



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108439466 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810232209.9

(22)申请日 2018.03.21

(71)申请人 张磊

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路30号

(72)发明人 张磊 徐江 郑涛

(51)Int.Cl.

C01G 23/053(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 37/10(2006.01)

B01J 21/06(2006.01)

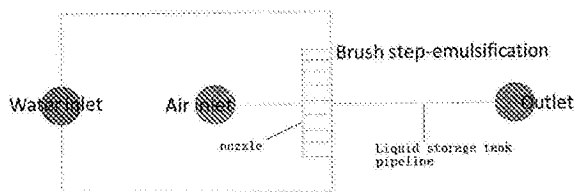
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法

(57)摘要

一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法,包括以下步骤:(1)绘制二维平面的微流体管道图;(2)在透明塑料薄膜上打印出管道模板,制备倒模;(3)将倒模放置于敞口的培养皿或者玻璃皿内,使用聚二甲基硅氧烷和固化剂按照10:1的比例调匀,倾倒在倒模上,放入70度烘箱加热1小时;(4)揭模得固化后的微流体管道,与玻璃片基底键合,得微流体芯片;(5)以三氯化钛的水溶液作为水相,十二烷作为油相,利用微流体芯片进行乳液制备;(6)将乳液水浴加热,在70摄氏度下加热2小时,搅拌,通过调节乳液液滴的大小从而精确地控制二氧化钛纳米颗粒的大小;(7)分别用水和有机溶剂洗涤、干燥,最终进行表征。



1. 一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 使用工程绘图软件AutoCAD或ClewIn5绘制二维平面的微流体管道图,设计的最小部件尺寸应不小于5微米;

(2) 在透明塑料薄膜上打印出管道模板,管道颜色为黑色,其余部分仍为透明塑料薄膜,使用紫外光刻蚀技术刻蚀光固化聚合物SU-8,在硅片上制备出高度为20-30微米的微流体管道的倒模;

(3) 将步骤(2)得到的倒模放置于敞口的培养皿或者玻璃皿内,使用聚二甲基硅氧烷和固化剂按照10:1的比例调匀,仔细倾倒入倒模上,使聚二甲基硅氧烷厚度约为3到5毫米,放入70度烘箱加热1小时,固化聚二甲基硅氧烷,作为制作微流体管道的原材料;

(4) 揭模得到固化后的微流体管道,将固化后的聚二甲基硅氧烷微流体管道与玻璃片基底使用紫外等离子体方法键合,得到微流体芯片;

(5) 以三氯化钛的水溶液作为水相,十二烷作为油相,利用微流体芯片进行乳液制备;

(6) 将反应制得的乳液放入玻璃烧杯中水浴加热,在70摄氏度下加热2小时,并加入磁力搅拌转子进行搅拌,在这一过程中三氯化钛溶液会与空气中的氧气反应,氧化产生二氧化钛;随着反应的不断进行,在每个乳液液滴中的二氧化钛会逐渐成核、生长,最终形成粒径大小均一的二氧化钛纳米颗粒;通过调节乳液液滴的大小从而精确地控制二氧化钛纳米颗粒的大小;

(7) 将所得的二氧化钛纳米颗粒混合溶液分别用水和有机溶剂洗涤、干燥,最终进行表征。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述微流体通道包括两个进口,一个出口;每个进口包括一个微流体柱状过滤,气液/液液共流喷嘴处包括由多条阶梯型微管道组成的平行集成式微管道。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(4)中微流体芯片全部管道总体高度约为25微米,喷嘴处高度约为5微米,喷嘴宽度约为10微米,喷嘴后方蓄液池管道宽度约为1毫米,过滤柱之间的间隔约为5微米,其余普通管道宽度约为50微米。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中油相含2%质量分数的Span80作为表面活性剂。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(6)中通过调节微流体管道中的流速、流速比来调节乳液液滴的大小。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中水相的流速约为10~50mL/hr,油相的流速约为水相的2倍,制得三氯化钛溶液在十二烷中的单分散乳液,液滴尺寸大概在10微米到50微米之间。

一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米TiO₂光催化剂制备技术领域,具体地说,是涉及一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法。

背景技术

[0002] 二氧化钛具有特殊的物理化学特性及电子能带结构,光催化活性高,作为光催化材料广泛地应用于环境保护和污染治理的研究应用领域。TiO₂的制备方法影响着二氧化钛催化剂的形态结构,从而也大大影响了其光催化性能,因而为了获得具有高活性的光催化剂,TiO₂的制备技术也被广泛而深入地进行了研究。

[0003] 水热法由于与其它湿化学方法相比具有诸多的优越性,近年来用于纳米粉体制备和纳米材料研究引起了人们的重视。制备具有特定晶形、颗粒分散性好的纳米颗粒,反应需要在相对高的温度下进行。但常规水热反应制备TiO₂粉末的反应时间长,受热不均匀,得到的TiO₂纳米颗粒粒径较大、分布较宽。因此,研究新的水热反应体系具有重要的意义。

