



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102872846 A

(43) 申请公布日 2013.01.16

(21) 申请号 201210393256.4

(22) 申请日 2012.10.12

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 吕珺 徐光青 郭凌坤 吴玉程

郑治祥

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

*B01J 21/06* (2006.01)

*B01J 35/08* (2006.01)

*B01J 37/10* (2006.01)

*C02F 1/30* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法,其中粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂是由粉煤灰微珠以及包覆在粉煤灰微珠表面的一维纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜构成;所述粉煤灰微珠为薄壁中空结构,外径为 100-200 微米,壁厚为 2~6 微米;所述一维纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度约为 0.5~3 微米, TiO<sub>2</sub> 为一维纳米结构。本发明复合光催化剂易于在液态介质中分散和回收利用,具有较高的反应活性,达到有效地去除水中有机污染物的目的,在水体净化方面具有广阔应用前景。

1. 一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂,其特征在于:

所述复合光催化剂由粉煤灰微珠以及包覆在粉煤灰微珠表面的一维纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜构成;

所述粉煤灰微珠为薄壁中空结构,外径约为  $100\sim 200$  微米,壁厚为  $3.5\sim 7.0$  微米;

所述一维纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度为  $0.5\sim 2$  微米。

2. 一种权利要求 1 所述的粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂的制备方法,包括粉煤灰微珠的活化预处理、纳米  $\text{TiO}_2$  的负载、水热生长和后处理各单元过程,其特征在于:

所述粉煤灰微珠的活化预处理是首先用  $0.5\sim 2.0\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液对粉煤灰微珠进行洗涤并干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠;

所述纳米  $\text{TiO}_2$  的负载是取  $3\sim 5\text{g}$  粉煤灰微珠置于  $80\sim 150\text{mL}$  蒸馏水中, $80\sim 90^\circ\text{C}$  水浴搅拌均匀得到微珠悬浮液,调微珠悬浮液的 pH 值至  $2\sim 4$ ,加入  $30\sim 50\text{g}$  尿素作为缓释沉淀剂,然后滴加  $200\sim 250\text{mL}$ 、 $0.05\sim 0.15\text{mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  溶液,滴完后于  $80\sim 90^\circ\text{C}$  搅拌均匀,过滤并用蒸馏水和乙醇洗涤, $60\sim 100^\circ\text{C}$  干燥后再于  $400\sim 900^\circ\text{C}$  煅烧  $1\sim 2$  小时,得到纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料;

所述水热生长是将  $0.2\sim 0.8\text{g}$  纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,然后加入  $3\sim 9\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液  $40\sim 60\text{mL}$ ,在密闭条件下于  $120\sim 200^\circ\text{C}$  水热反应  $24\sim 72$  小时,反应结束后依次经酸性介质和蒸馏水洗涤,再于  $500^\circ\text{C}$  煅烧  $1.5\sim 2.5$  小时得到粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:

滴加  $\text{TiCl}_4$  溶液时的滴加速度控制在  $0.5\sim 3\text{mL/min}$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:

所述酸性介质选自  $0.05\sim 0.20\text{mol/L}$  的盐酸溶液。

## 一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米材料技术领域,具体涉及一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法。

### 二、背景技术

[0002] 随着全球工业化的快速发展,人们在享受科技成果带来舒适生活的同时,日益恶化的环境污染也随之而来。大气污染,工业废水等让人们的生活环境越来越糟,地球上的动植物濒临灭绝,环境及生态保护问题被提上日程,正逐渐成为人们关注的焦点和话题。高温焚烧法,物理吸附法,化学氧化法和微生物处理法是目前使用最普遍的具有代表性的污染处理方法,这些方法虽然对环保处理有一定效果,但其能耗高,效率低,污染物去除不够彻底且易造成二次污染,因此很大程度上约束了这些方法的应用和推广。所以,研制开发出绿色,低耗,高效的新型环保材料和污染处理技术迫在眉睫。

[0003] 纳米  $\text{TiO}_2$  因其无毒无害,良好的化学稳定性以及优异的光催化活性等特点,作为一种新型环保的功能纳米材料,在废水处理,空气净化,杀菌消毒等领域有着广泛的应用。然而,纳米  $\text{TiO}_2$  粉体光催化剂在降解水体污染物的反应过程必须在液体介质中分散均匀,一般通过进行搅拌来实现,但反应结束后纳米  $\text{TiO}_2$  粉体难以自由沉降,与液体介质的分离十分困难,这一缺点大大限制了其实际应用。

