



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110871060 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 201811005071.5

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.30

B01D 53/72 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 53/58 (2006.01)

申请公布号 CN 110871060 A

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.03.10

(56) 对比文件

(73) 专利权人 广东粤能净环保科技有限公司

CN 105289298 A, 2016.02.03

地址 511430 广东省广州市番禺区东环街

CN 107008240 A, 2017.08.04

番禺大道北555号番禺节能科技园内

CN 102744049 A, 2012.10.24

天安科技创新大厦909室

CN 1712131 A, 2005.12.28

(72) 发明人 赵杰

US 4810685 A, 1989.03.07

(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理

US 2017087534 A1, 2017.03.30

有限公司 11568

CN 105289298 A, 2016.02.03

专利代理师 张宝香 张磊

审查员 靳佳蕾

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

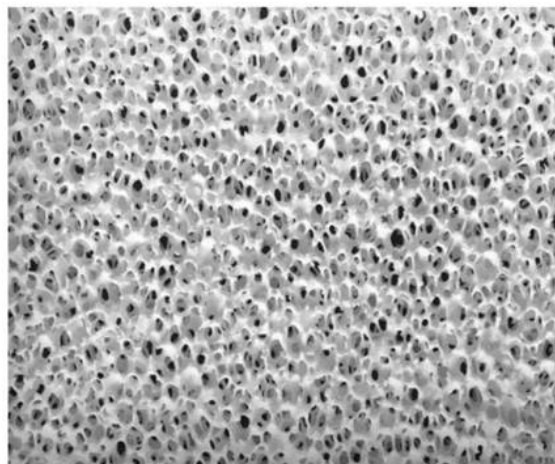
权利要求书3页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

一种泡沫陶瓷载体、二氧化钛光催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种泡沫陶瓷载体、泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂及其制备方法。所述的泡沫陶瓷载体包括泡沫陶瓷和复合氧化物,泡沫陶瓷为开孔泡沫结构,泡沫陶瓷的孔棱中含有三维贯通的微米级孔道,孔棱的表面和孔道内分布有复合氧化物。所述的泡沫陶瓷载体制备方法包括:将泡沫陶瓷浸渍复合氧化物前驱体浆料,制得泡沫陶瓷载体。该泡沫陶瓷载体制备的负载TiO₂光催化剂,光催化活性高,而且二氧化钛不容易流失,活性稳定性好,特别适用于光催化净化气体或液体。



1. 一种泡沫陶瓷载体负载 TiO_2 光催化剂,其特征在于,所述光催化剂包括泡沫陶瓷载体,分布于催化剂外表面上的 TiO_2 晶粒,粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒占70%以上;所述的泡沫陶瓷载体包括泡沫陶瓷和复合氧化物,泡沫陶瓷为开孔泡沫结构,泡沫陶瓷的孔棱中含有三维贯通的微米级孔道,孔棱的表面和孔道内分布有复合氧化物,所述复合氧化物包括氧化铝和二氧化钛。

2. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,分布于催化剂外表面上的 TiO_2 晶粒,粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒占80%以上。

3. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,分布于催化剂外表面上的 TiO_2 晶粒,粒径为 $15\sim 45\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒占70%以上。

4. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,分布于催化剂外表面上的 TiO_2 晶粒,粒径为 $15\sim 45\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒占80%以上。

5. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,至少一部分复合氧化物嵌入和/或贯穿孔道。

6. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,以光催化剂的重量为基准, TiO_2 的总含量为5%~40%,泡沫陶瓷载体中的复合氧化物含有的二氧化钛的重量占光催化剂中 TiO_2 总重量的5%~50%。

7. 按照权利要求6所述的光催化剂,其特征在于,以光催化剂的重量为基准, TiO_2 的总含量为8%~35%。

8. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述 TiO_2 主要为锐钛矿型。

9. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述的复合氧化物为均相分布的复合氧化物,或者为非均相分布的复合氧化物。

10. 按照权利要求9所述的光催化剂,其特征在于,所述的复合氧化物载体的表面中二氧化钛的含量高于载体内部的二氧化钛含量。

11. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述复合氧化物占泡沫陶瓷载体重量的10%~50%,所述的复合氧化物中,氧化钛的重量含量为10%~90%;所述的复合氧化物中的氧化铝为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

12. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的组成包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氧化硅中的一种或多种。

13. 按照权利要求12所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的组成包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

14. 按照权利要求12所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的孔棱具有三维贯通的微米级孔道;由压汞法测得,泡沫陶瓷的孔容为 $0.1\sim 0.5\text{mL/g}$,孔直径在 $20\mu\text{m}$ 以下所占的孔容为总孔容的20%以下,孔直径为 $20\sim 80\mu\text{m}$ 所占的孔容为总孔容的50%~95%,孔直径为 $80\mu\text{m}$ 以上所占的孔容为总孔容的10%以下。

15. 按照权利要求12所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的外表面具有微米级孔道的孔口且孔口均匀分布,孔口直径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。

16. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的开孔率为40%~90%,泡孔孔直径为 $1\text{mm}\sim 5\text{mm}$,孔隙密度为 $8\sim 60\text{ppi}$ 。

17. 按照权利要求1所述的光催化剂,其特征在于,所述泡沫陶瓷的开孔率为60%~80%,泡孔孔直径为 $1\text{mm}\sim 5\text{mm}$,孔隙密度为 $8\sim 30\text{ppi}$ 。

18. 权利要求1-17任一所述的泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂的制备方法,包括:

(1) 钛溶胶的制备;

(2) 将所述的泡沫陶瓷载体浸入步骤(1)所得的钛溶胶中进行挂浆,去多余浆,经干燥,

(3) 重复浸渍过程0~5次;

(4) 将步骤(3)得到的物料经热处理,得到光催化剂。

19. 按照权利要求18所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,重复浸渍过程1~4次。

20. 按照权利要求18所述的制备方法,其特征在于:至少采用如下方法之一:

方法一:步骤(1)所述钛溶胶的制备方法如下:将氧化钛前驱物溶于有机溶剂中,混合均匀制得钛溶胶;所述氧化钛前驱物为乙酰丙酮钛(IV);其中所述的有机溶剂采用异丙醇;所述的钛溶胶中钛的摩尔浓度为0.5~4.0mol/L;

方法二:步骤(4)所述的热处理的条件如下:在水蒸气和/或惰性气体存在下,进行分段焙烧,即在200~300℃下焙烧3~8小时,然后在400~750℃下焙烧1~6小时。

21. 按照权利要求20所述的制备方法,其特征在于:

方法一:在步骤(1)的混合过程中加入羧甲基纤维素,羧甲基纤维素与钛原子的摩尔比为1~7:100;

方法二:步骤(4)所述分段焙烧为,在200~300℃下焙烧3~8小时,在450~700℃下焙烧2~5小时。

22. 按照权利要求18所述的制备方法,其特征在于,所述的泡沫陶瓷载体的制备方法,包括:将泡沫陶瓷浸渍复合氧化物前驱体浆料,制得泡沫陶瓷载体;所述的复合氧化物前驱体浆料包括:纳米二氧化钛粉、氧化铝干胶粉、胶溶酸、高岭土、水,其中纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉以氧化铝计:胶溶酸:高岭土:水的重量比为1~9:10:1~5:0.1~0.7:3.0~10.0;所述的纳米二氧化钛粉,粒径为100nm以下。

