



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103058275 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201310005097. 0

C02F 1/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 07

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 101/22 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

(72) 发明人 许思超 王拴 张云霞 李广海

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务

所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006. 01)

B01J 20/06 (2006. 01)

B01J 21/06 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

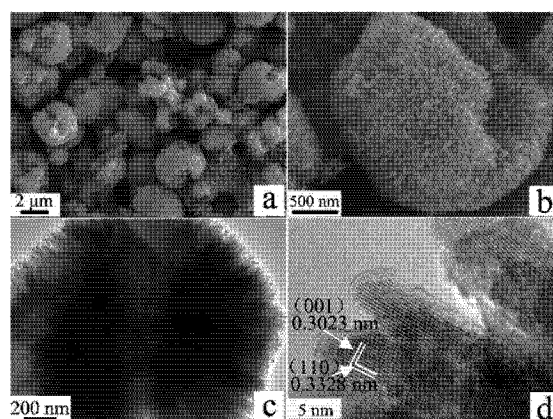
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

分级结构的金红石晶型氧化钛及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种分级结构的金红石晶型氧化钛及其制备方法和用途。氧化钛为众多的、表面为竖立的单晶纳米棒侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球,其中,微米空心球的比表面积为 $\geq 224.4\text{m}^2/\text{g}$,球直径为 $2\sim 3\mu\text{m}$,单晶纳米棒的棒直径为 $5\sim 8\text{nm}$ 、棒长为 $\geq 200\text{nm}$;方法为先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 $1:16\sim 26:10\sim 15:15\sim 20$ 的比例相混合后搅拌至少1h,得到混合液,再将混合液置于密闭状态,于温度为 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 下反应至少30h,得到反应混合物,随后,先去除反应混合物的上层液体后,对得到的沉淀物使用工业酒精清洗至少3次,再将其置于 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 下干燥至少1h,制得目标产物。它可广泛地用于受铬污染的溶液中进行光催化降解吸附。



1. 一种分级结构的金红石晶型氧化钛,由金红石相氧化钛微米空心球组成,其特征在于:

所述金红石相氧化钛微米空心球的侧面为开口状,所述侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的表面为竖立的单晶纳米棒;

所述侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的球直径为 $2 \sim 3\mu\text{m}$;

所述表面竖立的单晶纳米棒的棒直径为 $5 \sim 8\text{nm}$ 、棒长为 $\geq 200\text{nm}$;

所述表面为竖立的单晶纳米棒、侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的比表面积由氮气吸附脱附等温线测量法测得为 $\geq 224.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的分级结构的金红石晶型氧化钛,其特征是表面竖立的单晶纳米棒的直立的侧表面为 $\{110\}$ 晶面。

3. 一种权利要求1所述分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法,采用溶剂热法,其特征在于完成步骤如下:

步骤1,先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 $1:16 \sim 26:10 \sim 15:15 \sim 20$ 的比例相混合后搅拌至少 1h ,得到混合液,再将混合液置于密闭状态,于温度为 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应至少 30h ,得到反应混合物;

步骤2,先去除反应混合物的上层液体后,对得到的沉淀物使用工业酒精清洗至少3次,再将其置于 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 下干燥至少 1h ,制得分级结构的金红石晶型氧化钛。

4. 根据权利要求3所述的分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法,其特征是将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水相混合后搅拌的时间为 $1 \sim 2\text{h}$ 。

5. 根据权利要求3所述的分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法,其特征是将混合液置于密闭状态,于温度为 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应的时间为 $30 \sim 38\text{h}$ 。

6. 根据权利要求3所述的分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法,其特征是等待反应混合物自然冷却至室温后,再去除反应混合物的上层液体。

7. 根据权利要求3所述的分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法,其特征是对沉淀物使用工业酒精清洗的次数为 $3 \sim 5$ 次。

8. 一种权利要求1所述分级结构的金红石晶型氧化钛的用途,其特征在于:

