

一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法

申请号：[200910264347.6](#)

申请日：2009-12-21

申请(专利权)人 [扬州大学](#)
地址 [225009 江苏省扬州市大学南路88号](#)
发明(设计)人 [张明 王志峰 陆高祥 孙甲 王昌如 严长浩 吴德峰](#)
主分类号 [C01G23/053\(2006.01\)I](#)
分类号 [C01G23/053\(2006.01\)I](#) [B82B3/00\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 [101734716A](#)
公开(公告)日 [2010-06-16](#)
专利代理机构 [扬州苏中专利事务所\(普通合伙\) 32222](#)
代理人 [许必元](#)



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101734716 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910264347.6

(22) 申请日 2009.12.21

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

(72) 发明人 张明 王志峰 陆高祥 孙甲

王昌如 严长浩 吴德峰

(74) 专利代理机构 扬州苏中专利事务所(普通

合伙) 32222

代理人 许必元

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

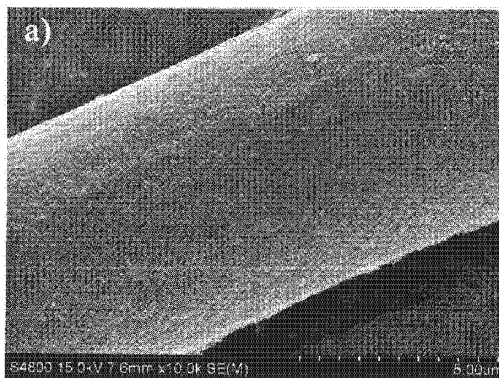
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,属于材料制备技术领域。通过对钛原料进行水解或加碱沉淀处理后得到的氢氧化钛,再经胶溶得到负载用处理液,将经过预处理基材浸入到上述负载用处理液中,在 70 ~ 100°C 温度下保温反应 24 ~ 72 小时,然后通过清洗、干燥得到负载有晶型可控的纳米二氧化钛的非耐高温基材料。本方法制备过程简单,对设备要求低,所得材料可以用于空气净化,有机污染物降解以及紫外线屏蔽等方面。



1. 一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:通过对钛原料进行水解或加碱沉淀处理后得到的氢氧化钛,再经胶溶得到负载用处理液,将经过预处理的基材浸入到上述负载用处理液中,在 70 ~ 100℃温度下保温反应 24 ~ 72 小时,然后通过清洗、干燥得到负载有晶型可控的纳米二氧化钛的非耐高温基材料。

2. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的非耐高温基材为炭材料或碳纤维或耐酸性织物纤维或塑料。

3. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的纳米二氧化钛的晶型可以在锐钛矿型,金红石型,以及锐钛矿与金红石共存的混晶型三种类型中进行调控。

4. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的钛原料为含钛的有机盐和含钛的无机盐类。

5. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的对钛原料进行水解或加碱沉淀处理,是对易水解的含钛的有机盐以及类似四氯化钛具有易水解性质的含钛的无机盐,加纯水引发其水解,产生氢氧化钛白色沉淀;对于硫酸钛或硝酸钛或硫酸氧钛,将其配成水溶液后再加入氢氧化钠或氢氧化钾或氨水,使其转化成氢氧化钛白色沉淀。

6. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的经胶溶得到负载用处理液是将氢氧化钛与纯水先混合搅拌 5 ~ 20 分钟,再加入 30% H₂O₂ 进行胶溶而制得,纯水与氢氧化钛的重量比为 16 ~ 2000,30% H₂O₂ 与氢氧化钛的重量比为 33 ~ 2500,负载用处理液中 Ti 含量为 0.002 ~ 0.2mol/L。

7. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的基材的预处理是将活性炭纤维基材用乙醇或丙酮类有机溶剂和水进行洗涤处理。

8. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的基材的预处理是将表面微区比较光滑的碳纤维或塑料基材用乙醇或丙酮或丙酮类有机溶剂和水进行洗涤处理,对其表面用浓酸进行氧化刻蚀或稀酸、碱表面溶解侵蚀后,再用水清洗。