23. 按照权利要求22所述的制备方法,其特征在于,复合氧化物前驱体浆料中加入聚乙二醇,聚乙二醇的加入量占复合氧化物前驱体浆料重量的1%~3%,所述聚乙二醇的分子量为200~4000;所述的纳米二氧化钛粉,粒径为10~100nm。

24. 按照权利要求22所述的制备方法,其特征在于,泡沫陶瓷载体的制备方法中,泡沫陶瓷浸渍复合氧化物前驱体浆料的方法采用多次真空浸渍法;每次浸渍之后需要去除多余浆料、吹扫除去大孔道中的浆料,再经干燥处理,最后一次干燥后经过焙烧,得到泡沫陶瓷载体;其中所述的干燥先在室温下进行,然后在40~90℃下干燥4~24小时;所述的焙烧采用程序升温的方式多段焙烧,先在200~300℃焙烧1~8小时,然后在400~700℃焙烧1~6小时。

25. 按照权利要求24所述的制备方法,其特征在于,当采用多次浸渍时,后浸的浆液中纳米二氧化钛的含量高于先浸的浆液中纳米二氧化钛的含量;所述的焙烧先在200~300℃下焙烧2~8小时,然后在450~700℃下焙烧2~5小时。

26. 按照权利要求24所述的制备方法,其特征在于,最后一次浸渍所用的复合氧化物前驱体浆料制备方法是,先将纳米二氧化钛与聚乙二醇混合后,再与氧化铝干胶粉、胶溶酸、水混合。

27. 一种光催化净化气体或液体的方法,其特征在于:采用权利要求1-17任一所述的光

催化剂,所述光催化是在紫外光作用下进行的。

一种泡沫陶瓷载体、二氧化钛光催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种泡沫陶瓷载体、二氧化钛光催化剂及其制备方法,具体涉及一种泡沫陶瓷载体负载二氧化钛光催化剂及其制备方法,属于光催化材料领域。

背景技术

[0002] 半导体光催化氧化作为一种能够在常温常压下使有机物经光催化分解为二氧化碳和水,且不会造成二次污染的新型技术而引起世界各国研究者的高度重视。研究发现,利用半导体光催化法能够有效降解水和空气中的各种有机污染物,例如卤化烃、硝基芳烃、酚类、有机颜料、杀虫剂、表面活性剂等;也可以将氰化物、亚硝酸盐、硫氰酸盐等转化成无毒或低毒化合物;还可以应用于抗菌、除臭、空气净化、自清洁材料等领域。目前已经研究的半导体光催化剂主要包括金属氧化物以及硫化物等,其中二氧化钛(TiO_2)具有化学稳定性好、安全无毒、成本低等特点,在光催化氧化方向得到广泛的研究和应用。

[0003] 二氧化钛光催化剂通常以粉末形状使用,但这样会在流体中形成悬浮体系,从而带来分离困难和难以回收等技术问题,从而限制了实际应用。将二氧化钛固定在载体上,可以克服悬浮相二氧化钛光催化剂的缺点。因此,寻找合适的载体及高效的负载方法固定催化剂、提高催化剂光催化效率是实现二氧化钛光催化剂产业化的关键,亦是近年来光催化技术研究领域的热点。

[0004] 目前,载体材料在采用陶瓷类载体时,通常负载二氧化钛的方法是钛胶负载法或者是将氧化钛晶粒加入粘合剂负载法,然后经高温烧结,制得负载型光催化剂。该陶瓷负载型光催化剂存在的技术问题是:第一,采用粘合剂等非催化材料时,在负载和烧结过程中,会影响表面上二氧化钛的量,从而影响催化活性;第二,在陶瓷载体上负载二氧化钛时,通常采用高温焙烧以增加二氧化钛负载的牢固度,但二氧化钛容易被烧结,且生成非光催化活性的晶相,从而影响催化活性,而且即使是高温焙烧也仍存在二氧化钛容易流失的问题,从而影响催化剂的活性稳定性;第三,陶瓷载体负载二氧化钛时还容易出现分布不均匀的问题,从而进一步影响其催化活性和稳定性。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供了一种泡沫陶瓷载体、二氧化钛光催化剂及其制备方法。该催化剂的光催化活性高,而且二氧化钛不容易流失,活性稳定性好。

[0006] 本发明第一方面提供的一种泡沫陶瓷载体,所述的泡沫陶瓷载体包括泡沫陶瓷和复合氧化物,泡沫陶瓷为开孔泡沫结构,泡沫陶瓷的孔棱中含有三维贯通的微米级孔道,孔棱的表面和孔道内分布有复合氧化物,优选地,至少一部分复合氧化物嵌入和/或贯穿孔道。

[0007] 本发明泡沫陶瓷载体中,所述的复合氧化物包括氧化铝和二氧化钛,可以是均相分布的复合氧化物,也可以是非均相分布的复合氧化物,优选载体的表面二氧化钛的含量

高于载体内部的二氧化钛含量。所述复合氧化物占泡沫陶瓷载体重量的10%~50%，所述的复合氧化物中，氧化钛的重量含量为10%~90%。

[0008] 所述的复合氧化物中的氧化铝优选为 γ - Al_2O_3 ，进一步优选采用低温焙烧得到的复合氧化物，低温焙烧的焙烧温度为400~700℃，优选为450~700℃。

[0009] 本发明泡沫陶瓷载体中，所述泡沫陶瓷可采用常规的用于光催化剂载体的泡沫陶瓷，其组成可以包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氧化硅中的一种或多种，优选包括氧化铝，所述的氧化铝为 α - Al_2O_3 。

[0010] 本发明泡沫陶瓷载体中，泡沫陶瓷的开孔率为40%~90%，优选为60%~80%，泡孔孔直径为1mm~5mm，孔隙密度为8~60ppi，优选为8~30ppi。

[0011] 本发明泡沫陶瓷载体中，所述泡沫陶瓷的孔棱具有三维贯通的微米级孔道。所述泡沫陶瓷的孔容为0.1~0.5mL/g，孔直径在20 μm 以下所占的孔容为总孔容的20%以下，孔直径为20~80 μm 所占的孔容为总孔容的50%~95%，孔直径为80 μm 以上所占的孔容为总孔容的10%以下。所述泡沫陶瓷的孔容、孔分布是采用压汞法测得的微孔参数。所述泡沫陶瓷的外表面具有微米级孔道的孔口且孔口均匀分布，孔口直径可以为1~100 μm 。

[0012] 所述的复合氧化物还可以含有硅、锆、镁、钙、锰等改性助剂，改性助剂以氧化物计的含量占泡沫陶瓷载体重量的15%以下。

[0013] 本发明第二方面提供的一种泡沫陶瓷载体负载 TiO_2 光催化剂，采用第一方面提供的泡沫陶瓷载体，分布于泡沫陶瓷载体表面上的 TiO_2 晶粒，粒径为5~50 μm 的 TiO_2 晶粒占70%以上，优选为80%以上，进一步地优选为粒径为15~45 μm 的 TiO_2 晶粒占70%以上，优选为80%以上。

