



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107185568 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201710557275.9

B01J 35/02(2006.01)

(22)申请日 2017.07.10

C02F 1/32(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107185568 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.09.22

CN 104971753 A,2015.10.14,

CN 103101977 A,2013.05.15,

(73)专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东  
路46号

CN 102080262 A,2011.06.01,

Yanfang Liu, et al.Enhancement of  
visible light mineralization ability and  
photocatalytic activity of BiPO<sub>4</sub>/BiOI.  
《Applied Catalysis B:Environmental》.2014,  
第163卷第548页左栏第2-3段、第552页左栏最后  
1段至右栏第1段.

(72)发明人 周建国 魏猛猛 刘璐璐 杜锦阁

赵凤英 史小昆

审查员 叶金胜

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代

理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

B01J 27/192(2006.01)

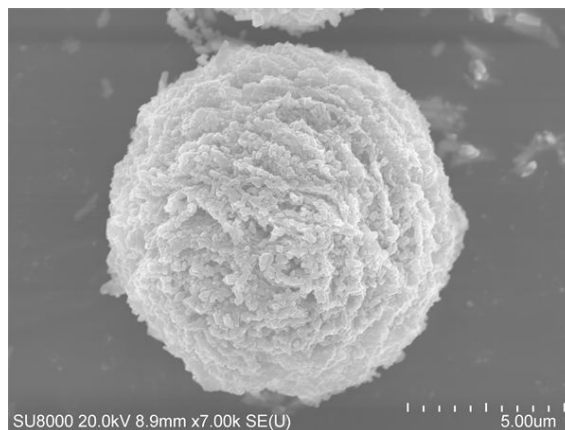
权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54)发明名称

离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法,将花球状Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分散于水中并搅拌混合均匀形成悬浊液A;将NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于水并搅拌混合均匀形成溶液B;将溶液B滴加到悬浊液A中并搅拌混合均匀,其中Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的摩尔比为1:3,再将该混合溶液转移至水热反应釜中于180℃水热反应12小时,自然冷却至室温,离心分离,用水和乙醇分别反复洗涤后置于真空干燥箱中于60℃真空干燥12小时得到由纳米片组装成的粒径为6-7 μm的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料。本发明采用离子交换法合成的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料具有较大的比表面积,表现出较高的紫外光光催化性能,合成过程中无需加入任何模板剂和其它添加剂,合成工艺简易,绿色环保,适宜规模化生产,有望产生良好的社会效益和经济效益。



1. 离子交换法合成花球状 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料的方法,其特征在于具体步骤为:(1)将花球状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 分散于水中并搅拌混合均匀形成悬浊液A;(2)将 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并搅拌混合均匀形成溶液B;(3)将溶液B滴加到悬浊液A中并搅拌混合均匀,其中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:3,再将该混合溶液转移至水热反应釜中于 $180^\circ\text{C}$ 水热反应12小时,然后自然冷却至室温,离心分离,用水和乙醇分别反复洗涤后置于真空干燥箱中于 $60^\circ\text{C}$ 真空干燥12小时得到由纳米片组装成的粒径为 $6-7\mu\text{m}$ 的花球状 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料,制得的花球状 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料具有很强的紫外光催化性能,能够用于在紫外光照射高效降解有机废水。

## 离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于BiPO<sub>4</sub>光催化材料的合成技术领域,具体涉及一种离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法。

### 背景技术

[0002] 随着经济的快速发展,各种环境污染问题及能源危机也相应的出现,在解决这些问题方面科研工作者进行了各种研究,近年研究出光催化材料对污染物进行处理,有效降低了污染物。由于光催化材料具有无污染、降解效率高和材料可循环使用等优点,在环境和能源等各个领域成为研究的热点。如何提高光催化剂的性能是光催化研究的重点问题之一。