[0004] 专利号为 201010206393.3 的发明专利,一种漂浮型 N- $\text{TiO}_2$ /漂珠光催化剂、其制备方法及应用,是在漂珠表面负载 N 掺杂颗粒  $\text{TiO}_2$ ,所采用的制备方法为溶胶凝胶法,主要目的是利用 N 掺杂拓展光响应范围。

[0005] 专利号为 201010206377.4 的发明专利,一种漂浮型 Fe- $\text{TiO}_2$ /漂珠光催化剂、其制备方法及应用,是在漂珠表面负载 Fe 掺杂颗粒  $\text{TiO}_2$ ,所采用的制备方法为溶胶凝胶法,主要是利用 Fe 离子的掺杂拓展光响应范围。

### 三、发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂及其制备方法,所要解决的技术问题是使纳米  $\text{TiO}_2$  粉体在液体介质中能够分散均匀并且在降解结束后易于回收,同时提高纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化效率。

[0007] 本发明解决技术问题采用如下技术方案:

[0008] 本发明粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂,其特征在于:

[0009] 所述复合光催化剂由粉煤灰微珠以及包覆在粉煤灰微珠表面的一维纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜构成;

[0010] 所述粉煤灰微珠为薄壁中空结构,外径为 100~200 微米,壁厚为 3.5~7.0 微米;

[0011] 所述一维纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度为 0.5~2 微米, $\text{TiO}_2$  为一维纳米管状结构。

[0012] 本发明粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂的制备方法,包括粉煤灰

微珠的预处理、纳米  $\text{TiO}_2$  的负载、水热生长和后处理各单元过程：

[0013] 所述粉煤灰微珠的预处理是首先用  $0.5 \sim 2 \text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液对粉煤灰微珠进行洗涤并干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠；预处理的目的是使得粉煤灰微珠表面产生微观蚀痕，并有羟基产生，利于后续负载工艺的进行。

[0014] 所述纳米  $\text{TiO}_2$  的负载是取  $3 \sim 5 \text{g}$  粉煤灰微珠置于  $80 \sim 150 \text{mL}$  蒸馏水中， $80 \sim 90^\circ\text{C}$  水浴搅拌均匀得到微珠悬浮液，调微珠悬浮液的  $\text{pH}$  值至  $2 \sim 4$ ，加入  $30 \sim 50 \text{g}$  尿素作为缓释沉淀剂，然后滴加  $200 \sim 250 \text{mL}$ 、 $0.05 \sim 0.15 \text{mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  溶液，滴完后于  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  搅拌均匀，过滤并用蒸馏水和乙醇洗涤， $60 \sim 100^\circ\text{C}$  干燥后再于  $400 \sim 900^\circ\text{C}$  煅烧  $1 \sim 2$  小时，得到纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料；

[0015] 所述水热生长是将  $0.2 \sim 0.8 \text{g}$  纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中，然后加入  $3 \sim 9 \text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液  $40 \sim 60 \text{mL}$ ，在密闭条件下于  $120 \sim 200^\circ\text{C}$  水热反应  $24 \sim 72$  小时，反应结束后依次经  $0.05 \sim 0.20 \text{mol/L}$  的稀盐酸和蒸馏水洗涤，使得产物  $\text{TiO}_2$  进一步发生微观卷曲，成管状，再于  $500^\circ\text{C}$  煅烧  $1.5 \sim 2.5$  小时得到粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂。

[0016] 滴加  $\text{TiCl}_4$  溶液时的滴加速度控制在  $0.5 \sim 3 \text{mL/min}$ 。通过滴加速度的控制，来调整负载速度，与负载均匀度。

[0017] 本发明采用水热法对纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料进行处理，制备二维片层状纳米二氧化钛负载粉煤灰微珠复合材料，再经由酸性介质处理，得到一维纳米二氧化钛包覆粉煤灰微珠复合材料。

[0018] 本发明使用的粉煤灰微珠为电厂粉煤灰中的一种珠状颗粒，壁薄中空，根据浮选处理可分为漂珠与沉珠，具有隔热、隔音、耐高温等特性。由于微珠尺寸较大，很容易在溶液中被分散，能够充分接受光线的照射，且回收方便，成本低廉。