[0014] 本发明催化剂中，以催化剂的重量为基准， TiO_2 的总含量为5%~40%，优选为8%~35%。

[0015] 本发明催化剂中，泡沫陶瓷载体中的复合氧化物含有的二氧化钛的重量占催化剂中 TiO_2 总重量的5%~50%。

[0016] 本发明催化剂中，所述 TiO_2 主要为锐钛矿型。

[0017] 本发明第三方面提供的一种泡沫陶瓷载体的制备方法，包括：将泡沫陶瓷浸渍复合氧化物前躯体浆料，制得泡沫陶瓷载体。

[0018] 本发明泡沫陶瓷载体的制备方法中，复合氧化物前躯体浆料包括：纳米二氧化钛粉、氧化铝干胶粉、胶溶酸、高岭土、水，其中纳米二氧化钛粉：氧化铝干胶粉以氧化铝计：胶溶酸：高岭土：水的重量比为1~9:10:1~5:0.1~0.7:3.0~10.0，所述的氧化铝干胶粉为氢氧化铝沉淀经干燥后得到的干燥粉末，可采用常规的中和法、醇解法等制备。所述的胶溶酸可采用无机酸，比如硝酸、盐酸等中的一种或多种。复合氧化物前躯体浆料中优选加入聚乙二醇，聚乙二醇的加入量占复合氧化物前躯体浆料重量的1%~3%。所述聚乙二醇的分子量为200~4000。所述的纳米二氧化钛粉，粒径为100nm以下，优选为10~100nm。

[0019] 本发明泡沫陶瓷载体的制备方法中，泡沫陶瓷浸渍复合氧化物前躯体浆料的方法可采用真空浸渍法，可采用一次或多次浸渍，优选多次浸渍，当采用多次浸渍时，复合氧化物前躯体浆料可以相同，也可以不同，优选后浸的浆液中纳米二氧化钛的含量高于先浸的浆液中纳米二氧化钛的含量。每次浸渍之后需要去除多余浆料、吹扫除去大孔道中的浆料，再经干燥处理。最后一次干燥后经过焙烧，得到泡沫陶瓷载体。其中所述的干燥可先在室温

下进行,然后在40~90℃下干燥4~24小时。所述的焙烧可采用程序升温的方式多段焙烧,先在200~300℃焙烧1~8小时,然后在400~700℃焙烧1~6小时,优选在200~300℃下焙烧2~8小时,在450~700℃下焙烧2~5小时。

[0020] 本发明泡沫陶瓷载体的制备方法中,最后一次浸渍所用的复合氧化物前躯体浆料优选制备方法是,先将纳米二氧化钛与聚乙二醇混合后,再与氧化铝干胶粉、胶溶酸、水混合,这样使至少部分聚乙二醇进入纳米二氧化钛中,以在后续处理过程中使纳米氧化钛更多的表面露在载体外面,并形成易富集区,后负载的二氧化钛更容易分布在纳米二氧化钛的周围,不但提高二氧化钛在载体表面的分散性和分散量,而且能够更好地控制二氧化钛晶粒的大小,并增加二氧化钛在催化剂中的牢固度,进一步提高了催化剂的活性和稳定性。

[0021] 本发明第四方面提供的一种泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂的制备方法,包括:

[0022] (1) 钛溶胶的制备;

[0023] (2) 将泡沫陶瓷载体浸入步骤(1)所得的钛溶胶中进行挂浆,去多余浆,经干燥,

[0024] (3) 重复浸渍过程0~5次,优选1~4次;

[0025] (4) 将步骤(3)得到的物料经热处理,得到光催化剂。

[0026] 本发明方法中,步骤(1)所述钛溶胶的制备可以采用常规方法制备,优选采用如下方法:将氧化钛前躯体溶于有机溶剂中,混合均匀制得钛溶胶。所述氧化钛前躯体可以为乙酰丙酮钛(IV)。

[0027] 本发明方法步骤(1)中,在上述混合过程中优选加入羧甲基纤维素,羧甲基纤维素的加入量与钛原子的摩尔比1~7:100。

[0028] 本发明方法步骤(1)中,所述的有机溶剂采用低碳醇,比如C1~C5的醇,优选为甲醇、乙醇、丙醇中的一种或多种,进一步优选为异丙醇。所述的钛溶胶中钛的摩尔浓度为0.5~4.0mol/L。

[0029] 本发明方法中,步骤(2)所述的挂浆和去多余浆可采用常规方法进行,比如采用浸渍法挂浆,可以采用常压浸,也可以采用真空浸,采用辊压法挤压去多余浆。

[0030] 本发明方法中,步骤(2)所述的干燥为在50~95℃下干燥4~24小时。

[0031] 本发明方法中,步骤(4)所述的热处理的条件如下:在水蒸汽和/或惰性气体存在下,进行分段焙烧,即在200~300℃下焙烧3~8小时,然后在400~750℃下焙烧1~6小时,优选在200~300℃下焙烧3~8小时,在450~700℃下焙烧2~5小时。所述惰性气体可以为氮气。

[0032] 本发明的泡沫氧化铝基载体负载TiO₂光催化剂的应用,所述光催化剂可用于气体或液体(比如废水)的净化处理,特别适用于紫外光作用下的光催化反应,其净化的目的是除去有机物。

[0033] 本发明的泡沫氧化铝基载体负载TiO₂光催化剂可除去多种易挥发有机物(VOC)比如甲苯、二甲苯、苯、甲醛、乙醛及其同系物等,也可以除去多种含硫、氮的气体比如二氧化硫、硫化氢、氨等,还可以起到杀菌灭菌的作用。本发明的泡沫氧化铝基载体负载TiO₂光催化剂可以用于净化室内空气、工业污染气体、雾霾污染物,具有良好的光催化降解性能,催化剂性能稳定,具有良好的应用前景。

[0034] 本发明的泡沫氧化铝基载体负载TiO₂光催化剂根据应用情况制成方便实用的光催化单元,可以应用到现有的电器设备中,比如空气净化器、冰箱、空调等,也可以应用到具

有气体流动的管道中,比如排风、通风设备、尾气排放设备、换气设备等,还可以用于交通运输工具比如汽车、游轮、潜艇、飞机等。

[0035] 本发明第五方面提供了一种光催化单元,其包括:

[0036] 本发明的光催化剂,

[0037] 紫外光源器件,其发光部朝向光催化剂。

[0038] 本发明所述的光催化剂采用光催化剂板,紫外光源器件采用紫外LED灯板,光催化剂板的一面或两面设置有紫外LED灯板,进一步地,紫外LED灯板对称地设置于光催化剂板的两面。所述的光催化剂板与紫外LED灯板平行设置。

[0039] 本发明所述的紫外光源器件中,紫外LED灯板包括基板和设置在基板上的多个LED紫外发光颗粒即为Uv-LED点光源。

[0040] 本发明所述的紫外光源器件中,紫外LED灯板上的LED紫外发光颗粒可呈阵列式排放,相邻阵列间可以设置通风孔,也可以不设置通风孔即相邻阵列间为无孔实体,根据使用情况来确定。

