



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616838 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210057878. X

B01J 23/42(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 07

C07C 9/04(2006. 01)

(71) 申请人 南京工业大学

C07C 1/12(2006. 01)

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范马路 5 号

申请人 南京铁威科技有限公司

(72) 发明人 杨祝红 施荣华 姚文俊 王昌松
冀超 朱育丹 刘畅 陆小华

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

C01G 23/053(2006. 01)

B01J 21/06(2006. 01)

B01J 32/00(2006. 01)

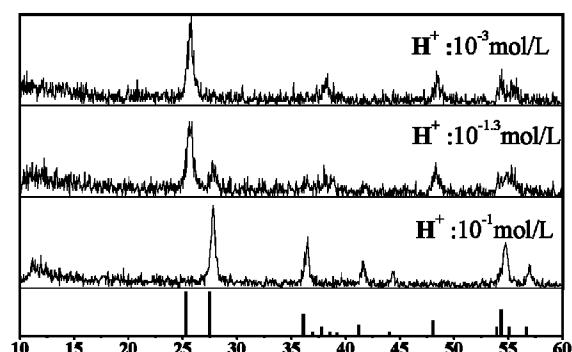
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛
的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛的制备方法，将钠盐与含钛化合物混合后，于 100 ~ 550℃下高温焙烧 0.2 ~ 6 小时，得到碱金属钛酸盐，然后使用不同浓度的酸溶液对碱金属钛酸盐进行清洗，最后进行脱水处理，获得孔径为 2 ~ 50nm、比表面积为 30 ~ 300m²/g、孔容为 0.1 ~ 0.5cm³/g 的金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛；其中通过调节清洗碱金属钛酸盐所采用的酸溶液的浓度对介孔 A-R 混晶氧化钛产物中金红石的含量进行调控。本法简单的通过调控清洗 Na 盐的酸溶液的浓度，即可得到金红石含量不同的介孔 A-R 混晶氧化钛，其兼具担载活性组分稳定、光催化性能优异的特征。



1. 一种金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛的制备方法,其特征在于将钠盐与含钛化合物混合后,于 100 ~ 550℃下高温焙烧 0.2 ~ 6 小时,得到碱金属钛酸盐,然后使用不同浓度的酸溶液对碱金属钛酸盐进行清洗,最后进行脱水处理,获得孔径为 2 ~ 50nm、比表面积为 30 ~ 300m²/g、孔容为 0.1 ~ 0.5cm³/g 的金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛;

其中通过调节清洗碱金属钛酸盐所采用的酸溶液的浓度对介孔 A-R 混晶氧化钛产物中金红石的含量进行调控:

当酸溶液中 H⁺ 浓度大于 10⁻¹mol/L 时,金红石含量为 100wt%;

当酸溶液中 H⁺ 浓度小于 10⁻³mol/L 时,金红石含量为 0wt%;

当酸溶液中 H⁺ 浓度在 10⁻³ ~ 10⁻¹mol/L 时,金红石含量在 0wt% ~ 100wt% 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于当酸溶液中 H⁺ 浓度在 10⁻³ ~ 10⁻¹mol/L 时,金红石含量随 H⁺ 浓度的提高而增加。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述钠盐是指碳酸钠、氢氧化钠或硝酸钠的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述含钛物质为锐钛型二氧化钛、正钛酸、非晶态二氧化钛中的一种或者两种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于将含钛化合物与钠盐分别以 TiO₂ 和 Na₂O 计,其质量用量比例为 TiO₂ : Na₂O = 0.1 ~ 3。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于钠盐与含钛化合物混合后高温焙烧的温度为 300 ~ 500℃,时间为 0.5 ~ 4 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的碱金属钛酸盐,是指一钛酸钠、三钛酸钠或者 XRD 在 5 ~ 60° 显示为无定形的 Ti-Na-O 物质中的一种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述酸溶液为硝酸溶液、盐酸溶液、硫酸溶液、甲酸溶液、乙酸溶液或草酸溶液中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于用酸溶液对碱金属钛酸盐进行清洗的过程是指将碱金属钛酸盐浸泡在酸溶液中 1 ~ 24 小时。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述脱水处理的条件为:在 100 ~ 200℃ 下溶剂热处理 1 ~ 72 小时,或 300 ~ 700℃ 下空气焙烧 0.1 ~ 4 小时。

