



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105032394 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510439930. 1

(22) 申请日 2015. 07. 23

(71) 申请人 河南科技大学

地址 471003 河南省洛阳市涧西区西苑路  
48 号

(72) 发明人 逢显娟 李杰 杨晖 和素娜  
李瑞芳 王建刚 王学亭

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 牛爱周

(51) Int. Cl.

*B01J 23/20*(2006. 01)

*C02F 1/30*(2006. 01)

*C02F 1/58*(2006. 01)

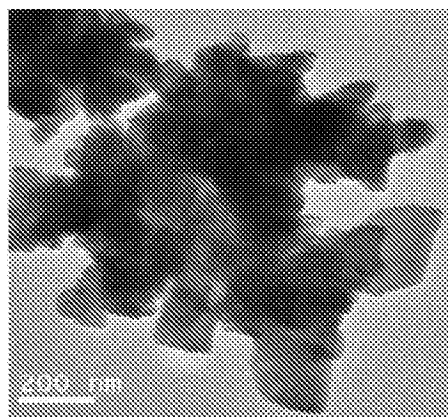
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

钒酸铋可见光催化剂、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钒酸铋可见光催化剂、制备方法及应用,属于无机纳米光催化剂技术领域。钒酸铋可见光催化剂由以下步骤制备得到:1) 将硝酸铋溶于浓度 5 ~ 7% 的硝酸中,得溶液 A 备用;将偏钒酸铵溶于水中,得溶液 B 备用;2) 将溶液 A、溶液 B 混合,并调节混合液 pH 值为 5 ~ 7,得钒酸铋纳米粉体前驱液;3) 取钒酸铋纳米粉体前驱液在超声功率 150 ~ 225W、温度 60 ~ 75℃ 下超声回流反应 2 ~ 6h,即得。本发明采用超声辅助回流法制备钒酸铋可见光催化剂,工艺简单,操作简便,反应条件温且反应时间短,制备的钒酸铋为片状材料,具有良好的可见光催化活性,可用于污水中有机污染物的光催化降解。



1. 钒酸铋可见光催化剂,其特征在於:由以下步骤制备得到:

1) 将硝酸铋溶于浓度 5 ~ 7% 的硝酸中,得溶液 A 备用;将偏钒酸铵溶于水中,得溶液 B 备用;

2) 将溶液 A、溶液 B 混合,并调节混合液 pH 值为 5 ~ 7,得钒酸铋纳米粉体前驱液;

3) 取钒酸铋纳米粉体前驱液在超声功率 150 ~ 225W、温度 60 ~ 75°C 下超声回流反应 2 ~ 6h,即得。

2. 根据权利要求 1 所述的钒酸铋可见光催化剂,其特征在於:步骤 1) 中硝酸铋与偏钒酸铵的物质的量之比为 (0.98 ~ 1.02) : (0.98 ~ 1.02)。

3. 根据权利要求 1 所述的钒酸铋可见光催化剂,其特征在於:步骤 1) 中硝酸铋与硝酸的料液比为 1: (20 ~ 40) g/mL。

4. 根据权利要求 1 所述的钒酸铋可见光催化剂,其特征在於:步骤 1) 中偏钒酸铵与水的料液比为 1: (75 ~ 90) g/mL。

5. 钒酸铋可见光催化剂的制备方法,其特征在於:包括以下步骤:

1) 将硝酸铋溶于浓度 5 ~ 7% 的硝酸中,得溶液 A 备用;将偏钒酸铵溶于水中,得溶液 B 备用;

2) 将溶液 A、溶液 B 混合,并调节混合液 pH 值为 5 ~ 7,得钒酸铋纳米粉体前驱液;

3) 取钒酸铋纳米粉体前驱液在超声功率 150 ~ 225W、温度 60 ~ 75°C 下超声回流反应 2 ~ 6h,即得。

6. 根据权利要求 5 所述的钒酸铋可见光催化剂的制备方法,其特征在於:步骤 1) 中硝酸铋与偏钒酸铵的物质的量之比为 (0.98 ~ 1.02) : (0.98 ~ 1.02)。