[0041] 本发明所述基板可以为栅栏式,即栅条上设置有可呈阵列式排放的LED紫外发光颗粒,栅条间为通风孔。紫外LED灯板可一面设置LED灯,也可以两面均设置LED灯。

[0042] 本发明所述的光催化单元中,设置N个光催化剂板,每个光催化剂板两面设置紫外LED灯板,紫外LED灯板和光催化剂板平行设置,其中N为大于等于1的整数。相邻两个光催化剂板间设置的紫外LED灯板,可选用单面LED灯的两个紫外LED灯板相背而设,也可以选用双面LED灯的一个紫外LED灯板。

[0043] 本发明所述的光催化单元中,还包括固定框架,用于固定光催化剂板和紫外LED灯板。

[0044] 本发明第六方面提供了一种气体净化方法,可以采用光催化单元,待净化气体通过光催化单元,在紫外光和催化剂的作用下进行光催化反应,得到净化气体。

[0045] 本发明的光催化方法中,待净化气体的进风方向根据需要可以调整,可以垂直进风,斜向进风等。

[0046] 本发明的光催化方法中,光催化单元可以采用N个,N个光催化单元可以并联设置,也可以串联设置。多个光催化单元的摆放可以为一平板状,也可以呈V字状。N个光催化单元的摆放方式可以相同,也可以不同。

[0047] 本发明的光催化方法中,紫外LED灯发出的紫外光的波长为280~390nm,可以为单一波长,也可以为混合波长,优选地为单一波长,比如365nm。

[0048] 本发明的光催化方法中,紫外LED灯板与光催化剂板间的距离为0~10cm。进一步地为0~5cm,优选为0.5~3.5cm。进一步地,所述的光催化剂板的厚度可以为0.3~3.0cm。

[0049] 本发明的光催化方法中,光催化剂板上的辐射强度为0.01~500mW/cm²,优选为0.5~70mW/cm²。

[0050] 本发明的光催化方法中,待净化气体为含有易挥发有机物有机污染物和/或含硫、氮的气体,比如室内空气、工业气体等。

[0051] 与现有技术相比,本发明光催化剂具有以下优点:

[0052] 1、对于单位数量的TiO₂晶粒来说,其晶粒越小,比表面积越大,其催化活性越高,而晶粒越小,越不容易负载,即使负载也容易发生流失或被非活性组分覆盖,从而影响催化

剂的活性和稳定性。发明人经过大量试验发现, TiO_2 晶粒以适宜的微米级大小生长在泡沫陶瓷载体上, 并形成高活性相的二氧化钛, 更有利于应用于紫外光催化作用下有机物的分解, 具有更好的活性, 而且泡沫陶瓷孔棱的表面和孔道内分布有复合氧化物, 至少一部分复合氧化物嵌入或贯穿孔道, TiO_2 晶粒的基部与泡沫陶瓷载体融为一体, 通过这样的结构可大幅提高 TiO_2 晶粒的固定强度, TiO_2 晶粒不易流失, 还有 TiO_2 晶粒具有光滑的晶面, 不易被非活性组分覆盖, 从而大幅提高催化剂的稳定性。

[0053] 本发明光催化剂具有较高的比表面积、较高的机械强度、较高的开孔率以及良好的吸脱附性能, 同时 TiO_2 晶粒以适宜的微米级大小分布在载体表面, 增大了与水或气中有机物的接触机会, 具有较高的光催化反应活性。

[0054] 2、本发明泡沫陶瓷载体采用开孔泡沫结构, 泡沫陶瓷的孔棱中分布有三维贯通微米级孔道, 泡沫陶瓷孔棱的表面和孔道内分布有复合氧化物, 至少一部分复合氧化物嵌入和/或贯穿孔道, 复合氧化物的主要晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这样一方面充分利用开孔泡沫陶瓷泡孔道贯通性, 另一方面也将孔棱中的微米级孔道充分利用起来, 按微孔走向嵌入或贯穿有复合氧化物, 不但能够增强泡沫陶瓷的强度, 提供更大的外比表面积, 而且在后续利用钛溶胶负载二氧化钛时, 可采用低温焙烧, 容易在复合氧化物的基础上进行二氧化钛的晶粒的生长、聚集, 形成分布均匀、高活性相的微米级晶粒, 使微米级晶粒的基部与泡沫陶瓷载体融为一体, 可提高 TiO_2 的牢固度, 提高了光催化剂的稳定性。

[0055] 3、热处理优选采用水蒸汽和/或惰性气体分段热处理, 促进适宜 TiO_2 晶粒的生长, 以及改善 TiO_2 晶粒在载体表面的分散度, 同时也改善了 TiO_2 在载体上的孔结构, 促进水或气容易与光催化剂接触面积, 同时也使水或气快速通过光催化剂, 提高处理效率。

附图说明

[0056] 图1为本发明泡沫氧化铝基载体负载 TiO_2 光催化剂的外观图;

[0057] 图2为本发明的泡沫氧化铝基载体A通过扫描电子显微镜放大500倍的图;

[0058] 图3为本发明的光催化剂断面放大示意图; 其中, 1- TiO_2 晶粒, 2-光催化剂;

[0059] 图4为实施例1所得催化剂A的XRD图;

[0060] 图5为本发明实施例的一种紫外LED灯板示意图, 其中, 3-紫外LED灯板, 31-基板, 32-LED紫外发光颗粒, 33-通风孔;

[0061] 图6为本发明实施例的一种光催化单元的示意图; 其中4-光催化单元, 3-紫外LED灯板, 5-光催化剂板, 6-固定框架;

[0062] 图7为本发明催化剂光催化单元性能测试设备示意图; 其中, 4-光催化单元, 7-风道。

具体实施方式

[0063] 下面结合实施例对本发明的技术方案作详细的说明, 但实施例并不限制本发明的保护范围。本发明中, wt%为质量分数。

[0064] 本发明中, TiO_2 的晶型是采用XRD方法测得的, 仪器为Rigaku D/max-2500 X射线衍射仪, 采用Cu靶(0.15406nm), 石墨单晶滤波, 操作管电压40kV, 管电流30mA, 扫描步长 0.026° , 扫描范围 $5\sim 70^\circ$ 。

[0065] 本发明中,催化剂表面上, TiO_2 晶粒的大小和晶粒分布是采用扫描电子显微镜测得的,采用日立X650型扫描电子显微镜观察,,操作电压15kV,氮气保护,间歇喷金。

