



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107020074 A

(43)申请公布日 2017. 08. 08

(21)申请号 201610071157.2

(22)申请日 2016.02.02

(71)申请人 中国科学院大学

地址 100049 北京市石景山区玉泉路19号
甲

(72)发明人 李新洋 郑建中 刘桂成

(51) Int. Cl.

B01J 23/14(2006.01)

B01J 23/18(2006.01)

B01J 21/06(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 35/06(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

B01D 69/04(2006.01)

B01D 69/06(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

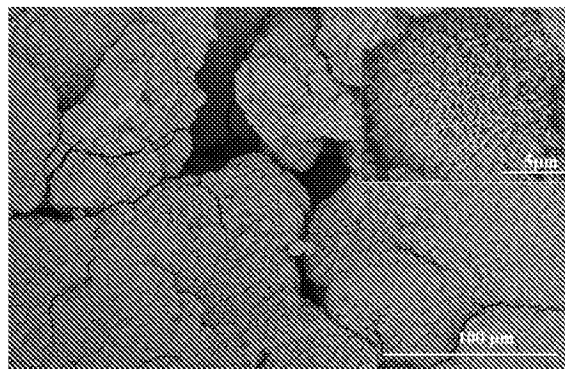
权利要求书2页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜及其制备方法

(57)摘要

一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜及其制备方法,该电催化多孔钛滤膜由多孔钛膜基体、具有微纳结构的TiO₂中间层以及负载在中间层上的电催化活性层构成;其中具有微纳结构的中间层为原位生长在多孔钛膜基体上的TiO₂纳米花、纳米线、纳米棒或纳米管集合体等;电催化活性层构成为PbO₂、SnO₂、RuO₂、IrO₂、Sb₂O₅、Bi₂O₃等过渡金属氧化物或上述多种金属氧化物组成的复合金属氧化物。本发明方法包括多孔钛基体预处理、构建微纳结构中间层以及负载活性层三个主要步骤。本发明制备的电催化多孔钛滤膜具有传质性能优良、电催化活性高、污染物去除率高、能耗低等特点,因而在有机废水处理领域中具有很好的应用前景。



1. 一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜,其特征在于:该滤膜由多孔钛基体、具有微纳结构的TiO₂中间层以及负载在中间层上的电催化活性层构成;所述具有微纳结构的中间层为原位生长在多孔钛基体上的TiO₂纳米花、纳米线、纳米棒或纳米管等集合体;所述电催化活性层构成为PbO₂、SnO₂、RuO₂、IrO₂、Sb₂O₅、Bi₂O₃等过渡金属氧化物或上述多种金属氧化物组成的复合金属氧化物。

2. 按照权利要求1所述的一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜,其特征在于:多孔钛膜可为平板状、管状,平均孔径范围为0.45μm~50μm。

3. 如权利要求1所述的一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜制备方法,其特征在于:

该方法由以下三个步骤组成:

1) 多孔钛基体预处理:将多孔钛膜浸泡含有HF酸和HCl的混合酸溶液中5 min~30 min,其中浓HF酸:浓HCl酸:去离子水体积比为1:1:200~1:1:100,后经无水乙醇清洗放入真空干燥中入经80℃~120℃真空干燥,冷却至室温待用;

2) 构建微纳结构TiO₂中间层,可分别通过以下三种方法实现:

A: 水热法:将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有 2 mol/L~10 mol/L NaOH 溶液的高压反应釜中于150℃~220℃水热反应6 h~24 h,反应后降温冷却取出多孔钛样品后经去离子水清洗,再在0.1 mol/L~0.5 mol/L HCl溶液中浸泡12~24小时,80℃~120℃干燥,最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~2 h,冷却至室温待用;

B: 醇热法:配置浓度为20 mg/L~ 40 mg/L的含有草酸钛钾的二甘醇溶液,在30℃~60℃下搅拌溶解后加入去离子水继续搅拌0.5 h~ 1 h,得到前驱液;将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有前驱液的高压反应釜中于150℃~220℃水热反应6 h~20 h,反应,降温冷却取出多孔钛样品后经乙醇清洗并在80℃~120℃干燥,最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~2 h,冷却至室温待用;