[0003] BiPO<sub>4</sub>作为一种多功能的光催化材料性能稳定,紫外光催化性能好。成为人们研究的热点,有研究表明BiPO<sub>4</sub>对多种有机污染物催化降解效果表现比P25更高的紫外光催化活性。近年来研究提高BiPO<sub>4</sub>光催化剂的性能主要是改变晶相结构及形貌尺寸。

[0004] 本研究主要是针对BiPO<sub>4</sub>的形貌进行研究,用简单的方法合成一种花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料,并以罗丹明B作为目标污染物对花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料进行光催化性能研究,目前还没有关于该方面的相关报道。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法,该方法制得的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料表现出较高的紫外光催化活性和稳定性。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,离子交换法合成花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的方法,其特征在于具体步骤为:(1)将花球状Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分散于水中并搅拌混合均匀形成悬浊液A;(2)将NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于水中搅拌混合均匀形成溶液B;(3)将溶液B滴加到悬浊液A中并搅拌混合均匀,其中Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的摩尔比为1:3,再将该混合溶液转移至水热反应釜中于180℃水热反应12小时,然后自然冷却至室温,离心分离,用水和乙醇分别反复洗涤后置于真空干燥箱中于60℃真空干燥12小时得到由纳米片组装成的粒径为6-7 μm的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料,制得的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料具有很强的紫外光催化性能,能够用于在紫外光照射高效降解有机废水。

[0007] 本发明采用离子交换法合成的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料具有较大的比表面积,表现出较高的紫外光光催化性能,本发明合成过程中无需加入任何模板剂和其它添加剂,合成工艺简易,绿色环保,适宜规模化生产,有望产生良好的社会和经济效益。

### 附图说明

[0008] 图1为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的FESEM图;

[0009] 图2为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的XRD图谱;

[0010] 图3为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的UV-Vis DRS图谱;

- [0011] 图4为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的EDS图谱；
- [0012] 图5为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的PL图谱；
- [0013] 图6为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料在紫外光照射下降解罗丹明B的紫外可见吸收光谱变化曲线；
- [0014] 图7为实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料在紫外光照射下对罗丹明B的降解效率图。

### 具体实施方式

[0015] 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。

#### [0016] 实施例1

[0017] 花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料的合成过程如下:(1)称取1.0mmol花球状Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分散于40mL水中并搅拌混合均匀形成悬浊液A;(2)将3.0mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于40mL水中并搅拌混合均匀形成溶液B;(3)在磁力搅拌下将溶液B逐滴加到悬浊液A中,继续搅拌30min使其混合均匀形成淡黄色溶液,再将此溶液转移至100mL聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,密封、置于烘箱中加热,反应温度180℃,恒温反应12小时,反应结束后,将反应釜自然冷却到室温,离心分离收集沉淀,用水和乙醇分别洗涤三次后,放入60℃真空干燥箱中真空干燥12小时得到白色花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料。

[0018] 图1是本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的FESEM图。由图可以看出样品呈花球状,直径约为6-7μm,是由纳米片组装成的类似花状的球结构,故称花球状。

[0019] 图2是本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的XRD图谱。图中BiPO<sub>4</sub>各衍射峰位置分别与单斜相结构BiPO<sub>4</sub>(JCPDS 15-0767)完全吻合,表明合成的产品为纯的BiPO<sub>4</sub>。

[0020] 图3为本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的UV-Vis DRS图谱。从图3(a)可知BiPO<sub>4</sub>展现出典型的宽禁带半导体的吸收性质,吸收带边在320nm,附近呈现紫外吸收,图3(b)可知花球状BiPO<sub>4</sub>的禁带宽度为4.5eV,由图3可知与一般BiPO<sub>4</sub>相比,制得的花球状BiPO<sub>4</sub>光催化材料具有很好的紫外吸收。结果表明,花球状BiPO<sub>4</sub>很大的潜能作为光催化剂在紫外光下降解有机污染物。