7. 根据权利要求 5 所述的钒酸铋可见光催化剂的制备方法,其特征在於:步骤 1) 中硝酸铋与硝酸的料液比为 1: (20 ~ 40) g/mL。

8. 根据权利要求 5 所述的钒酸铋可见光催化剂的制备方法,步骤 1) 中偏钒酸铵与水的料液比为 1: (75 ~ 90) g/mL。

9. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的钒酸铋可见光催化剂在污水治理方面的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的应用,其特征在於:在可见光或太阳光辐射下,钒酸铋可见光催化剂在降解污水中有机污染物方面的应用;或者钒酸铋可见光催化剂在制备降解污水中有机污染物的制剂方面的应用。

## 钒酸铋可见光催化剂、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钒酸铋可见光催化剂,同时还涉及钒酸铋可见光催化剂的制备方法及应用,属于无机纳米光催化剂技术领域。

### 背景技术

[0002] 在世界性的环境污染日益严重的今天,如何有效地治理污染已经引起世界各国的广泛关注。在各种环境净化方法中,半导体光催化氧化技术作为一种新型的环境净化技术已经越来越为人们所关注。传统的光催化氧化技术主要采用二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )作为光催化剂,但是 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的禁带宽度仅为3.2eV,只对太阳光中的紫外线部分(仅占太阳光能的3~4%)有响应,这使得其作为光催化剂难以大规模推广应用。为了拓宽 $\text{TiO}_2$ 的响应波长,人们对 $\text{TiO}_2$ 进行了大量的改性研究,如离子掺杂、半导体复合、金属络合物敏化等方法,这些方法虽然使 $\text{TiO}_2$ 具有可见光催化性能,但同时也引入了大量的晶格缺陷和复合中心,造成其可见光催化效率低。

[0003] 近年来,人们发现单斜白钨矿结构的钒酸铋在可见光的辐射下,既能分解水产生氧气又能降解有机污染物,是一种具有潜在应用价值的可见光催化剂。目前,关于钒酸铋的制备方法主要有水热法、溶剂热法、液相合成法和固相合成法。然而,这些方法均存在一定的不足,如水热法和溶剂热法需要的反应温度较高,时间较长。如公布号CN103240074A的发明专利公开的一种暴露高活性晶面的钒酸铋光催化剂的制备方法,包括以下步骤:1)将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于1~4M的稀硝酸溶液中,搅拌使其完全溶解,然后缓慢加入0.45~0.65g的十二烷基磺酸钠,搅拌均匀,记为溶液A;2)取与步骤1)中所述 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等摩尔量的 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于1~4M的稀氨水溶液中,搅拌使其完全溶解,记为溶液B;3)将步骤1)所述的溶液A缓慢加入到步骤2)所述的溶液B中,搅拌使其混匀,用氨水溶液缓慢调节pH至6.5~8,继续搅拌30~120min得均匀混合液;4)将步骤3)得到的混合液转移到晶化釜中,160~200°C下晶化12~48h,自然冷却到室温;5)离心后分别用去离子水和无水乙醇洗涤晶化后的催化剂,并在60~100°C下干燥6~12h,得到钒酸铋纳米颗粒。该方法中反应温度高达160~200°C,且反应时间较长。而液相合成法需要对样品进行高温煅烧,样品的比表面积小。传统的固相合成法能耗高,晶格缺陷多,光催化活性低。因此,有必要开发一种简单、快速合成钒酸铋可见光催化剂的方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种钒酸铋可见光催化剂。

[0005] 同时,本发明还提供一种钒酸铋可见光催化剂的制备方法,其工艺简单、易操作,能快速合成钒酸铋可见光催化剂。

[0006] 最后,本发明还提供一种钒酸铋可见光催化剂的应用。

[0007] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0008] 钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0009] 1) 将硝酸铋溶于浓度 5 ~ 7% 的硝酸 (V/V) 中, 得溶液 A 备用; 将偏钒酸铵溶于水中, 得溶液 B 备用;