将分级结构的金红石晶型氧化钛置于受铬污染的溶液中进行光催化降解吸附。

分级结构的金红石晶型氧化钛及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化钛及制备方法和用途,尤其是一种分级结构的金红石晶型氧化钛及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 氧化钛在环境治理中表现出了良好的生物和化学惰性、较强的氧化性能、低成本、以及对光腐蚀和化学腐蚀的稳定性,已成为具有优异吸附和光催化性能的功能材料。氧化钛纳米材料由于具备更大的比表面积且表面原子中含有丰富的不饱和键,以及其内在的化学活性及微小的尺寸而极易吸附重金属离子,从而能更有效地通过吸附和降解的方式移除水溶液中的污染物。随着氧化钛纳米材料尺度的不断减小,其比表面积虽将大幅度地增加,却极易造成团聚。为此,人们试图通过进一步地深入了解和研究不同形貌和尺寸下的氧化钛之性能变化,以化解这一难题,如《Mesocrystals of Rutile TiO_2 : Mesoscale Transformation, Crystallization, and Growth by a Biologic Molecules-Assisted Hydrothermal Process》, Crystal Growth & Design, 2009, Vol. 9, No. 1, 203-209 (《生物分子协助水热法中金红石相氧化钛介晶的介尺度变化、结晶化及生长》,晶体生长与设计期刊 2009 年第 9 卷 1 期第 203 ~ 209 页)一文中公开的一种具有微-纳结构的金红石相二氧化钛和其制备方法。该文中提及的二氧化钛为由密集枝杈互连组成的中空金红石相二氧化钛微米球,微米球的尺寸为 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$,球心为较小的空隙、球表面有不规则的洞穴状坑点;制备方法为先将碳酸钠与 L-丝氨酸的水溶液滴加到四氯化钛水溶液中并不停地搅拌,再向其中加入 N,N'-二环己基碳二亚胺并搅拌,得到混合液,之后,先将混合液加入高压釜中,在 130°C 下加热不同时间后冷却至室温,再将其沉淀物经去离子水及无水乙醇清洗后于 60°C 真空中干燥 4 小时,获得产物。但是,无论是获得的产物,还是其制备方法,都存在着欠缺之处,首先,产物虽为纳米枝杈组成的带有洞穴状坑点的球形,却由于纳米枝杈过于密集且互连拼接聚合而大大地降低了比表面积,加之洞穴状坑点的过少和过小,以及纳米枝杈的过于粗短而进一步地压缩了比表面积;其次,制备方法既不能制得具有较高比表面积的产物,又因原料钛的前驱体使用的是四氯化钛而在配制其水溶液时不仅反应剧烈,还会产生有毒气体氯化氢,造成对环境的污染,更有着为获得较好形貌的产物而需于 130°C 的反应釜中进行 3 天反应的缺陷,除耗能之外,还费时。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的欠缺之处,提供一种结构合理,比表面积较高的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法。

[0005] 本发明要解决的还有一个技术问题为提供一种上述分级结构的金红石晶型氧化钛的用途。

[0006] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:分级结构的金红石晶型氧化钛由金红石相氧化钛微米空心球组成,特别是,

[0007] 所述金红石相氧化钛微米空心球的侧面为开口状,所述侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的表面为竖立的单晶纳米棒;

[0008] 所述侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的球直径为 $2 \sim 3\mu\text{m}$;

[0009] 所述表面竖立的单晶纳米棒的棒直径为 $5 \sim 8\text{nm}$ 、棒长为 $\geq 200\text{nm}$;

[0010] 所述表面为竖立的单晶纳米棒、侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的比表面积由氮气吸附脱附等温线测量法测得为 $\geq 224.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0011] 作为分级结构的金红石晶型氧化钛的进一步改进,所述的表面竖立的单晶纳米棒的直立的侧表面为 $\{110\}$ 晶面。

[0012] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为:上述分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法采用溶剂热法,特别是完成步骤如下:

[0013] 步骤1,先将水合硫酸氧钛($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 $1:16 \sim 26:10 \sim 15:15 \sim 20$ 的比例相混合后搅拌至少1h,得到混合液,再将混合液置于密闭状态,于温度为 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应至少30h,得到反应混合物;

[0014] 步骤2,先去除反应混合物的上层液体后,对得到的沉淀物使用工业酒精清洗至少3次,再将其置于 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 下干燥至少1h,制得分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0015] 作为分级结构的金红石晶型氧化钛的制备方法的进一步改进,所述的将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水相混合后搅拌的时间为 $1 \sim 2\text{h}$;所述的将混合液置于密闭状态,于温度为 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应的时间为 $30 \sim 38\text{h}$;所述的等待反应混合物自然冷却至室温后,再去除反应混合物的上层液体;所述的对沉淀物使用工业酒精清洗的次数为 $3 \sim 5$ 次。