[0021] 图4为本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的EDS图谱。由图可以看出,BiPO<sub>4</sub>展现了各种元素Bi、O、P的含量和比例,且仅含有Bi元素、O元素和P元素,没有其它杂质,唯一的杂质就是C、图谱中的杂质C为实验中所用的导电胶上的C,这进一步证明所制的样品是纯相的BiPO<sub>4</sub>。

[0022] 图5为本实施例制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料的PL图谱。由图可以看出,BiPO<sub>4</sub>荧光峰位于470nm。

#### [0023] 实施例2

[0024] 光催化降解罗丹明B:采用500W汞灯作为光源,可有效地避免可见光干扰。利用循环冷却水对光源降温,使反应在恒温环境下进行。将45mg实施例1制得的BiPO<sub>4</sub>光催化材料均匀分散在盛有50mL质量浓度为10mg/L罗丹明B水溶液的石英试管中,置于黑暗中30min达到吸附-脱附平衡。打开光源,光照之后每隔10min取约3mL样品,经高速离心分离后取上层

清液,用紫外-可见分光光度计测定罗丹明B的浓度变化。

[0025] 图6是实施例1制得的花球状 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料降解罗丹明B的紫外可见吸收光谱变化曲线。由图可知样品在光照50min后罗丹明B的特征峰基本消失,表明罗丹明B基本降解完全。

[0026] 图7是实施例1制得的花球状 $\text{BiPO}_4$ 材料在紫外光照射下对罗丹明B的降解效率图。由图可以看出,在没有光催化剂存在下,光照50min后罗丹明B的降解率只有5%左右,表明罗丹明B具有很好的稳定性;黑暗条件下,吸附30min后罗丹明B的吸附基本上达到吸附-脱附平衡,表明 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料的吸附效果不是很好;开灯后在紫外光的照射50min能将罗丹明B降解完全,其降解率达到98%,表明实施例1制得的花球状 $\text{BiPO}_4$ 光催化材料具有很强的紫外光催化性能。

[0027] 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下,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。