9. 根据权利要求 1 所述的非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法,其特征在于:所述的清洗、干燥为纯水常温下清洗后,在室温环境下自然干燥或是在低于 80℃的低温范围内烘干。

一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料制备技术领域的一种方法,具体是一种在纤维、塑料等非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展以及人们对高质量物质生活的需求,越来越多的基于化学合成的材料、制品进入人们的生活,同时,在它们的生产制造过程中也不可避免地产生了大量污染,引发日益严重的环境污染问题。

[0003] 纳米二氧化钛 (TiO_2) 因其具有的纳米小尺寸效应,比表面积大,从而有较高的化学活性。 TiO_2 有三种晶型:锐钛矿型,金红石型和板钛矿型。对前两种晶型 TiO_2 的应用较多,锐钛矿型 TiO_2 较金红石型 TiO_2 具有更高的光催化活性,广泛应用于杀菌,对酚、醛等有害有机污染物的降解等空气净化,环境保护方面;金红石型 TiO_2 因原子排列要比锐钛矿型的致密,其相对密度和折射率也较大,因而对紫外线具有较好的屏蔽作用,在化妆品、涂料、纺织、陶瓷等领域应用广泛。此外,有国外研究者报道,锐钛矿和金红石混晶因其中金红石相在可见光区存在带隙吸收而拓展了锐钛矿带隙吸收的范围,进而使得混晶型 TiO_2 表现出比单一晶型 TiO_2 更强的催化性能,已被广泛应用的商业化 TiO_2 Degussa P25 就是含用约 80% 锐钛矿和 20% 金红石型 TiO_2 。

[0004] 在纳米二氧化钛的实际应用过程中,用作光催化剂时,粉末状纳米二氧化钛在反应体系中易于团聚,从而造成分离困难和分离损失量大的问题,因而将其固定在基材表面制成负载型光催化剂得到了研究者和工程技术人员的极大关注和广泛应用。目前,纳米二氧化钛负载型光催化剂的制备方法大约分为如下三类:(1) 将制备好的纳米二氧化钛分散在介质中形成悬浮液,再将基材浸渍其中进行吸附;(2) 先制得纳米二氧化钛,再用具有交联性质的物质将其与基材粘结;(3) 先制得 TiO_2 溶胶,通过提拉等方法将其涂覆于基材表面,再经过高温处理得到纳米二氧化钛。但是,方法(1) 制备的负载型催化剂中纳米二氧化钛与基材的完全靠物理吸附作用,易脱落,不适于多次使用;方法(2) 制备的负载型催化剂中,具有交联性质的化学物质对纳米二氧化钛具有包覆作用,影响其与催化对象的有效接触,影响催化效率;方法(3) 制备的负载型催化剂虽然不存在上述两方法中存在的易脱落和影响催化效率的问题,但高温热处理是其形成晶态二氧化钛和提高结合牢固性的必需步骤,而这样的高温处理操作不适用于非耐高温型基材,一方面必然造成基材自身受损,致使其力学性能下降,影响经久耐用性,另一方面操作控制不当可能会造成基材被烧毁。

[0005] 中国专利 CN101110820037 和 CN200510019601 都公开了在玻璃纤维表面制备二氧化钛的方法,其后期的高温热处理不适用于非耐高温型基材,所得二氧化钛限于锐钛矿型。中国专利 CN200510035311, CN200610033109 公开了在活性炭纤维表面制备二氧化钛的方法,采用了 150 ~ 850℃ 的热处理温度,这样的高温处理方式必然会引起碳纤维受损伤,力学性能的下降,所得二氧化钛也仅为锐钛矿型。考虑到高温热处理对纤维自身的损伤,中

