

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95100969.9

[45]授权公告日 2002年4月3日

[11]授权公告号 CN 1081949C

[22]申请日 1995.2.7 [24]颁证日 2002.4.3

[21]申请号 95100969.9

[30]优先权

[32]1994.2.7 [33]JP [31]035459/94

[32]1994.3.18 [33]JP [31]074225/94

[73]专利权人 石原产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 高冈阳一 广部义夫

友成雅则 木下义树

[56]参考文献

CN1073122A 1993. 6. 16 B01D52/36

US4012338 1977. 3. 15 B01J21/06

US4187282 1980. 2. 5 C01B17/00

US4994247 1991. 2. 19 B01D52/36

审查员 刘克宽

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二氧化钛光催化剂及其制备方法

[57]摘要

本发明提供一种具有优良光催化性能的二氧化钛光催化剂,它含有二氧化钛粒子,该粒子中含有和载带有一部分或全部的铁化合物。本发明还提供含有二氧化钛粒子的二氧化钛光催化剂,该粒子用无机酸处理过,并且其中含有和其上面载带有一部分或全部的铁化合物。本发明还进一步提供二氧化钛光催化剂的生产方法。利用优良的光催化性能,能快速而有效地除去对人体或生态环境产生或可能产生有害影响的物质,如有机卤化物、恶臭气体、油类、细菌、真菌和藻类。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种含有二氧化钛粒子的二氧化钛光催化剂，在该粒子中含有铁化合物和/或在其表面上载带铁化合物，其中所述二氧化钛粒子含有的所述铁化合物量基于二氧化钛粒子的  $\text{TiO}_2$  重量为 0.0005 - 10%，按 Fe 重量计。

2. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，其中所述二氧化钛粒子是无机酸处理过的二氧化钛。

3. 按权利要求 2 的二氧化钛光催化剂，其中所述无机酸是氢氟酸。

4. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，其中所述铁化合物至少是选自亚铁化合物和铁化合物的一种化合物。

5. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，其中所述二氧化钛粒子的平均粒径在 1 - 500nm 的范围内。

6. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，其中所述二氧化钛粒子含有的所述铁化合物量基于二氧化钛粒子的  $\text{TiO}_2$  重量为 0.001 - 5%，按 Fe 重量计。

7. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，所述二氧化钛粒子表面载带的所述铁化合物的量在每平方米二氧化钛粒子的表面积上以 Fe 计为 0.05 - 5000 $\mu\text{g}$ 。

8. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂，其中所述二氧化钛粒子载带的所述铁化合物量在每平方米的二氧化钛粒子表面积上以 Fe 计为 0.1 - 3000 $\mu\text{g}$ 。

9. 按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂, 其中所述二氧化钛粒子的二氧化钛是锐钛矿型的二氧化钛。

10. 一种二氧化钛光催化剂, 含有用无机酸处理过的二氧化钛粒子。

11. 按权利要求 10 的二氧化钛光催化剂, 其中所述无机酸是氢氟酸。

12. 按权利要求 10 的二氧化钛光催化剂, 其中所述二氧化钛粒子含有锐钛矿型二氧化钛。

13. 按权利要求 10 的二氧化钛光催化剂, 其中所述二氧化钛粒子具有 1 - 1000nm 的平均粒径。

14. 一种按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂的生产方法, 包括在铁化合物存在下水解或中和钛化合物的步骤。

15. 一种按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂的生产方法, 包括水解或中和钛化合物以获得二氧化钛, 将二氧化钛浸入铁化合物溶液中的步骤。

16. 一种按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂的生产方法, 包括水解或中和钛化合物以获得二氧化钛, 然后用无机酸处理二氧化钛的步骤。

17. 按权利要求 14 - 16 任一项的方法, 其中所述钛化合物的水解温度不高于钛化合物水溶液的沸点。

18. 一种按权利要求 1 的二氧化钛光催化剂的生产方法, 包括将无机酸处理过的二氧化钛浸于铁化合物的溶液中的步骤。

## 二氧化钛光催化剂及其制备方法

本发明涉及一种光催化性能优良的二氧化钛及其生产方法。

当二氧化钛用一种能量高于其能带隙的光照射时，导带中会产生电子，而且由于光激化作用在价带会产生空穴。由光激化产生的电子的强还原能力和由光激化产生的空穴的强氧化能力可用于光催化反应，如有毒物质的分解和净化、恶臭气体，例如氨、醛类和胺类的脱臭、水的分解和细菌、放线菌、真菌和藻类的杀死。例如，JP 2-9850B 公开了使用光催化剂如二氧化钛分解和净化废物中的有害物质。此外，JP-4-78326B公开了用光催化剂如二氧化钛去除卫生间设备中污水难闻的气味、宠物的气味、烟味、烹调气味、身体的气味等。另外，JP4-29393 B揭示光催化剂如二氧化钛受光的照射会产生一定的电压，当使细胞与该光催化剂接触时，所述电压会施加于细胞上从而杀死细胞。