C: 阳极氧化法:配置含有NH₄F, 去离子水及乙二醇的电解液,其中去离子水与乙二醇的体积比为5:95 ~1:99,NH₄F在乙二醇水溶液的质量分数为0.2%~1%;将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在电解液中并作为阳极,在槽电压20V~60V阳极氧化1h~5h;反应后样品经乙醇清洗并在80℃~120℃干燥,最后转入马弗炉中在450℃~550℃

烧结1 h~2 h,冷却至室温待用;

3) 负载电催化活性层,可分别通过以下三种方法实现:

A: 溶胶凝胶法:配置含有Pb、Sn、Ru、Ir、Sb、Bi等过渡金属一种或多种金属盐的乙醇溶液,各金属盐浓度范围为0.01 mol/L~0.5 mol/L,其中另含有0.01 mol/L~0.5 mol/L的辅助酸水溶液(可为硫酸、盐酸、硝酸及柠檬酸);将经步骤2)中处理的多孔钛在该溶胶凝胶液中真空浸渍10 min~20min并在60℃~100℃下干燥,最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结15 min,然后重复浸渍-干燥-烧结 5-10次,最后在转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~ 2h,最后冷却至室温待用;

B: 真空浸渍法:配置含有Pb、Sn、Ru、Ir、Sb、Bi等过渡金属一种或多种金属盐溶液的酸性盐水溶液,各金属盐浓度范围为0.01 mol/L~0.5 mol/L,其中添加的辅助酸可为硫酸、盐酸、硝酸及柠檬酸,浓度范围为0.1 mol/L~2 mol/L;将经步骤2)中处理的多孔钛在该酸性盐溶液中真空浸渍10 min~20min后,在60℃~100℃下干燥,最后转入马弗炉中在450

℃~550℃烧结15 min, 然后重复浸渍-干燥-烧结 5-10次, 最后在转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~ 2h, 最后冷却至室温待用。

一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜及其制备方法,特别涉及一种含有微纳结构TiO₂中间层的多孔钛滤膜,通过中间层的构建可以有效地增加多孔钛基体的比表面积,改善多孔钛的孔道结构、同时增强活性层与多孔钛基体的附着力,延长电催化多孔钛滤膜的寿命。本发明可同时作为膜过滤材料以及电催化材料用于难生物降解有机废水处理、微污染饮用水处理、再生水处理及其他受污染水体治理,属于电催化、膜过滤及废水处理领域。

背景技术

[0002] 相比有机膜材料及其他无机膜材料,多孔钛滤膜以其优异的三维多孔结构、抗腐蚀性及传质性能被广泛用于制药、水处理和食品加工等过程的精密过滤。同时多孔钛滤膜还具有导电性优良、电化学稳定性好、抗氧化性强以及比表面积高的独特优势。此外,电催化氧化法由于在电流作用下能够在电极界面上产生大量活性物质(·OH、活性氯等),对水中污染物的氧化去除具有反应条件温和、去除率高、无需药剂投加、环境友好、操作简便等优异的性能。其中平板钛为基体的金属氧化物涂层电极是电催化氧化领域中最广泛使用的电极材料之一,已被广泛的应用在电化学氧化废水处理及各类电化学工业中,但是传质性能差、能耗高、电流效率低等问题一直制约平板钛电极的发展。

