



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301861 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310267812. 8

(22) 申请日 2013. 06. 29

(71) 申请人 上海荣富新型材料有限公司  
地址 200120 上海市浦东新区南六公路三灶  
都市型工业园区发展东路 141 号

(72) 发明人 吴秋荣 吴炳元 王育华 李慧慧  
马新龙

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心  
62100

代理人 李琪

(51) Int. Cl.

B01J 27/18 (2006. 01)

B01J 37/04 (2006. 01)

C02F 1/32 (2006. 01)

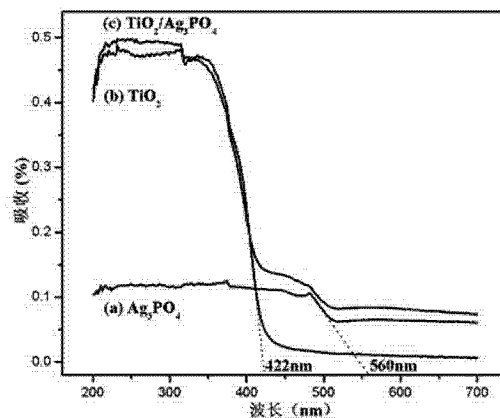
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,按重量比 25 ~ 5 : 1,将制备的二氧化钛和磷酸银混合研磨,制得微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。本发明制备方法通过充分研磨制得的磷酸银和二氧化钛,即采用物理方式混合该两种光催化材料,得到微量磷酸银敏化二氧化钛的复合光催化剂,制备时间短,制备过程简单易行,成本低廉,环保节能,灵活方便。



1. 一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,按重量比 25 ~ 5 : 1,将二氧化钛和磷酸银混合研磨,制得微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,采用溶胶法制备二氧化钛,用银氨溶液制备磷酸银。

3. 根据权利要求 1 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,该制备方法具体按以下步骤进行:

步骤 1:分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,磁力搅拌充分混合,得液体 A;分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,磁力搅拌充分混合,得液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化,置于 60 ~ 80°C 的环境中干燥,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 500 ~ 550°C 的环境中保温,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;

分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀消失为止,得银氨溶液;分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴加入制得的银氨溶液中,搅拌使反应完全,得混合液,静置后,移除上清液,常温下干燥沉淀物,得到磷酸银;

步骤 2:按重量比 25 ~ 5 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

4. 根据权利要求 3 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中钛酸正四丁酯和无水乙醇的体积比为 1 : 1 ~ 2。

5. 根据权利要求 3 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中去离子水、冰醋酸和无水乙醇的体积比 0.70 ~ 0.80 : 0.5 ~ 1.0 : 5 ~ 10。

6. 根据权利要求 3 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例分别取去离子水和硝酸银。

7. 根据权利要求 3 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例分别取去离子水和磷酸氢二钠。

8. 根据权利要求 3 所述微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,按摩尔比 1 : 1 ~ 1.2 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴加入制得的银氨溶液。

## 一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于光催化材料技术领域,涉及一种原料由活性二氧化钛和磷酸银构成的二氧化钛光催化剂的制备方法,特别涉及一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛是一种对紫外光响应的传统光催化剂,已有商用粉 P25 二氧化钛得到应用。但是,只在紫外光下有催化活性一直是二氧化钛的最大缺陷。目前,已有很多方法对二氧化钛进行了改性,使其对可见光也有了一定的催化响应活性。

[0003] 专利《新型可见光催化剂磷酸银及其制备方法》(专利号 ZL200910306562.8,公告号 CN101648139,公告日 2011.05.04)提供了一种新型可见光催化剂磷酸银的制备方法,首次将磷酸银应用于光催化领域,用硝酸银与氨水反应制得的银氨溶液作为银源与磷酸根离子反应,得到的磷酸银催化剂具有高效的光催化降解效果,解决了二氧化钛禁带宽度大、不吸收可见光等问题。但是,作为贵金属的银,其原料硝酸盐价格昂贵,单纯的磷酸银光催化剂应用受到极大限制。

[0004] 专利申请《一种磷酸银/P25 双功能复合材料及其制备方法和应用》(申请号 201210380465.5,公开号 CN102974374,公开日 2013.03.20)公开了一种磷酸银/P25 双功能复合材料的制备方法,该方法是将 P25 二氧化钛在水中超声分散得到 P25 分散液 A。同时,将硝酸银溶于去离子水中,在磁力搅拌条件下滴加到 P25 分散液 A 中,得到混合溶液 B。接着将配置好的磷酸盐溶液 C 缓慢滴加到混合溶液 B 中直至反应体系中出现棕黄色浑浊,滴加完毕后得到的混合溶液 D 继续搅拌,产物抽滤、洗涤、真空干燥,得到磷酸银/P25 双功能复合材料。该复合材料在可见光照射下对有机染料罗丹明 B 具有较好的光催化降解效果。但是很明显,该制备方法过程过于繁琐,所用 P25 价格偏贵,搅拌至均匀时间较长,而且在干燥过程中无法避免银的析出,从而导致 P25 的浪费和制备难度的加大。

