



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105664921 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201610132915. 7

(22) 申请日 2016. 03. 09

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1
号

(72) 发明人 曹丽云 李妍 黄剑锋 李嘉胤
介燕妮 姚春燕 吴建鹏

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 安彦彦

(51) Int. Cl.

B01J 23/30(2006. 01)

A62D 3/17(2007. 01)

A62D 101/26(2007. 01)

A62D 101/28(2007. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备
方法

(57) 摘要

一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备
方法, 将 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 水溶液、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液、
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液混合均匀, 得到混合溶液, 向
混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液, 搅拌
均匀后调节 pH 值为 1 ~ 2, 然后在 120 ~ 180℃ 下
进行水热反应 5 ~ 15h, 后处理得到粉末, 将粉末
中的碳元素除去, 得到纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催
化剂。本发明制备的 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 纳米材料为纳米颗
粒状结构, 具有较大的比表面积, 增大了光催化剂
与有机染料的接触面积, 有利于光催化反应的进
行。本发明制备方法简便, 易于实现。

1. 一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，按 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 摩尔比(2~3):(0.5~1):(0.5~1)，将 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 水溶液、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液、 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液混合均匀，得到混合溶液，向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液，搅拌均匀后调节pH值为1~2，然后在120~180℃下进行水热反应5~15h，后处理得到粉末，将粉末中的碳元素除去，得到纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂；其中，聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液的体积为混合溶液体积的1~2%。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，所述 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 水溶液的浓度为0.5~1mol/L， $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液的浓度为0.2~0.8mol/L， $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液的浓度为0.2~0.8mol/L，聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液的浓度为0.01~0.05mol/L。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，所述混合均匀是在40~50℃下搅拌20~30min。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，所述搅拌均匀具体是在40~50℃下进行的，并且搅拌的时间为10~20min。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，所述pH值是采用2~3mol/L的盐酸调节的。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，将调节pH值为1~2后的溶液加入到高压水热反应釜中，高压水热反应釜的体积填充比为50%~70%。

7. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，后处理具体过程为：将水热反应5~15h的产物离心分离后，分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次，干燥后得到粉末。

8. 根据权利要求7所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，干燥的温度为60~80℃，时间为10~30min。

9. 根据权利要求1所述的一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，其特征在于，将粉末中的碳元素除去通过以下方法实现：将粉末在500~700℃下于空气气氛中反应1~3h。

一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域，具体涉及一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 钨和钼均为钼系材料，它们的离子具有相同的离子半径，因此三氧化钨(WO_3)和三氧化钼(MoO_3)是众所周知的具有相似物理化学性质的金属氧化物。它们均是具有相同晶格缺陷的n型半导体材料，其主要缺陷为氧缺陷，它们的气体敏感特性和光催化特性被广泛研究。此外，由于钨和钼的氧化物的非化学计量比形式的独特活性，因此被广泛用做电化学材料的研究。

[0003] $W_xMo_{1-x}O_3$ 体系展现了由于氢插层和高温而引起的“位移性”和“重建性”相转变，从而导致电子结构和原子结构的重排。多晶的 $W_xMo_{1-x}O_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 0.9)纳米颗粒可以通过高温合成而获得。C. Malagù等[C. Malagù, Maria Cristina Carotta, A. Cervi, et al. Morphological differences affecting the dielectric response of MoO_3-WO_3 and WO_3 thick films[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(10):1-3.]通过溶胶凝胶法制备出具有气体敏感特性的 $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ 颗粒。Sukeun Yoon等[Sukeun Yoon, Arumugam Manthiram. Microwave-hydrothermal synthesis of $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ and carbon-decorated WO_x-MoO_2 nanorod anodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:4082-4085.]通过微波辅助水热法和微波辅助溶剂热法制备出具有电学性能的棒状 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 。H. Hassan等[H. Hassan, T. Zaki, S. Mikhail, et al. Optimization of the synthesis of nanostructured tungsten-molybdenum bimetallic oxide[J]. International Scholarly Research Network, 2012, 1-13.]制备了双金属 $W_{0.5}Mo_{0.5}O_3$ 纳米颗粒。

[0004] 目前，对于钨-钼双金属氧化物研究较少，原因是工艺大多较为复杂。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，该方法制得的产物结晶性能好，尺寸可控；原料简单，易于合成。

[0006] 为实现上述目的，本发明采用如下的技术方案：

[0007] 一种纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂的制备方法，按 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 摩尔比(2~3):(0.5~1):(0.5~1)，将 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 水溶液、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液、 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液混合均匀，得到混合溶液，向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液，搅拌均匀后调节pH值为1~2，然后在120~180℃下进行水热反应5~15h，后处理得到粉末，将粉末中的碳元素除去，得到纳米 $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ 高性能光催化剂；其中，聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液的体积为混合溶液体积的1~2%。

