

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610088193.6

[51] Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

C02F 1/32 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101096011A

[51] Int. Cl. (续)

C02F 1/44 (2006.01)

[22] 申请日 2006.6.27

[21] 申请号 200610088193.6

[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 胡科研 崔平 李勇

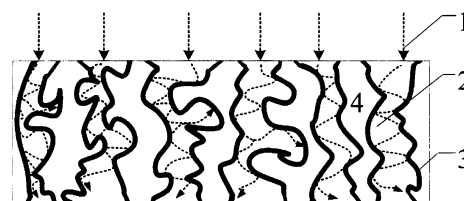
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有光催化性能的分隔膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种具有光催化性能的分隔膜及其制备方法。分隔膜由断续状的复合 TiO_2 薄膜(3)覆盖于非对称孔状透明体(2)上构成,其中复合 TiO_2 由 TiO_2 与贵或稀土金属组成,相互间重量比为 98 ~ 99.99% : 0.01 ~ 2%,薄膜(3)厚度为 5 ~ 100nm,非对称孔状透明体(2)对紫外或可见光的反射率为 0 ~ 80%、透过率为 0 ~ 95%;方法为用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶后,向其中加入其重量为 0.01 ~ 3% 的聚乙二醇得复合溶胶,接着依次将非对称孔状透明体浸入复合溶胶中至少 1 分钟、取出后于 30 ~ 100℃ 下至少干燥 5 小时,重复此步骤一次以上,最后将其于 200 ~ 800℃ 下至少焙烧 0.5 小时,制得具有光催化性能的分隔膜。它将光催化与膜分离有机结合于一体,可用于各式光催化



1、一种具有光催化性能的分离膜，包括 TiO₂ 光催化剂和分离膜支撑体，其特征在于：

(a) 所说 TiO₂ 光催化剂为断续薄膜状，所说断续薄膜状薄膜 (3) 的厚度为 5~100nm，其由复合 TiO₂ 构成，所说复合 TiO₂ 为 TiO₂ 与贵金属或稀土金属中的任一金属元素及其氧化物组成，其相互间的重量比为 98~99.99%：0.01~2%；

(b) 所说分离膜支撑体为非对称孔状透明体 (2)，其对紫外或可见光的反射率为 0~80%、透过率为 0~95%，所说构成断续薄膜状薄膜 (3) 的复合 TiO₂ 光催化剂于所说非对称孔状透明体 (2) 的孔 (4) 内表面的覆盖率小于 99%、外表面的覆盖率小于 85%。

2、根据权利要求 1 所述的具有光催化性能的分离膜，其特征是非对称孔状透明体 (2) 表面的孔 (4) 直径为其内部孔 (4) 直径的 1~80%。

3、根据权利要求 2 所述的具有光催化性能的分离膜，其特征是非对称孔状透明体 (2) 的孔 (4) 直径为 100nm~1mm、空隙率为 10~80%。

4、根据权利要求 1 所述的具有光催化性能的分离膜，其特征是非对称孔状透明体 (2) 为玻璃或有机玻璃或塑料薄膜。

5、根据权利要求 1 所述的具有光催化性能的分离膜的制备方法，包括溶胶-凝聚法，其特征在于是按以下步骤完成的：

(a) 按 TiO₂ 与贵金属或稀土金属中的任一金属元素的氧化物间的重量比用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO₂ 溶胶，然后向复合 TiO₂ 溶胶中加入其重量为 0.01~3% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；