[0005] 专利申请《用于光催化的磷酸银/二氧化钛复合材料及其制备方法》(申请号 201210487568.1,公开号 CN1029411027,公开日 2013.02.27)公开了高效光催化剂磷酸银/二氧化钛复合材料的制备方法:将一定量的磷酸二氢盐溶于去离子水中,配成浓度为 0.05~0.5mol/L 的溶液 A,再取 0.05~0.1g 制得的二氧化钛超声分散在溶液 A 中,然后将一定量的银盐溶解在去离子水中,配成浓度为 0.05~0.5mol/L 的溶液 B,在磁力搅拌条件下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,滴加完后继续反应 6 小时,过滤、洗涤、60℃ 下真空干燥即得到磷酸银/二氧化钛复合材料。该制备方法虽然使用了自制的二氧化钛跟磷酸银复合,但是制备时间依然很长,并涉及 60℃ 下真空干燥,此操作可能会导致磷酸银分解而析出银,使黄色磷酸银变黑,对其稳定性很不利。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,物理混

合制得的磷酸银和二氧化钛,制备时间短,操作简单易行,且没有银的析出,能保证复合光催化剂的稳定性。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法,按重量比 25 ~ 5 : 1,将二氧化钛和磷酸银混合研磨,制得微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0008] 采用溶胶法制备二氧化钛,用银氨溶液制备磷酸银。

[0009] 本发明制备方法通过充分研磨制得的磷酸银和二氧化钛,即采用物理方式混合该两种光催化材料,得到微量磷酸银敏化二氧化钛的复合光催化剂。制备时间短,制备过程简单易行,成本低廉,环保节能,灵活方便。

## 附图说明

[0010] 图 1 是本发明制备方法中按不同比例配比二氧化钛和磷酸银形成的磷酸银敏化二氧化钛光催化剂在降解紫外光下降解亚甲基蓝染料的效果图。

[0011] 图 2 是本发明实施例 1 中制备的二氧化钛的 XRD 图。

[0012] 图 3 是本发明实施例 1 中制得的二氧化钛的扫描电镜图。

[0013] 图 4 是本发明实施例 1 中制得的二氧化钛的透射电镜图。

[0014] 图 5 是本发明实施例 1 中制得的二氧化钛的高分辨透射电镜图。

[0015] 图 6 是本发明实施例 2 中制备的磷酸银的 XRD 图。

[0016] 图 7 是本发明实施例 2 中制得的磷酸银的扫描电镜图。

[0017] 图 8 是本发明实施例 1、2 和 3 中制得的磷酸银、二氧化钛和磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的 DRS 图。

[0018] 图 9 是本发明实施例 4 中二氧化钛在紫外光下降解染料的效果图。

[0019] 图 10 为本发明实施例 5 中制得的磷酸银、二氧化钛和磷酸银敏化二氧化钛光催化剂在紫外光下对 75ml 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝染料的降解对比图。

[0020] 图 11 为本发明实施例 6 中制得的磷酸银、二氧化钛、磷酸银敏化二氧化钛光催化剂在可见光下对 50ml 浓度为 4mg/L 的亚甲基蓝染料的降解对比图。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0022] 本发明提供了一种微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的制备方法:采用溶胶法制备活性二氧化钛;用银氨溶液制得磷酸银;然后按重量比 25 ~ 5 : 1 将活性二氧化钛和磷酸银加入研磨机中,充分研磨混合,制得微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。该制备方法具体按以下步骤进行:

步骤 1:制备磷酸银和活性二氧化钛

制备活性二氧化钛:按体积比 1 : 1 ~ 2 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 30 ~ 50 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.70 ~ 0.80 : 0.5 ~ 1.0 : 5 ~ 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,混合,磁力搅拌 10 ~ 20 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 12 ~ 24 小时,置于 60 ~ 80℃ 的环境中干燥 12 ~ 24 小时,研磨至呈白色面粉状细

粉,将该细粉置于 500 ~ 550℃ 的环境中保温 4 ~ 6 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;

制备磷酸银:按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水(氨水浓度 25 ~ 28%)至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10mL 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1 ~ 1.2 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 30 ~ 60 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 12 ~ 24 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;

步骤 2:按重量比 25 ~ 5 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0023] 不同重量比的二氧化钛和磷酸银配成的磷酸银敏化二氧化钛光催化剂在紫外光下降解亚甲基蓝染料的效果图,如图 1 所示。从图中可以看出,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的重量比在一定范围内得到的光催化剂的光催化降解效果差不多,且存在一最佳值。但重要的是,不同含量二氧化钛被磷酸银敏化的光催化剂的降解效果都比单纯的二氧化钛和磷酸银要好。在制备方法中,同时考虑到降解效果与成本的问题,将  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的重量比选定在 25 ~ 5 : 1 范围内。若超出该范围,如磷酸银过多,会增加成本,磷酸银过少,降解效果会变差。

[0024] 本发明制备方法中以钛酸正四丁酯为钛源,以无水乙醇为溶剂,冰醋酸为水解抑制剂。

[0025] 本发明制备方法中采用方便成熟的溶胶凝胶法制备二氧化钛,通过调节烧结温度制备出活性较高的二氧化钛;利用银氨溶液与磷酸氢二钠反应制备磷酸银,主要是考虑到商用光催化剂 P25 二氧化钛价格仍然较贵,而磷酸银见光受热都易变质,需要现用现制。

[0026] 本发明制备方法是将溶胶凝胶法制得的二氧化钛与以硝酸银为原料制得的磷酸银做物理混合(充分研磨),所得产物为这两种物质的混合物。通过物理混合,向制得的二氧化钛粉中引入微量的磷酸银,以提高二氧化钛在紫外光下的光催化活性,同时,可使二氧化钛在可见光下也具有一定的催化活性。相比敏化前的二氧化钛,本发明制得的产物不仅在紫外光下催化活性得到了很大提升,而且具有了一定的可见光响应活性,同时制备过程实施简单,成本低廉,快速节能,在环境污染治理和净化以及环保功能材料等领域具有广阔的应用前景。