[0016] 为解决本发明的还有一个技术问题,所采用的还有一个技术方案为:上述分级结构的金红石晶型氧化钛的用途为:

[0017] 将分级结构的金红石晶型氧化钛置于受铬污染的溶液中进行光催化降解吸附。

[0018] 相对于现有技术的有益效果是,其一,对制得的目标产物分别使用扫描电镜、透射电镜、X射线衍射仪和比表面与孔隙率分析仪进行表征,由其结果可知,目标产物为众多的空心球。其中,空心球的球直径为 $2 \sim 3\mu\text{m}$,球的侧面为开口状,侧面为开口状的空心球的表面为竖立的纳米棒,纳米棒的棒直径为 $5 \sim 8\text{nm}$ 、棒长为 $\geq 200\text{nm}$;空心球由金红石相氧化钛构成,纳米棒为金红石相单晶纳米棒,其直立暴露的侧表面为 $\{110\}$ 晶面;这种表面为竖立的单晶纳米棒、侧面为开口状的金红石相氧化钛微米空心球的微-纳结构大大地增加了目标产物的比表面积,经由氮气吸附脱附等温线测量法测得其比表面积为 $\geq 224.4\text{m}^2/\text{g}$ 。其二,将制得的目标产物置于工业铬废液中,分别使用双向观测等离子发射光谱仪和X射线光电子能谱仪对其进行可见光降解吸附表征,由其结果可知,目标产物对初始浓度为 1.03mmol/L 的工业铬废液中的铬离子的移除效率高达 99.97% ,且不仅可以有效的移除工业铬废液中的六价铬,而且能通过光催化将其降解为毒性较低的三价铬离子。其三,制备方法科学、有效:既制得了中空开口、表面布满超细单晶纳米棒的分级结构的金红石晶型氧化钛,从而使目标产物的比表面积得到了极大的提高;又使制得的目标产物因超细单晶纳米棒的存在而使得光生电子-空穴易于迁移到棒表面以减少复合的几率,进而大大地提高了

目标产物的光催化移除铬离子的效率,使其具有了可见光下降解吸附工业铬废液中铬离子的性能,大大地拓展了其作为光催化剂时的实用性;还有着制备方法绿色环保,节能省时的优点。

[0019] 作为有益效果的进一步体现,一是表面竖立的单晶纳米棒的直立的侧表面优选为{110}晶面,利于利用其电子能级较其它面更低,导致光生电子更易于迁移到这一晶面,使其在光催化反应中可以成为理想的还原点的特点,进一步地提升了目标产物的降解吸附性能。二是将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水相混合后搅拌的时间优选为1~2h,将混合液置于密闭状态,于温度为140~160℃下反应的时间优选为30~38h,均利于以较短的时间获得较高质量的混合液和反应混合物。三是优选等待反应混合物自然冷却至室温后,再去除反应混合物的上层液体,对沉淀物使用工业酒精清洗的次数优选为3~5次,均便于获得较高品质的目标产物。

附图说明

[0020] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0021] 图1是对制得的目标产物分别使用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)进行表征的结果之一。其中,图1a为目标产物的SEM图像,图1b为图1a所示目标产物的高倍率SEM图像,图1a和图1b显示出了目标产物的形貌和尺寸;图1c为图1b所示目标产物的TEM图像,图1d为图1c所示目标产物的高倍率TEM图像,图1c和图1d证实了目标产物为空心球,以及空心球的表面竖立的金红石相单晶纳米棒的直立暴露的侧表面为{110}晶面。

[0022] 图2是对制得的目标产物使用X射线衍射(XRD)仪进行表征的结果之一。XRD谱图中的曲线为目标产物的XRD谱线,其与XRD谱图底部的金红石相氧化钛的标准谱线JCPDS: no. 01-076-0318相比,表明目标产物为金红石相氧化钛。