[0019] 本发明以粉煤灰微珠为载体，首先在粉煤灰微珠的表面包覆一层纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒薄膜，并进一步生长为一维纳米  $\text{TiO}_2$ ，实现纳米  $\text{TiO}_2$  的负载，解决分散性差，回收困难的问题，提高复合光催化剂的比表面积，是一种具有高光催化活性，易分散，易回收的新型复合纳米光催化剂。

[0020] 由于一维纳米结构较颗粒具有更大的比表面积，使  $\text{TiO}_2$  与反应物接触面积增大，因此采用水热法让负载型纳米  $\text{TiO}_2$  进行一维生长成纳米线或纳米管，可有效提高其光催化效率。

[0021] 本发明复合光催化剂易于在液态介质中分散和回收利用，具有较高的反应活性，达到有效地去除水中有机污染物的目的，在水体净化方面具有广阔应用前景。

[0022] 本发明与已有技术相比较，本发明的效果体现在以下三点：

[0023] 1、粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物，从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰称为粉煤灰，粉煤灰是我国当前排量较大的工业废渣之一，现阶段我国年排渣量已达 3000 万吨。大量的粉煤灰不加处理，就会产生扬尘，污染大气；若排入水系会造成河流淤塞。因此，粉煤灰的处理和利用问题引起人们广泛的注意。粉煤灰微珠，通过筛选，可以分为漂珠与沉珠，漂珠可以漂浮于水面上，有效接受辐照式光线的照射；沉珠沉在水底，可以有效接受内照式光源，两种粉煤灰微珠都便于回收利用。

[0024] 2、采用水解沉淀法将纳米  $\text{TiO}_2$  负载于粉煤灰微珠基底上，可以减少纳米  $\text{TiO}_2$  的团

聚效应,改善分散效果,提高了材料的重复利用性能。在此过程中,通过调整参数,可以控制纳米颗粒  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸、晶体类型、负载均匀性与厚度等。

[0025] 3、采用水热法将纳米  $\text{TiO}_2$  进一步生长成为一维纳米  $\text{TiO}_2$ ,可以增加纳米  $\text{TiO}_2$  的比表面积,改善光催化性能。通过调整水热温度、水热时间、介质浓度,可以实现一维纳米  $\text{TiO}_2$  的可控生长。

#### 四、附图说明

[0026] 图 1 是本发明粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂的结构示意图。

[0027] 图 2 是本发明粉煤灰微珠负载一维纳米二氧化钛复合光催化剂表面的 SEM 形貌图。从图 2 中可以看出生长出的纳米  $\text{TiO}_2$  呈一维结构。

#### 五、具体实施方式

[0028] 实施例 1、2、3、4、5、6 无活化处理作为对比,实施例 7、8、9、10、11、12 有活化处理工艺。

[0029] 实施例 1:

[0030] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在  $60^\circ\text{C}$  下烘干待用。

[0031] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水, $85^\circ\text{C}$  水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min,搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0032] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $\text{TiCl}_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续  $85^\circ\text{C}$  保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗, $75^\circ\text{C}$  干燥,再于  $400^\circ\text{C}$  下煅烧 2h,即制得纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0033] 4、称取 0.5g 纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL,加入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度  $150^\circ\text{C}$ ,反应时间为 72h;反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,最后于  $500^\circ\text{C}$  煅烧 2h 即得成品。

[0034] 实施例 2:

[0035] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在  $60^\circ\text{C}$  下干燥得到清洗后的粉煤灰微珠。

[0036] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水, $85^\circ\text{C}$  水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0037] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $\text{TiCl}_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $\text{TiCl}_4$  溶液按照 2mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗, $75^\circ\text{C}$  干燥,再于  $400^\circ\text{C}$  下煅烧 2h,即制得纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0038] 4、称取 0.5g 纳米  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度  $150^\circ\text{C}$ ,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的

稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0039] 实施例 3:

[0040] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在 60° C 下干燥得到清洗后的粉煤灰微珠。

[0041] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0042] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 400° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0043] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 7mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0044] 实施例 4:

[0045] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在 60° C 下干燥得到清洗后的粉煤灰微珠。