[0027] 实施例 1

量取钛酸正四丁酯 5 毫升、无水乙醇 5 毫升于烧杯中,磁力搅拌 30 分钟达到混合充分,得到黄色透明液体 A;量取无水乙醇 5 毫升、去离子水 0.75 毫升、冰醋酸 1 毫升于烧杯中,磁力搅拌 10 分钟达到充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入到液体 A 中,继续搅拌至凝胶化,静置陈化 24 小时,置于烘箱中于 80℃ 干燥 12 小时,充分研磨至细粉,转入坩埚中,置于马弗炉中,于 500℃ 保温 4 小时,冷却至室温后再次研磨,制得活性二氧化钛;该活性二氧化钛的 XRD 图,如图 2 所示。从图中可看出该二氧化钛的 XRD 图中的衍射峰与锐钛矿二氧化钛标准卡片衍射峰吻合,表明所得样品为锐钛矿相二氧化钛。该二氧化钛的扫描电镜图如图 3 所示,从电镜图上可以看出所制的二氧化钛颗粒尺寸非常

小,约 20nm。该二氧化钛的透射电镜图如图 4,图中显示 50nm 的微粒是由很多更小的晶体组成,表明该二氧化钛具有很高的比表面积和表面活性。图 5 是制得的二氧化钛的高分辨透射电镜图,从图上可以看到多个方向的晶格,分别代表不同的晶面(图中显示了(020)晶面和(202)晶面),表明所制得的二氧化钛具有很好的结晶性,同时多个方向的晶格证实了图 3 所示的微粒的确是由多个更小的晶体组成,充分说明该二氧化钛具有很高的比表面积和表面活性。

[0028] 称取 0.2548g 硝酸银到烧杯中,加入 10 毫升去离子水,磁力搅拌至溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;称取 0.5372g 磷酸氢二钠于另一烧杯,加入 10 毫升去离子水,磁力搅拌至溶解,得磷酸氢二钠溶液;接着按摩尔比 1 : 1 将磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入到银氨溶液中,继续搅拌 30 分钟以使得反应完全,得到混合液,静置 24 小时,移去上清液,常温干燥 24 小时后得到金黄色粉末,即磷酸银。按重量比 25 : 1 混合活性二氧化钛和磷酸银,将混合物在研磨机中做充分的物理混合后,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

#### [0029] 实施例 2

按体积比 1 : 2 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 50 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.70 : 0.5 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,混合,磁力搅拌 20 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 12 小时,置于 60℃ 的环境中干燥 24 小时,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 550℃ 的环境中保温 6 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1.2 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 60 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 12 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;按重量比 5 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0030] 制得的磷酸银的 XRD 图,如图 6 所示,从图中可以看到所测样品的 XRD 图与磷酸银的标准卡片衍射峰吻合得很好,表明所得样品为磷酸银单相。制得的磷酸银的扫描电镜图如图 7 所示,从图中可以看到 1 微米大小的立方晶体,表明制得的磷酸银具有一定的形貌和大小。

#### [0031] 实施例 3

按体积比 1 : 1.5 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 40 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.80 : 0.75 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,混合,磁力搅拌 15 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 18 小时,置于 70℃ 的环境中干燥 18 小时,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 525℃ 的环境中保温 5 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水

至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1.1 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 45 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 18 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;按重量比 15 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0032] 实施例 1、实施例 2 和实施例 3 中制得的磷酸银、二氧化钛和磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的 DRS 图,如图 8 所示。图中显示,二氧化钛对应的带隙为 2.94eV,即对紫外有所吸收,而对可见光吸收很少;磷酸银对应的带隙为 2.21eV,即对紫外光的一部分可见光都有光催化响应,相比之下,在磷酸银敏化二氧化钛光催化剂中,由于将微量的磷酸银混入二氧化钛,使光催化剂带隙发生了明显的变化,不仅带隙相对二氧化钛变窄了,还对部分可见光也能有效吸收。

[0033] 本发明原理在于:二氧化钛经过与微量磷酸银物理混合后其能带结构发生了变化,如图 8 的吸收光谱图所示,当二氧化钛与微量的磷酸银做物理混合后,得到的磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的吸收曲线兼具二氧化钛在紫外波段和磷酸银在可见波段的吸收峰,这表明通过物理混合制得的复合物成功地具有了二氧化钛和磷酸银两种光催化剂的光催化活性,实际上起到了敏化的作用。

#### [0034] 实施例 4

按体积比 1 : 1.2 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 35 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.70 : 0.5 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,混合,磁力搅拌 12 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 15 小时,置于 65℃ 的环境中干燥 21 小时,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 510℃ 的环境中保温 5.5 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1.15 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 35 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 15 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;按重量比 10 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0035] 实施例 4 中制得的二氧化钛在紫外光下降解染料的效果图,如图 9 所示。从图上可以看到,该二氧化钛 180min 可降解浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝染料达 95% 以上,表明了所得二氧化钛具有很好的光催化活性。

#### [0036] 实施例 5

按体积比 1 : 1.6 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 45 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.70 : 0.5 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,