(b) 先将非对称孔状透明体浸入上述复合溶胶中至少 1 分钟，取出后于 30~100℃ 下至少干燥 5 小时，再重复此步骤一次以上；

(c) 将浸有上述复合溶胶的非对称孔状透明体置于 200~800℃ 下至少焙烧 0.5 小时，制得具有光催化性能的分离膜。

6、根据权利要求 5 所述的具有光催化性能的分离膜的制备方法，其特征是贵金属为银或铂或铑。

7、根据权利要求 5 所述的具有光催化性能的分离膜的制备方法，其特征

是稀土金属为镧或铈或铈。

8、根据权利要求5所述的具有光催化性能的分離膜的制备方法，其特征是在将非对称孔状透明体浸入复合溶胶中之前或之后，对其抽真空至0~100Kpa。

9、根据权利要求5所述的具有光催化性能的分離膜的制备方法，其特征是升温至200~800℃时的升温速率为1~10℃/min。

具有光催化性能的分隔膜及其制备方法

技术领域 本发明涉及一种分离膜及制法，尤其是具有光催化性能的分隔膜及其制备方法。

背景技术 自上世纪 70 年代发现 TiO_2 等半导体材料具有光催化性能以来，人们对光催化的机理进行了系统深入的研究。光催化剂在紫外或可见光的激发下，价带上的电子跃迁到导带上，留下空穴 h^+ ，空穴具有很高的氧化还原电位，可夺取半导体粒子上所吸附的化学物质上的电子，产生游离基，对有机物进行分解、转化、矿化、降解的各式反应，以达到光催化的目的。光催化技术可以充分利用取之不尽的太阳能，在常温常压、不消耗其他材料的条件下将水分解产生氢气、降解污染物，从而有效地解决社会可持续发展所面临的两个最紧迫问题：可再生能源和环境污染。虽然光催化技术具有难以估量的应用价值，也取得了一些进展，但要实现大规模、产业化应用以获得良好的经济效益和社会效益尚有待进一步的突破。最关键的两点是：光催化效率的提高和光催化剂的固定化。前者是光催化技术的根本，而后者是光催化技术规模应用的前提。由于光催化是通过光催化剂将光能传递到反应物发生化学反应的过程，因此，将光高效、均匀传输到所有催化剂上以及增进反应物和产物的输运是提高光催化效率的两大关键问题。为此，人们作了一些尝试和努力，如在 2002 年 3 月 20 日公告的中国发明专利说明书 CN 1081166C 中披露的一种“光催化与膜分离集成的水处理方法”。它是在设有石英冷井和催化诱发光源的反应槽中加入光反应催化剂，将待降解的废水通入反应槽后，再将起气拌作用的富氧气体以分散气流导入，使催化剂以悬浮态存在于反应液内，反应后的悬浮液通过膜管以错流过滤的方式进行固液分离，降解液透过渗透膜从膜管外侧排出，固体催化剂随截留于管内的反应液返回反应槽再次参与反应；其中，催化诱发光源为紫外光或主波长 $< 400\text{nm}$ 的近紫外光源，光催化剂为直径 $< 4\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 颗粒，膜管由陶瓷支撑管和复合于其内壁上的无机渗透膜组成，无机渗透膜的孔径为 $1\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ 、膜厚度 $< 100\ \mu\text{m}$ 。但是，这种水处理方法存在着不足之处，首先，光催化时需将 TiO_2

催化剂置于有气拌作用的反应槽中，且降解液的分离也需要其内壁上复合有无机渗透膜的陶瓷支撑管，这既增加了水处理装置的复杂性，又增大了处理的使用成本；其次，反应槽中还需增设催化诱发光源，这也同样使装置的复杂性增加和使用成本加大；再次，须使用富氧气体以分散气流导入，方能使催化剂 TiO_2 以颗粒状悬浮于待降解的废水中，从而来增大催化剂 TiO_2 与废水的接触面，提高催化的效能，这无疑也更进一步增大了制造与使用的成本。

发明内容 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种结构简单、合理、实用，使用方便的具有光催化性能的分隔膜及其制备方法。

具有光催化性能的分隔膜包括 TiO_2 光催化剂和分隔膜支撑体，特别是(a) 所说 TiO_2 光催化剂为断续薄膜状，所说断续薄膜状薄膜的厚度为 5~100nm，其由复合 TiO_2 构成，所说复合 TiO_2 为 TiO_2 与贵金属或稀土金属中的任一金属元素及其氧化物组成，其相互间的重量比为 98~99.99%: 0.01~2%；(b) 所说分隔膜支撑体为非对称孔状透明体，其对紫外或可见光的反射率为 0~80%、透过率为 0~95%，所说构成断续薄膜状薄膜的复合 TiO_2 光催化剂于所说非对称孔状透明体的孔内表面的覆盖率小于 99%、外表面的覆盖率小于 85%。

作为具有光催化性能的分隔膜的进一步改进，所述的非对称孔状透明体表面的孔直径为其内部孔直径的 1~80%；所述的非对称孔状透明体的孔直径为 100nm~1mm、空隙率为 10~80%；所述的非对称孔状透明体为玻璃或有机玻璃或塑料薄膜。