[0004] 微流体作为一种新型的工程技术,主要优点体现在制备的微液滴的尺寸、分布具有高度的均一性,而且制备的微液滴要往往小于宏观的乳液制备方法。采用微流体技术制备合成二氧化钛纳米颗粒的前驱液,有利于后续水热合成的均匀升温、加快反应速率、缩短反应时间、提高反应选择性等。在此,我们发展出一种新的水热合成方法—微流体技术水热合成法。本专利利用微流体技术结合水热法的优点,制备纳米TiO₂光催化剂,研究催化剂的结构特点及光催化特性,旨在寻求微流体技术在TiO₂纳米光催化剂制备领域的实际应用。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明提供了一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明通过下述技术方案得以解决:

[0007] 一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法,包括如下步骤:

[0008] 1.使用工程绘图软件AutoCAD或Clew5绘制二维平面的微流体管道图,设计的最小部件尺寸应不小于5微米;

[0009] 2.在透明塑料薄膜上打印出管道模板,管道颜色为黑色,其余部分仍为透明塑料薄膜,使用紫外光刻蚀技术刻蚀光固化聚合物SU-8,在硅片上制备出高度为20-30微米的微流体管道的倒模;

[0010] 3.将步骤(2)得到的倒模放置于敞口的培养皿或者玻璃皿内,使用聚二甲基硅氧烷和固化剂按照10:1的比例调匀,仔细倾倒入倒模上,使聚二甲基硅氧烷厚度约为3到5毫米,放入70度烘箱加热1小时,固化聚二甲基硅氧烷,作为制作微流体管道的原材料;

[0011] 4.揭模得到固化后的微流体管道,将固化后的聚二甲基硅氧烷微流体管道与玻璃片基底使用紫外等离子体方法键合,得到微流体芯片;

[0012] 5.以三氯化钛的水溶液作为水相,十二烷作为油相,利用微流体芯片进行乳液制备;

[0013] 6.将反应制得的乳液放入玻璃烧杯中水浴加热,在70摄氏度下加热2小时,并加入磁力搅拌转子进行搅拌,在这一过程中三氯化钛溶液会与空气中的氧气反应,氧化产生二氧化钛;随着反应的不断进行,在每个乳液液滴中的二氧化钛会逐渐成核、生长,最终形成粒径大小均一的二氧化钛纳米颗粒;通过调节乳液液滴的大小从而精确地控制二氧化钛纳米颗粒的大小;

[0014] 7.将所得的二氧化钛纳米颗粒混合溶液分别用水和有机溶剂洗涤、干燥,最终进行表征。

[0015] 进一步地,步骤4中所述微流体通道包括两个进口,一个出口;每个进口包括一个微流体柱状过滤,气液/液液共流喷嘴处包括由多条阶梯型微管道组成的平行集成式微管道。

[0016] 进一步地,步骤4中微流体芯片全部管道总体高度约为25微米,喷嘴处高度约为5微米,喷嘴宽度约为10微米,喷嘴后方蓄液池管道宽度约为1毫米,过滤柱之间的间隔约为5微米,其余普通管道宽度约为50微米。

[0017] 进一步地,步骤5中油相含2%质量分数的Span80作为表面活性剂。

[0018] 进一步地,步骤6中通过调节微流体管道中的流速、流速比来调节乳液液滴的大小。

[0019] 进一步地,步骤5中水相的流速约为10~50mL/hr,油相的流速约为水相的2倍,制得三氯化钛溶液在十二烷中的单分散乳液,液滴尺寸大概在10微米到50微米之间。

[0020] 本发明的二氧化钛纳米颗粒水热合成法相比于传统的水热法制备二氧化钛纳米颗粒技术,具有以下有益效果:

[0021] 1.在保持可观的生产通量的前提下,可以减小所得的二氧化钛纳米颗粒的粒径,并大大提高纳米颗粒的尺寸均一性;

[0022] 2,利用微流体技术对于乳液液滴的高度控制性,我们可以控制乳液液滴的大小,从而调控二氧化钛纳米颗粒的粒径;

[0023] 3,相比于使用传统的水浴搅拌加热方法,利用微流体技术制得的乳液液滴受热更加均匀,可以使纳米颗粒的生长结晶更加可控,反应时间大大缩短;

[0024] 4,本技术中的微流体过滤器装置还可以有效地过滤反应溶剂中的固态杂质、灰尘以及溶剂中析出的沉淀物颗粒,使反应可以长时间运行,可以连续工作的时间比没有过滤装置的微流体反应器延长了数倍乃至数十倍。

[0025] 本技术有着广泛的工业化、商业化应用前景,可以应用于环保产业中的除甲醛材料、净化污水反应装置、光反应催化剂等,也可以被推广用于制备其他无机金属或者聚合物纳米颗粒材料,创造可观的经济效益。

附图说明

[0026] 此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解,构成本申请的一部分,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0027] 附图1是本发明的示意图。