混合,磁力搅拌 18 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 21 小时,置于 75℃ 的环境中干燥 16 小时,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 540℃ 的环境中保温 4.5 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1.18 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 32 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 21 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;按重量比 20 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0037] 制得的磷酸银、二氧化钛和磷酸银敏化二氧化钛光催化剂紫外光催化效果表征(以降解亚甲基蓝为例):称取制得的磷酸银 2mg、二氧化钛 50mg、磷酸银敏化二氧化钛光催化剂 52mg,分别分散到 75 毫升浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝染料中,先在黑暗中隔 10 分钟取一样,共取两次后,开启 500W 的高压汞灯开始照射,每隔 10min 取一样,共取 4 次。将所取 6 份样以 16000 转 / 分的速度离心后取上清液测试吸收,处理数据。得到图 10 所示的对比图,图中显示,微量的磷酸银对亚甲基蓝染料基本没有明显的降解效果;二氧化钛在 40min 后降解了 30%,具有一定的催化活性,相比之下,混有微量磷酸银的二氧化钛表现出了优异的催化活性,40min 就能降解 80% 以上。

#### [0038] 实施例 6

按体积比 1 : 1.2 分别取钛酸正四丁酯和无水乙醇,混合,磁力搅拌 48 分钟,充分混合,得到黄色透明液体 A;按体积比 0.75 : 1 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,混合,磁力搅拌 14 分钟,充分混合,得到无色透明液体 B;在搅拌的条件下将液体 B 逐滴加入液体 A 中,继续搅拌直至形成凝胶;静置陈化 20 小时,置于 72℃ 的环境中干燥 19 小时,研磨至呈白色面粉状细粉,将该细粉置于 520℃ 的环境中保温 5.8 小时,冷却至室温,研磨至呈面粉状细粉,得到活性二氧化钛;按 10mL 去离子水中加入 0.2548g 硝酸银的比例,分别取去离子水和硝酸银,将硝酸银加入去离子水中,磁力搅拌至硝酸银溶解,然后逐滴加入氨水至出现的絮状沉淀刚好消失为止,得银氨溶液;按 10g 去离子水中加入 0.5372g 磷酸氢二钠的比例,分别取去离子水和磷酸氢二钠,将磷酸氢二钠加入去离子水中,磁力搅拌至磷酸氢二钠溶解,得到磷酸氢二钠溶液;在搅拌的条件下按摩尔比 1 : 1 将制得的磷酸氢二钠溶液逐滴缓慢加入制得的银氨溶液中,继续搅拌 50 分钟,使反应完全,得到混合液,将该混合液静置 22 小时,移除上清液,常温下干燥沉淀物 24 小时后,得到磷酸银;按重量比 12 : 1,分别取制得的活性二氧化钛和制得的磷酸银,混合后研磨,制得磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0039] 实施例 6 制得的二氧化钛、磷酸银、磷酸银敏化二氧化钛光催化剂的可见光催化效果的表征(以降解亚甲基蓝为例):称取磷酸银 2mg、二氧化钛 50mg、磷酸银敏化二氧化钛光催化剂 52mg,分别分散到 50 毫升浓度为 4mg/L 的亚甲基蓝染料中,先在黑暗中隔 10 分钟取一样,共取两次后,开启 300W 的氙灯开始照射,采用 420nm 滤波片滤去紫外光,每个 10min 取一样,共取 4 次。将所取 6 份样以 16000 转 / 分的速度离心后取上清液测试吸



收,处理数据。得到图 11 所示的对比图,从图中可以看出,微量的磷酸银在极稀的亚甲基蓝染料中呈现出了一定的可见光催化活性,40min 能降解 35%;二氧化钛对可见光没有丝毫响应,染料浓度未发生明显变化;相比之下,混有微量磷酸银的二氧化钛却表现出了比磷酸银更优异的可见光催化活性,40min 就能降解 50% 以上。

[0040] 实施例 7

按体积比 0.70 : 0.75 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 1,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0041] 实施例 8

按体积比 0.70 : 0.75 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 2,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0042] 实施例 9

按体积比 0.70 : 0.75 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 3,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0043] 实施例 10

按体积比 0.70 : 1.0 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 4,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0044] 实施例 11

按体积比 0.70 : 1.0 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 5,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0045] 实施例 12

按体积比 0.70 : 1.0 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 6,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0046] 实施例 13

按体积比 0.80 : 1.0 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 1,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0047] 实施例 14

按体积比 0.80 : 1.0 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 2,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0048] 实施例 15

按体积比 0.80 : 1.0 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 2,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0049] 实施例 16

按体积比 0.80 : 0.5 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 3,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0050] 实施例 17

按体积比 0.80 : 0.5 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体 B;其余方法同实施例 4,制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0051] 实施例 18

按体积比 0.80 : 0.5 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇,制备无色透明液体

B ;其余方法同实施例 5, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0052] 实施例 19

按体积比 0.80 : 0.75 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 6, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0053] 实施例 20

按体积比 0.80 : 0.75 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 6, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0054] 实施例 21

按体积比 0.75 : 0.75 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 1, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0055] 实施例 22

按体积比 0.75 : 0.75 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 2, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0056] 实施例 23

按体积比 0.75 : 0.75 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 3, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0057] 实施例 24

按体积比 0.75 : 0.5 : 5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 4, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0058] 实施例 25

按体积比 0.75 : 0.5 : 10 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 5, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0059] 实施例 26

按体积比 0.75 : 0.5 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 6, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

[0060] 实施例 27

按体积比 0.75 : 1.0 : 7.5 分别取去离子水、冰醋酸和无水乙醇, 制备无色透明液体 B ;其余方法同实施例 1, 制备微量磷酸银敏化二氧化钛光催化剂。