[0046] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0047] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0048] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0049] 实施例 5:

[0050] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在 60° C 下干燥得到清洗后的粉煤灰微珠。

[0051] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0052] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0053] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的

稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0054] 实施例 6 :

[0055] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后在 60° C 下干燥得到清洗后的粉煤灰微珠。

[0056] 2、取 5g 清洗后的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0057] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液 ;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0058] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 7mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0059] 实施例 7 :

[0060] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0061] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0062] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液 ;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 400° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0063] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0064] 实施例 8 :

[0065] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0066] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min,搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0067] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液 ;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 400° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0068] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ / 粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜

内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0069] 实施例 9 :

[0070] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0071] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0072] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 400° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0073] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 7mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0074] 实施例 10 :

[0075] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0076] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0077] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0078] 4、称取 0.5g 纳米  $TiO_2$ /粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0079] 实施例 11 :

[0080] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0081] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0082] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的  $TiCl_4$  溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述  $TiCl_4$  溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬



浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0083] 4、称取 0.5g 纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0084] 实施例 12 :

[0085] 1、使用蒸馏水将粉煤灰微珠清洗 3 遍以去除其中的杂质,随后使用 1mol/L 的氢氧化钠溶液进行回流冲洗 10min 进行粉煤灰微珠的表面活化处理,再用蒸馏水洗去残留的氢氧化钠后在 60° C 下干燥得到表面活化处理的粉煤灰微珠。

[0086] 2、取 5g 表面活化处理的粉煤灰微珠置于烧杯中,加入 100mL 蒸馏水,85° C 水浴,机械搅拌器控制 350 转 /min 搅拌均匀得到微珠悬浮液。

[0087] 3、在冰水浴中配制 250mL 0.1mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液;调节微珠悬浮液 pH 为 2.5,加入 40g 尿素作为缓释沉淀剂,将所述 TiCl<sub>4</sub> 溶液按照 1mL/min 的速度滴加进持续搅拌的微珠悬浮液中,滴加完成后继续保温搅拌 30min,抽滤,蒸馏水和乙醇反复清洗,75° C 干燥,再于 500° C 下煅烧 2h,即制得纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰微珠复合光催化材料。

[0088] 4、称取 0.5g 纳米 TiO<sub>2</sub>/粉煤灰微珠复合光催化材料置于高压釜中,选用的高压釜内胆为聚四氟乙烯,容量为 70mL。加入浓度为 7mol/L 的 NaOH 溶液,填充度为 80%(即 56mL),随后置于烘箱中,设定温度 150° C,反应时间为 72h。反应完成后取出产物,用 0.1mol/L 的稀盐酸清洗后再用蒸馏水清洗,后于 500° C 煅烧 2h 即得成品。

[0089] 实施例 13 :对实施例 1- 实施例 12 所制备的复合光催化材料进行光催化降解甲基橙检测 :

[0090] 实验过程在避光的暗箱中进行。分别称取 1-12 号样品各 0.5g 放入 15mL、浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液中,选取 300W 汞灯为光源,在磁力搅拌条件下进行光催化降解。每隔 10min 取上层清液测其吸光度 A 的变化,遵守郎勃 - 比尔定律,根据下式计算其催化率 :  
 $D = (C_0 - C_t) / C_0 = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$  式中, C<sub>0</sub>, C<sub>t</sub>, A<sub>0</sub>, A<sub>t</sub> 分别表示甲基橙溶液的初始浓度及经过时间 t 降解脱色后的浓度,初始吸光度和经过时间 t 光催化降解脱色后的吸光度。

[0091] 光催化反应 20-60min 后对甲基橙的降解率结果如下表 :

[0092]

实 施 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
光催化 降解率 (%)	20 min	28	36	25	30	38	32	30	39	28	31	40	29
	40 min	35	48	34	34	52	36	42	67	39	48	68	40
	60 min	48	74	44	49	75	48	65	89	61	67	90	63

[0093] 数据显示 :相同条件下,活化处理过的样品光催化降解率优于未活化处理的样品,

水解沉淀后煅烧温度为 500° C 的样品,其 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿与金红石混晶结构,优于煅烧温度为 400° C 的样品, TiO<sub>2</sub> 为单一锐钛矿结构。水热处理工艺显示:碱液浓度为 5mol/L,水热温度 150° C,水热时间 72h,随后对产物使用 0.1mol/L 稀盐酸进行酸洗后得到了形貌完整的一维纳米二氧化钛包覆粉煤灰微珠的复合材料,光催化降解率最高。