[0023] 图3是对制得的目标产物使用比表面与孔隙率分析仪进行表征的结果之一。此结果——氮气吸附-脱附等温曲线图表明目标产物的比表面积 $\geq 224.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0024] 图4是使用图1中所示的目标产物对工业铬废液中的铬离子进行光催化反应后,再使用双向观测等离子发射光谱(ICP)仪测得的结果之一。获得该ICP谱图时的光催化反应的条件为:将100mg的目标产物均匀地分散在浓度为 1.03mmol/L 的100mL的工业铬废液中后,于平均强度约 3.8×10^4 勒克斯

[0025] 的太阳光下照射3h后,再对其进行吸收光谱测定。从ICP结果可以看出,目标产物经过3h的光催化,即将工业铬废液中的铬离子浓度转变为 $2.9\times 10^{-4}\text{mmol/L}$,其移除效率高达99.97%。

[0026] 图5是使用图1中所示的目标产物对工业铬废液中的铬离子进行光催化反应后,再使用X射线光电子能谱(XPS)仪测得的谱图之一。获得该XPS谱图时的光催化反应的条件同图4中的说明。从XPS谱图可看到,目标产物上吸附的主要为三价铬离子,这表明目标产物不仅可以有效的移除工业铬废液中的六价铬,而且能通过光催化将其降解为毒性较低的三价铬离子。

具体实施方式

[0027] 首先从市场购得或用常规方法制得:

[0028] 水合硫酸氧钛 ; 乙醇 ; 甘油 ; 去离子水 ; 工业酒精。

[0029] 接着,

[0030] 实施例 1

[0031] 制备的具体步骤为 :

[0032] 步骤 1, 先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 1 : 16 : 15 : 15 的比例相混合后搅拌 1h, 得到混合液。再将混合液置于密闭状态, 于温度为 140℃ 下反应 38h, 得到反应混合物。

[0033] 步骤 2, 先等待反应混合物自然冷却至室温, 再去除反应混合物的上层液体后, 对得到的沉淀物使用工业酒精清洗 3 次。之后, 将其置于 75℃ 下干燥 2h, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 和图 3 中的曲线所示的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0034] 实施例 2

[0035] 制备的具体步骤为 :

[0036] 步骤 1, 先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 1 : 18.5 : 14 : 16 的比例相混合后搅拌 1.3h, 得到混合液。再将混合液置于密闭状态, 于温度为 145℃ 下反应 36h, 得到反应混合物。

[0037] 步骤 2, 先等待反应混合物自然冷却至室温, 再去除反应混合物的上层液体后, 对得到的沉淀物使用工业酒精清洗 3 次。之后, 将其置于 78℃ 下干燥 1.8h, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 和图 3 中的曲线所示的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0038] 实施例 3

[0039] 制备的具体步骤为 :

[0040] 步骤 1, 先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 1 : 21 : 12.5 : 17.5 的比例相混合后搅拌 1.5h, 得到混合液。再将混合液置于密闭状态, 于温度为 150℃ 下反应 34h, 得到反应混合物。

[0041] 步骤 2, 先等待反应混合物自然冷却至室温, 再去除反应混合物的上层液体后, 对得到的沉淀物使用工业酒精清洗 4 次。之后, 将其置于 80℃ 下干燥 1.5h, 制得如图 1 所示, 以及如图 2 和图 3 中的曲线所示的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0042] 实施例 4

[0043] 制备的具体步骤为 :

[0044] 步骤 1, 先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 1 : 23.5 : 11 : 19 的比例相混合后搅拌 1.7h, 得到混合液。再将混合液置于密闭状态, 于温度为 155℃ 下反应 32h, 得到反应混合物。

[0045] 步骤 2, 先等待反应混合物自然冷却至室温, 再去除反应混合物的上层液体后, 对得到的沉淀物使用工业酒精清洗 4 次。之后, 将其置于 83℃ 下干燥 1.3h, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 和图 3 中的曲线所示的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0046] 实施例 5

[0047] 制备的具体步骤为 :

[0048] 步骤 1, 先将水合硫酸氧钛、乙醇、甘油和去离子水按照摩尔比为 1 : 26 : 10 : 20 的比例相混合后搅拌 2h, 得到混合液。再将混合液置于密闭状态, 于温度为 160℃ 下反应 30h, 得到反应混合物。