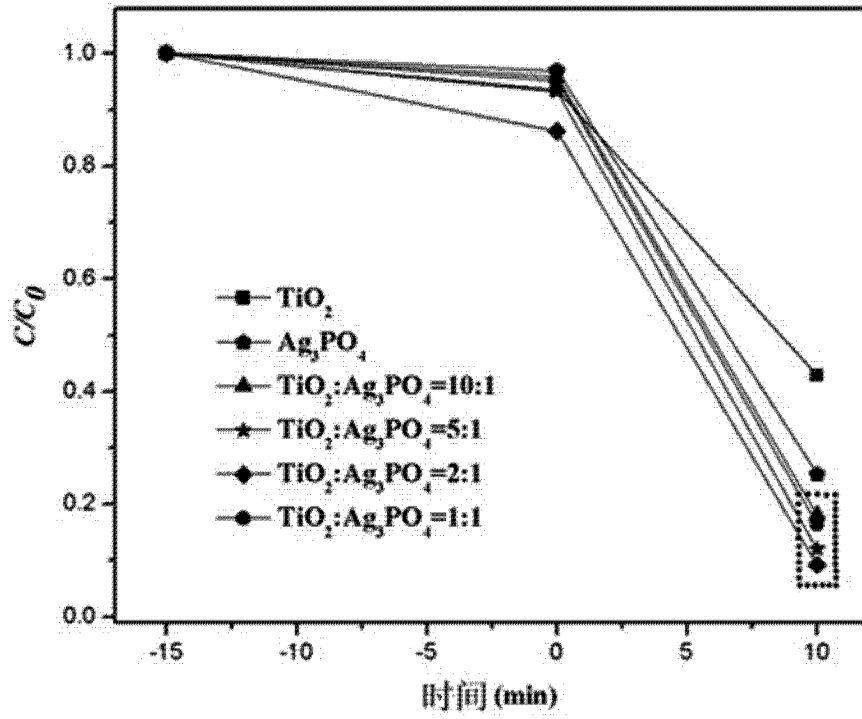


图 1

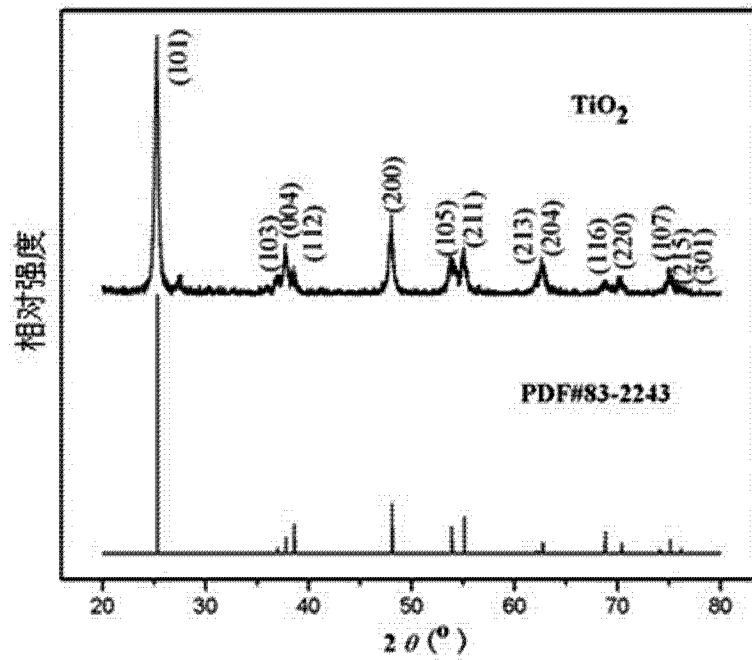


图 2

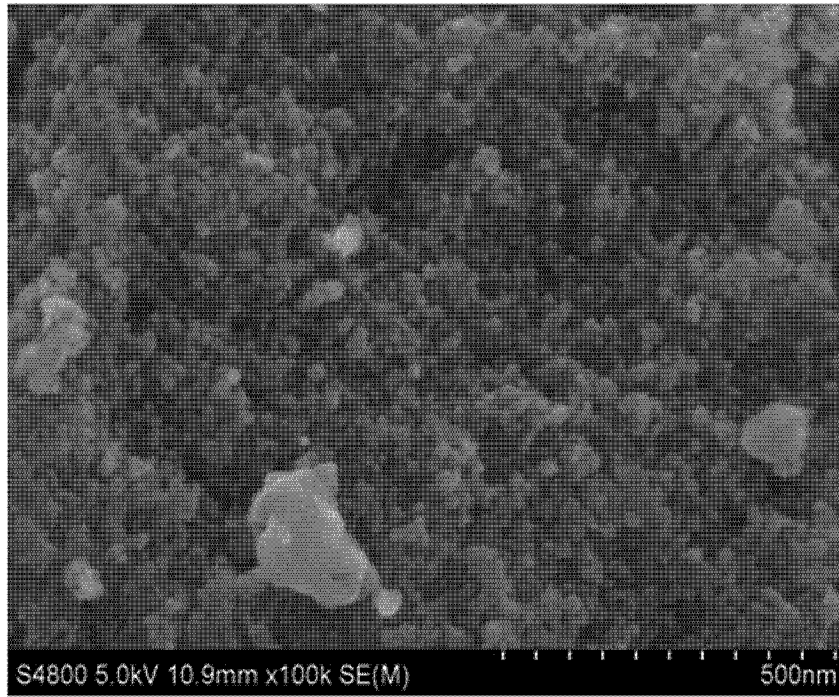