[0066] 本发明催化剂中, TiO_2 的含量是采用化学法测得。本发明载体中, TiO_2 的含量是采用化学法测得。

[0067] 本发明中,有机泡沫和泡沫氧化铝基载体的开孔率是根据ASTM D 6226-2005测定方法,孔隙密度以每英寸长度上的孔数表示,单位为ppi。

[0068] 如图5所示,紫外LED灯板3,其包括基板31和设置在基板31上的多个紫外LED发光颗粒32,基板31还设置有通风孔33。灯板3的形状可以为正方形,作为可变换的实施方式,也可以正方形、圆形、椭圆形或其它形状。通风孔33的形状为长方形。作为可变换的实施方式,也可以正方形、圆形、椭圆形或其它形状。应了解的是,本领域技术人员可以根据需要和使用场所以及通风的要求等来确定紫外LED灯板3和通风孔33的形状,本发明并不以此为限。紫外LED发光颗粒32呈阵列式排放在基板上,相邻阵列间设置通风孔33。所述基板31为栅栏式,即栅条上设置有呈阵列式排放的LED紫外发光颗粒,栅条间为通风孔33。对于紫外LED发光颗粒32的个数,可以根据光催化剂所需光照强度进行调节。

[0069] 如图6所示,光催化单元4包括紫外LED灯板3、光催化剂板5、固定框架6。其中光催化剂板5的两面各平行设置一个紫外LED灯板3,将光催化剂板5和紫外LED灯板3采用固定框架6固定,构成光催化单元4。

[0070] 本发明实施例和比较例所用的泡沫陶瓷为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 泡沫陶瓷,孔棱具有三维贯通的微米级孔道,所述泡沫陶瓷的外表面上孔口直径为1~100 μm 。

[0071] 钛溶胶的制备过程如下:将乙酰丙酮钛(IV)固体粉末、羧甲基纤维素加到异丙醇中,混合均匀制得钛的摩尔浓度为3mol/L的钛溶胶,其中羧甲基纤维素的加入量与钛原子的摩尔比3:100。

[0072] 实施例1

[0073] 按纳米二氧化钛粉(粒径为100nm以下,下同):氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为1.5:10:2.5:0.4:6.0混合,制备复合氧化物前躯体浆料A1;

[0074] 将纳米二氧化钛粉与聚乙二醇600混合后,再与氧化铝干胶粉、胶溶酸、水混合,按纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为3:10:2.5:0.3:6.5混合,制备复合氧化物前躯体浆料A2,其中聚乙二醇的加入量占复合氧化物前躯体浆料重量的2%;

[0075] 取泡沫陶瓷长为15cm,宽为15cm,厚度为1cm,开孔率为70%,泡孔直径为1mm~5mm,孔隙密度10ppi。所述泡沫陶瓷的孔容为0.31mL/g,孔直径在20 μm 以下所占的孔容为总孔容的10%,孔直径为20-80 μm 所占的孔容为总孔容的80%,孔直径为80 μm 以上所占的孔容为总孔容的10%。所述泡沫陶瓷的孔容、孔分布是采用压汞法测得的微孔参数。将泡沫陶瓷先真空浸渍复合氧化物前躯体浆料A1两次,浸渍后经70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6小时,然后再真空浸渍复合氧化物前躯体浆料A2,再经70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6小时,经两段焙烧,即在200 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧4小时,650 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧3小时,得到泡沫陶瓷载体A;其中复合氧化物占泡沫陶瓷载体重量的30%;

[0076] 泡沫陶瓷载体A浸入钛溶胶中进行真空浸渍挂浆,去多余浆,经70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6小时,重复浸渍两次,然后在水蒸汽和氮气存在下,进行分段焙烧,即在200 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧4小时,然后在650 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧3小时,得到泡沫陶瓷载体负载 TiO_2 光催化剂A,该光催化剂A为方形板件。

其中,催化剂A中, TiO_2 的总含量为12%。

[0077] 采用XRD测得所得催化剂A中, TiO_2 主要以锐钛矿为主,见图3。

[0078] 泡沫陶瓷载体负载 TiO_2 光催化剂A通过光学显微镜放大500倍的图见图 1,由图1可见,催化剂外表面上 TiO_2 以小晶粒的方式分布。

[0079] 采用扫描电子显微镜测量所制备的催化剂表面 TiO_2 晶粒,并采用统计法得到 TiO_2 晶粒的大小,其中选取有代表性的催化剂表面,统计面积大约为 $20000\mu\text{m}^2$,统计的 TiO_2 晶粒总数超过500个。测得催化剂A表面上,粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 约占90%,粒径为 $15\sim 45\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒约占84%。

[0080] 采用扫描电子显微镜对催化剂断面进行观察, TiO_2 晶粒1部分嵌入催化剂2中,未嵌入部分分布在催化剂2外表面,示意图见图2,通过对孔棱部分进行观察,发现泡沫陶瓷孔棱的三维贯通微米级孔道中嵌入和贯穿有氧化铝和氧化钛复合氧化物。

[0081] 实施例2

[0082] 按纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为2.0:10:2.0:0.5:6.0混合,制备复合氧化物前躯体浆料B1;

[0083] 将纳米二氧化钛粉与聚乙二醇600混合后,再与氧化铝干胶粉、胶溶酸、水混合,按纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为2.5:10:2.5:0.3:6.5混合,制备复合氧化物前躯体浆料B2,其中聚乙二醇的加入量占复合氧化物前躯体浆料重量的2%;

[0084] 取方形泡沫陶瓷,长为15cm,宽为15cm,厚度为1cm,开孔率为70%,泡孔直径为 $1\text{mm}\sim 5\text{mm}$,孔隙密度20ppi。所述泡沫陶瓷的孔容为 0.26mL/g ,孔直径在 $20\mu\text{m}$ 以下所占的孔容为总孔容的8%,孔直径为 $20\sim 80\mu\text{m}$ 所占的孔容为总孔容的82%,孔直径为 $80\mu\text{m}$ 以上所占的孔容为总孔容的10%。所述泡沫陶瓷的孔容、孔分布是采用压汞法测得的微孔参数。将泡沫陶瓷先真空浸渍复合氧化物前躯体浆料B1两次,浸渍后经 70°C 下干燥6小时,然后再真空浸渍复合氧化物前躯体浆料B2,再经 70°C 下干燥6小时,经两段焙烧,即在 200°C 下焙烧4小时, 650°C 下焙烧3小时,得到泡沫陶瓷载体B;其中复合氧化物占泡沫陶瓷载体重量的30%;

[0085] 泡沫陶瓷载体B浸入钛溶胶中进行真空浸渍挂浆,去多余浆,经 70°C 下干燥6小时,重复浸渍两次,然后在水蒸汽和氮气存在下,进行分段焙烧,即在 200°C 下焙烧4小时,然后在 650°C 下焙烧3小时,得到泡沫陶瓷载体负载 TiO_2 光催化剂B,该光催化剂B为方形板件。其中,催化剂B中, TiO_2 的总含量为15%。

[0086] 采用XRD测得所得催化剂B中, TiO_2 主要以锐钛矿为主。

[0087] 采用扫描电子显微镜测量所制备的催化剂表面 TiO_2 晶粒,并采用统计法得到 TiO_2 晶粒的大小,其中选取有代表性的催化剂表面,统计面积大约为 $20000\mu\text{m}^2$,统计的 TiO_2 晶粒总数超过500个。测得催化剂B表面上,粒径为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 约占88%,粒径为 $15\sim 45\mu\text{m}$ 的 TiO_2 晶粒约占83%。