具有光催化性能的分隔膜的制备方法包括溶胶-凝聚法，特别是它是按以下步骤完成的：(a) 按 TiO_2 与贵金属或稀土金属中的任一金属元素的氧化物间的重量比用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶，然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 0.01~3% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；(b) 先将非对称孔状透明体浸入上述复合溶胶中至少 1 分钟，取出后于 30~100℃ 下至少干燥 5 小时，再重复此步骤一次以上；(c) 将浸有上述复合溶胶的非对称孔状透明体置于 200~800℃ 下至少焙烧 0.5 小时，制得具有光催化性能的分隔膜。

作为具有光催化性能的分离膜的制备方法的进一步改进,所述的贵金属为银(Ag)或铂(Pt)或铑(Rh);所述的稀土金属为镧(La)或铈(Ce)或铕(Eu);所述的在将非对称孔状透明体浸入复合溶胶中之前或之后,对其抽真空至0~100Kpa;所述的升温至200~800℃时的升温速率为1~10℃/min。

相对于现有技术的有益效果是,其一,由断续状的复合TiO₂薄膜覆盖于非对称孔状透明体上构成的分离膜,使光催化技术与膜分离技术得以有机地结合于一体,使其在可见光的作用下对物质进行分解、转化、矿化、降解的各式反应,达到光催化的目的,又可同时对反应体系中不同粒径的物质进行有效地分离,降低了造价和使用的成本,使其具有了更好的使用价值和经济价值。其中,复合TiO₂由TiO₂与贵金属或稀土金属中的任一金属元素及其氧化物组成、两者间的重量比为98~99.99%:0.01~2%,这种配比掺杂使TiO₂的光催化作用有了较大的提升。选用非对称孔状透明体的对紫外或可见光的反射率为0~80%、透过率为0~95%,可使其在紫外或可见光范围内均适用,扩大了其受光的频段范围。薄膜的厚度选用5~100nm,加之复合TiO₂光催化剂于非对称孔状透明体的孔内表面的覆盖率小于99%、外表面的覆盖率小于85%,这一点通过对制得的分离膜使用场发射扫描电子显微镜进行表征后,从得到的多张扫描电镜照片上可获知,使得通过控制非对称孔状透明体表面的催化剂的覆盖率就能调节光线在其体内的扩散和传播,使作为催化用的光源可穿透薄膜和由薄膜的断续处射入非对称孔状透明体内,直至到达体内孔的内表面上覆盖着的薄膜,从而极大地提高了整体的受光量,使外部照射的光能够均匀分散到其内部,使孔内部的催化剂能够受到光的照射而起到催化作用,进而极大地提升了催化的效率。其二,制备方法简洁、步骤少,无污染物排放,属绿色环保工艺,易于工业化生产。

作为有益效果的进一步体现,一是非对称孔状透明体表面的孔径为其内部孔径的1~80%,不仅利于外部光线进入内部,大幅度提高光催化反应的速率和反应物的转化率,还利于充分发挥表面孔的截留作用,使其在分离物质的过程中不易被堵塞和易于恢复;二是复合TiO₂光催化剂于非对称孔状透明体的孔内表面的覆盖率小于99%,为断续薄膜状,有利于利用非对称孔状透明体及其与复合TiO₂光催化剂界面的吸附特性,如无机材料易于吸附极性有

机物而有机材料易于吸附非极性有机物，可以将复合 TiO_2 光催化剂难以吸附的物质吸附，通过迁移被附近光催化剂催化反应，使光催化效率得到提高；三是采用玻璃或有机玻璃或塑料薄膜作为非对称孔状透明体，可使其制造和使用成本得到降低；四是选用银或铂或铑作为贵金属、镧或铈或钕作为稀土金属，不仅催化效能得以提高，且原料易得、制备也较容易；五是將非对称孔状透明体浸入复合溶胶中之前或之后，对其抽真空至 $0 \sim 100\text{Kpa}$ ，可使复合 TiO_2 薄膜与其复合得更贴切、紧密。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图 1 是本发明的一种基本结构示意图；

图 2 是对多次制得的分离膜用美国 FEI 公司的场发射扫描电子显微镜观察表面形貌后拍摄的照片之一，由图中可看出分离膜的厚度，以及其是呈断续状覆盖于非对称孔状透明体上的。