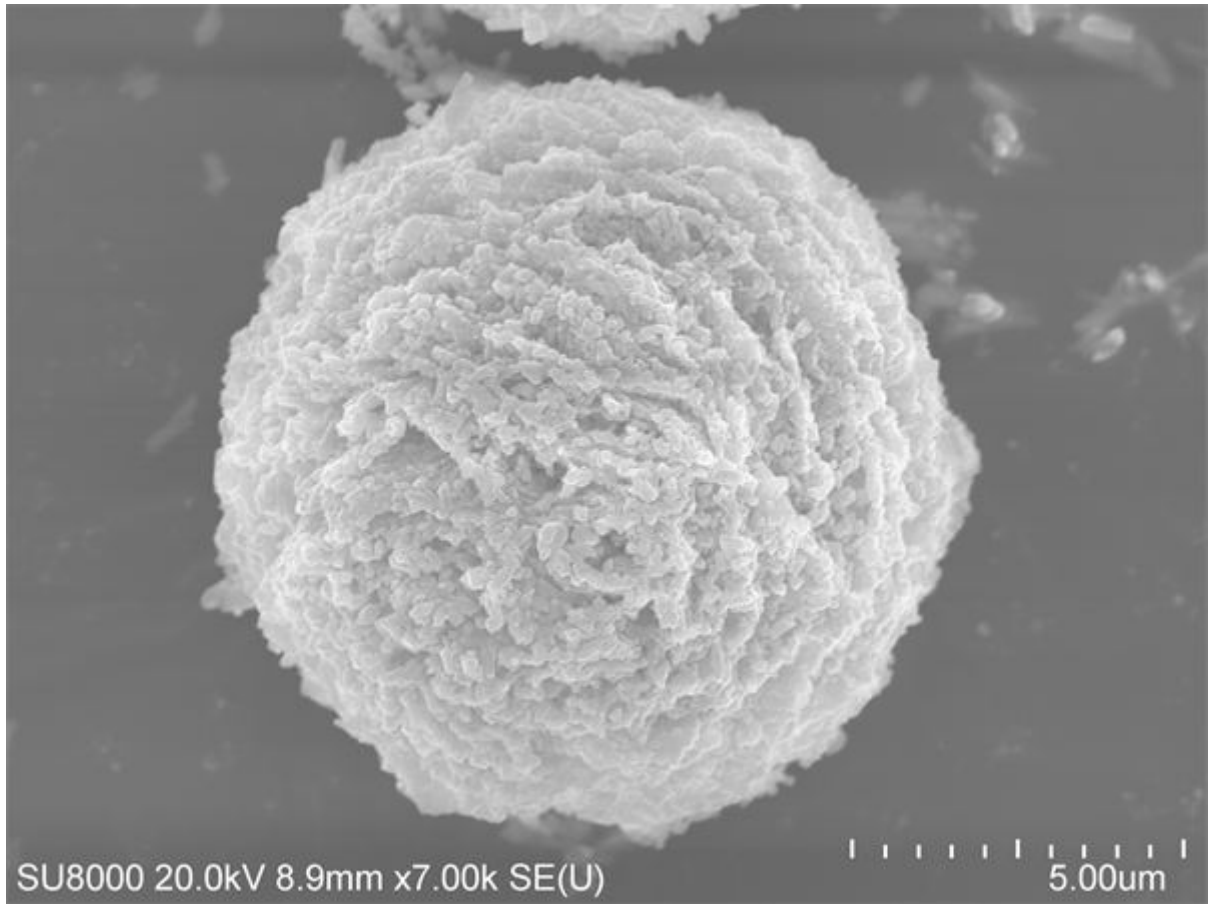


图1