为了缩短光催化反应的时间或使光催化反应所用装置小型化，希望用于光催化反应的二氧化钛具有较高的光催化性能。像这样的二氧化钛，上述JP2-9850B公开了载带金属如铂和铑或金属氧化物如氧化镍和氧化钨的二氧化钛。然而，在二氧化钛表面上载带的铂、铑、钨氧化物等是昂贵的，因而使生产成本显著提高。此外，在光催化反应过程中，载带的金属易于溶出。JP4-78326B 建

议采用二氧化钛与钛酸铁、氧化铁等混合的氧化物，但它们的光催化性质尚不令人满意。

发明人已进行研究，试图获得廉价的但具有优良光催化性质的二氧化钛光催化剂，并且发现(1)当铁化合物包含在二氧化钛粒子中和/或载带在二氧化钛粒子的表面上时，二氧化钛粒子的光催化性能比单独使用二氧化钛或混有铁化合物的混合物时有改进，(2)当二氧化钛用无机酸处理时，光催化性能得到改进，和(3)当铁化合物包含在用无机酸处理过的二氧化钛粒子中和/或载带在用无机酸处理过的二氧化钛粒子表面上时，光催化性能可进一步得到改进。结果，完成了本发明。

本发明目的是提供具有优良光催化性能的二氧化钛光催化剂。

本发明另外一个目的是提供二氧化钛光催化剂的生产方法。

本发明涉及含铁化合物的二氧化钛光催化剂。本发明的二氧化钛光催化剂含有其中混入的保持铁化合物状态的二氧化钛粒子和/或在其表面上载带化合态铁。

用于本发明的二氧化钛包括各种二氧化钛，如锐钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛、无定形二氧化钛、偏钛酸和原钛酸、氢氧化钛、含水二氧化钛和水合二氧化钛。

二氧化钛的平均粒径是通过用Scherrer 公式计算或用电子显微镜观察获得的。在本发明中，优选为1- 500nm，更好的为5-250nm，最好为5-50nm。

铁化合物包括氧化铁，铁氢氧化物和铁氢氧化合物，另外，还有铁盐如硫酸铁、氯化铁、硝酸铁、碳酸铁、乙酸铁及其铁离子。在本发明中，一般可以使用三价和/或二价铁的化合物，并且

对改进二氧化钛光催化性能是优选的。优选例是氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、铁氢氧化物( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )和铁氢氧化物( $\text{FeOOH}$ )。铁化合物量虽可依据所要求的光催化反应任意改变,但通常折算成Fe按二氧化钛粒子的 $\text{TiO}_2$ 重量计一般为0.0005-10%(按重量计),优选为0.001-5%(按重量计),更好为0.001-3%(按重量计),最好为0.001-1%(按重量计)。假若铁化合物的量小于或大于上述范围,光催化性能则趋于变坏。

包含在二氧化钛光催化剂中的铁化合物最好呈载带在二氧化钛粒子表面上的状态。在这种情况下,载带的铁化合物量通常在每平方米二氧化钛粒子表面积上有0.05-5000 $\mu\text{g}$ ,优选为0.1-3000 $\mu\text{g}$ ,更好为0.1-2000 $\mu\text{g}$ ,最好为0.3-1000 $\mu\text{g}$ (以铁表示)。如果铁化合物的量小于或大于上述范围,光催化性能趋于变坏。

当铁化合物含于二氧化钛粒子内和/或载带在二氧化钛粒子表面上时,光催化性能显著改进的原因虽然并不清楚,但是可以假设由于二氧化钛的光激化作用产生的电子易于转移至铁化合物,因此,电荷与空穴分离变得容易起来,结果,使参与光催化反应的空穴和电子的数量增加。基于此原因,可以认为电子易于转移的三价铁化合物作为铁化合物是优选的,因此,在二氧化钛粒子表面上存在铁化合物是优选的。还可推测三价铁化合物转变成二价态是基于接受二氧化钛光激化而产生的电子,但通过铁原子的Fenton氏反应仍可返回三价态并可再次接受电子。

在表面上载带铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂可通过各种方法得到。例如,可举出(1)、一种方法包括使钛化合物如硫酸氧钛、硫酸钛、氯化钛或有机钛化合物在铁化合物存在下(如有必

