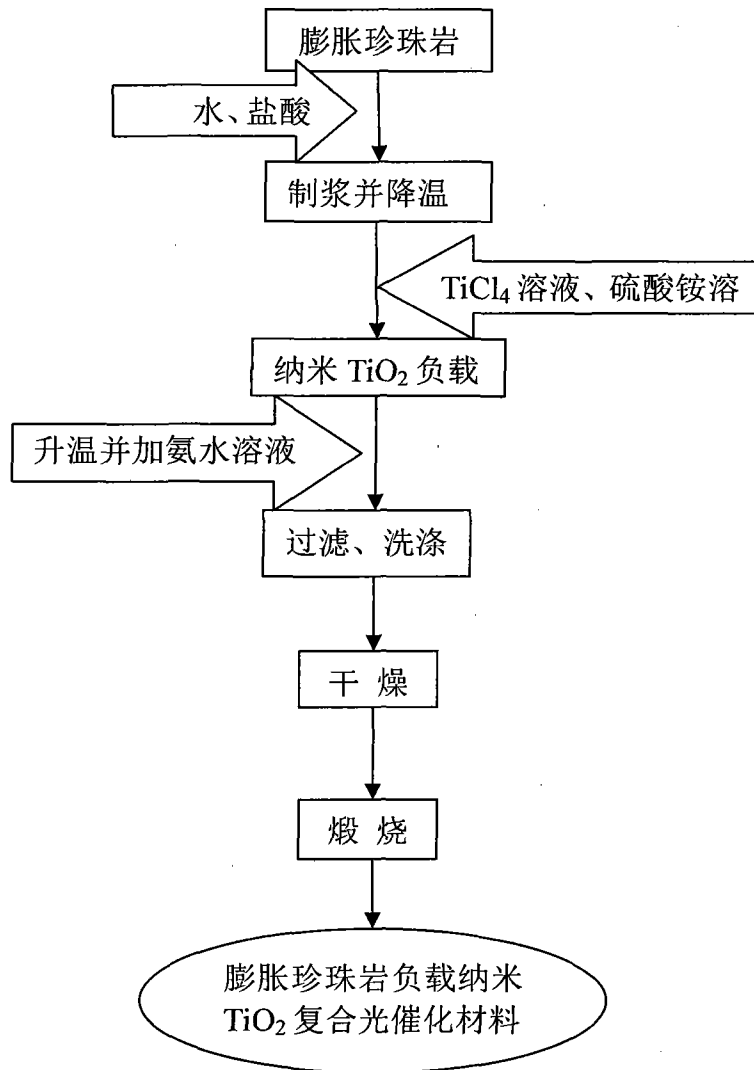


图 1