

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01G 23/047

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98111118.1

[45]授权公告日 2000年11月1日

[11]授权公告号 CN 1057982C

[22]申请日 1998.1.14 [24]颁证日 2000.9.2

[21]申请号 98111118.1

[73]专利权人 中国科学院固体物理研究所

地址 230031 安徽省合肥市 1129 信箱

[72]发明人 冯素平 孟国文 张立德

[56]参考文献

JP5116943 1993. 5. 4 C01G23/00

审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 中国科学院合肥专利事务所

代理人 周国城

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 介孔二氧化钛块体及制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种大块二氧化钛介孔固体的制备方法:用溶胶—凝胶法,以钛酸丁酯和蒸馏水为原料,醇为溶剂,制备出二氧化钛溶胶,再胶凝、干燥、最后热处理。用本发明方法制备的大块二氧化钛介孔固体的孔隙率在40%以上,比表面 $>70\text{m}^2\text{g}^{-1}$;孔径分布在8~10nm;块体体积在150立方毫米以上。用本发明方法制备的材料不仅可用作各种催化剂载体,还可作为支撑物组装半导体或金属的纳米颗粒,用以制备出多种具有特殊性能的新型介孔复合体。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种介孔二氧化钛块体，其特征是块体的孔隙率为40%以上，比表面大于 $70\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，孔径分布主要为 $8\sim 10\text{nm}$ ；块体的体积为150立方毫米以上。

2. 根据权利要求1所述的块体的制备方法，主要包括溶胶——凝胶法，其特征是以钛酸丁酯和蒸馏水为原料，醇为溶剂，冰醋酸为催化剂，制得二氧化钛溶胶；将封于容器中的二氧化钛溶胶于 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 下凝胶化，再于 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 下老化干燥2~3周，再分别经 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 下1~2天， $90\sim 100^\circ\text{C}$ 下2~4天， $120\sim 130^\circ\text{C}$ 下4~6天缓慢升温干燥以获得干凝胶块，然后，使干凝胶块缓慢冷却至室温；最后将干凝胶块在氧化气氛炉中于 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 退火4~8小时，升温速率小于 $6^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，获得介孔二氧化钛块体。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征是是钛酸丁酯与水的摩尔比为 $1:2\sim 8$ ，钛酯丁酯与醇的摩尔比为 $1:8\sim 14$ 。

4. 根据权利要求2或3所述的方法，其特征是醇为正丁醇或无水乙醇。

5. 根据权利要求2所述的方法，其特征是钛酸丁酯与冰醋酸的摩尔比为 $1:1.5\sim 8$ 。

6. 根据权利要求2所述的方法，其特征是，在一烧杯中加入34毫升分析纯钛酸丁酯，再加入40毫升无水乙醇，搅拌均匀，边搅边加入9毫升冰醋酸；在另一烧杯中加入6毫升蒸馏水，再加入35毫升无水乙醇，使之稀释，搅拌均匀；将第二只烧杯中的无水乙醇和蒸馏水的混合溶液缓慢滴入第一只烧杯中，得到黄色澄清溶胶，封于容器中，将其置于 60°C 烘箱中1周，使其发生溶胶——凝胶转变，老化；然后再分别经 70°C 1天； 80°C 2天； 100°C 2天； 120°C 4天缓慢升温干燥后得到干凝胶块；关断烘箱电源，使干燥凝胶缓慢冷却至室温；将干凝胶块放入氧化气氛炉中进行热处理： 120°C 保温1小时；在2小时内升温至 450°C ，保温4.5小时；关断电源冷却至室温。

说 明 书

介孔二氧化钛块体及制备方法

本发明涉及介孔二氧化钛块体及制备。

二氧化钛是重要的无机功能材料，它不仅具有良好的气敏、湿敏特性和较高的介电性能，在催化方面也有广泛的应用，而纳米尺寸的二氧化钛粉体的应用范围更广。近年来，介孔组装体系由于具有独特的性能和重要的潜在应用价值，而引起人们的广泛注意和兴趣。目前的研究大多集中在多孔硅、多孔二氧化硅及多孔氧化铝体系，然而对二氧化钛介孔组装体系的研究却少有报道，究其原因主要是二氧化钛固体不易获得。

本发明的目的，就是提供一种制备大块二氧化钛介孔固体及其制备方法。

本发明方法是：用溶胶——凝胶法，以钛酸丁酯和蒸馏水为原料，醇为溶剂制备出二氧化钛溶胶，再胶凝、干燥、最后热处理制得大块二氧化钛介孔固体。

下面详细叙述本发明：

步骤一．用钛酸丁酯和蒸馏水为原料，醇为溶剂，冰醋酸为催化剂，制备出二氧化钛溶胶，封于容器中；

步骤二．将封于容器中的二氧化钛溶胶在烘箱中40~60℃凝胶化，再在50~70℃温度下老化干燥2~3周；再分别经70~80℃ 1~2天；90~100℃ 2~4天；120~130℃ 4~6天缓慢升温干燥获得干凝胶块，最后使干凝胶块随烘箱温度下降而缓慢冷却至室温；

步骤三．将步骤二制得的干凝胶块在氧化气氛炉中于450~600℃退火4~8小时，升温速率小于6℃/min，制得大块二氧化钛介孔固体。

本发明方法步骤一中所用的醇为正丁醇、无水乙醇；钛酸丁酯与冰

醋酸的摩尔比为1:1.5~8; 钛酸丁酯与水的摩尔比为1:2~8; 钛酸丁酯与醇的摩尔比为1:8~14。

用本发明方法制备的大块二氧化钛介孔固体的孔隙率在40%以上, 比表面 $>70\text{m}^2\text{g}^{-1}$; 孔径分布窄, 主要在8~10nm; 块体体积可达160立方毫米以上。

用本发明方法制备的二氧化钛介孔固体, 不仅可以用作各种催化剂载体, 还可作为支撑物组装半导体或金属的纳米颗粒, 用以制备出多种具有特殊性能的新型介孔复合体。总之, 本发明方法及制备出的产品是当今材料制备科学的前沿, 也是制备下一代纳米结构器件的基础。

实施例:

在一烧杯中加入34毫升分析纯钛酸丁酯, 再加入40毫升无水乙醇, 搅拌均匀, 边搅边加入9毫升冰醋酸;

在另一烧杯中加入6毫升蒸馏水, 再加入35毫升无水乙醇, 使之稀释, 搅拌均匀;

将第二只烧杯中的无水乙醇和蒸馏水的混合溶液缓慢滴入第一只烧杯中, 得到黄色澄清溶胶, 封于容器中, 将其置于60℃烘箱中1周, 使其发生溶胶——凝胶转变, 老化; 然后再分别经70℃ 1天; 80℃ 2天; 100℃ 2天; 120℃ 4天缓慢升温干燥后得到干凝胶块; 关断烘箱电源, 便干凝胶缓慢冷却至室温; 将干凝胶块放入氧化气氛炉中进行热处理: 120℃保温1小时; 在2小时内升温至450℃, 保温4.5小时; 关断电源冷却至室温。制备出的二氧化钛介孔固体的孔隙率为48%, 比表面为 $80\text{m}^2\text{g}^{-1}$; 孔径分布在8~10nm; 块体体积160立方毫米以上。