一种金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机多孔催化材料的制备技术领域，具体涉及一种金红石含量可控的介孔 A(锐钛型氧化钛)-R(金红石型氧化钛)混晶氧化钛的制备方法。

背景技术

[0002] 能源危机和环境污染是 21 世纪人类面对的两大考验，人们根据植物的光合作用，设计出了一种“人造树叶”，它是一种体系，将温室气体 CO_2 作为原料，在太阳光的参与下，转换成 CO 或者燃烧值更高的 CH_4 或者 CH_3OH ，再经过人类活动转换为 CO_2 ，如此循环往复，既能解决温室气体造成的环境问题又为人类提供了清洁能源。

[0003] 光催化还原 CO_2 早在 30 年前 Fujishima 教授就开始尝试制备催化剂，经过 30 年的实验室对催化剂的研究发现，担载了贵金属 Pd、Ru、Pt 等的氧化钛催化剂对高燃烧值 CH_4 的选择性最高。因此，开发一种担载稳定、光催化性能优异的氧化钛催化剂成了关键。

[0004] 混晶结构的氧化钛由于其异质结结构，能将其光生电子和空穴分离，从而大大提高了光催化活性。专利 03114831X 能使用无机酸来调节纳米氧化钛的晶型以及混晶的比例，而受到人们的广泛关注，但是纳米结构的氧化钛担载稳定性差，活性组分易流失。柏杨等人在光催化制氢的实验中，发现纳米氧化钛担载 Pt 的流失率达到 36%，介孔氧化钛担载 Pt 的流失只有 7%，所以纳米氧化钛更加无法应用于光催化还原 CO_2 体系。

[0005] 而介孔氧化钛，由于兼备高比表面积和孔结构的优点，作为活性组分载体担载稳定，一直受到人们关注，但是一般制备介孔氧化钛的过程中需要使用有机溶剂作为模板剂，因此过程非常的复杂，原材料很贵而且污染很严重，大大的阻碍介孔氧化钛的规模化制备。

[0006] 本课题组以钛酸钾为原料，开发出了制备高比表面积介孔氧化钛的全新路线 [专利 03158274.5]，这种方法不同于传统的溶剂 - 凝胶法，并且具有原料便宜、无须任何模板剂或表面活性剂、生产成本低、过程简单和容易放大等优点。但是这个方法制备周期长，需要在 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下烧结，能耗大，影响了其应用前景，在这基础上，本课题组将反应置于湿气气氛中，从而缩短了反应时间 [专利 200710025816. X]；但是也存在需在湿气气氛中反应，对设备要求高、传质不均一等缺点。而且现有工艺不能通过调节酸浓度来调控介孔氧化钛晶型。

发明内容

[0007] 本发明的目的是在现有技术的基础上，提供一种金红石含量可控的介孔 A(锐钛型氧化钛)-R(金红石型氧化钛)混晶氧化钛的制备方法。这种方法得到的产物是孔径为 $2 \sim 50\text{nm}$ ，比表面积为 $30 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.1 \sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛，并且该法具备制备工艺简单与成本低廉，产物担载活性组分稳定等优点。

[0008] 本发明的目的可以通过以下措施达到：

[0009] 一种金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛的制备方法，将钠盐与含钛化合物混合后，于 $100 \sim 550^\circ\text{C}$ 下高温焙烧 $0.2 \sim 6$ 小时，得到碱金属钛酸盐，然后使用不同浓度的酸

溶液对碱金属钛酸盐进行清洗,最后进行脱水处理,获得孔径为2~50nm、比表面积为30~300m²/g、孔容为0.1~0.5cm³/g的金红石含量可控的介孔A-R混晶氧化钛;

