



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105854912 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610235972.8

(22)申请日 2016.04.18

(71)申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

(72)发明人 刘玉民 张鹏 吕华

(74)专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公司 41107

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

B01J 27/188(2006.01)

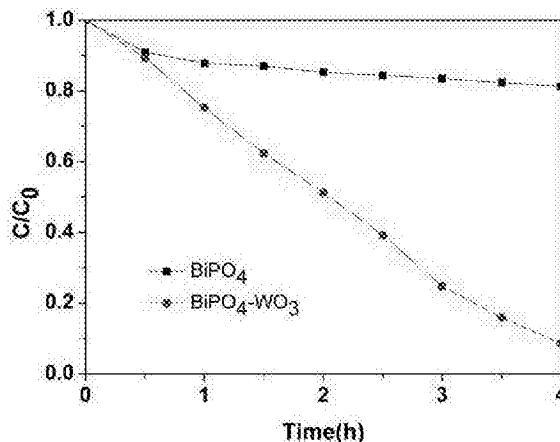
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂及其制备方法，属于无机环保光催化材料技术领域。本发明的技术方案要点为：(1)将钨酸钠和氯化钠按摩尔比为1:1加入到去离子水中，用盐酸调节混合溶液的pH值为0.5-1，转移至水热反应釜并放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min，待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末；(2)配制硝酸铋水溶液，加入磷酸二氢钠和WO<sub>3</sub>粉末形成混合溶液；(3)在室温条件下将步骤(2)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜并放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min，待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。本发明制得的复合光催化剂有效提高了太阳光的利用率和光催化活性。



1. 一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)将钨酸钠和氯化钠按摩尔比为1:1加入到去离子水中配成钨酸钠与氯化钠的混合溶液,搅拌30min后用盐酸调节混合溶液的pH值为0.5-1,继续搅拌30min后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min,待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末;(2)以硝酸铋和去离子水为原料配制硝酸铋水溶液,在搅拌条件下向硝酸铋水溶液中加入磷酸二氢钠和步骤(1)得到的WO<sub>3</sub>粉末形成混合溶液,其中所加磷酸二氢钠与硝酸铋的摩尔比为1:1,所加WO<sub>3</sub>粉末与硝酸铋的摩尔比为1-10:1;(3)在室温条件下将步骤(2)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min,待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)的钨酸钠与氯化钠的混合溶液中钨酸钠的摩尔浓度为0.05-0.2mol/L。

3. 根据权利要求1所述的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)的硝酸铋水溶液的摩尔浓度为0.1-0.5mol/L。

4. 一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂,其特征在于是按照权利要求1-3中任意一项所述的方法制备得到的。

## 一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机环保光催化材料技术领域,具体涉及一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,光催化氧化技术处理有机污染物由于具备能力强、效率高和无二次污染等优点,在环境研究领域得到学者们的广泛研究。光催化氧化技术主要利用产生具有高活性和高氧化性的羟基自由基,对有机污染物进行氧化去除,从而达到对污水进行有效处理的目的。

[0003] 在众多光催化剂中,BiPO<sub>4</sub>作为一种含氧酸盐,自被发现以来即因其卓越的光催化性能而备受关注。然而,由于它较宽的带隙值(3.83eV)决定了它只能吸收紫外光而导致光的利用率不高,其光生电子和空穴的快速复合,也大大降低了光催化效率,从而阻碍了其在工业上的应用。作为一种重要的n型可见光光催化剂,WO<sub>3</sub>由于其较窄的禁带宽度,吸引了相当大的关注。然而,目前尚没有相关文献关于BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的报道。

### 发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是提供了一种光量子效率高、太阳能利用率高且光催化活性好的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

[0005] 本发明解决的另一个技术问题是提供了一种简单易行且方便操作的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的制备方法。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)将钨酸钠和氯化钠按摩尔比为1:1加入到去离子水中配成钨酸钠与氯化钠的混合溶液,搅拌30min后用盐酸调节混合溶液的pH值为0.5-1,继续搅拌30min后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min,待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末;(2)以硝酸铋和去离子水为原料配制硝酸铋水溶液,在搅拌条件下向硝酸铋水溶液中加入磷酸二氢钠和步骤(1)得到的WO<sub>3</sub>粉末形成混合溶液,其中所加磷酸二氢钠与硝酸铋的摩尔比为1:1,所加WO<sub>3</sub>粉末与硝酸铋的摩尔比为1-10:1;(3)在室温条件下将步骤(2)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10-30min,待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