要，可在晶种存在下)进行水解或中和，(2)一种方法包括将二氧化钛粒子或载带二氧化钛粒子的载体浸入铁化合物的溶液中，和(3)一种方法包括将铁化合物加到二氧化钛粒子的悬浮液或含有载带二氧化钛粒子的载体的液体中，再水解或中和铁化合物。这些方法都能使二氧化钛光催化剂具有优良的性质并且是优选的。

上述方法(1)也可按下列方式进行：也就是说，使预先含铁化合物的硫酸氧钛、硫酸钛或氯化钛水解或中和，再将一元酸如硝酸或盐酸加到所得到的二氧化钛中以进行胶溶作用，或在加压条件下使二氧化钛进一步经受水热处理，从而获得含铁化合物的二氧化钛。作为预先含有铁化合物的硫酸氧钛、硫酸钛或氯化钛，可以使用含铁化合物的钛矿消化而获得的产物。钛化合物的水解优选在低于钛化合物水溶液沸点下进行。作为上述方法(1)、(2)和(3)所用的铁化合物，优选的是水溶性铁化合物，如铁的硫酸盐、氯化物和硝酸盐。作为用于中和的碱，可举出各种碱，如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铵、氨和胺类。

用于上述方法(2)和(3)中的二氧化钛粒子可用各种已知方法制备。这些方法的例子是(i)一种方法包括水解钛化合物如硫酸氧钛、硫酸钛、氯化钛或有机钛化合物，如有必要，可在晶种存在的条件下，(ii)一种方法包括在钛化合物如硫酸氧钛、硫酸钛、氯化钛或有机钛化合物中加碱，如有必要，在晶种存在下，由此中和钛化合物，(iii)一种气相氧化氯化钛、有机钛化合物或其它类似物的方法，和(iv)一种焙烧上述方法(i)、(ii)和(iii)所获得的二氧化钛或使二氧化钛悬浮液经受水热处理，如有必要，在加酸或碱的情况下进行的方法。方法(i)和(ii)所获得的二氧化钛

和用方法(iv)水热处理获得的二氧化钛是最好的，因为使用它们会产生具有优良光催化性能的二氧化钛光催化剂。在上述方法(i)中钛化合物的水解最好在低于钛化合物水溶液沸点下进行。

由上述方法获得的产物可用作本发明含铁化合物的二氧化钛光催化剂，但是，如有必要，该产物可再进行分离、洗涤和干燥或焙烧。分离可用通行的方法如过滤和倾析法完成。干燥可于任意温度下进行，但100-200°C的温度是合适的，合适的焙烧温度是200-500°C。由于进行焙烧，铁化合物会扩散到二氧化钛粒子中并且很容易进入该粒子中。在本发明方法中，对下列条件如铁化合物、钛化合物、碱等的浓度和添加速率、水解和中和温度以及二氧化钛在分散体中的浓度没有特定的限制，因而它们可任意选定。除此之外，分散剂如正磷酸、焦磷酸或六偏磷酸或其碱性盐，原硅酸钠或偏硅酸钠都可加到上述二氧化钛的分散体中，其用量为对光催化性能不会产生不利影响。在某些情况下，光催化性能可通过添加分散剂得到改进。

本发明还涉及用无机酸处理二氧化钛而获得的二氧化钛光催化剂。在本发明中，二氧化钛包括各种二氧化钛如锐钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛、无定形二氧化钛、偏钛酸和原钛酸、氢氧化钛、含水二氧化钛和水合二氧化钛。在本发明中，锐钛矿型二氧化钛是优选的，因为它有优良的光催化性能。二氧化钛聚集体的平均粒径优选为1-1000nm，更好为5-500nm，而最好为5-300nm。该二氧化钛可通过各种方法制备。这些方法包括例如上述方法(i)、(ii)、(iii)和(iv)。当使用通过方法(i)和(ii)获得的二氧化钛和用方法(iv)经水热处理获得的二氧化钛时，由于可



以获得具有优良光催化性能的二氧化钛光催化剂，因而这些方法是最好的。在上述方法(i)中钛化合物的水解优选在不高于钛化合物水溶液的沸点下进行。使得到的二氧化钛与该溶液分离，洗涤或如有必要时干燥。