具体实施方式 参见图 1，非对称孔状透明体 2 为玻璃，该玻璃的孔 4 直径为 1000nm 、空隙率为 50% ，其表面的孔 4 直径为其内部孔 4 直径的 10% ，即 100nm 。玻璃对可见光的反射率为 10% 、透过率为 85% ，其外表面和孔 4 内表面均覆盖着复合 TiO_2 ，其中，孔 4 内表面的覆盖率为 85% 、外表面的覆盖率为 55% 。复合 TiO_2 呈断续薄膜 3 状，其厚度为 30nm ，由 TiO_2 与贵金属银组成。

使用时，使待降解物，如废水，通过本发明所述的具有光催化性能的分 离膜，废水中大于分离膜表面孔 4 径的颗粒物被截留；废水中的污染物在通过孔 4 时被作为非对称孔状透明体 2 的玻璃及其上复合 TiO_2 薄膜 3 所吸附，在可见光 1 的照射下，被吸附的污染物被复合 TiO_2 薄膜 3 相催化分解，从而将废水中的有害有机物降解为无害的二氧化碳和水，实现废水的净化处理。

具有光催化性能的分 离膜的制备方法如下：

实施例 1：制备步骤为，a) 按 TiO_2 与贵金属银间的重量比为 $98\%:2\%$ ，用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶。然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 0.01% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；b) 先用去离子水对作为非对称孔状透明体的玻璃进行清洗并干燥，再将玻璃浸入上述复合溶胶中 24 小时，取出后于 30°C 下干燥 10 小时；c) 将浸有上述复合溶胶的玻璃置于 200°C 下

焙烧 5 小时，其中，升温至 200℃时的升温速率为 1℃/min，制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分隔膜。

实施例 2：制备步骤为，a) 按 TiO_2 与贵金属银间的重量比为 98.5%: 1.5%，用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶。然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 1% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；b) 先用去离子水对作为非对称孔状透明体的玻璃进行清洗并干燥，再对其抽真空至 30Kpa。之后，将玻璃浸入上述复合溶胶中 12 小时，取出后于 50℃下干燥 8.5 小时。重复浸入、干燥的步骤 2 次；c) 将浸有上述复合溶胶的玻璃置于 350℃下焙烧 4 小时，其中，升温至 350℃时的升温速率为 3℃/min，制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分隔膜。

实施例 3：制备步骤为，a) 按 TiO_2 与贵金属银间的重量比为 99%: 1%，用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶。然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 1.5% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；b) 先用去离子水对作为非对称孔状透明体的玻璃进行清洗并干燥，再对其抽真空至 50Kpa。之后，将玻璃浸入上述复合溶胶中 1 小时，取出后于 65℃下干燥 7.5 小时。重复浸入、干燥的步骤 3 次以上；c) 将浸有上述复合溶胶的玻璃置于 500℃下焙烧 3 小时，其中，升温至 500℃时的升温速率为 5℃/min，制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分隔膜。

实施例 4：制备步骤为，a) 按 TiO_2 与贵金属银间的重量比为 99.5%: 0.5%，用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶。然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 2.5% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；b) 先用去离子水对作为非对称孔状透明体的玻璃进行清洗并干燥，再对其抽真空至 70Kpa。之后，将玻璃浸入上述复合溶胶中 30 分钟，取出后于 85℃下干燥 6.5 小时。重复浸入、干燥的步骤 4 次以上；c) 将浸有上述复合溶胶的玻璃置于 650℃下焙烧 1.5 小时，其中，升温至 650℃时的升温速率为 8℃/min，制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分隔膜。

实施例 5：制备步骤为，a) 按 TiO_2 与贵金属银间的重量比为 99.99%: 0.01%，用钛酸丁酯前驱体配制复合 TiO_2 溶胶。然后向复合 TiO_2 溶胶中加入其重量为 3% 的聚乙二醇，搅拌均匀得复合溶胶；b) 先用去离子水对作为

非对称孔状透明体的玻璃进行清洗并干燥，再对其抽真空至 100Kpa。之后，将玻璃浸入上述复合溶胶中 1 分钟，取出后于 100℃ 下干燥 5 小时。重复浸入、干燥的步骤 5 次以上；c) 将浸有上述复合溶胶的玻璃置于 800℃ 下焙烧 0.5 小时，其中，升温至 800℃ 时的升温速率为 10℃/min，制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分膜。