图 3

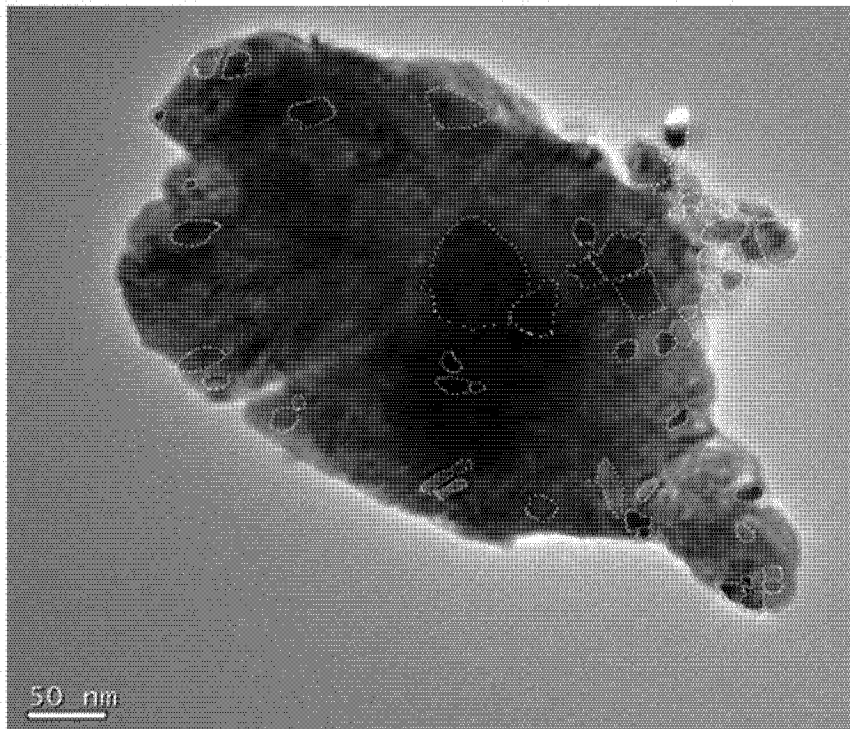


图 4

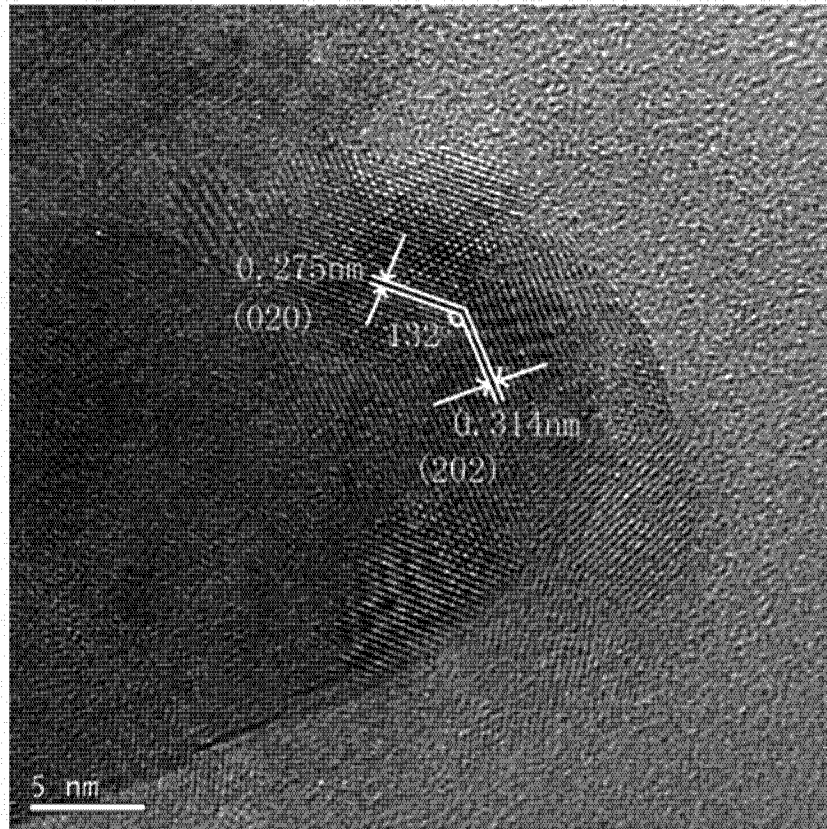


图 5

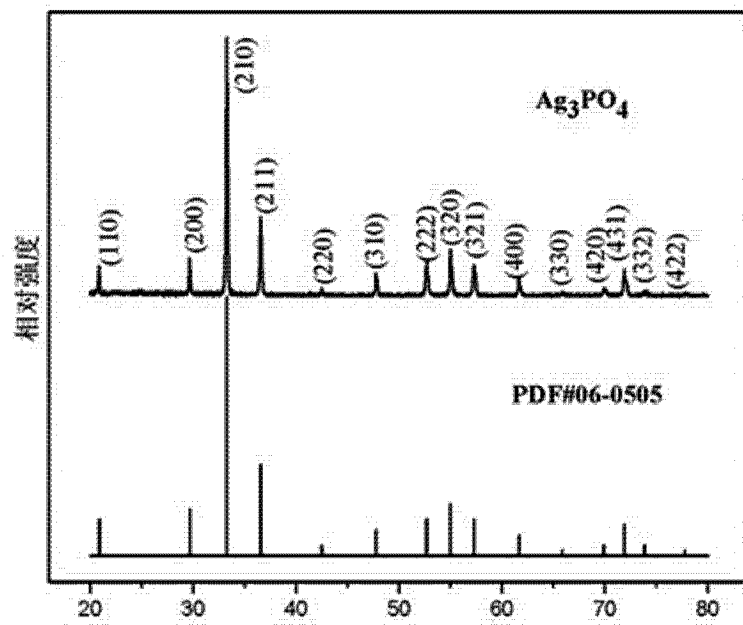