[0010] 2) 将溶液 A、溶液 B 混合, 并调节混合液 pH 值为 5 ~ 7, 得钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0011] 3) 取钒酸铋纳米粉体前驱液在超声功率 150 ~ 225W、温度 60 ~ 75°C 下超声回流反应 2 ~ 6h, 即得。

[0012] 步骤 1) 中硝酸铋与偏钒酸铵的物质的量之比为 (0.98 ~ 1.02) : (0.98 ~ 1.02), 优选为 1:1。

[0013] 步骤 1) 中硝酸铋溶于硝酸可在室温下进行, 硝酸铋与硝酸的料液比为 1: (20 ~ 40) g/mL。

[0014] 步骤 1) 中优选将偏钒酸铵溶于沸水中, 以加速溶解。

[0015] 步骤 1) 中偏钒酸铵与水的料液比为 1: (75 ~ 90) g/mL。

[0016] 步骤 2) 中优选将溶液 B 加入溶液 A 中, 采用滴加的方式, 滴加速度为 1 ~ 3mL/min, 以避免溶液中局部离子溶度过高, 使生成物团聚, 反应不完全。

[0017] 步骤 2) 中调节混合液 pH 值可选用碱性溶液, 优选为饱和碳酸氢钠溶液。

[0018] 步骤 3) 中超声回流反应完毕, 可采用水和无水乙醇反复洗涤沉淀, 再干燥得钒酸铋可见光催化剂成品。干燥优选真空干燥, 温度为 50 ~ 80°C。

[0019] 钒酸铋可见光催化剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0020] 1) 将硝酸铋溶于浓度 5 ~ 7% 的硝酸 (V/V) 中, 得溶液 A 备用; 将偏钒酸铵溶于水中, 得溶液 B 备用;

[0021] 2) 将溶液 A、溶液 B 混合, 并调节混合液 pH 值为 5 ~ 7, 得钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0022] 3) 取钒酸铋纳米粉体前驱液在超声功率 150 ~ 225W、温度 60 ~ 75°C 下超声回流反应 2 ~ 6h, 即得。

[0023] 步骤 1) 中硝酸铋与偏钒酸铵的物质的量之比为 (0.98 ~ 1.02) : (0.98 ~ 1.02), 优选为 1:1。

[0024] 步骤 1) 中硝酸铋溶于硝酸可在室温下进行, 硝酸铋与硝酸的料液比为 1: (20 ~ 40) g/mL。

[0025] 步骤 1) 中优选将偏钒酸铵溶于沸水中, 以加速溶解。

[0026] 步骤 1) 中偏钒酸铵与水的料液比为 1: (75 ~ 90) g/mL。

[0027] 步骤 2) 中优选将溶液 B 加入溶液 A 中, 采用滴加的方式, 滴加速度为 1 ~ 3mL/min, 以避免溶液中局部离子溶度过高, 使生成物团聚, 反应不完全。

[0028] 步骤 2) 中调节混合液 pH 值可选用碱性溶液, 优选为饱和碳酸氢钠溶液。

[0029] 步骤 3) 中超声回流反应完毕, 可采用水和无水乙醇反复洗涤沉淀, 再干燥得钒酸铋可见光催化剂成品。干燥优选真空干燥, 温度为 50 ~ 80°C。

[0030] 钒酸铋可见光催化剂的应用, 具体为钒酸铋可见光催化剂在污水治理方面的应用, 如在可见光或太阳光辐射下, 降解如污水中有机污染物 (如亚甲基蓝) 方面的应用, 或者在制备降解如污水中有机污染物的制剂方面的应用。

[0031] 本发明的有益效果:

[0032] 本发明采用超声辅助回流法制备钒酸铋可见光催化剂, 其为片状材料, 具有良好的可见光催化活性, 可用于污水中有机污染物的光催化降解。

[0033] 本发明中钒酸铋可见光催化剂的制备工艺简单,操作简便,反应条件温和,反应时间短,对设备及反应条件无过高要求,所用试剂、仪器均廉价易得。

#### 附图说明

[0034] 图 1 为试验例中钒酸铋的 X 射线衍射图;