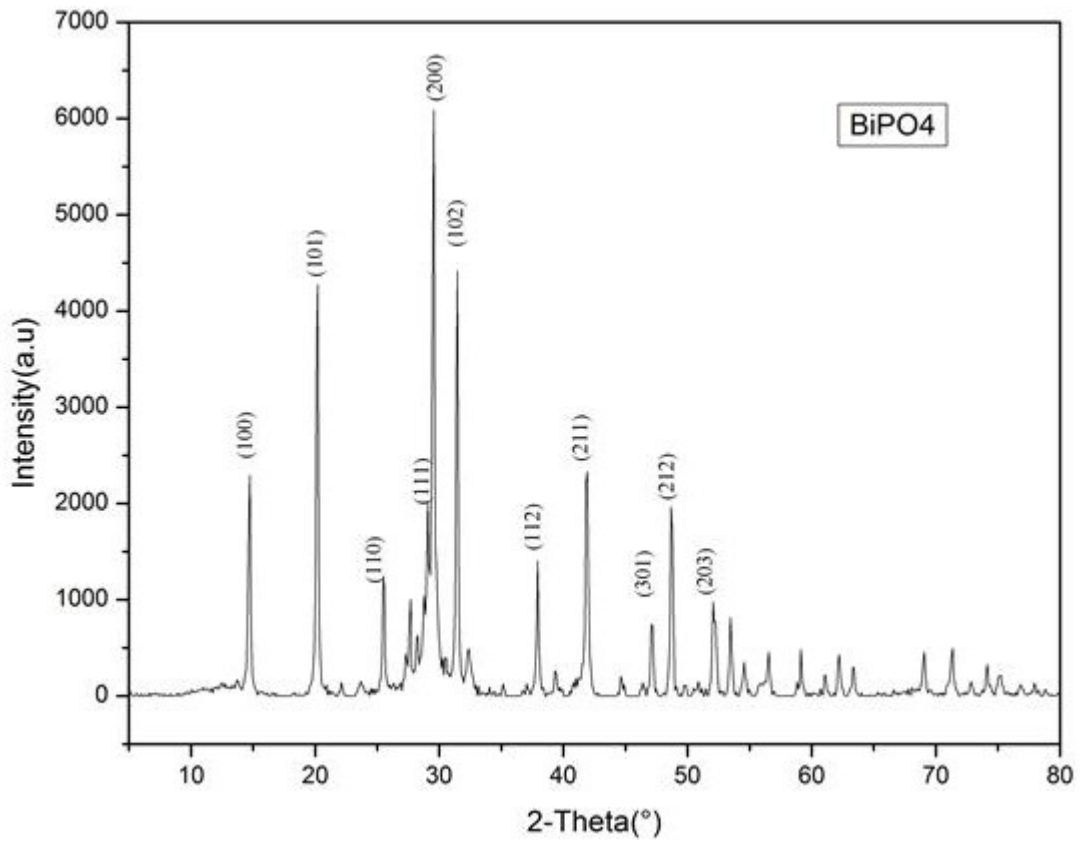


图2

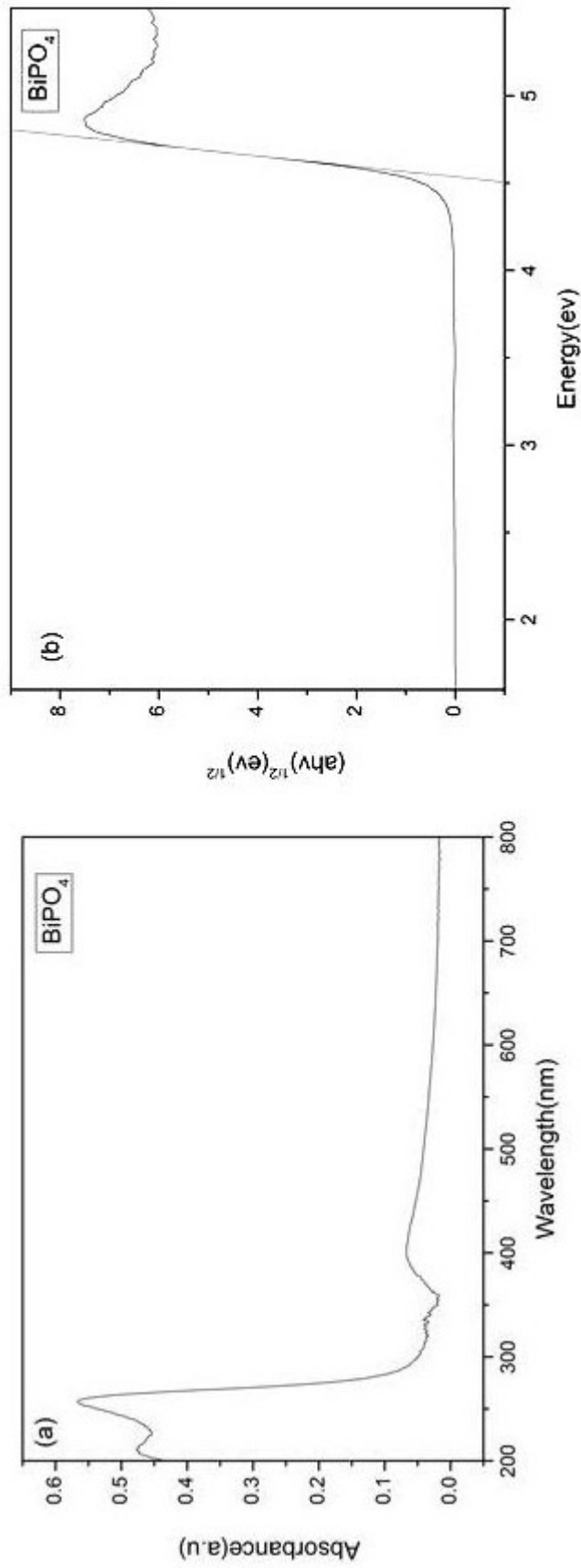