图 6

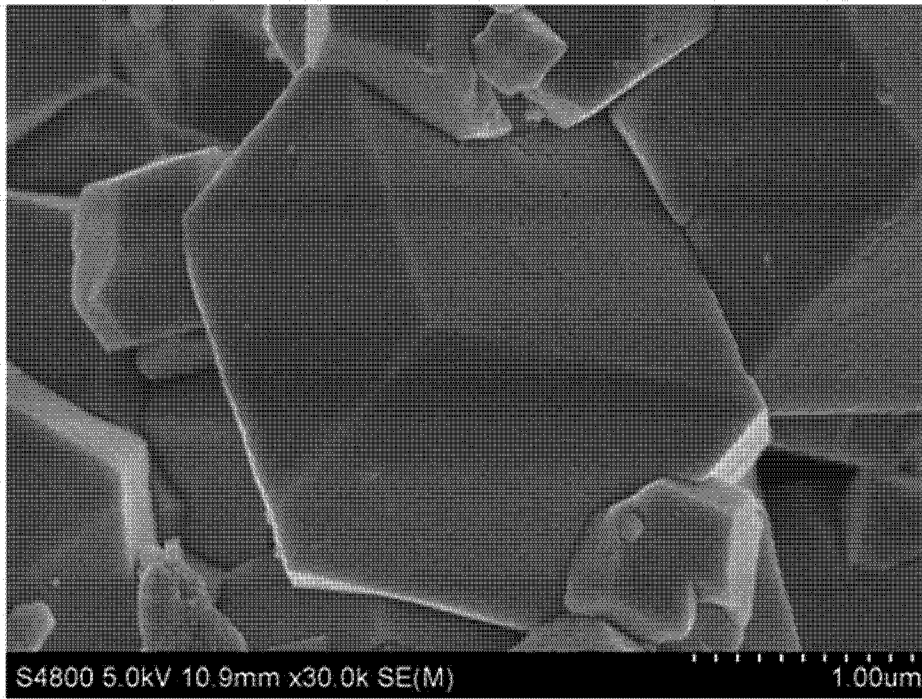


图 7

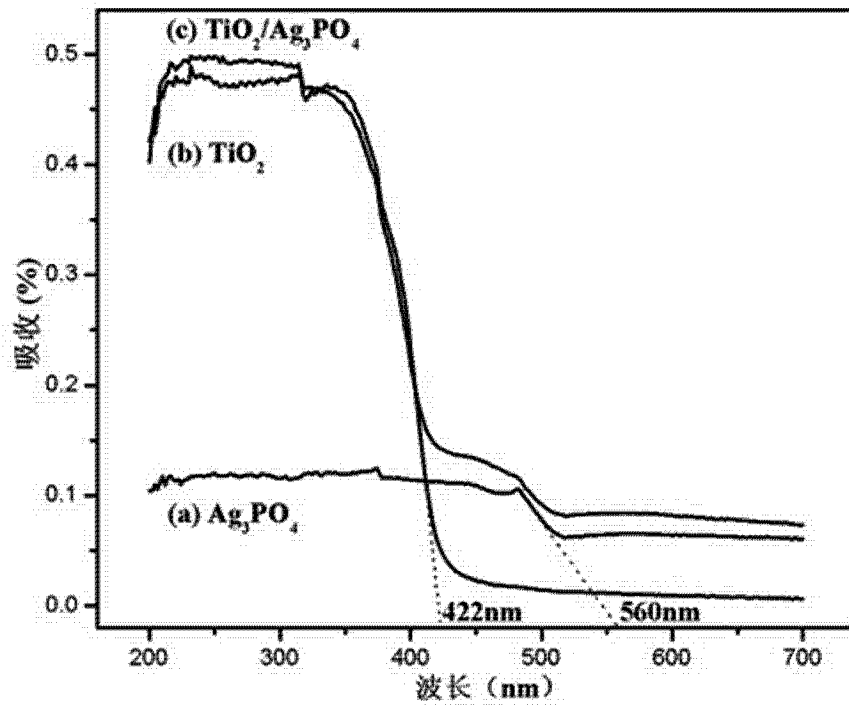


图 8