[0003] 因此,以多孔钛滤膜为基体制备负载金属氧化物的电催化滤膜,这样不仅可以充分发挥多孔钛自身的流通式电极构型及孔道效应,依靠强制对流作用促进污染物的传质,而其三维、连续、多孔结构可以为活性层的构建提供更多承载面积,促进电极催化活性和污染物的降解效率的提高,从而达到同步改进传统平板传质性能不佳以及传统的碳基导电膜过滤材料中普遍存在的材料电化学稳定性差、易氧化、催化活性低的缺点。然而,现有的多孔钛滤膜仍存在比表面积相对较低(约0.1 m²/g),孔隙率偏小(约为30%)的缺点,因此在制备电催化多孔滤膜前亟需对多孔钛基体进行孔道重新构造。可以设想,在钛滤膜孔壁上通过构建具有微纳结构的TiO₂中间层,不仅可以优化孔道结构,提高表面积及孔隙率,而且有助于提高电极催化活性及活性层与基体的结合力、增强其稳定性。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜及其制备方法,使传统的多孔钛滤膜不仅具有膜过滤的特性,还具有优良的电催化活性,重要的是通过具有微纳结构的中间层构建对多孔钛滤膜进行孔道再造,提高其表面积和孔隙率,同时促进催化剂的负载效果及提高与基体附着力。此外可以进一步按照不同用途需要选择所需元素,负载一元或者多元的金属氧化物活性层,负载的活化层具有分散性好、催化活性强、稳定性好的特点。最终得到的一种具有微纳结构的电催化功能的多孔钛滤膜具有对废水中具有污染物去除率高、能耗低、使用寿命长、催化活性高等特点且制备方法简单。

[0005] 本发明的技术方案如下:

本发明提供一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜,其特征在于:该滤膜由多孔钛基

体、具有微纳结构的TiO₂中间层以及负载在中间层上的电催化活性层构成；所述具有微纳结构的中间层为原位生长在多孔钛基体上的TiO₂纳米花、纳米线、纳米棒或纳米管等集合体；所述电催化活性层构成为PbO₂、SnO₂、RuO₂、IrO₂、Sb₂O₅、Bi₂O₃等过渡金属氧化物或上述多种金属氧化物组成的复合金属氧化物。所述的多孔钛滤膜为平板状、管状，且平均孔径范围为0.45μm~50μm；

本发明提供一种具有微纳结构的电催化多孔钛滤膜制备方法，其特征在于：该方法由以下三个步骤组成：

1)多孔钛基体预处理：将多孔钛浸泡含有HF酸和HCl的混合酸溶液中5 min~30 min，其中浓HF酸：浓HCl酸：去离子水体积比为1:1:200~1:1:100，后经无水乙醇清洗放入真空干燥中入经80℃~120℃真空干燥，冷却至室温待用；

2)构建微纳结构TiO₂中间层，可分别通过以下三种方法实现：

A:水热法。将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有 2 mol/L~10 mol/L NaOH 溶液的高压反应釜中于150℃~220℃水热反应6 h~24 h，反应后降温冷却取出多孔钛样品后经去离子水清洗，再在0.1 mol/L~0.5 mol/L HCl溶液中浸泡12~24小时，80℃~120℃干燥，最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~2 h，冷却至室温待用；

B:醇热法。配置浓度为20 mg/L~ 40 mg/L的含有草酸钛钾的二甘醇溶液，在30℃~60℃下搅拌溶解后加入去离子水继续搅拌0.5 h~ 1 h，得到前驱液。将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有前驱液的高压反应釜中于150℃~220℃水热反应6 h~20 h，反应，降温冷却取出多孔钛样品后经乙醇清洗并在80℃~120℃干燥，最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~2 h，冷却至室温待用；

C:阳极氧化法。配置含有NH₄F，去离子水及乙二醇的电解液，其中去离子水与乙二醇的体积比为5:95 ~1:99，NH₄F在乙二醇水溶液的质量分数为0.2% ~ 1%。将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在电解液中并作为阳极，在槽电压20V ~60V 阳极氧化1h ~5h。反应后样品经乙醇清洗并在80℃~120℃干燥，最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~2 h，冷却至室温待用；

3)负载电催化活性层，可分别通过以下三种方法实现：

A:溶胶凝胶法：配置含有Pb、Sn、Ru、Ir、Sb、Bi等过渡金属一种或多种金属盐的乙醇溶液，各金属盐浓度范围为0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L，其中另含有0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L的辅助酸水溶液(可为硫酸、盐酸、硝酸及柠檬酸)。将经步骤2)中处理的多孔钛在该溶胶凝胶液中真空浸渍10 min~20min并在60℃~100℃下干燥，最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结15 min，然后重复浸渍-干燥-烧结 5-10次，最后在转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~ 2h，最后冷却至室温待用；