[0010] 其中通过调节清洗碱金属钛酸盐所采用的酸溶液的浓度对介孔A-R混晶氧化钛产物中金红石的含量进行调控:

[0011] 当酸溶液中H⁺浓度大于10⁻¹mol/L时,金红石含量为100wt%;

[0012] 当酸溶液中H⁺浓度小于10⁻³mol/L时,金红石含量为0wt%;

[0013] 当酸溶液中H⁺浓度在10⁻³~10⁻¹mol/L时,金红石含量在0wt%-100wt%的范围内。

[0014] 进一步的,当酸溶液中H⁺浓度在10⁻³~10⁻¹mol/L时,金红石含量随H⁺浓度的提高而增加。

[0015] 酸溶液对碱金属钛酸盐的清洗过程是指将碱金属钛酸盐浸泡在酸溶液中1~24小时。

[0016] 本发明中的钠盐是指碳酸钠、氢氧化钠或硝酸钠的一种或多种。含钛物质为锐钛型二氧化钛、正钛酸、非晶态二氧化钛中的一种或者两种。

[0017] 本方法中将含钛化合物与钠盐分别以TiO₂和Na₂O计,其质量用量比例为TiO₂:Na₂O=0.1~3,优选0.2~2。

[0018] 钠盐与含钛化合物混合后高温焙烧的优选条件为:温度300~500℃,时间0.5~4小时。

[0019] 高温焙烧后得到的碱金属钛酸盐是指一钛酸钠、三钛酸钠或者XRD在5~60°显示为无定形的Ti-Na-O物质中的一种。

[0020] 本发明对清洗钛酸盐的酸溶液的物质并无具体要求,可以为硝酸溶液、盐酸溶液、硫酸溶液、甲酸溶液、乙酸溶液或草酸溶液中的至少一种。

[0021] 脱水处理的条件优选为:在100~200℃下溶剂热处理1~72小时,或300~700℃下空气焙烧0.1~4小时。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 1、简单的通过调控清洗Na盐的酸溶液的浓度,即可得到金红石含量不同的介孔A-R混晶氧化钛。

[0024] 2、得到的介孔A-R混晶氧化钛,兼具担载活性组分稳定、光催化性能优异的特征;在光催化还原CO₂制甲烷体系中,提高了反应的活性、选择性及稳定性。

[0025] 3、选用价格便宜的钠盐作为原材料,且制备条件和工艺简单易控,有利于规模化生产。

[0026] 4、前驱物通过低温焙烧获得,利于控制产物的粒径和降低能耗。

附图说明

[0027] 图1为实施例2、3和5的产品XRD图。

具体实施方式

[0028] 根据本发明,简单的通过调控清洗模板剂Na盐的酸溶液的PH值,得到金红石含量可控的介孔A-R混晶氧化钛。这种方法得到的产物是孔径为2~50nm,比表面为30~

300m²/g, 孔容为 0.1 ~ 0.5cm³/g 的金红石含量可控的介孔 A-R 混晶氧化钛, 并且具备制备工艺简单与成本低廉, 产物担载活性组分稳定等优点。下面根据实施例对本发明作进一步描述:

[0029] 实施例 1:

[0030] 锐钛型氧化钛和氢氧化钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 0.25), 在温度为 300℃下焙烧 2h, 使用 H⁺ 浓度为 10^{-0.5}mol/L 的硝酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 2 小时), 最后在马弗炉中 500℃下焙烧 4 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 4nm, 比表面积为 90m²/g, 孔容为 0.2cm³/g, 晶型为金红石型氧化钛, 其中金红石含量为 100wt%。

[0031] 实施例 2:

[0032] 锐钛型氧化钛和氢氧化钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 0.25), 在温度为 300℃下焙烧 4h, 使用 H⁺ 浓度为 10⁻¹mol/L 的硝酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 3 小时), 最后在马弗炉中 300℃下焙烧 4 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 2nm, 比表面积为 150m²/g, 孔容为 0.5cm³/g, 晶型为金红石型氧化钛, 其中金红石含量为 100wt%。