[0088] 采用扫描电子显微镜对催化剂断面进行观察, TiO_2 晶粒1部分嵌入催化剂 2中,未嵌入部分分布在催化剂2外表面,示意图见图2;通过对孔棱部分进行观察,发现泡沫陶瓷孔棱的三维贯通微米级孔道中嵌入和贯穿有氧化铝和氧化钛复合氧化物

[0089] 实施例3

[0090] 按纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为

1.0:10:2.0:0.5:6.0混合,制备复合氧化物前躯体浆料C1。

[0091] 将纳米二氧化钛粉与聚乙二醇600混合后,再与氧化铝干胶粉、胶溶酸、水混合,按纳米二氧化钛粉:氧化铝干胶粉(以氧化铝计):胶溶酸:高岭土:水的重量比为3.0:10:3.0:0.3:8.0混合,制备复合氧化物前躯体浆料C2,其中聚乙二醇的加入量占复合氧化物前躯体浆料重量的2.5%;

[0092] 取泡沫陶瓷同实施例1。将泡沫陶瓷先真空浸渍复合氧化物前躯体浆料C1 两次,浸渍后经70℃下干燥6小时,然后再真空浸渍复合氧化物前躯体浆料 C2,再经70℃下干燥6小时,经两段焙烧,即在220下焙烧3小时,600℃下焙烧4小时,得到泡沫陶瓷载体C;其中复合氧化物占泡沫陶瓷载体重量的25%;

[0093] 泡沫陶瓷载体C浸入钛溶胶中进行真空浸渍挂浆,去多余浆,经70℃下干燥6小时,重复浸渍两次,然后在水蒸汽和氮气存在下,进行分段焙烧,即在220℃下焙烧3小时,然后在600℃下焙烧4小时,得到泡沫陶瓷载体负载 TiO₂光催化剂C,该光催化剂C为方形板件。其中,催化剂C中,TiO₂的总含量为18%。

[0094] 采用XRD测得所得催化剂C中,TiO₂主要以锐钛矿为主。

[0095] 采用扫描电子显微镜测量所制备的催化剂表面TiO₂晶粒,并采用统计法得到TiO₂晶粒的大小,其中选取有代表性的催化剂表面,统计面积大约为 20000μm²,统计的TiO₂晶粒总数超过500个。测得催化剂C表面上,粒径为 5~50μm约占89%,粒径为15~45μm的TiO₂晶粒约占84%。

[0096] 采用扫描电子显微镜对催化剂断面进行观察,TiO₂晶粒1部分嵌入催化剂 2中,未嵌入部分分布在催化剂2外表面,示意图见图2;通过对孔棱部分进行观察,发现泡沫陶瓷孔棱的三维贯通微米级孔道中嵌入和贯穿有氧化铝和氧化钛复合氧化物。

[0097] 比较例1

[0098] 将实施例1中的泡沫陶瓷载体A替换为实施例1所用的α-Al₂O₃泡沫陶瓷作载体DA。将载体DA浸入钛溶胶中进行真空浸渍挂浆,去多余浆,经70℃下干燥6小时,重复浸渍两次,然后在水蒸汽和氮气存在下,进行分段焙烧,即在200℃下焙烧4小时,然后在650℃下焙烧3小时,得到泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂DA。其中,催化剂DA中,TiO₂的总含量为10%,外表面上 TiO₂晶粒为纳米级氧化钛。

[0099] 实施例4

[0100] 本实施例与实施例1基本相同,不同点在于:在复合氧化物前躯体浆料 A2时不加入聚乙二醇600,得到泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂D。催化剂 D中,氧化钛质量含量为12%。

[0101] 采用XRD测得所得催化剂D中,TiO₂主要以锐钛矿为主。

[0102] 采用扫描电子显微镜测量所制备的催化剂表面TiO₂晶粒,并采用统计法得到TiO₂晶粒的大小,其中选取有代表性的催化剂表面,统计面积大约为 20000μm²,统计的TiO₂晶粒总数超过500个。测得催化剂D表面上,粒径为 5~50μm约占85%,粒径为15~45μm的TiO₂晶粒约占81%。

[0103] 采用扫描电子显微镜对催化剂断面进行观察,TiO₂晶粒部分嵌入催化剂中,未嵌入部分分布在催化剂外表面,示意图见图2;通过对孔棱部分进行观察,发现泡沫陶瓷孔棱的三维贯通微米级孔道中嵌入和贯穿有氧化铝和氧化钛复合氧化物。

[0104] 实施例5

[0105] 本实施例与实施例1基本相同,不同点在于:将所得的载体A浸入钛溶胶中进行真空浸挂浆,去多余浆,然后在75℃下干燥6小时,重复此步骤1次;然后在水蒸汽和氮气存在下,采用单段焙烧,即在650℃下焙烧5小时,得到泡沫陶瓷载体负载TiO₂光催化剂E。催化剂E中,氧化钛质量含量为12.0%。

[0106] 采用XRD测得所得催化剂E中,TiO₂主要以锐钛矿为主。

[0107] 采用扫描电子显微镜测量所制备的催化剂表面TiO₂晶粒,并采用统计法得到TiO₂晶粒的大小,其中统计面积大约为20000μm²,统计的TiO₂晶粒总数超过1000个。测得催化剂E表面上,粒径为5~50μmTiO₂晶粒约占84%,粒径为15~45μm的TiO₂晶粒约占80%。

[0108] 采用扫描电子显微镜对催化剂断面进行观察,TiO₂晶粒部分嵌入催化剂中,未嵌入部分分布在催化剂外表面,示意图见图2;通过对孔棱部分进行观察,发现泡沫陶瓷孔棱的三维贯通微米级孔道中嵌入和贯穿有氧化铝和氧化钛复合氧化物。

[0109] 实施例6

[0110] 本试验是测试光催化剂A的光催化性能,其中测试条件如下:

[0111] (1) 测试原料:分别以甲苯、二甲苯、苯、氨、甲醛、乙醛、二氧化硫、和硫化氢作为污染物的空气作为测试原料。

[0112] (2) 测试设备:如图6,取光催化剂A制成光催化单元,然后将光催化单元固定在相应规格带风机的风道中组成测试设备,见图7。其中,光催化剂A的参数和LED灯设置如下:

[0113] 光催化剂A为板状:长为15cm,宽为15cm,厚度为1cm;

[0114] 紫外LED灯板包括基板和基板上的48个LED紫外发光颗粒,呈阵列式平均分布在基板上,每列8个共6列,基板的外观呈栅栏状如图5。紫外LED 发光颗粒朝向光催化剂A,发出光线波长为365nm紫外光,基板的长为15cm,宽为15cm,两个紫外LED灯板平行放置于光催化剂A板的两面,间距为2cm,光催化剂A上的单面紫外线强度达10m W/cm²;

[0115] 风道横截面为方形,将光催化剂单元密封放置于风道中;

[0116] (3) 测试方法和测试条件:准备一个样品实验舱和一个空白实验舱;

[0117] 将测试设备放置于1m³封闭样品实验舱内,将污染物充入实验舱内。启动测试设备和LED灯,进料速度为0.5L/min,测试温度为26℃,常压,测试时间1小时,结果见表1;