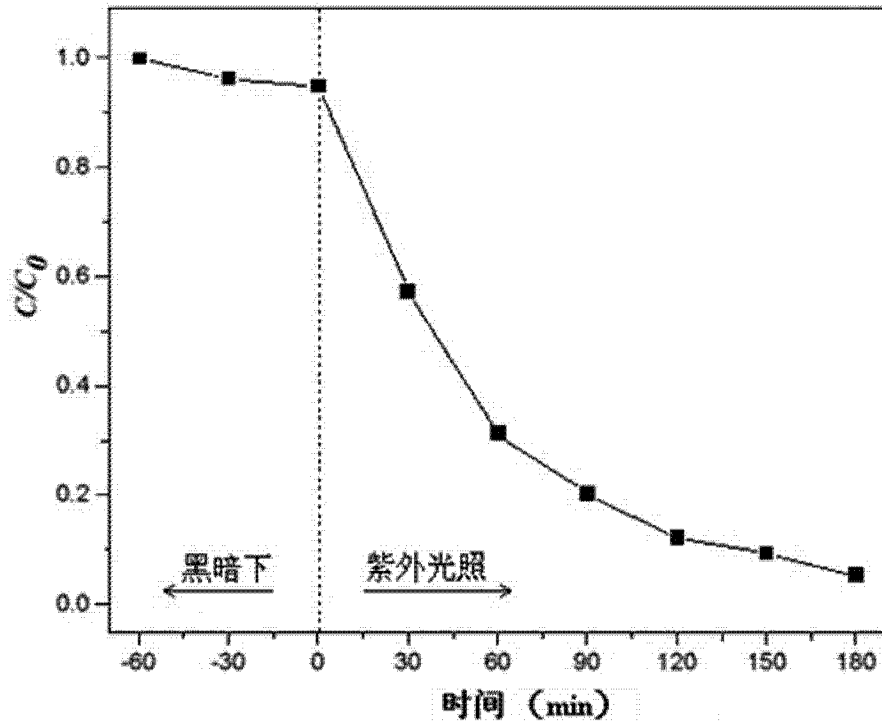


图 9

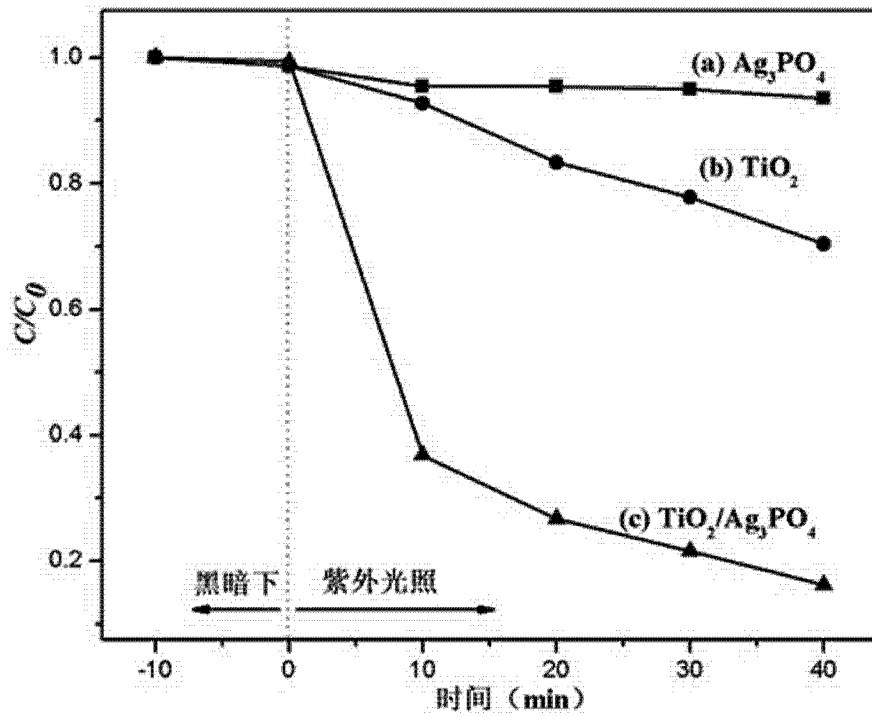


图 10

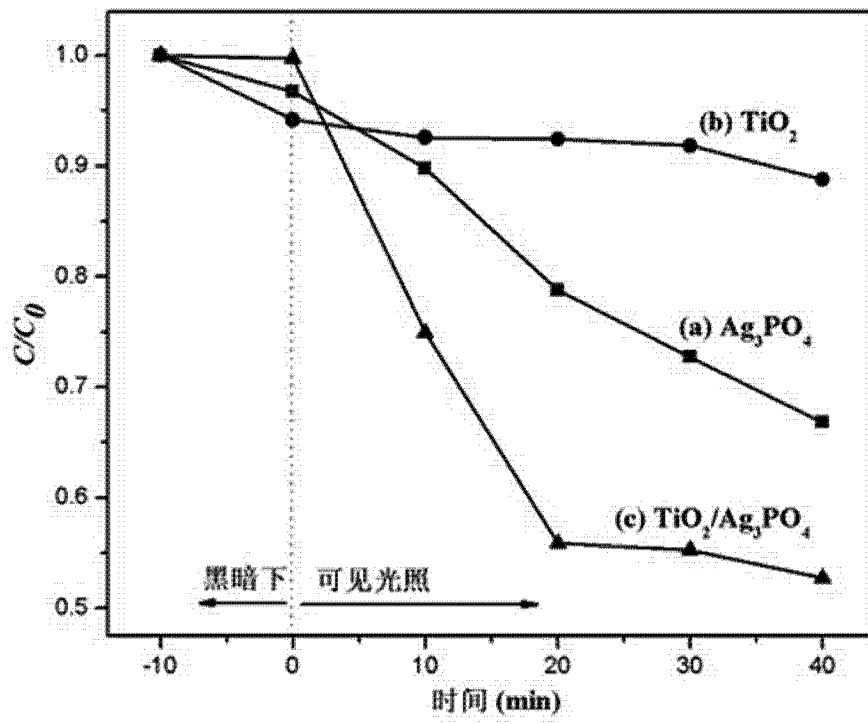


图 11