[0035] 图 2 为钒酸铋的透射电镜图;

[0036] 图 3 为钒酸铋的紫外-可见漫反射图;

[0037] 图 4 为钒酸铋催化降解亚甲基蓝的活性图。

#### 具体实施方式

[0038] 下述实施例仅对本发明作进一步详细说明,但不构成对本发明的任何限制。

##### [0039] 实施例 1

[0040] 本实施例中的钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0041] 1) 室温下,将 0.970g 五水硝酸铋溶于 30mL 浓度 7% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.234g 偏钒酸铵溶于 20mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0042] 2) 将溶液 B 滴加到溶液 A 中,控制滴加速度为 1mL/min,搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 7,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0043] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于烧瓶中,在超声功率 225W、温度 75℃ 水浴条件下超声回流反应 3h,反应结束后所得沉淀用去离子水和无水乙醇反复洗涤,再置于 60℃ 下真空干燥 4h,即得。

##### [0044] 实施例 2

[0045] 本实施例中的钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0046] 1) 室温下,将 0.970g 五水硝酸铋溶于 30mL 浓度 7% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.234g 偏钒酸铵溶于 20mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0047] 2) 将溶液 B 滴加到溶液 A 中,控制滴加速度为 2mL/min,搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 6,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0048] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于烧瓶中,在超声功率 175W、温度 75℃ 水浴条件下超声回流反应 2h,反应结束后所得沉淀用去离子水和无水乙醇反复洗涤,再置于 50℃ 下真空干燥 6h,即得。

##### [0049] 实施例 3

[0050] 本实施例中的钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0051] 1) 室温下,将 1.00g 五水硝酸铋溶于 40mL 浓度 6% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.241g 偏钒酸铵溶于 20mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0052] 2) 将溶液 B 滴加到溶液 A 中,控制滴加速度为 2mL/min,搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 6,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0053] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于烧瓶中,在超声功率 200W、温度 70℃ 水浴条件下超声回流反应 2h,反应结束后所得沉淀用去离子水和无水乙醇反复洗涤,再置于 80℃ 下真空干燥 2.5h,即得。

##### [0054] 实施例 4

[0055] 本实施例中的钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0056] 1) 室温下,将 1.00g 五水硝酸铋溶于 40mL 浓度 5% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.241g 偏钒酸铵溶于 20mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0057] 2) 将溶液 B 滴加到溶液 A 中,控制滴加速度为 3mL/min,搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 5,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0058] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于烧瓶中,在超声功率 225W、温度 60°C 水浴条件下超声回流反应 6h,反应结束后所得沉淀用去离子水和无水乙醇反复洗涤,再置于 80°C 下真空干燥 2h,即得。

[0059] 实施例 5

[0060] 本实施例中的钒酸铋可见光催化剂,由以下步骤制备得到:

[0061] 1) 室温下,将 1.00g 五水硝酸铋溶于 20mL 浓度 5% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.241g 偏钒酸铵溶于 20mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0062] 2) 将溶液 B 滴加到溶液 A 中,控制滴加速度为 3mL/min,搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 5,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0063] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于烧瓶中,在超声功率 225W、温度 75°C 水浴条件下超声回流反应 4h,反应结束后所得沉淀用去离子水和无水乙醇反复洗涤,再置于 70°C 下真空干燥 4h,即得。

[0064] 实施例 6

[0065] 钒酸铋可见光催化剂在污水处理方面的应用,具体为在可见光辐射下,降解污水中亚甲基蓝方面的应用。

[0066] 实施例 7

[0067] 钒酸铋可见光催化剂在污水处理方面的应用,具体为制备降解污水中有机污染物的制剂方面的应用。

[0068] 对比例

[0069] 本对比例中的钒酸铋催化剂由以下步骤制备得到:

[0070] 1) 室温下,称取 2.425g 的五水硝酸铋溶于 35mL 浓度 5% 的硝酸 (V/V) 中,得溶液 A 备用;将 0.585g 偏钒酸铵溶于 35mL 沸水中,得溶液 B 备用;

[0071] 2) 将溶液 A、溶液 B 混合并搅拌均匀,滴加饱和碳酸氢钠溶液调节混合液的 pH 值为 7,继续搅拌 0.5h,得到钒酸铋纳米粉体前驱液;

[0072] 3) 将钒酸铋纳米粉体前驱液置于 100mL 具聚四氟乙烯衬里的反应釜中,在 180°C 下晶化 24h,自然冷却至室温,所得沉淀用去离子水反复洗涤,再置于 70°C 下真空干燥 10h,即得。

[0073] 试验例

[0074] 1、采用 XRD、UV-Vis 对实施例 1 及对比例制备的钒酸铋进行表征,同时采用 TEM 对实施例 1 制备的钒酸铋进行表征

[0075] 图 1 为钒酸铋的 XRD 谱图,从图中可以看出,实施例 1 及对比例制备的钒酸铋的衍射峰均与单斜相白钨矿结构的钒酸铋相吻合,与 PDF 标准卡 (JCPDS 14-0688) 的衍射峰相一致。其中,实施例 1 制备的钒酸铋的衍射峰强度高于对比例,说明其结晶度优于对比例。

[0076] 图 2 为钒酸铋的透射电镜图,从图中可以看出,实施例 1 制备的钒酸铋由 200nm 左

右的片状结晶堆积而成。

[0077] 图 3 为钒酸铋的紫外 - 可见漫反射谱图,从图中可以看出,实施例 1 及对比例制备的钒酸铋在可见光区域均有较强的吸收峰,其吸收边在 530nm 左右。其中,实施例 1 制备的钒酸铋在可见光区的吸收强度高于对比例,而吸收强度的增加有利于提高其光催化活性。

[0078] 2、实施例 1 及对比例制备的钒酸铋对亚甲基蓝的催化降解活性试验

[0079] 采用实施例 1 及对比例制备的钒酸铋在可见光下催化降解亚甲基蓝 (MB),对比二者的催化活性,试验结果如图 4 所示。

[0080] 试验方法:反应光源为置于双层玻璃夹套(通冷凝水)中的 500W 卤钨灯,使用滤光片保证入射光为可见光( $420 < \lambda < 800\text{nm}$ )。以 80mL  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  的亚甲基溶液 (MB) 为模拟污染物,100mg 实施例 1 及对比例制备的钒酸铋为可见光催化剂,试验结果见图 4。从图中可以看出,经过 6h 可见光照射,实施例 1 制备的钒酸铋对 MB 的去除率达 94.4%,而对比例制备钒酸铋对 MB 的去除率为 67.4%,说明实施例 1 制备钒酸铋的光催化活性显著优于对比例。