[0007] 进一步优选,步骤(1)的钨酸钠与氯化钠的混合溶液中钨酸钠的摩尔浓度为0.05-0.2mol/L。

[0008] 进一步优选,步骤(2)的硝酸铋水溶液的摩尔浓度为0.1-0.5mol/L。

[0009] 本发明所述的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂,是按照上述方法制备得到的。

[0010] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:

1、本发明为了提高BiPO<sub>4</sub>的光谱响应范围,将其与具有理想带隙的WO<sub>3</sub>相复合,利用两

种半导体之间的能级差能使光生载流子由一种半导体微粒的能级注入到另一种半导体的能级上,使电荷有效分离,有效提高了BiPO<sub>4</sub>的太阳能利用率和光量子效率;

2、BiPO<sub>4</sub>光催化剂的导带电势E<sub>CB</sub>=0.44eV,价带电势E<sub>VB</sub>=4.27eV,而WO<sub>3</sub>光催化剂的导带电势E<sub>CB</sub>=0.41eV,价带电势E<sub>VB</sub>=3.18eV,在BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合半导体中,WO<sub>3</sub>的导带电势更负,光生电子容易从能级低的WO<sub>3</sub>导带迁移到能级高的BiPO<sub>4</sub>导带上,BiPO<sub>4</sub>的价带电势更正,光生空穴容易从能级高的BiPO<sub>4</sub>价带迁移到能级低的WO<sub>3</sub>价带上,从而提高光生电荷的分离效率,进而提高其光催化性能;

3、WO<sub>3</sub>禁带较窄,能有效拓展BiPO<sub>4</sub>光催化剂对可见光的利用率,进而有效提高太阳光的利用率和光催化活性。

## 附图说明

[0011] 图1为300W汞灯照射下,本发明实施例2制得的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂和纯BiPO<sub>4</sub>光催化剂对罗丹明B的降解对比曲线图(操作条件:催化剂的量:0.1g;罗丹明B的质量浓度:5mg/L)。

## 具体实施方式

[0012] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

### [0013] 实施例1

(1)将0.005 mol的钨酸钠和0.005 mol的氯化钠加入到去离子水中定容到100mL形成钨酸钠和氯化钠的混合溶液,搅拌30min后用盐酸调节混合溶液的pH值为0.5,继续搅拌30min后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10min,待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末;

(2)配制摩尔浓度为0.1mol/L的硝酸铋水溶液100mL,在搅拌条件下向硝酸铋水溶液加入0.01mol的磷酸二氢钠和0.01mol步骤(1)得到的WO<sub>3</sub>粉末;

(3)在室温条件下将步骤(1)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应10min,待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得具有高催化活性的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

### [0014] 实施例2

(1)将0.01mol的钨酸钠和0.01mol的氯化钠加入到去离子水中定容到100mL形成钨酸钠与氯化钠的混合溶液,搅拌30min后用盐酸调节混合溶液的pH值为0.8,继续搅拌30min后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应20min,待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末;

(2)配制摩尔浓度为0.2mol/L的硝酸铋水溶液100mL,在搅拌条件下向硝酸铋水溶液加入0.02mol的磷酸二氢钠和0.1mol步骤(1)得到的WO<sub>3</sub>粉末;

(3)在室温条件下将步骤(2)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应20min,待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得具有高催化活性的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

[0015] 图1是300W汞灯照射下,本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂和纯BiPO<sub>4</sub>光催化剂对罗丹明B的降解对比曲线图,由图可知在模拟可见光的照射下,光照4h后,纯BiPO<sub>4</sub>光催化剂对罗丹明B的降解率为19%左右,而BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂对罗丹明B的降解率可达到92%左右,表现出明显增强的光催化活性。

[0016] 实施例3

(1)将0.02mol的钨酸钠和0.02mol的氯化钠加入到去离子水中定容到100mL形成钨酸钠和氯化钠的混合溶液,搅拌30min后用盐酸调节混合溶液的pH值为1.0,继续搅拌30min后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应30min,待反应结束后经冷却、洗涤、干燥得到WO<sub>3</sub>粉末;