B:真空浸渍法。配置含有Pb、Sn、Ru、Ir、Sb、Bi等过渡金属一种或多种金属盐溶液的酸性盐水溶液，各金属盐浓度范围为0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L，其中添加的辅助酸可为硫酸、盐酸、硝酸及柠檬酸，浓度范围为0.1 mol/L ~ 2 mol/L。将经步骤2)中处理的多孔钛在该酸性盐溶液中真空浸渍10 min~20min后，在60℃~100℃下干燥，最后转入马弗炉中在450℃~550℃烧结15 min，然后重复浸渍-干燥-烧结 5-10次，最后在转入马弗炉中在450℃~550℃烧结1 h~ 2h，最后冷却至室温待用。

附图说明

[0006] 图1为实例1电催化多孔滤膜电镜图。

[0007] 图2为实例2电催化多孔滤膜电镜图。

具体实施方式

[0008] 实施例1

1)多孔钛基体预处理:选择平板多孔钛为基体,平均孔径 $30\mu\text{m}$,将该多孔钛浸泡在HF酸和HCl混合酸溶液中15 min,其中浓HF酸:浓HCl酸:去离子水体积比为1.5:1.5:200,后经无水乙醇清洗放入真空干燥中入经 80°C 真空干燥,冷却至室温待用;

2)水热法构建微纳结构 TiO_2 纳米线中间层:将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有 5 mol/L NaOH 溶液的高压反应釜中于 180°C 水热反应24 h,反应,降温冷却取出多孔钛样品后经去离子水清洗,再在 0.1 mol/L HCl 溶液中浸泡24小时, 80°C 干燥,最后转入马弗炉中在 500°C 烧结2h,冷却至室温待用;

3)真空浸渍法负载电催化活性层:配置含有 0.5 mol/L Pb 、 0.1 mol/L 硝酸的盐溶液,将经步骤2)中处理的多孔钛在该盐溶液中真空浸渍15 min,在 100°C 下干燥,最后转入马弗炉中在 550°C 烧结15 min,然后重复浸渍-干燥-烧结 10次,最后在转入马弗炉中在 550°C 烧结1 h,最后冷却至室温待用。

[0009]

实施例2

1)多孔钛基体预处理:选择管状多孔钛为基体,平均孔径 $50\mu\text{m}$,将该多孔钛浸泡在含有HF酸和HCl酸的混合酸溶液中15 min,其中浓HF酸:浓HCl酸:去离子水体积比为1:1:200,后经无水乙醇清洗放入真空干燥中入经 80°C 真空干燥,冷却至室温待用;

2)水热法构建微纳结构 TiO_2 纳米花中间层:将步骤1)中经过预处理的多孔钛放置在含有 6 mol/L NaOH 溶液的高压反应釜中于 180°C 水热反应12 h,反应,降温冷却取出多孔钛样品后经去离子水清洗,再在 0.1 mol/L HCl 溶液中浸泡24小时, 80°C 干燥,最后转入马弗炉中在 500°C 烧结2h,冷却至室温待用;

3)溶胶凝胶法负载电催化活性层。配置含有 0.4 mol/L SnCl_2 、 0.02 mol/L SbCl_3 乙醇溶液、 $0.04\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 。将经步骤2)中处理的多孔钛在该溶胶凝胶液中真空浸渍10 min并在 100°C 下干燥,最后转入马弗炉中在 550°C 烧结15 min,然后重复浸渍-干燥-烧结 8次,最后在转入马弗炉中在 550°C 烧结1 h,最后冷却至室温待用。