[0094] 实施例 14 :对比实验

[0095] 选取实施例 11 制备的复合光催化材料(记为 11)与相同条件下未进行步骤 4 处理的样品(记为 11-A)进行对比,实验采用 300W 汞灯为光源,对样品进行光降解实验,分别称取两种样品各 0.5g,加入 20mL 浓度为 20mg/L 甲基橙溶液,光照 10~60min 后得到光催化降解率的结果如下表:

[0096]

光催化时间 (min)		10	20	30	40	50	60	70
光催化降解率 (%)	11	18	40	56	68	79	90	100
	11-A	12	25	38	45	55	60	66

[0097] 上述结果表明:纳米材料 TiO<sub>2</sub> 在水热条件下发生一维生长,光催化降解率进一步提高。

[0098] 实施例 15 :重复性实验

[0099] 选取实施例 11 制备的复合光催化材料(记为 11)与相同条件下未进行步骤 4 处理的样品(记为 11-A)进行对比,实验采用 300W 汞灯为光源,对样品进行光降解实验,分别称取两种样品各 0.5g,加入 20mL 浓度为 20mg/L 甲基橙溶液,光照 60 分钟,然后将光催化剂进行离心抽滤分离,经过清洗烘干,进行重复使用,测定重复使用条件下的降解率。

[0100]

重复次数		1	2	3	4	5
降解率(%)	11	90%	85%	80%	75%	62%
	11-A	60%	56%	50%	46%	38%

[0101] 五次重复使用结果说明:本发明复合光催化材料具有较好的可重复使用率,3 次重复利用后复合材料可使甲基橙的降解率保持在 80%,说明包覆层与基体结合较为紧密,而且稳定性较高,具有较好的可回收性。粉煤灰微珠载体的使用,使得回收离心及抽滤时间大幅降低,有效改善了材料的回收利用性能。

[0102] 以上实施例,均是本发明较为典型的实施例,并非对本发明的任何限制,例如在水解沉淀工艺中,滴加速度,煅烧温度;在水热工艺中,介质浓度,温度等参数都可以进行进一步调整。因此,根据本发明总体思路,在工艺参数上做调整与修改的,均属于本发明技术方案的保护范围之内。

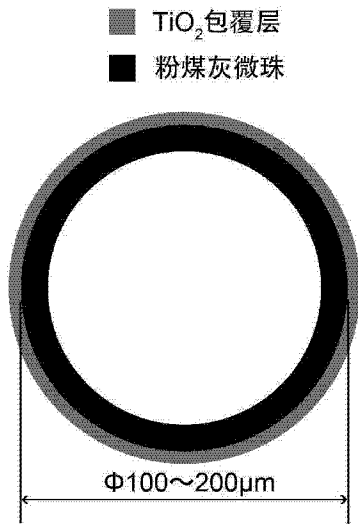


图 1

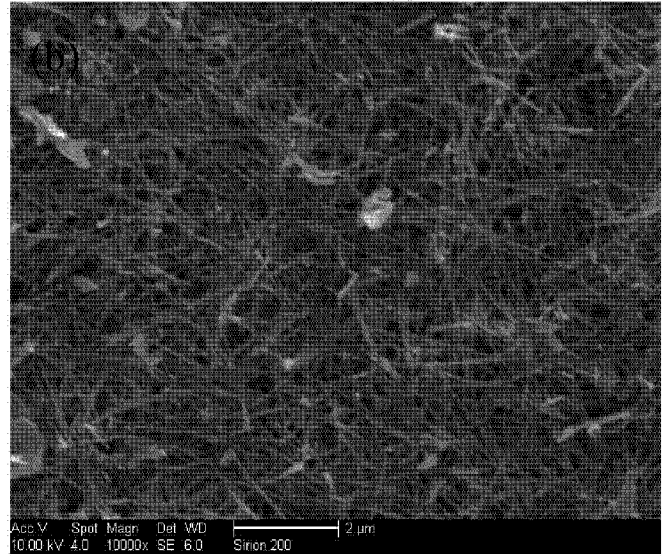


图 2