[0049] 步骤 2, 先等待反应混合物自然冷却至室温, 再去除反应混合物的上层液体后, 对得到的沉淀物使用工业酒精清洗 5 次。之后, 将其置于 85℃ 下干燥 1h, 制得近似于图 1 所示, 以及如图 2 和图 3 中的曲线所示的分级结构的金红石晶型氧化钛。

[0050] 分级结构的金红石晶型氧化钛的用途为, 将分级结构的金红石晶型氧化钛置于受铬污染的溶液中进行光催化降解吸附; 得到如或近似于图 4 和图 5 中的曲线所示的结果。

[0051] 显然, 本领域的技术人员可以对本发明的分级结构的金红石晶型氧化钛及其制备方法和用途进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

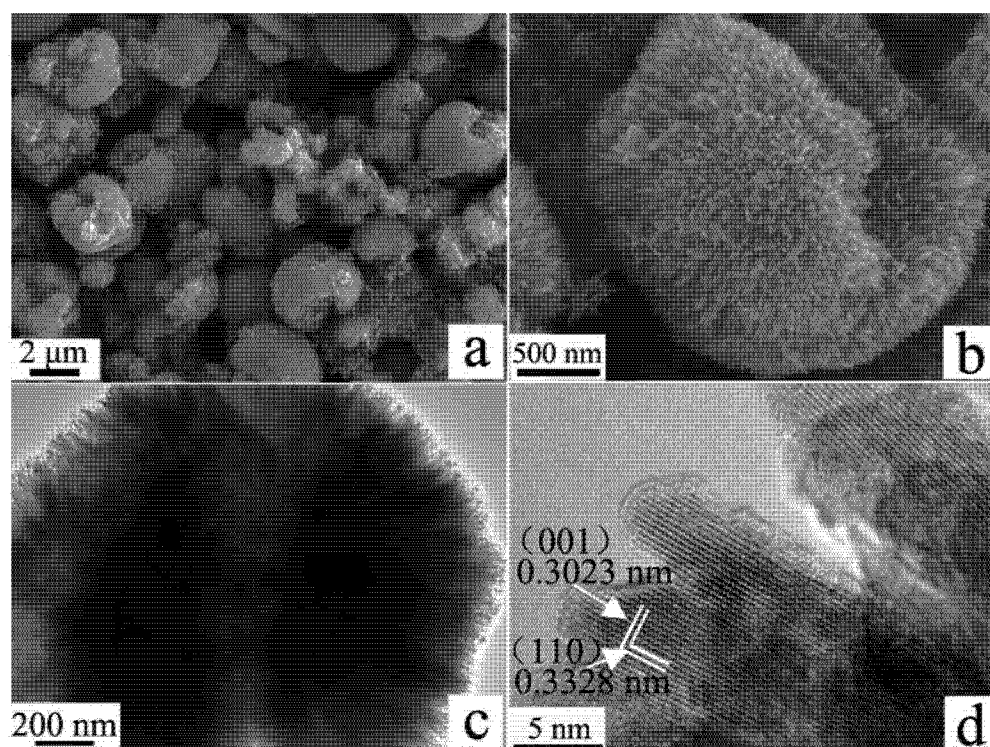


图 1

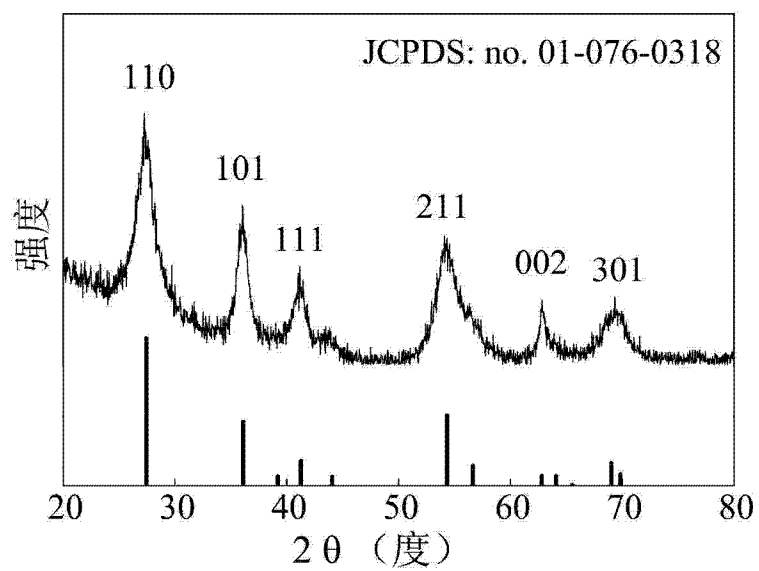


图 2

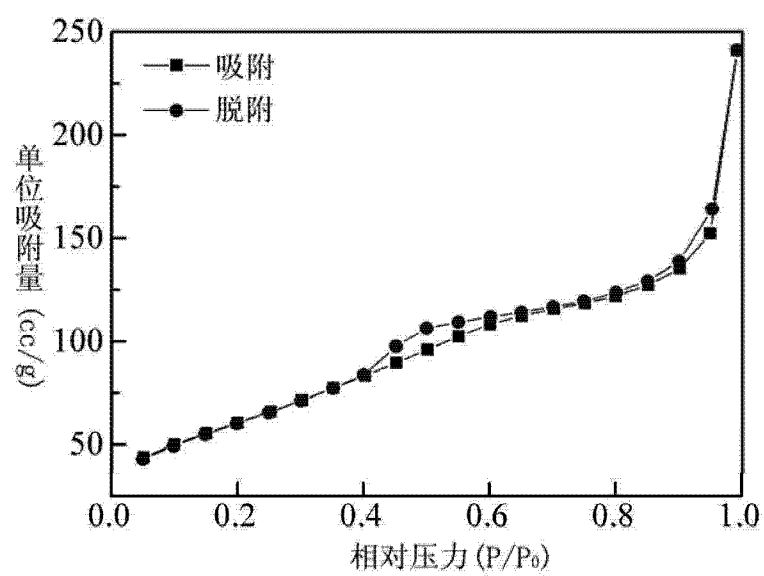


图 3

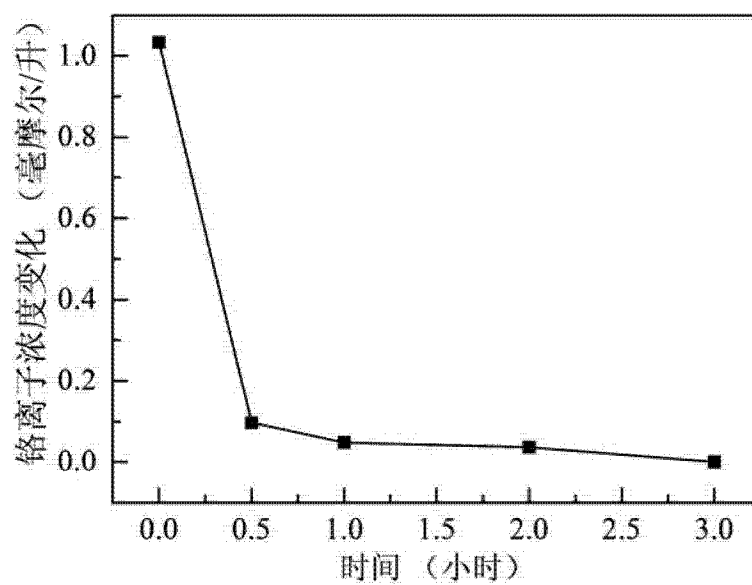


图 4

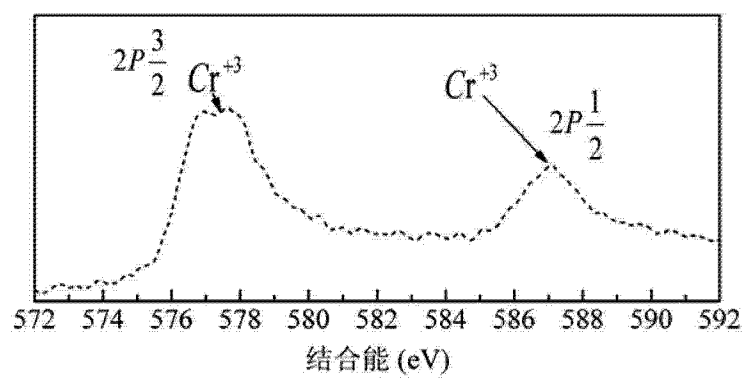


图 5