图3



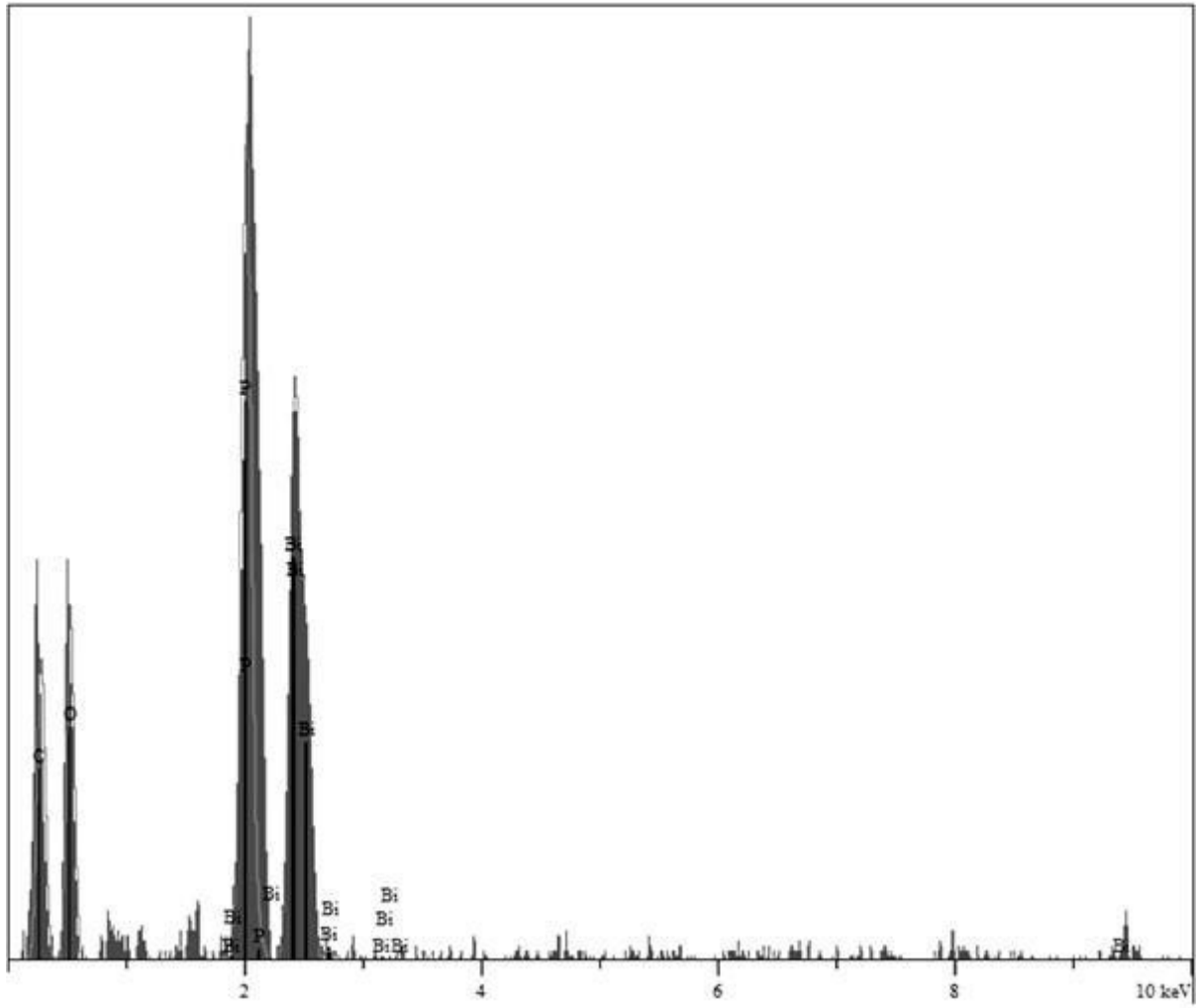


图4