[0033] 实施例 3:

[0034] 正钛酸和碳酸钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 1), 在温度为 500℃下焙烧 0.5h, 使用 H⁺ 浓度为 10^{-1.3}mol/L 的盐酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 5 小时), 最后在马弗炉中在 550℃下焙烧 2 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 40nm, 比表面积为 60m²/g, 孔容为 0.18cm³/g, 晶型为锐钛与金红石的混晶结构, 其中金红石含量为 45wt%。

[0035] 实施例 4:

[0036] 正钛酸和氢氧化钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 1.2), 在温度为 400℃下焙烧 0.5h, 使用 H⁺ 浓度为 10^{-1.5}mol/L 的盐酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 10 小时), 最后在马弗炉中在 400℃下焙烧 1.5 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 50nm, 比表面积为 300m²/g, 孔容为 0.15cm³/g, 晶型为锐钛与金红石的混晶结构, 其中金红石含量为 25wt%。

[0037] 实施例 5:

[0038] 正钛酸以及锐钛型氧化钛和硝酸钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 1.5), 在温度为 400℃下焙烧 4h, 使用 H⁺ 浓度为 10⁻³mol/L 的乙酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 8 小时), 最后置于马弗炉中在 700℃下焙烧 0.1 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 50nm, 比表面积为 30m²/g, 孔容为 0.1cm³/g, 晶型为锐钛型氧化钛, 其中金红石含量为 0wt%。

[0039] 实施例 6:

[0040] 锐钛型氧化钛 (TiO₂ : Na₂O = 1) 和碳酸钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 0.8), 在温度为 400℃下焙烧 2.5h, 使用 H⁺ 浓度为 10⁻⁴mol/L 的乙酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 12 小时), 最后置于马弗炉中在 500℃下焙烧 1 小时后得到介孔氧化钛, 其最可几孔径为 25nm, 比表面积为 120m²/g, 孔容为 0.3cm³/g, 晶型为锐钛型氧化钛, 其中金红石含量为 0wt%。

[0041] 实施例 7:

[0042] 实施案例 2 中的介孔混晶氧化钛通过扫描电镜观察, 发现是粒径在 1-3 μ m 的颗粒形貌。

[0043] 实施例 8 :

[0044] 使用实施例 2 中的介孔混晶氧化钛担载 Pt 作为催化剂,应用于光催化还原 CO₂ 产甲烷体系中,发现介孔混晶氧化钛担 Pt 的流失率为 5%,是纳米氧化钛担 Pt 后流失率的 1/5,而甲烷的产率是纳米氧化钛担 Pt 后的 1.5 倍。

[0045] 表 1 实施案例所得混晶氧化钛的比表面积、孔容、孔径及金红石含量

[0046]

	酸 H ⁺ 浓度	金红石含量	比表面积	孔容	孔径
实施案例 1	10 ^{-0.5} mol/L	100%	90m ² /g	0.2cm ³ /g	4nm
实施案例 2	10 ⁻¹ mol/L	100%	150m ² /g	0.5cm ³ /g	2nm
实施案例 3	10 ^{-1.3} mol/L	45%	60m ² /g	0.18cm ³ /g	40nm
实施案例 4	10 ^{-1.5} mol/L	25%	300m ² /g	0.15cm ³ /g	50nm
实施案例 5	10 ⁻³ mol/L	0%	30m ² /g	0.1cm ³ /g	50nm
实施案例 6	10 ⁻⁴ mol/L	0%	120m ² /g	0.3cm ³ /g	25nm

[0047]

[0048] 比较例 1 :

[0049] 锐钛型氧化钛和氢氧化钾充分混合 (TiO₂ : K₂O = 0.25),在温度为 300℃下焙烧 4h,使用 H⁺ 浓度为 10⁻²mol/L 的硝酸溶液对钛酸盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 3 小时),最后在马弗炉中在 300 度下焙烧 4 小时后得到的介孔氧化钛的比表面为 100m²/g,晶型为锐钛型结构氧化钛。