具体实施方式

[0028] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例的附图,对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 如图1所示,本发明的一种二氧化钛纳米颗粒水热合成法,具体包括以下步骤:

[0030] 1. 使用工程绘图软件AutoCAD或ClewIn5绘制二维平面的微流体管道图,设计的最小部件尺寸应不小于5微米;

[0031] 2. 在透明塑料薄膜上打印出管道模板,管道颜色为黑色,其余部分仍为透明塑料薄膜,使用紫外光刻蚀技术(soft-lithography)刻蚀光固化聚合物SU-8(2025),可以在硅片上制备出高度为20~30微米的微流体管道的倒模;

[0032] 3. 将上一步得到的倒模放置于敞口的培养皿或者玻璃皿内,使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)和固化剂按照10:1的比例调匀,仔细倾倒入倒模上,使聚二甲基硅氧烷PDMS厚度约为3到5毫米,放入70度烘箱加热1小时,即可固化聚二甲基硅氧烷PDMS,作为制作微流体管道的原材料;

[0033] 4. 揭模即得到固化后的微流体管道,将固化后的聚二甲基硅氧烷PDMS微流体管道与玻璃片基底使用紫外等离子体(UV plasma treatment)方法键合,就得到了最终的微流体芯片;

[0034] 5. 以三氯化钛的水溶液作为水相,十二烷作为油相(含2%质量分数的Span80作为表面活性剂),利用微流体芯片进行乳液制备。水相的流速约为10~50mL/hr,油相的流速约为水相的2倍。制得三氯化钛溶液在十二烷中的单分散乳液,液滴尺寸大概在10微米到50微米之间,并可以被精确调控。

[0035] 6. 将反应制得的乳液放入玻璃烧杯中水浴加热,在70摄氏度下加热2小时,并加入磁力搅拌转子进行搅拌,在这一过程中三氯化钛溶液会与空气中的氧气反应,氧化产生二氧化钛。随着反应的不断进行,在每个乳液液滴中的二氧化钛会逐渐成核、生长,最终形成粒径大小均一的二氧化钛纳米颗粒。通过调节乳液液滴的大小(即微流体管道中的流速、流速比)还可以精确地控制二氧化钛纳米颗粒的大小。

[0036] 7. 将所得的二氧化钛纳米颗粒混合溶液分别用水和有机溶剂洗涤、干燥,最终进行表征。

[0037] 进一步地,步骤4中所述微流体通道包括两个进口,一个出口;每个进口包括一个微流体柱状过滤,气液/液液共流喷嘴处包括由多条阶梯型微管道组成的平行集成式微管道。

[0038] 进一步地,步骤4中微流体芯片全部管道总体高度约为25微米,喷嘴处高度约为5微米,喷嘴宽度约为10微米,喷嘴后方蓄液池管道宽度约为1毫米,过滤柱之间的间隔约为5微米,其余普通管道宽度约为50微米。

[0039] 本方法所涉及的玻璃基底为正常的显微镜用载玻片,聚二甲基硅氧烷为(CAS号:9016-00-6)商品级,三氯化钛的水溶液(CAS号:7705-07-9,pH=0.5,质量分数20~30%),Span 80(CAS号:1338-43-8),十二烷(CAS号:112-40-3)。

[0040] 应该理解,尽管参考其示例性的实施方案,已经对本发明进行具体地显示和描述,但是本领域的普通技术人员应该理解,在不背离由权利要求书所定义的本发明的精神和范

围的条件下,可以在其中进行各种形式和细节的变化,可以进行各种实施方案的任意组合。

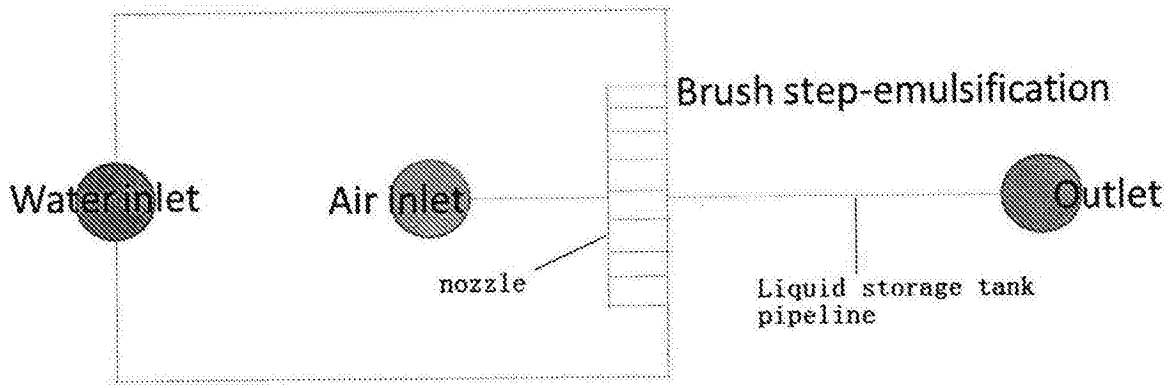


图1