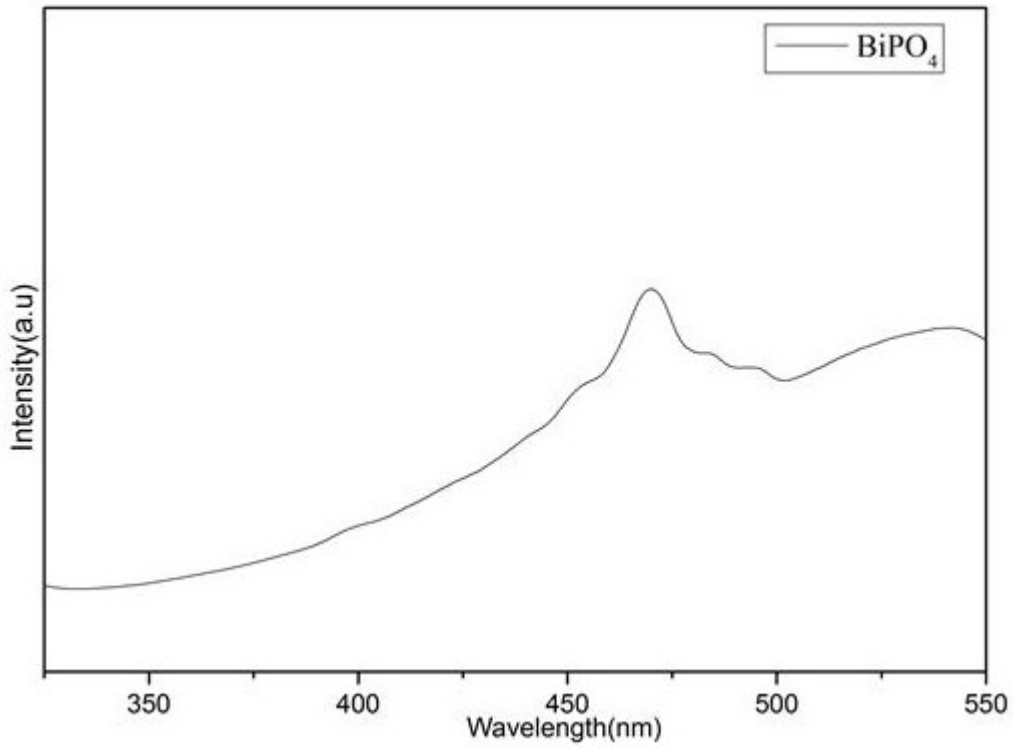


图5

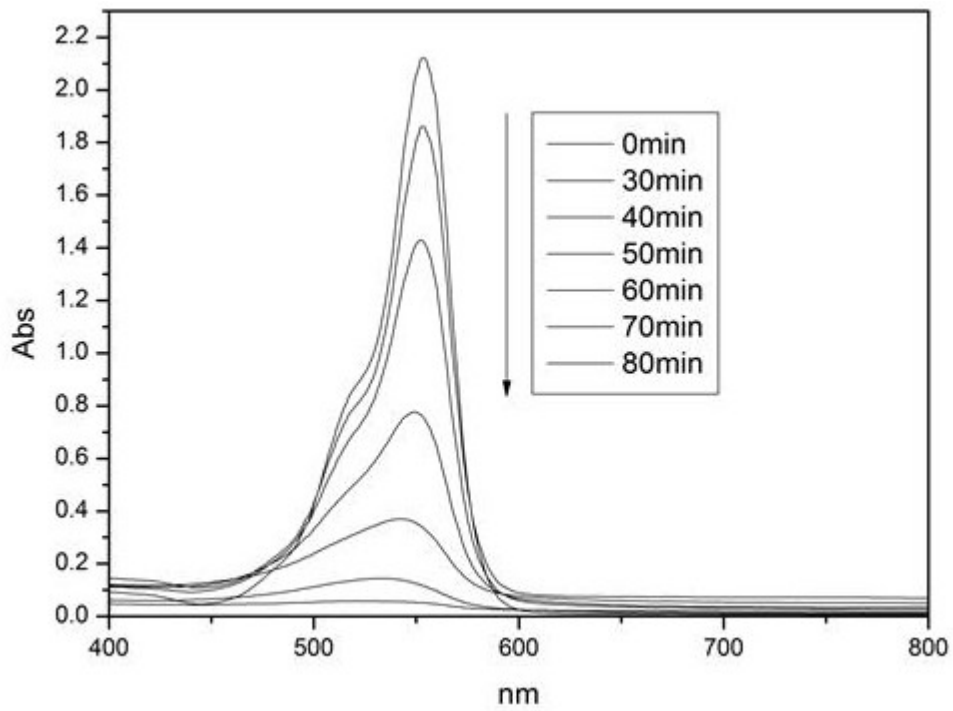