(2)配制摩尔浓度为0.5mol/L的硝酸铋水溶液100mL,在搅拌条件下向硝酸铋水溶液加入0.05mol的磷酸二氢钠和0.5mol步骤(1)得到的WO<sub>3</sub>粉末;

(3)在室温条件下将步骤(2)得到的混合溶液搅拌1h后转移至水热反应釜,然后将水热反应釜放入微波消解仪中于180℃微波反应30min,待反应结束冷却至常温后经离心、洗涤、干燥制得具有高催化活性的BiPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>复合光催化剂。

[0017] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围内,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

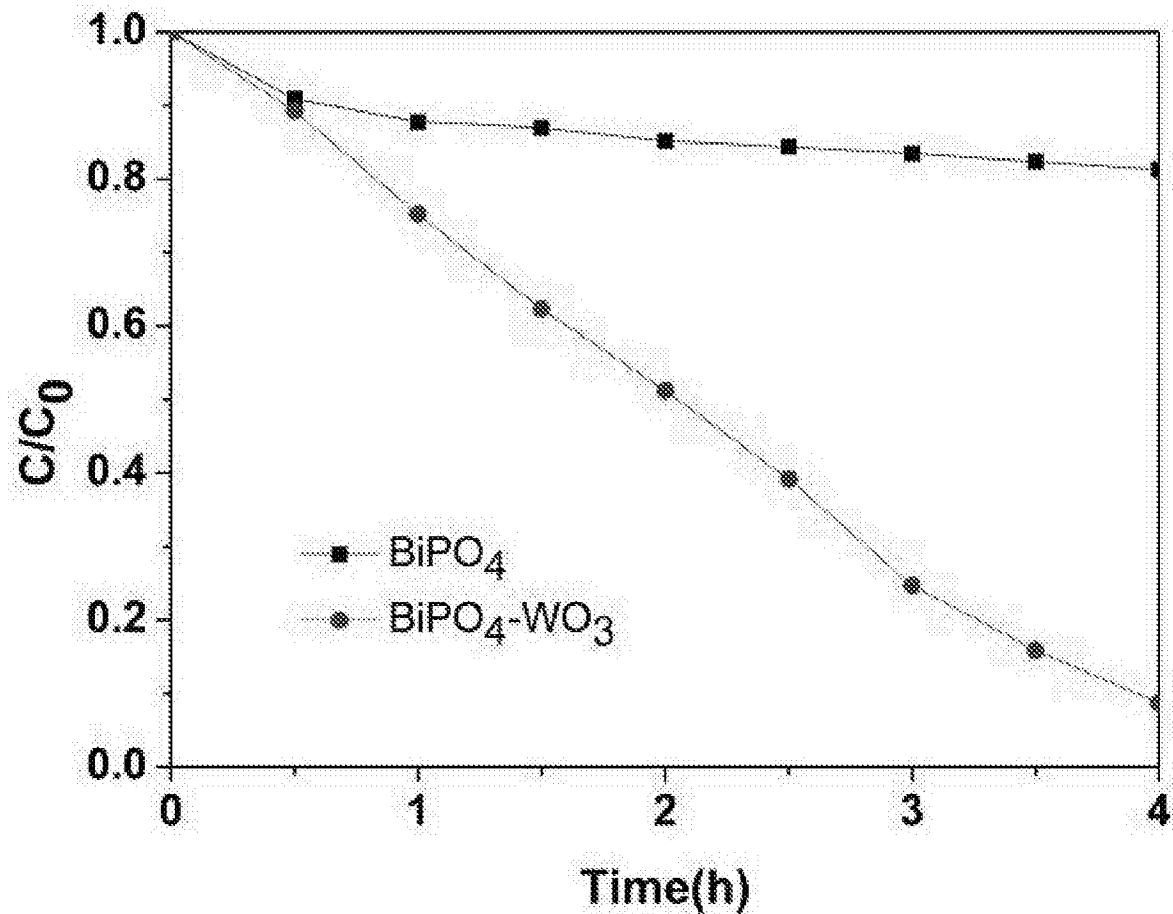


图1