至于用无机酸处理二氧化钛，首先要使二氧化钛与无机酸接触，例如，将无机酸加到二氧化钛的分散体中。然后，再使与无机酸接触过的二氧化钛分离，如有必要，可进行洗涤和干燥或焙烧。分离可采用通用方法如过滤和倾析进行。干燥可在任选温度下进行，但温度以100-200°C为宜。焙烧的合适温度为200-500°C。作为无机酸的例子，可以举出硫酸、盐酸、硝酸和氢氟酸。这些无机酸每一种都可单独使用或两种或更多种结合起来使用。在本发明中氢氟酸是优选的。供处理用的无机酸浓度优选为0.0005-20N，更好为0.001-10N，而最好为0.1-2N。如果浓度低于0.0005N，几乎得不到理想的效果，如果高于20N，二氧化钛的溶解过多。用无机酸处理的温度可任意选定，但通常为0-100°C，优选为室温-80°C，更好为室温-60°。处理时间可任意选定，但通常为0.1-48小时，优选为0.5-12小时，更好为0.5-5小时。这样，可以获得用无机酸处理过的本发明二氧化钛光催化剂。

本发明还涉及一种含二氧化钛粒子的二氧化钛光催化剂，所述粒子已用无机酸处理过并且该粒子中已含铁化合物和/或在粒子表面上载带铁化合物。作为与上述有关的铁化合物，可以使用的铁化合物，主要有氧化铁、铁氢氧化物和铁的氢氧化合物，此外，还有铁盐如硫酸铁、氯化铁、硝酸铁、碳酸铁和乙酸铁及其铁离子。在本发明中，三价和/或二价铁化合物，即铁化合物和/或亚

铁化合物，一般都可使用，且对于改进二氧化钛的光催化性能是优选的。优选例是氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、铁的氢氧化物( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )和铁的氢氧化物( $\text{FeOOH}$ )，铁化合物的含量依据所要求的光催化反应可任意地改变，但根据二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量计，(以铁表示)通常为0.0005-10%(按重量计)，优选为0.001-5%(按重量计)，更好为0.001-3%(按重量计)，最好为0.001-1%(按重量计)。如果铁化合物的含量小于或大于上述范围时，光催化性能趋于变坏。包含在二氧化钛光催化剂中的铁化合物最好是载带在二氧化钛粒子表面上的状态。在这种情况下，载带的铁化合物量通常为每 $1\text{m}^2$ 二氧化钛粒子表面积0.05-5000 $\mu\text{g}$ ，优选为0.1-3000 $\mu\text{g}$ ，更好为0.1-2000 $\mu\text{g}$ ，最好为0.3-1000 $\mu\text{g}$ (以铁表示)。若铁化合物量低于或高于上述范围，则光催化性能趋于变坏。

为了获得表面上载带铁化合物的二氧化钛光催化剂，可以使用如下列的方法：(a)一种方法包括往含有无机酸处理过的二氧化钛的液体中加铁化合物或加铁化合物的液体中悬浮有经无机酸处理的二氧化钛或悬浮有经无机酸处理的二氧化钛载体，(b)一种方法包括将铁化合物加到上述方法(a)的液体中后对其进行中和、水解或氧化，(c)一种方法包括将经过无机酸处理的二氧化钛或使含有经无机酸处理的二氧化钛载体浸渍于铁化合物的溶液中，和(d)一种方法包括完成上述方法(c)中的浸渍后使铁化合物进行中和、水解或氧化。作为上述方法(a)、(b)、(c)和(d)中所用铁的化合物，优选为水溶性铁化合物，如铁的硫酸盐、氯化物和硝酸盐。供中和用的碱，可举出各种碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铵、氨和胺类。如此获得的产物可用作本发明含铁化合物的二氧

化钛光催化剂，但是，如有必要，该产物还可经分离、洗涤、干燥或焙烧。分离可通过常规方法如过滤和倾析完成。干燥可在任选温度下进行，但100-200°C的温度是合适的。焙烧温度以200-500°C为宜。通过该焙烧，使铁化合物扩散并易于进入二氧化钛的粒子中。这样，可以获得本发明的二氧化钛光催化剂，该催化剂包含的二氧化钛粒子经无机酸处理过，并在其中包含了铁化合物和/或使铁化合物载带在其表面上。

