

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01G 23/047

C01B 33/113

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98111113.0

[45]授权公告日 2000年11月8日

[11]授权公告号 CN 1058250C

[22]申请日 1998.1.9 [24]颁证日 2000.9.30

[21]申请号 98111113.0

[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

JP10259324 1997. 3.18 CO9C1/36

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 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体及制备方法

[57]摘要

本发明公开一种纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体及其制备方法:用溶胶—凝胶法制备出二氧化硅介孔固体,再用无水乙醇作溶剂配制钛酸丁酯溶液,将二氧化硅介孔固体放入钛酸丁酯溶液中浸泡水解,取出后烘干再经热处理制备比表面积为 $500\sim 740\text{m}^2\text{g}^{-1}$,复合体中二氧化钛纳米粒子小于 5nm 的纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体,用本发明方法制备的介孔复合体有优良的光学特性,可在较大波长范围内实现光吸收边的调制。

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

权 利 要 求 书

1. 一种纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体,其特征是该介孔复合体是由二氧化硅介孔固体和均匀分布在该介孔固体的孔中的二氧化钛纳米粒子构成,其中二氧化硅介孔固体的比表面积为 $760\text{m}^2\text{g}^{-1}$,平均孔径为 5nm ;介孔复合体的比表面积为 $500\sim 740\text{m}^2\text{g}^{-1}$,二氧化钛纳米粒子的粒径小于 5nm 。

2. 根据权利要求1所述的介孔复合体的制备方法,其特征是以正硅酸乙酯、无水乙醇和蒸馏水为原料,酸作催化剂,用溶胶——凝胶法制得二氧化硅介孔固体,再将二氧化硅介孔固体放入用无水乙醇为溶剂配制的钛酸丁酯溶液中浸泡,然后将浸透过钛酸丁酯溶液的二氧化硅介孔固体放入水溶液中水解,最后,取出干燥,再经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 热处理,制得纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征是正硅酸乙酯与乙醇的摩尔比为 $1:3\sim 5$,正硅酸乙酯与水的摩尔比为 $1:10\sim 15$ 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征是酸为盐酸或硝酸,酸与硅的摩尔比为 $1:2$ 。

5. 根据权利要求2或3或4所述的方法,其特征是溶胶——凝胶法为在制得二氧化硅溶胶后,将其放在 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 烘箱中凝胶化,缓慢干燥 $2\sim 3$ 周,得到干凝胶;再对干凝胶进行 $400\sim 750^\circ\text{C}$ 热处理,制得二氧化硅介孔固体。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征是钛酸丁酯溶液的浓度为 $0.02\sim 1\text{M}$ 。

纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体及制备方法

本发明涉及纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体的制备。

介孔复合体由于界面的耦合作用，量子限域效应及环境的影响，使其具有一系列特殊的性能，因此引起人们极大的兴趣。有关二氧化钛与二氧化硅复合材料的研究虽有报导，但由于分散在二氧化硅基中的二氧化钛所处环境不同，二氧化钛既可以在复合体孔中，也可以构成复合体的骨架，这就容易使其在热处理时不均匀地长大，以及分布不均匀，从而使这种二氧化钛与二氧化硅复合材料的实际应用受到很大的限制。将二氧化钛组装到孔尺寸分布窄的二氧化硅介孔中被认为是可以圆满解决上述问题的，但纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体的成功报导至今未见。

本发明的目的，就是提供一种纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体及制备方法，且纳米二氧化钛粒径可控。

本发明方法首先用正硅酸乙酯、无水乙醇和蒸馏水为原料，用溶胶—凝胶法制备出二氧化硅介孔固体；再用无水乙醇作溶剂配制钛酸丁酯溶液；然后将做好的二氧化硅介孔固体放入钛酸丁酯溶液中浸泡水解，水解充分后取出烘干，最后经400℃~700℃热处理，制备出二氧化钛/二氧化硅介孔复合体。

下面详细叙述本发明方法：

步骤一，以正硅酸乙酯、无水乙醇和蒸馏水为原料，酸作催化剂，制得二氧化硅溶胶，将其放在60℃~120℃烘箱中凝胶化，缓慢干燥2~3周，得到干凝胶；再对干凝胶进行热处理温度400℃~750℃，制得二氧化硅介孔固体；

步骤二. 以无水乙醇为溶剂, 配制0.02~1M的钛酸丁酯溶液; 将步骤一制得的二氧化硅介孔固体放入配制好的钛酸丁酯溶液中浸泡, 使钛酸丁酯溶液浸泡进二氧化硅介孔中;

步骤三. 将步骤二浸泡透的二氧化硅介孔固体放入水溶液中, 二氧化硅介孔中的钛酸丁酯迅速水解, 水解的产物也留在孔中; 待水解充分后, 取出干燥, 再经400℃~700℃热处理, 制得纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体。

本发明方法步骤一中催化剂所用的酸可以是盐酸、硝酸; 酸与硅的摩尔比为1:2, 正硅酸乙酯与水的摩尔比为1:10~15; 正硅酸乙酯和乙醇的摩尔比为1:3~5; 步骤三中的热处理温度为400℃~700℃, 二氧化钛的粒径可以通过步骤二中钛酸丁酯的浓度来控制; 二氧化钛径也受步骤三中热处理温度影响, 随热处理温度升高, 粒径稍有长大。

用本发明方法制备的二氧化硅介孔固体的比表面积为760m²g⁻¹, 平均孔径为5nm, 介孔复合体的比表面500~740m²g⁻¹, 复合体中二氧化钛纳米粒子分布均匀, 粒径小于5nm。

本发明方法特点是:

1. 采用介孔固体溶液浸泡水解法制备的纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体, 纳米二氧化钛颗粒受二氧化硅介孔的限制, 不明显长大;
2. 制备的纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体中的二氧化钛分布均匀, 粒径小于5nm;
3. 制备的二氧化硅介孔固体的比表面积为760m²g⁻¹, 平均孔径为5nm; 介孔复合体的比表面500~740m²g⁻¹,
4. 制备中所用钛酸丁酯的浓度, 可以控制二氧化钛的粒径;
5. 热处理的温度, 可以控制二氧化钛的粒径。

总之, 用本发明方法制备的纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体具有优秀的光学特性, 可以在较大的波长范围内实现光吸收边的调制。

实施例:

在一烧杯中加入50毫升分析纯正硅酸乙酯，再加入50毫升分析纯无水乙醇，搅拌均匀；

在另一烧杯中加入50毫升蒸馏水，再向其中加入5毫升浓硝酸，搅拌均匀；

将第二只烧杯中的浓硝酸和蒸馏水溶液缓慢滴入第一只烧杯中，得到澄清溶胶后置于80℃烘箱中使其发生溶胶——凝胶转变，老化；缓慢干燥2~3周，再将烘箱调至120℃烘干24小时，获得二氧化硅干凝胶，将干凝胶600℃热处理2小时，即得到比表面 $760\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，平均孔径为5nm的二氧化硅介孔固体；另用无水乙醇为溶剂配制0.59M钛酸丁酯溶液，将制得的二氧化硅介孔固体放进钛酸丁酯溶液中浸泡2天，取出后放入蒸馏水浸泡水解1天，取出烘干，然后在600℃热处理，即得到比表面积为 $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，二氧化钛纳米粒子分布均匀，粒径小于5nm的纳米二氧化钛/二氧化硅介孔复合体。