[0118] 空白实验舱与样品实验舱不同的操作是只启动测试设备而不启动LED灯,结果见表1;

[0119] (4) 污染物乙醛的检测按GB/T18883-2002进行,苯及苯系物的检测方法按GB/T 11737-1989进行,甲醛的检测方法按GB/T 18204.26-2000进行;

[0120] (5) 以含白色葡萄球菌的气体为原料进行了测试催化剂杀菌测试,结果见表3。

[0121] 表1采用实施例1制备催化剂A净化污染物的检测结果

测试污染物	作用时间	检测结果	检测结果	去除率 (%)
-	-	空白试验舱浓度 值 (mg/m ³)	样品试验舱浓度 值 (mg/m ³)	-
甲苯	1h	1.23	0.08	93.50
二甲苯	1h	3.56	0.21	94.10
[0122] 苯	1h	1.21	0.25	79.34
氨	1h	2.26	0.20	91.15
甲醛	1h	1.31	0.08	93.89
乙醛	1h	1.25	0.06	95.20
二氧化硫	1h	3.40	0.24	92.94
硫化氢	1h	1.42	0.13	90.84

[0123] 实施例7-10

[0124] 净化污染物的检测方法和杀菌的检测方法同实施例6, 只是将催化剂样品分别替换为实施例2-5制备的催化剂B-E, 结果见表2和表3。

[0125] 比较例2

[0126] 净化污染物的检测方法和杀菌的检测方法同实施例6, 只是将催化剂样品替换为比较例1制备的催化剂DA, 结果见表2和表3。

[0127] 表2采用实施例2-5及比较例1制备催化剂净化污染物的检测结果

测试污染物	作用时间	催化剂 B	催化剂 C	催化剂 D	催化剂 E	催化剂 DA
-	-	去除率 (%)	去除率 (%)	去除率 (%)	去除率 (%)	去除率 (%)
甲苯	1h	93.52	93.64	93.31	93.23	91.54
二甲苯	1h	94.05	94.35	93.97	93.91	92.40
[0128] 苯	1h	78.97	79.55	79.15	79.01	76.75
氨	1h	91.22	91.71	91.02	89.94	89.32
甲醛	1h	93.92	93.95	93.69	93.52	91.04
乙醛	1h	95.19	95.53	95.06	94.96	88.01
二氧化硫	1h	92.95	93.01	92.65	91.54	90.25
硫化氢	1h	90.87	91.03	90.54	90.47	87.19

[0129] 表3采用实施例和比较例制备催化剂杀菌的检测结果

催化剂编号	测试微生物	处理时间, 0h	处理时间, 1h	去除率 (%)
[0130] 催化剂A	白色葡萄球菌	6.5×10^4	85	99.87

催化剂B	白色葡萄球菌	6.5×10^4	97	99.85
催化剂C	白色葡萄球菌	6.5×10^4	92	99.86
催化剂D	白色葡萄球菌	6.5×10^4	101	99.84
催化剂E	白色葡萄球菌	6.5×10^4	103	99.84
催化剂DA	白色葡萄球菌	6.5×10^4	108	99.83

[0131] 实施例11

[0132] 本实施例为催化剂稳定性测试。

[0133] 将催化剂A置于设有超声波容器中,超声处理条件:水与催化剂体积比为 4:1,超声频率为30kHz,功率按溶液体积为20W/L,温度30℃,处理次数5次,每次处理时间30min,然后将催化剂A用于光催化性能测试,测试方法同实施例6,其结果各测试污染物的去除率有所降低,降低率小于1%,白色葡萄球菌的去除率为99.01%。

[0134] 实施例12和13

[0135] 按实施例11的方法测试催化剂B和C的稳定性,其结果各测试污染物的去除率有所降低,降低率小于1.5%,白色葡萄球菌的去除率的降低率小于1.5%。

[0136] 实施例14和15

[0137] 按实施例11的方法测试催化剂D和E的稳定性,其结果各测试污染物的去除率有所降低,降低率在2%~3%之间,白色葡萄球菌的去除率的降低率大约为2%。

[0138] 比较例3

[0139] 按实施例11的方法测试催化剂DA的稳定性,其结果各测试污染物的去除率有所降低,降低率均达到10%以上,白色葡萄球菌的去除率为84%。

[0140] 实施例16

[0141] 同实施例6,只是将把测试条件(2)中的“两个紫外LED灯板平行放置于光催化剂A板的两面,间距为2cm,光催化剂A上的单面紫外线强度达 10 m W/cm^2 ”;改为“两个紫外LED灯板平行放置于光催化剂A板的两面,间距为 5cm,光催化剂A上的单面紫外线强度达 0.8 m W/cm^2 ”,结果见表4。

[0142] 表4实施例16净化污染物的检测结果

[0143]

测试污染物	作用时间	检测结果	检测结果	去除率 (%)
-	-	空白试验舱浓度 值 (mg/m ³)	样品试验舱浓度 值 (mg/m ³)	-
甲苯	1h	1.24	0.32	74.03
二甲苯	1h	3.57	0.92	74.21
苯	1h	1.20	0.58	51.86
氨	1h	2.27	0.57	74.91
甲醛	1h	1.32	0.33	74.83
乙醛	1h	1.24	0.31	74.72
二氧化硫	1h	3.39	0.84	75.30
硫化氢	1h	1.43	0.36	74.98