为了将本发明的二氧化钛光催化剂用于各种光催化反应如有机物的合成反应和有毒物质的分解反应，在待处理的物质存在下可用高于其能带隙能量的光照射二氧化钛光催化剂。本发明的二氧化钛光催化剂还可以悬浮于溶剂中或载带或涂覆于载体上的状态或以粉末、磨细的粉或压模粉的状态使用，这取决于用途。通过二氧化钛的光催化反应，由于其分解或氧化而被去除的物质是对人体或生态环境产生或可能产生有害影响的物质。例子是需生物氧的物质、环境污染物如空气污染物；各种农业化学品如除草剂、杀菌剂、杀虫剂和杀线虫剂，以及微生物如细菌、放线菌、真菌、藻类和霉菌。环境污染物包括有机化合物如有机卤化合物、有机磷化合物和其它有机化合物和无机化合物如氮化合物、硫化物、氰化合物和铬化合物。有机卤化合物的例子是聚氯二苯基、Freon、三卤甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯。除有机卤化合物和有机磷化合物外的有机物的例子是烃如表面活性剂和油类、醛类、硫醇类、醇类、胺类、氨基酸和蛋白质。氮化合物的例子是氨和氮的氧化物。具有能量高于能带隙的光最好是含紫外线的光。光的例子是阳光和荧光灯、不可见光、卤素灯、氙灯和汞灯的光。特

别好的是含300-400nm近紫外线的光。照射强度和时间可任意选定，这取决于欲处理物质的量。 实施例1

将1升浓度为80g/l的硫酸氧钛水溶液加热至85°C，并在此温度下保持3小时以水解硫酸氧钛。使得到的水解液过滤和洗涤，然后悬浮于水中而获得50g/l(以TiO<sub>2</sub>计)的悬浮液。接着，往该悬浮液中加入硝酸水溶液以调节悬浮液的PH到1.0。在此之后，将悬浮液装入高压釜中，使其在饱和蒸汽压于180°C水热处理13小时。其后，使所得到的产物过滤，洗涤并干燥以获得二氧化钛(样品1)。样品1的比表面积为80.4m<sup>2</sup>/g，具有锐钛矿类晶型，且按Scherrer公式计算的平均粒径为17.0nm。

将10g样品1的二氧化钛浸入溶有1.45mg氯化钛(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)的酸性水溶液中，接着蒸发至干。将所得到的干燥产物磨细，并悬浮于水中以获得按TiO<sub>2</sub>计为100g/l的悬浮液。然后，往该悬浮液中加入氨水使PH调节至7.0，接着过滤、洗涤和干燥，以获得本发明的二氧化钛光催化剂，其中含有铁化合物(样品A)。该样品A含铁的氢氧化物量按二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量计为0.0029%(按Fe重量计)。以铁表示每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量为0.36μg。

#### 实施例2

重复实施例1的程序，只是使用其中溶有4.83mg氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)的酸性水溶液，由此获得本发明二氧化钛的光催化剂，该催化剂含铁化合物(样品B)。该样品B含铁氢氧化物的量按二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量计为0.010%(按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物的量以Fe表示为1.2μg。

#### 实施例3

重复实施例1的程序,除了使用其中溶有8.70mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液外,由此获得本发明含铁化合物的二氧化钛光催化剂(样品C)。该样品C含铁氢氧化物的量按二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量计为0.018%(按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以铁计为 $2.2\mu\text{g}$ 。

#### 实施例4

重复实施例1的程序,除了使用其中溶有145mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液外,由此获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品D)。该样品D含铁氢氧化物的量根据二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量计为0.30%(按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以Fe计为 $37\mu\text{g}$ 。

#### 对比例1

将实施例1所获得的样品1的二氧化钛用作对比样品E。该样品1含有铁化合物按二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量计为0.0001%(按Fe重量计)。

#### 实施例5

重复实施例1的程序,只是使用 $500^\circ\text{C}$ 下焙烧样品1的二氧化钛2小时而获得的二氧化钛代替样品1和其中溶有14.5mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液,由此获得本发明含铁化合物的二氧化钛光催化剂(样品F)。该样品F含铁氢氧化物的量以二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量计为0.029%(以Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以铁计为 $5.9\mu\text{g}$ 。

样品2的二氧化钛比表面积为 $49.4\text{m}^2/\text{g}$ ,具有锐钛矿类晶型,且用Scherrer公式计算的平均粒径为 $18.2\text{nm}$ 。

#### 实施例6

将实施例5所用的10g 样品2 的二氧化钛悬浮于水中获得100g/l(以TiO<sub>2</sub>计)的悬浮液。其后, 在搅拌条件下往该悬浮液中加其中溶有14.5mg氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)的酸性水溶液, 然后, 将氨水加入其中以调节PH至7.0, 接着过滤、洗涤和干燥从而获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品G)。该样品G 含铁氢氧化物量基于二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量为0.029%(按Fe的重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物的量为5.9μg(以Fe计)。

#### 实施例7

将实施例6获得的样品G于300°C下焙烧1小时, 以得到含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品H)。该样品H 含有的铁氢氧化物基于二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量为0.029%(按Fe重量计)。