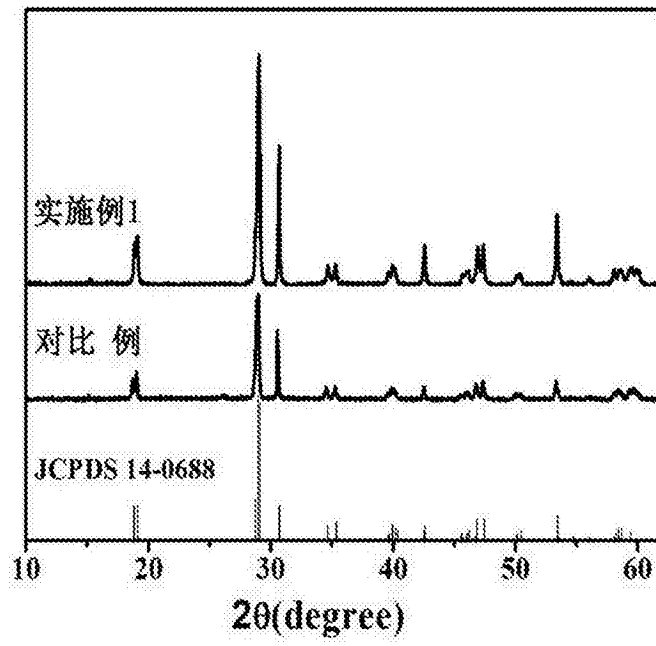


图 1

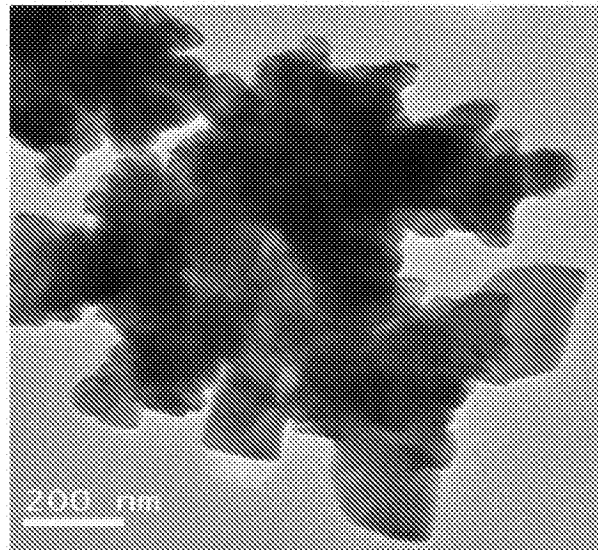


图 2



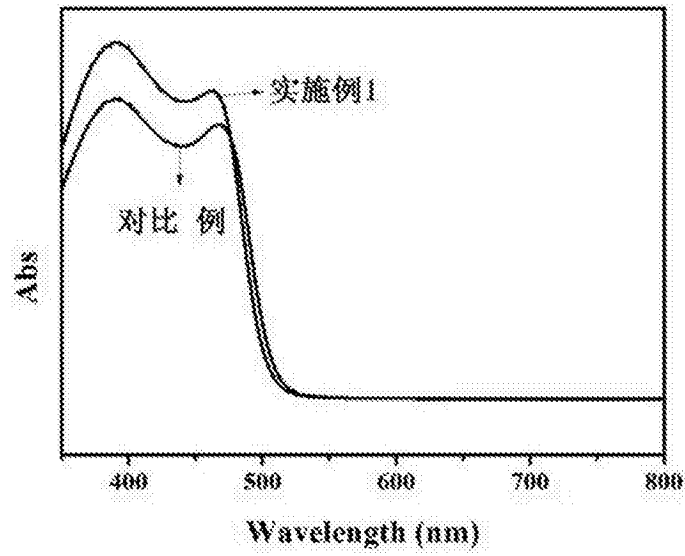


图 3

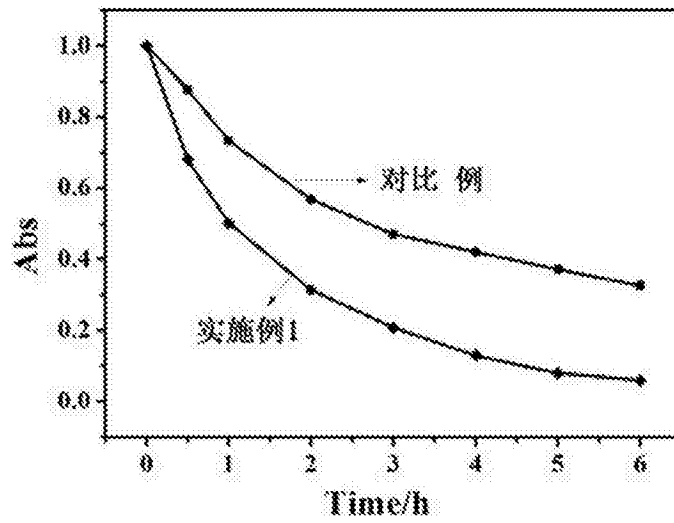


图 4