[0050] 备注:使用钾盐代替钠盐,只能得到锐钛型结构氧化钛。

[0051] 比较例 2 :

[0052] 正钛酸和碳酸钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 5),在温度为 500℃下焙烧 0.5h,使用 H⁺ 浓度为 10⁻¹mol/L 的盐酸溶液对钠盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 3 小时),最后至于马弗炉中在 800 度下焙烧 2 小时后得到的介孔氧化钛的比表面为 10m²/g,晶型为金红石型结构氧化钛。

[0053] 备注:最后出水处理时,在 800 度下焙烧 2 小时,只能得到无孔的金红石型氧化钛。

[0054] 比较例 3 :

[0055] 锐钛型氧化钛和氢氧化钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 0.25),在温度为 800℃下焙烧 6h,使用 H⁺ 浓度为 10^{-1.3}mol/L 的乙酸溶液对钠盐进行清洗 (即浸泡碱金属钛酸盐 5 小时),最后至于马弗炉中在 300 度下焙烧 4 小时后得到的介孔氧化钛的介孔氧化钛的比表面为 50m²/g,晶型为锐钛型结构氧化钛。备注:锐钛型氧化钛和氢氧化钠混合后,在 800 度下焙烧 6h,再进行酸洗处理,只能得到锐钛型结构氧化钛。

[0056] 比较例 4 :

[0057] 锐钛型氧化钛和氢氧化钠充分混合 (TiO₂ : Na₂O = 0.25),在温度为 500℃下焙烧

6h,再在50%的湿气条件下反应8h,使用H⁺浓度为10^{-1.3}mol/L的乙酸溶液对钠盐进行清洗(即浸泡碱金属钛酸盐5小时),最后至于马弗炉中在500度下焙烧4小时后得到的介孔氧化钛的介孔氧化钛的比表面为5m²/g,晶型为锐钛型结构氧化钛。

[0058] 备注:锐钛型氧化钛和氢氧化钠混合后,在500度下焙烧6h,在湿气条件下反应后,再使用酸进行清洗,最后焙烧得到的氧化钛介孔结构完全坍塌,比表面积非常小。

[0059] 由实施例和比较例可以看出,本发明提供了一种金红石含量可控的介孔A-R混晶氧化钛的制备方法。这种方法得到的产物是孔径为2~50nm,比表面为30~300m²/g,孔容为0.1~0.5cm³/g的金红石含量可控的介孔A-R混晶氧化钛,并且具备制备工艺简单与成本低廉,产物担载活性组分稳定等优点。

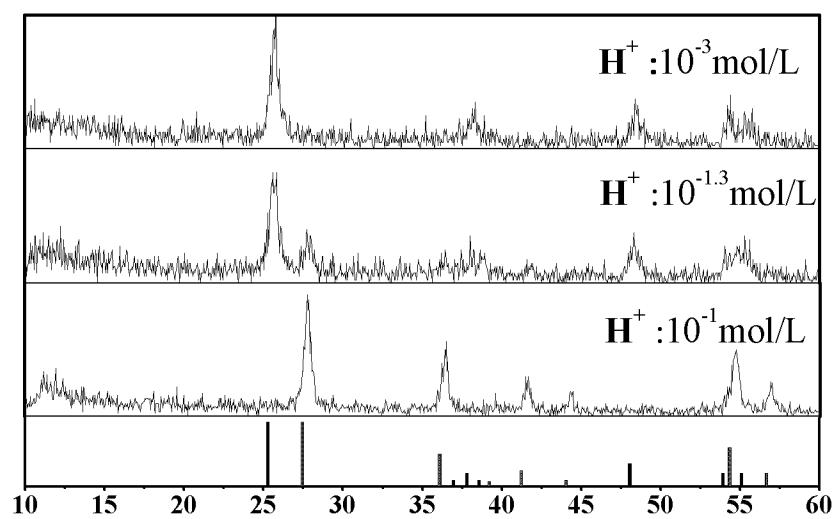


图 1