#### 实施例8

将用于实施例5的10g样品2的二氧化钛浸于其中溶有14.5mg氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)的酸性水溶液中, 接着过滤、洗涤和干燥, 可获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品I)。该样品I 含铁化合物的量按二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量计为0.029%(按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带铁化合物量以Fe计为5.9μg。

#### 对比例2

将实施例5所得到的样品2的二氧化钛作为对比样品J。该样品2 含有的铁化合物基于二氧化钛的TiO<sub>2</sub>重量为0.0001%(按Fe重量计)。

#### 实施例9:

重复实施例1的程序, 只是用如下样品3的二氧化钛代替样品1, 并使用其中溶有14.5mg氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)的酸性水溶液, 由此获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品K)。该样品K 含

有的铁氢氧化物基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.029% (按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以铁计为 $1.6 \mu\text{g}$ 。

按如下方法制备样品3。在搅拌条件下将4摩尔/升的氨水加到浓度为80g/l的1升四氯化钛水溶液中，调节PH至7.0，并在室温下中和四氯化钛。使所得到的中和产物过滤、洗涤，然后悬浮于水中，获得以 $\text{TiO}_2$ 计为50g/l的悬浮液。然后，将硝酸水溶液加到该悬浮液中，调节该悬浮液的PH到1.0，再往其中以与 $\text{TiO}_2$ 的摩尔比为0.1的量加三氯化铁。在此之后，在回流和鼓氮气泡的条件下使该悬浮液在 $100^\circ\text{C}$ 下加热4小时。接着，使所得到的产物过滤、洗涤和干燥，从而获得二氧化钛(样品3)。样品3的比表面积为 $176.6 \text{m}^2/\text{g}$ ，具有锐钛矿类晶型，且用Scherrer公式计算的平均粒径为7.4nm。

### 对比例3

将实施例9中所获得的样品3的二氧化钛用作对比样品L。该样品3含有的铁化合物基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.0001% (按Fe重量计)。

### 实施例10

在1升浓度为80g/l的硫酸氧钛水溶液中加入其中溶有12.1mg硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液，然后使该溶液加热至 $85^\circ\text{C}$ ，并保持在该温度下3小时以水解硫酸氧钛。使所得到的水解液过滤、洗涤和干燥，获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品M)。该样品M含有的铁氢氧化物量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.0060% (以Fe重量计)，其比表面积为 $297.0 \text{m}^2/\text{g}$ ，具有锐钛矿类晶型，用Scherrer公式计算的平均粒径为7.0nm。

上述各实施例和对比例中所获得的样品(A-M)的光催化性能用下述方法进行鉴定。将每种样品的0.1g分散于离子交换水中,以获得按TiO<sub>2</sub>计为4g/l的悬浮液。往25ml的悬浮液中加25 $\mu$ l的2-丙醇,随后用不可见光照射2小时,以便进行2-丙醇的光催化反应。光的强度为2mW/cm<sup>2</sup>。照射的表面积为28cm<sup>2</sup>。测量反应过程中2-丙醇浓度的变化。根据测量值计算第一级分解速率常数(K)。结果列于表1中。正如由表1所见,本发明含铁化合物的二氧化钛在光催化性能方面是优越的。



表 1

	样品	第一级分解速率常数K (小时 <sup>-1</sup> )
实施例1	A	0.31
实施例2	B	0.42
实施例3	C	0.42
实施例4	D	0.24
对比例1	E	0.10
实施例5	F	0.38
实施例6	G	0.38
实施例7	H	0.21
实施例8	I	0.34
对比例2	J	0.14
实施例9	K	0.38
对比例3	L	0.10
实施例10	M	0.43

### 实施例11

重复实施例6的程序，只是用如下样品4的二氧化钛代替样品2，并使用其中溶有145mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液，由此获得含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品N)。该样品N含有的铁氢氧化物量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.29%(按Fe重量计)。每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以Fe计为 $48 \mu\text{g}$ 。

按下列方法制备样品4。使浓度为80g/l的1升硫酸氧钛水溶液加热至 $85^\circ\text{C}$ ，并保持在该温度下3小时以水解硫酸氧钛。使所得到的水解产物过滤、洗涤，然后悬浮于水中，获得以 $\text{TiO}_2$ 计为50g/l的悬浮液。接着，往该悬浮液中加入硝酸水溶液，调节悬浮液的PH到1.0，在此之后，再加氢氧化钠以调节PH至7.0，随后过滤和洗涤。往所得到的二氧化钛湿滤饼中加水。制备出以 $\text{TiO}_2$ 计为100g/l的浆料。往该浆料中加氢氧化钠，调节PH到10.0。再使该浆料在 $150^\circ\text{C}$ 的高压釜中经水热处理3小时。往经水热处理后的浆料中加硝酸以中和该浆料的PH为7.0，接着过滤、洗涤和干燥，得到二氧化钛(样品4)。样品4的比表面积为 $60.0\text{m}^2/\text{g}$ ，具有锐钛矿类晶型，用Scherrer公式计算其平均粒径为20.0nm。