国专利 CN200610069446, CN200710013501 以及 CN200810035822 公开的在活性炭纤维或碳纤维表面制备二氧化钛的方法中,无一例外地在处理条件上要求采用惰性气氛(如氮气、氩气)下热处理或在炭化炉一类的专门设备中进行热处理,给实际操作带来难度,也增加了成本。中国专利 CN200510110948 公开了一种在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材表面制备二氧化钛功能薄膜的方法,此方法最高使用温度控制在 120℃ 以下,制得了锐钛矿二氧化钛薄膜,但其为两步法:先制备 TiO₂ 溶胶,然后为了提高成膜性能需要加入有机聚合物成膜剂增大溶胶的黏度,然后再进行提拉涂膜。整个过程耗时较长,操作复杂,而且溶胶黏度较高不利于在非平整基材表面的应用。中国专利 CN02124137, CN03816433 都公开了在柔性基底材料表面负载二氧化钛薄膜光催化剂的制备方法,其中均以水-乙醇混合溶剂为介质,在水热釜中进行溶剂热结晶,最终得到锐钛矿型二氧化钛薄膜。这样的方法在实际应用过程中一方面会提高原料成本,另一方面较大量生产时对设备要求高,增加了生产设备成本。中国专利 CN200810053592 公开了一种制备锐钛矿和金红石可控相比例纳米二氧化钛粉体的方法,此方法在 120℃ 以下利用咪唑盐离子液体作为模板剂得到了混晶纳米二氧化钛粉体,一方面,粉体二氧化钛在实际使用过程中存在分离困难,分离时损失率高的问题,另一方面,模板剂的使用必然影响此方法在负载型纳米二氧化钛光催化剂制备上的应用,主要存在纳米二氧化钛与基材的结合能力以及结合牢固性方面。中国专利 CN200810040018 公开了一种在低于 100℃ 以下制备高稳定中性混晶纳米 TiO₂ 水溶胶的方法,此方法需要通过加碱液调节反应液 pH 至 7 才能得到纳米二氧化钛,这样的过程无法有效制备负载型催化剂。另外,此方法混晶成分的调节需要通过外加金属盐来实现,而且其并未对 TiO₂ 的晶型组成进行公开。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种在非耐高温基材表面负载晶型可控纳米二氧化钛的制备方法。

[0007] 本发明所采用的技术方案为:

[0008] (一) 负载用处理液的制备步骤

[0009] 1. 根据钛原料的不同性质,通过水解或者加碱沉淀的方法使钛转化成氢氧化钛白色沉淀。对于易水解的含钛的有机盐(如钛酸四丁酯,钛酸四乙酯等)以及类似四氯化钛具有易水解性质的含钛的无机盐(如四氯化钛,硫酸钛,硫酸氧钛等),加纯水引发其水解,产生氢氧化钛白色沉淀;对于硫酸钛等无机盐类,将其配成水溶液后再加入氢氧化钠、氢氧化钾或氨水等碱性物质,使其转化成氢氧化钛白色沉淀;

[0010] 2. 称取步骤 1 制得的氢氧化钛分散于纯水中混合、搅拌,氢氧化钛用量 10 ~ 300mg,纯水用量 5 ~ 20ml;

[0011] 3. 向步骤 2 的混合体系中加入 30% H₂O₂ 使沉淀完全溶解制得负载用处理液, H₂O₂ 用量 10 ~ 25ml。

[0012] 以上操作均于室温下进行。

[0013] (二) 非耐高温基材的表面预处理

[0014] 所述的非耐高温的基材包括炭材料(如活性炭颗粒,活性炭纤维,以及以其为原料制造的活性炭纤维毡、布、网、纸等),碳纤维(如聚丙烯腈基碳纤维,沥青基碳纤维),耐

酸性织物纤维（如羊毛）和塑料（如聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇缩醛等及其纤维态产品，乙纶、丙纶、涤纶、腈纶和维纶）。