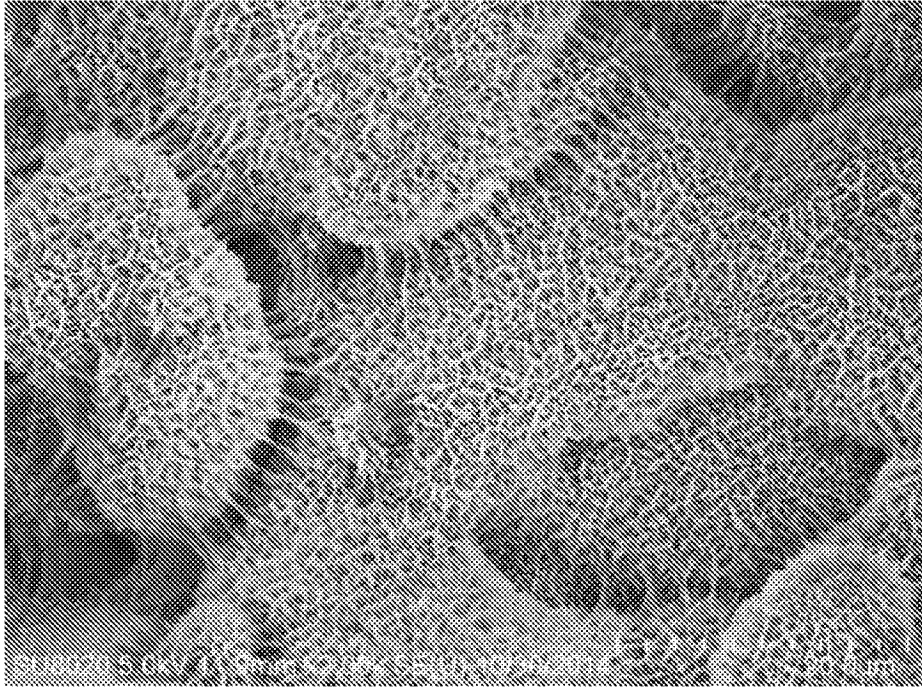


图1

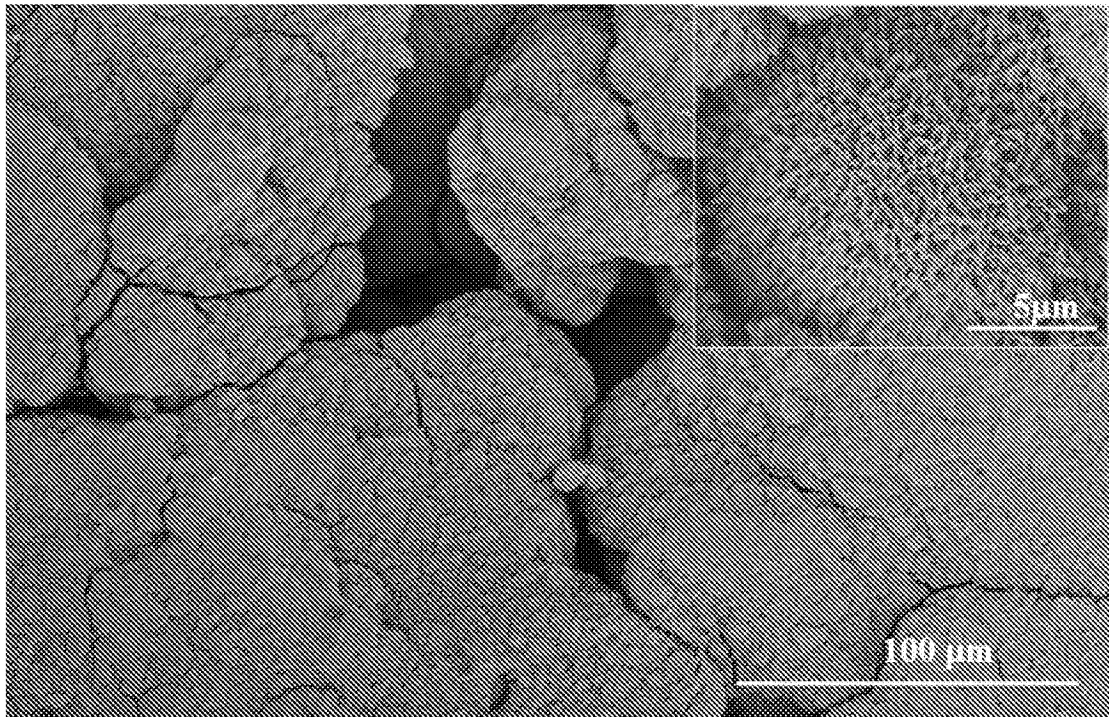


图2