### 实施例12

使浓度为210g/l的1升硫酸氧钛水溶液加热至 $85^\circ\text{C}$ ，该水溶液中含有以Fe表示为54g/l的硫酸铁。并在该温度下保持3小时，以使硫酸氧钛水解，之后，加入硝酸以调节PH到1.5，使该溶液胶溶。再往已胶溶的溶液中加入氢氧化钠，以调节PH到7.0，随后过滤、洗涤并干燥，得到含铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品O)。该样品O含有的铁氢氧化物量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.025%

(按Fe重量计), 且每平方米二氧化钛粒子载带的铁氢氧化物量以Fe计为 $0.8 \mu\text{g}$ 。样品O的比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ , 具有锐钛矿类晶型, 用Scherrer公式计算其平均粒径为 $6.0\text{nm}$ 。

#### 对比例4

将实施例11中所获得的样品4的二氧化钛用作对比样品P。该样品4含有的铁化合物量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为 $0.0001\%$ (按Fe重量计)。

上述各实施例和对比例中所获得的样品(N, O, P)的光催化性能按如下方法进行鉴定。将 $0.02\text{g}$ 的样品装入 $800\text{ml}$ 的容器内, 然后往其中添加乙醛, 使该容器密封。容器内乙醛浓度大约为 $100\text{ppm}$ 。之后, 用不可见光照射1小时以分解乙醛。光的强度为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 。照射的表面积为 $15\text{cm}^2$ 。测量反应过程中乙醛浓度的变化。根据测量计算第一级分解速率常数(K)。结果列于表2中。由该表可见, 本发明含铁化合物的二氧化钛在光催化性能方面是优越的。

表 2

	样品	第一级分解速率常数K (小时 <sup>-1</sup> )
实施例11	N	4.25
实施例12	O	15.6
对比例4	P	1.07

### 实施例13

将1升浓度为80g/l的硫酸氧钛水溶液加热至85°C，并在此温度下保持3小时，使硫酸氧钛水解。将如此获得的水解产物过滤和洗涤，然后悬浮于水中，获得以TiO<sub>2</sub>计为200g/l的悬浮液。接着，在搅拌条件下往该悬浮液中加入氢氟酸水溶液，致使氢氟酸浓度为0.15N。在室温下保持1小时后，将该悬浮液过滤，洗涤直至滤液的导电率达到200 μs/cm，再干燥以便获得本发明的二氧化钛光催化剂(样品Q)。该样品Q的比表面积为310m<sup>2</sup>/g，具有锐钛矿类晶型，用电子显微镜观察其平均粒径为30nm。

### 实施例14

重复实施例13的程序，除了氢氟酸的浓度为0.5N外，由此获得本发明的二氧化钛光催化剂(样品R)。样品R的比表面积为310m<sup>2</sup>/g，具有锐钛矿类晶型，用电子显微镜观察其平均粒径为30nm。

### 实施例15

重复实施例13的程序, 除了氢氟酸浓度为1.5N外, 由此获得本发明二氧化钛光催化剂(样品S)。样品S的比表面积为 $310\text{m}^2/\text{g}$ , 具有锐钛矿类晶型, 用电子显微镜观察其平均粒径为30nm。

### 实施例16

将10g的二氧化钛悬浮于水中以获得以 $\text{TiO}_2$ 计为100g/l的悬浮液, 所述二氧化钛是用实施例14获得的样品R并经过无机酸的处理。接着, 在搅拌下往该悬浮液中加入14.5mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液, 随后加入氨水以调节PH到7.0。再将悬浮液过滤, 洗涤, 直到滤液的导电率达到 $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , 再洗涤和干燥, 可获得载带铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品T)。该样品T含铁氢氧化物的量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.03%(按Fe重量计), 并且每平方米二氧化钛粒子表面积载带的铁氢氧化物量以Fe计为 $1.0\ \mu\text{g}$ 。

### 对比例5

使1升浓度为80g/l的硫酸氧钛水溶液加热至 $85^\circ\text{C}$ , 并在该温度下保持3小时以水解硫酸氧钛。使如此获得的水解产物过滤并洗涤, 可获得二氧化钛光催化剂(样品U)。该样品U的比表面积为 $310\text{m}^2/\text{g}$ , 具有锐钛矿类晶型, 用电子显微镜观察其平均粒径为30nm。