[0015] 1. 对于活性炭纤维基材，使用乙醇或丙酮或丙酮类有机溶剂和水对基材表面进行清洗，去除附着的有机污染物；

[0016] 2. 根据基材表面性质的不同，选择进一步预处理方式。对于活性炭纤维，可以直接进行下一步；对于碳纤维，塑料等表面微区比较光滑的基材可以用浓酸进行表面氧化刻蚀或稀酸、碱表面侵蚀处理，以增强其与纳米二氧化钛的结合效果；

[0017] 3. 用纯水清洗基材，然后室温晾干或室温 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。

[0018] 上述预处理过程均可辅以超声的使用。

[0019] （三）非耐高温基材表面纳米二氧化钛的负载

[0020] 将经表面预处理的基材浸渍到负载用处理液中，在 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 保温 $24\sim 72$ 小时，经纯水清洗，室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 干燥，得到表面负载有不同晶型纳米二氧化钛的非耐高温基材料。

[0021] 纳米二氧化钛的晶型可以在锐钛矿型，金红石型，以及锐钛矿与金红石共存的混晶型三种类型中进行调控。

[0022] 制备的表面负载有纳米二氧化钛的非耐高温材料可以根据二氧化钛晶型的不同而应用于空气净化，有机污染物降解以及紫外线屏蔽等方面。

[0023] 与现有技术相比，本发明的优点和特点在于：

[0024] （1）本发明所提供的方法可在低于 100°C 的温度范围内制备纳米二氧化钛，对基材本身不会产生损伤，有利于基材的耐用性。整个制备过程简单、易操作，对设备要求低，也无需任何成膜剂、模板剂等助剂，制备成本低。

[0025] （2）本发明所提供的方法可以实现纳米二氧化钛的晶型调控，可根据需求方便地制备具备不同功能的材料，如光催化剂，紫外线屏蔽材料。

[0026] （3）本发明所提供的方法中，负载操作通过浸渍法实现，且所使用的负载用处理液具有较低的黏度，这使得负载用处理液可以方便进入到基材表面空隙中进行沉积，因而本发明所提供的方法广泛适用于各种外形的非耐高温型基材，尤其是外形不规则的基材，纳米二氧化钛与基材的结合能力强，结合牢固性好。

附图说明

[0027] 图 1a、图 1b 是碳纤维表面负载纳米二氧化钛的 SEM 图；

[0028] 图 2a、图 2b 是聚甲基丙烯酸甲酯薄板表面负载纳米二氧化钛的 SEM 图；

[0029] 图 3 是纳米二氧化钛的 XRD 图。

具体实施方式

[0030] 实施例 1：

[0031] 向溶有 1ml 钛酸四丁酯的 75ml 无水乙醇体系中加入 2ml 纯水，搅拌半小时后静置，离心或自然沉降后分离出白色沉淀物氢氧化钛，分别用水，乙醇对其清洗 1 次， 50°C 烘干。称取干燥的白色氢氧化钛 180mg 与 18ml 纯水混合，高速搅拌 10 分钟，向其中加入 20ml 30% H_2O_2 使沉淀完全溶解，得到负载用处理液。

[0032] 称取 2.0g 碳纤维，依次用丙酮（或丙酮类有机溶剂或乙醇）、纯水浸泡清洗各 5 分

钟,干燥后将其置于 68% HNO_3 中 50℃氧化 2.5 小时,取出后再经纯水清洗除去残留的酸,50℃烘干。将所得纤维浸入上述负载用处理液中,88℃下保温 40 小时后取出,用纯水清洗 3 次,自然晾干或 70℃烘干。图 1 是实施例 1 所得碳纤维表面负载纳米二氧化钛的 SEM 图,图 3a 是实施例 1 所得锐钛矿型纳米二氧化钛的 XRD 图。

[0033] 实施例 2:

[0034] 向溶有 1ml 钛酸四丁酯的 75ml 无水乙醇体系中加入 2ml 纯水,搅拌半小时后静置,离心或自然沉降后分离出白色沉淀物氢氧化钛,分别用水,乙醇对其清洗 1 次,50℃烘干。称取干燥的白色氢氧化钛 100mg 与 10ml 纯水混合,高速搅拌 10 分钟,向其中加入 12ml 30% H_2O_2 使沉淀完全溶解,得到负载用处理液。

[0035] 称取 1.0g 碳纤维,依次用丙酮(或丙酮类有机溶剂或乙醇)、纯水分别浸泡清洗 15 和 5 分钟,50℃烘干后浸入上述负载用处理液中,85℃下保温 50 小时后取出,用纯水清洗 3 次,自然晾干或 60℃烘干。图 3b 是实施例 2 所得锐钛矿和金红石型混晶纳米二氧化钛的 XRD 图。

[0036] 实施例 3:

[0037] 将 1mol/L 的氢氧化钠溶液与 0.8mol/L 的硫酸氧钛溶液混合,搅拌半小时后静置,离心或自然沉降后分离出白色沉淀物氢氧化钛,用水清洗 2 次,50℃烘干。称取干燥的白色氢氧化钛 50mg 与 8ml 纯水混合,高速搅拌 10 分钟,向其中加入 10ml 30% H_2O_2 使沉淀完全溶解,得到负载用处理液。

[0038] 取 $20 \times 20 \times 1\text{mm}^3$ 聚甲基丙烯酸甲酯薄板 2 块,依次用丙酮(或丙酮类有机溶剂或乙醇)、纯水浸泡清洗 10 分钟,干燥后将其置于 3mol/L 氢氧化钠溶液中 50℃处理 20 分钟,取出后再经纯水清洗,50℃烘干。将处理后的聚甲基丙烯酸甲酯薄板浸入上述负载用处理液中,80℃下保温 35 小时后取出,用纯水清洗 3 次,自然晾干或 50℃烘干。图 2 是实施例 3 所得聚甲基丙烯酸甲酯薄板表面负载纳米二氧化钛的 SEM 图,图 3c 是实施例 3 所得金红石型纳米二氧化钛的 XRD 图。