再分别选用贵金属中的铂或铑、稀土金属中的镧或铈或钕，非对称孔状透明体选用有机玻璃或塑料薄膜，重复上述实施例 1~5 (选用相应的非对称孔状透明体时，其焙烧温度应低于破坏温度点)，同样制得如图 1、图 2 所示的具有光催化性能的分膜。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的具有光催化性能的分膜及其制备方法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。

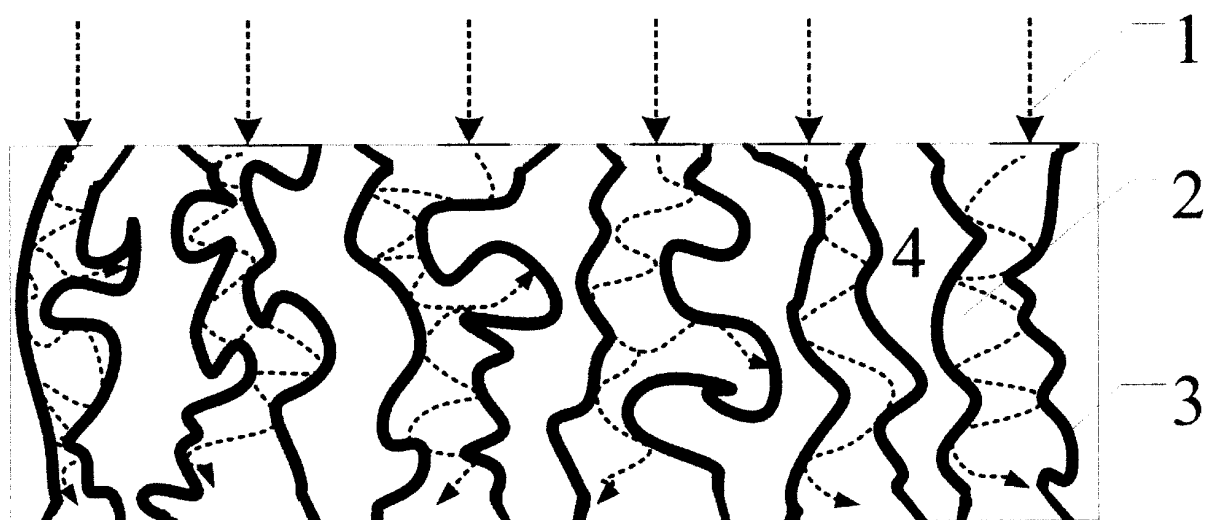


图 1

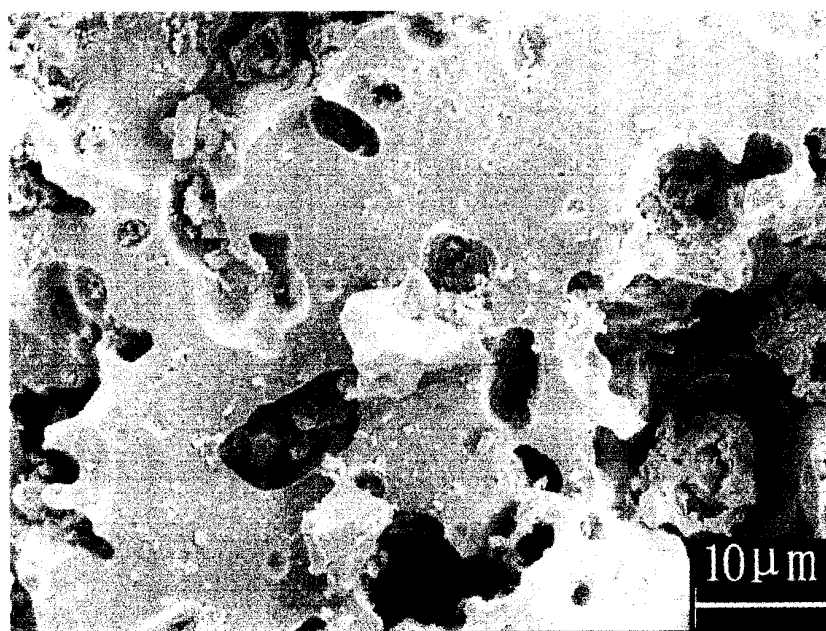


图 2