上述各实施例和对比例所获得的样品(Q-U)的光催化性能以如下方法进行鉴定。将0.1g的每种样品分散在离子交换水中, 以获得以 $\text{TiO}_2$ 计为4g/l的悬浮液。往25ml的悬浮液中加入 $25\ \mu\text{l}$ 的2-丙醇, 随后用不可见光(峰波长为365nm)照射2小时以使2-丙醇进行光催

化反应。光的强度为 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。测量反应过程中2-丙醇浓度的变化。根据测量值计算第一级分解速率常数(K)。结果列于表3中。由表3可见，本发明的二氧化钛光催化剂在光催化性能方面是优越的。尽管对二氧化钛经无机酸处理后光催化性能得到显著改进的原因尚不清楚，但是可以假设由于无机酸的处理，可使物质(待分解的)量增加，该物质吸附在二氧化钛上且已吸附的物质(待分散的)能与二氧化钛光激化产生的空穴和电子迅速反应。

表 3

	样品	第一级分解速率常数 (小时 <sup>-1</sup> )
实施例13	Q	0.47
实施例14	R	0.71
实施例15	S	0.58
实施例16	T	0.77
对比例5	U	0.27

### 实施例17

将实施例1所获得的样品1的二氧化钛悬浮于水中，可获得以 $\text{TiO}_2$ 计为200g/l的悬浮液。然后，在搅拌条件下往该悬浮液中加入氢氟酸水溶液，致使氢氟酸的浓度为0.15N。于室温下保持1小时后，将悬浮液过滤，洗涤直到滤液的导电率达到 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ ，再干燥后可获得本发明二氧化钛光催化剂(样品V)。

### 实施例18

使10g的二氧化钛悬浮于水中，可获得以 $\text{TiO}_2$ 计为100g/l的悬浮液，所述二氧化钛是实施例17中获得的样品V且经过无机酸的处理。在搅拌条件下往该悬浮液中加入溶有8.70mg氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的酸性水溶液，随后加氨水以调节PH到7.0。接着，使该悬浮液过滤、洗涤和干燥，可得到含有铁化合物的本发明二氧化钛光催化剂(样品W)。该样品W含有的铁氢氧化物量基于二氧化钛的 $\text{TiO}_2$ 重量为0.018%(按Fe的重量计)，且每平方米的二氧化钛粒子表面积载带铁氢氧化物的量以Fe计为 $2.2\mu\text{g}$ 。

在上述各实施例和对比例中所得到的样品(C、E、V、W)的光催化性能以如下方法进行鉴定。取各种样品的0.1g，分散于离子交换水中，可获得以 $\text{TiO}_2$ 计为4g/l的悬浮液。往25ml的该悬浮液中加 $25\mu\text{l}$ 的2-丙醇，随后用不可见光照射2小时以使2-丙醇进行光催化反应。光的强度为 $2\text{mw}/\text{cm}^2$ 。照射的表面积为 $28\text{cm}^2$ 。测量反应过程中2-丙醇浓度的变化。根据测量值计算第一级分解速率常数(K)。结果示于表4中。由表4可见，本发明二氧化钛光催化剂在光催化性能方面是优越的。尤其是，二氧化钛光催化剂含二氧化钛粒子，该粒子经过无机酸的处理，而且在该粒子上载带铁化

合物。该催化剂具有优良的光催化活性，它是由于无机酸处理和载带铁化合物的协同效应产生的结果。

表 4

	样品	第一级分解速率常数K (小时 <sup>-1</sup> )
实施例3	C	0.43
实施例17	V	0.24
实施例18	W	0.55
对比例1	E	0.11

本发明二氧化钛光催化剂含有二氧化钛粒子，该粒子中含有铁化合物和/或在其表面上载带铁化合物。因此，二氧化钛的光催化性能能得到改进。此外，本发明的二氧化钛光催化剂含有的二氧化钛已用无机酸处理过。因此，二氧化钛光催化性能能得到改进。而且，本发明的二氧化钛光催化剂含有的二氧化钛粒子已用无机酸处理过并且该粒子中已含铁化合物和/或在其表面上载带铁



化合物。因此，二氧化钛的光催化性能进一步得到改进。利用这种光催化性能，可迅速而有效地去对人体和生态环境产生或可能产生有害影响的物质。此外，本发明的光催化剂不仅对工业应用是非常有用的，而且也可用作普通家用除臭剂、杀菌剂等。此外，本发明的二氧化钛光催化剂还可用于各种用途，因为它非常安全，况且，即使它是用一次就扔的物品也不会污染环境。