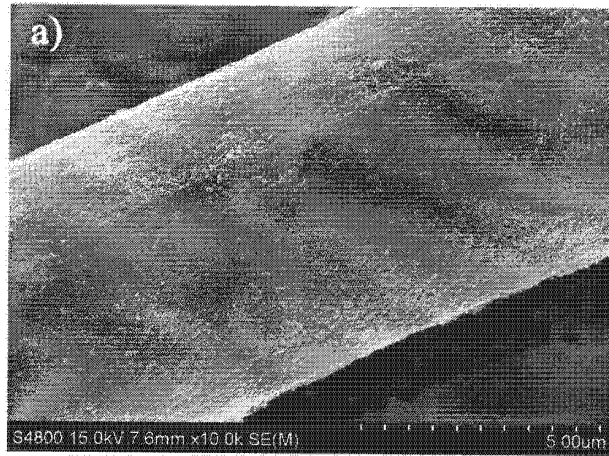


图 1a

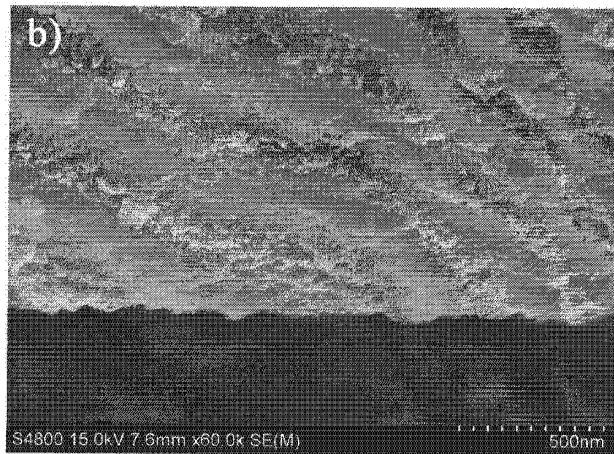


图 1b

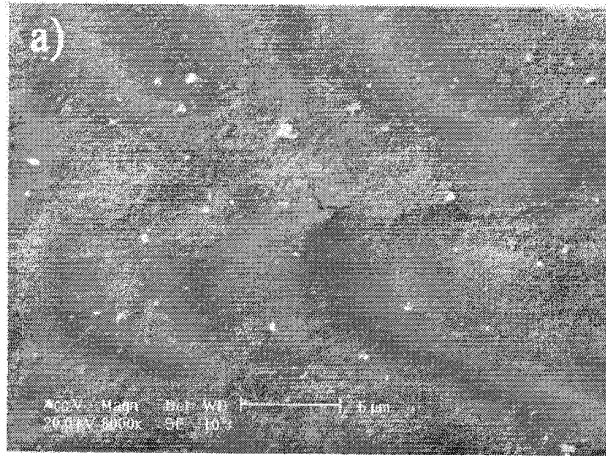


图 2a

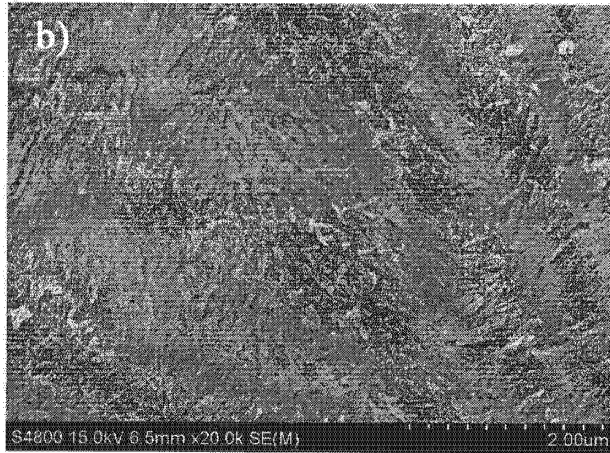


图 2b

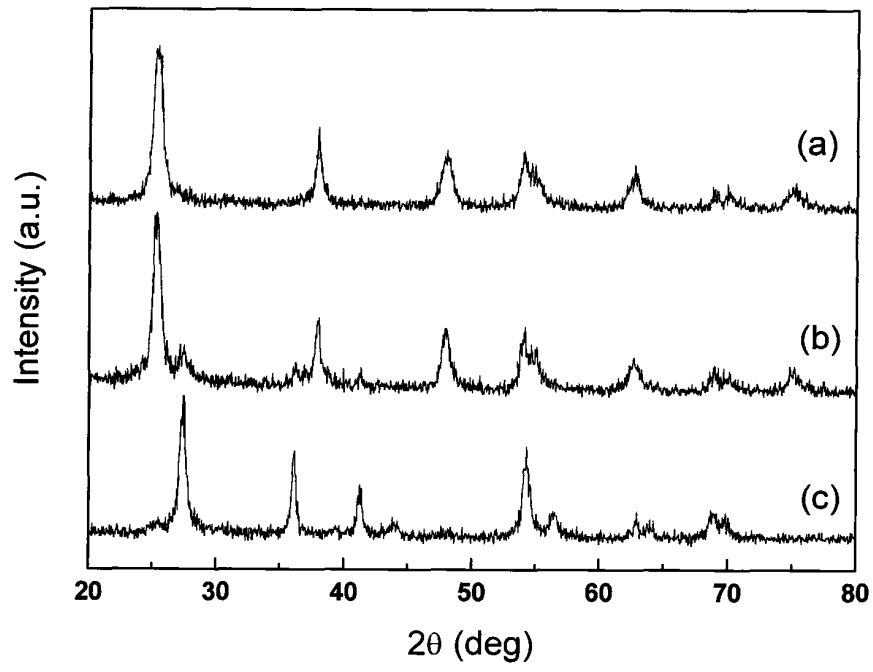


图 3