图6

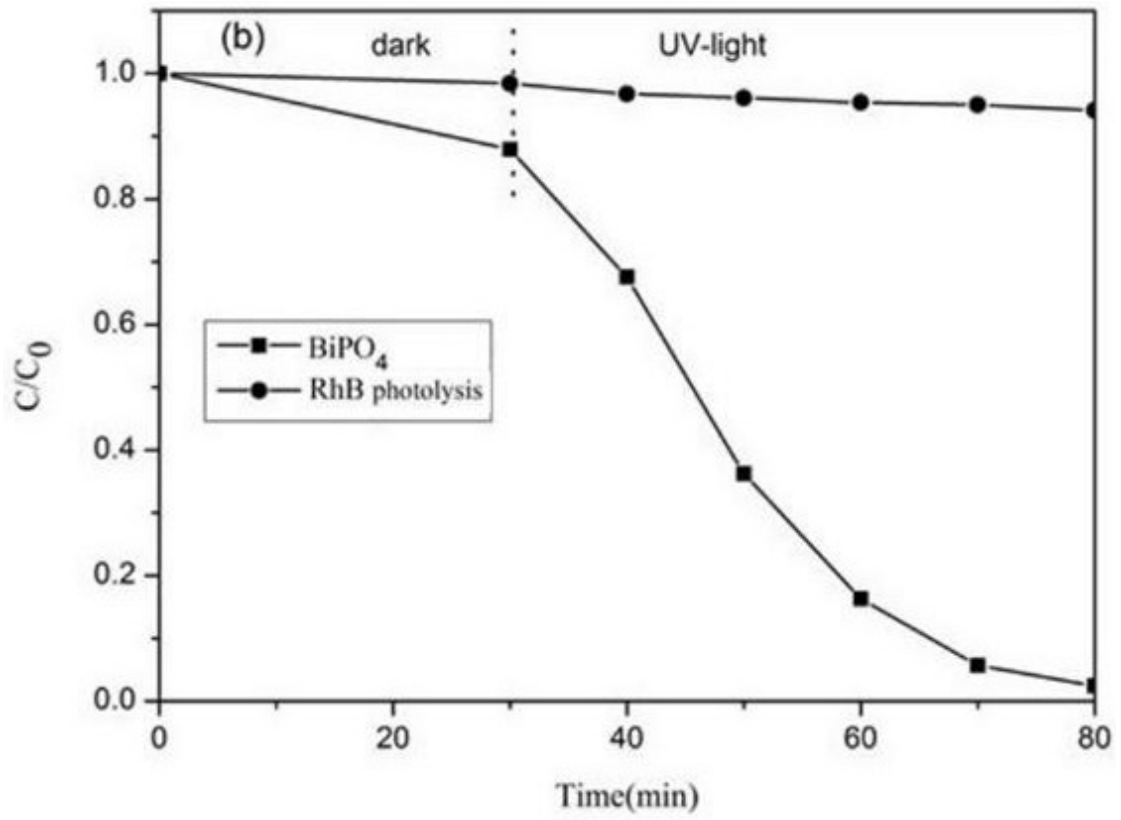


图7