图1

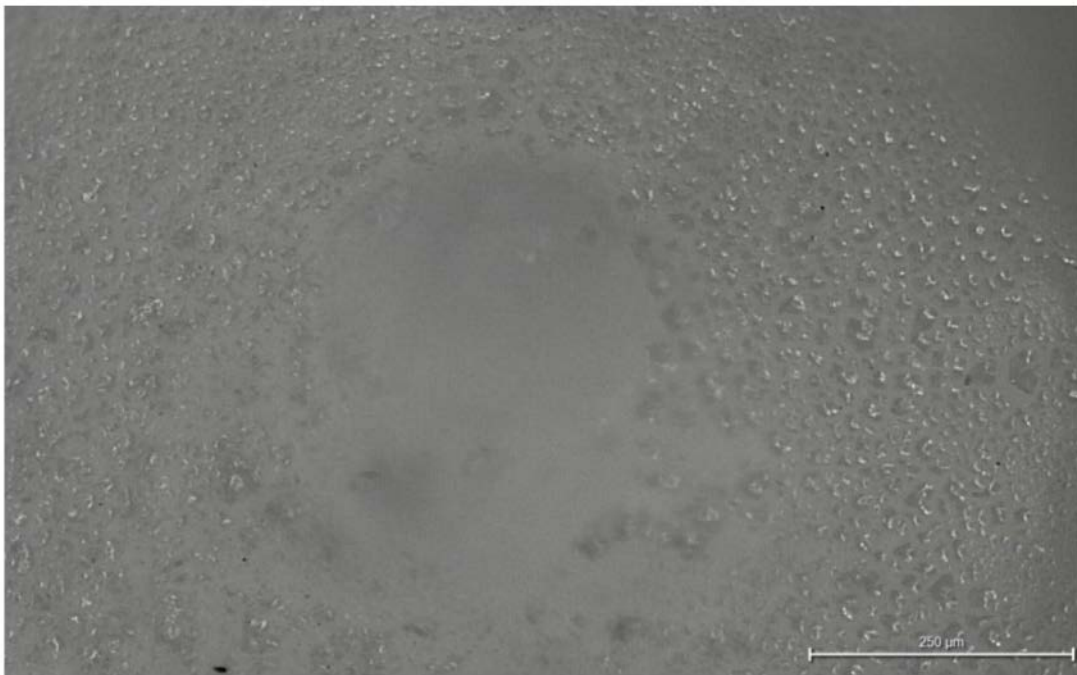


图2

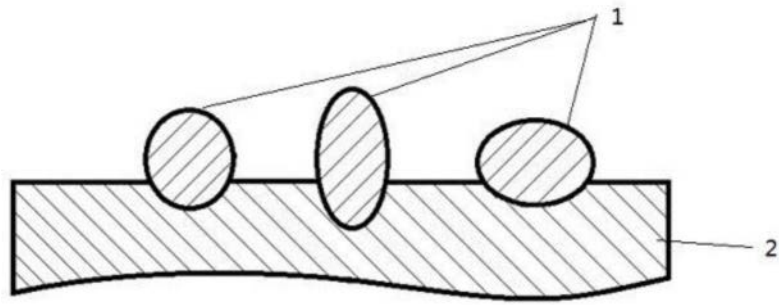


图3

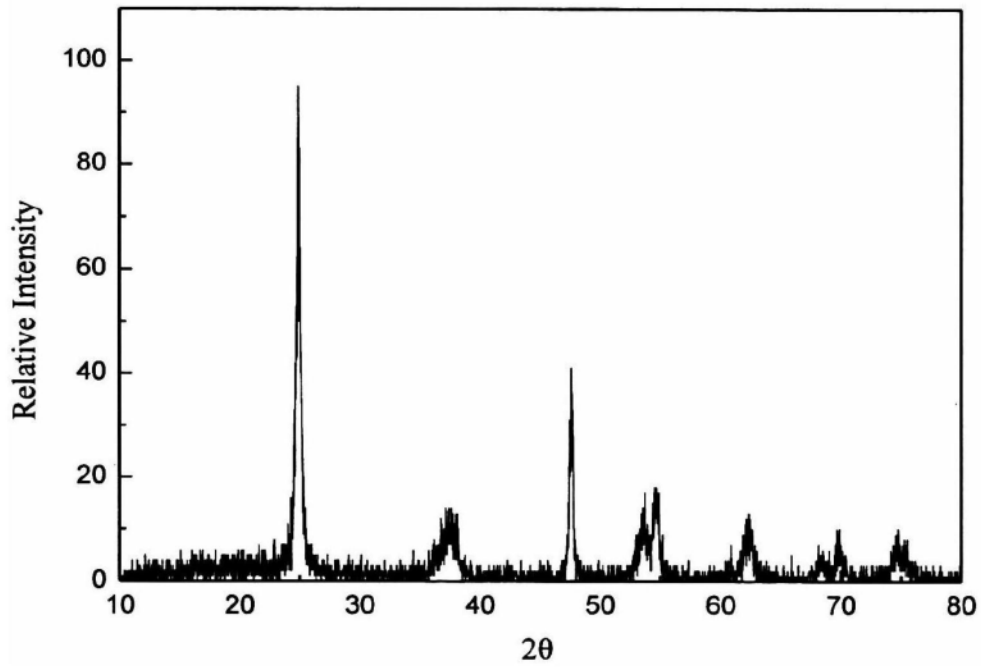


图4

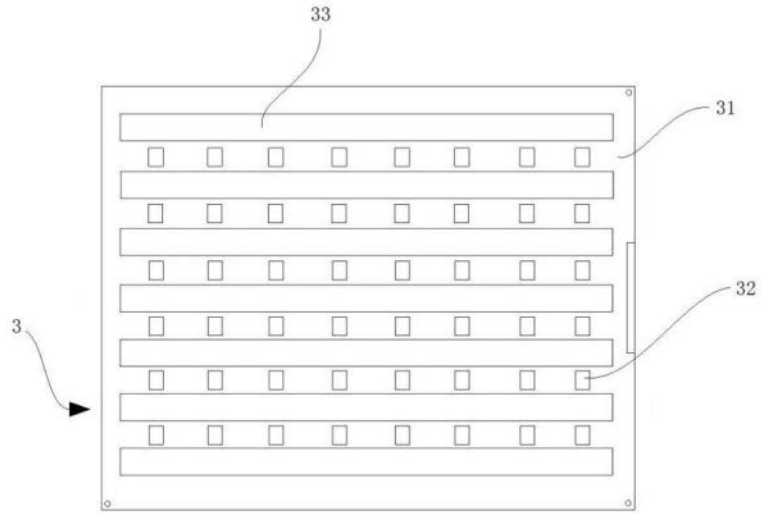


图5

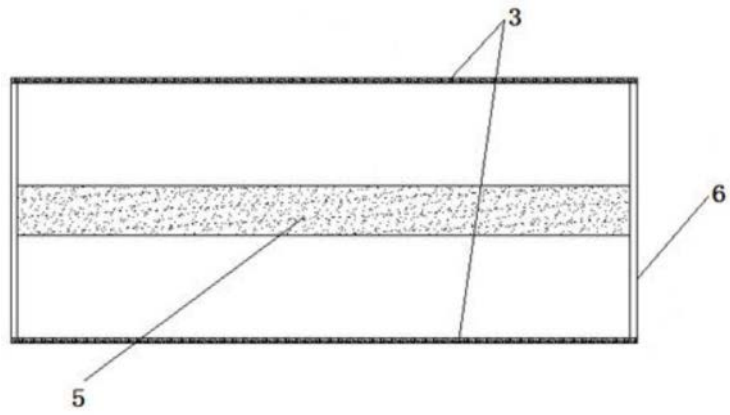


图6

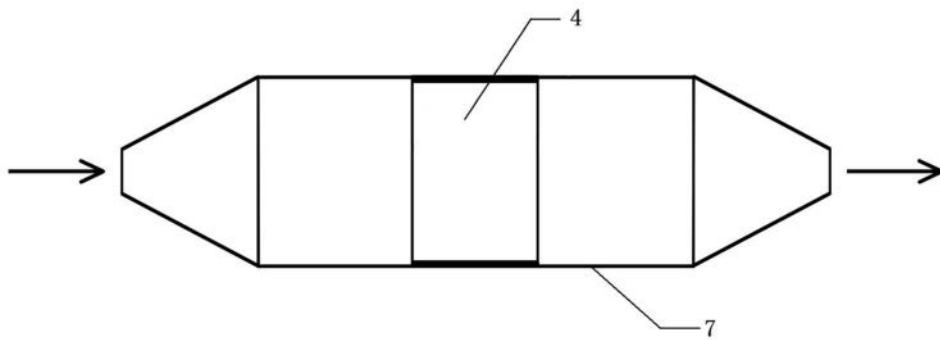


图7