[0008] 所述 $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 水溶液的浓度为0.5~1mol/L， $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 水溶液的浓度为0.2

~0.8mol/L, Na₂MoO₄ • 2H₂O水溶液的浓度为0.2~0.8mol/L, 聚氧乙烯脂肪醇醚水溶液的浓度为0.01~0.05mol/L。

[0009] 所述混合均匀是在40~50℃下搅拌20~30min。

[0010] 所述搅拌均匀具体是在40~50℃下进行的, 并且搅拌的时间为10~20min。

[0011] 所述pH值是采用2~3mol/L的盐酸调节的。

[0012] 将调节pH值为1~2后的溶液加入到高压水热反应釜中, 高压水热反应釜的体积填充比为50%~70%。

[0013] 后处理具体过程为: 将水热反应5~15h的产物离心分离后, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次, 干燥后得到粉末。

[0014] 干燥的温度为60~80℃, 时间为10~30min。

[0015] 将粉末中的碳元素除去通过以下方法实现: 将粉末在500~700℃下于空气气氛中反应1~3h。

[0016] 与现有技术相比, 本发明具有的有益效果:

[0017] 本发明采用C₆H₁₂O₆ • H₂O、Na₂WO₄ • 2H₂O、Na₂MoO₄ • 2H₂O为原料, 通过水热反应, 得到纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂, 所合成的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃纳米材料具有较好的光催化性能, 原因是由于钼离子置换了晶格中的钨, 增加了氧化钨的晶格缺陷, 并且钼离子的离子半径小于钨离子的离子半径, 当钼掺杂后引起晶格塌陷, 进而使晶格缺陷呈电负性, 成为空穴的捕获中心, 增强电子空穴对的分离效率, 从而提高光催化活性。但过多的钼可能成为电子空穴对的再复合中心, 增加电子空穴对的复合效率, 光催化活性降低。此外, 本发明制备的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃纳米材料为纳米颗粒状结构, 具有较大的比表面积, 增大了光催化剂与有机染料的接触面积, 有利于光催化反应的进行。本发明中聚氧乙烯脂肪醇醚起的是活化葡萄糖表面的作用, 利于W、Mo长在葡萄糖表面。本发明制备方法简便, 易于实现。实验测试结果表明: 在1000W的氙灯下光降解甲基橙1h, 降解率可达到95%; 具有良好的电学性能, 首次库伦效率可达到85%。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1制备的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃的XRD图谱。

[0019] 图2为本发明实施例1制备的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃在50k放大倍数下的SEM照片。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图通过具体实施例进行详细说明。

[0021] 实施例1

[0022] 1)配制0.5mol/L的C₆H₁₂O₆ • H₂O(葡萄糖)蒸馏水溶液, 0.2mol/L的Na₂WO₄ • 2H₂O蒸馏水溶液, 0.2mol/L的Na₂MoO₄ • 2H₂O蒸馏水溶液以及0.01mol/L的聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液。

[0023] 2)将上述溶液按摩尔比C₆H₁₂O₆ • H₂O:Na₂WO₄ • 2H₂O:Na₂MoO₄ • 2H₂O=2:1:1的比例混合, 在40℃下搅拌30min, 得到混合溶液。然后向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液, 在40℃下搅拌20min。其中, 聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液的体积为混合溶液体积的1%。

- [0024] 3)用浓度为2mol/L的盐酸调节pH=1。
- [0025] 4)然后倒入聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,保持体积填充比为50%。
- [0026] 5)将密封好的反应釜放入均相水热反应仪中,在温度为120℃下反应15h。
- [0027] 6)反应结束后自然冷却至室温,将最终反应物离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。将离心、洗涤后的粉体物质放入60℃真空烘箱中干燥30min。
- [0028] 7)将干燥后所得样品放入箱式高温电阻炉中,在温度为500℃下,在空气气氛下反应3h,即获得纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂。
- [0029] 由图1可以看出:本发明制备的产物为混合有少量W_{0.3}的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃材料。
- [0030] 由图2可以看出:本发明得到的W_{0.4}Mo_{0.6}O₃是一种纳米颗粒状结构。
- [0031] 实施例2
- [0032] 1)配制0.8mol/L的C₆H₁₂O₆·H₂O蒸馏水溶液,0.5mol/L的Na₂WO₄·2H₂O蒸馏水溶液,0.5mol/L的Na₂MoO₄·2H₂O蒸馏水溶液以及0.03mol/L的聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液。
- [0033] 2)将上述溶液按摩尔比C₆H₁₂O₆·H₂O:Na₂WO₄·2H₂O:Na₂MoO₄·2H₂O=3:1:1的比例混合,在45℃下搅拌25min,得到混合溶液。然后向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液,在45℃下搅拌15min。其中,聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液的体积为混合溶液体积的1.5%。
- [0034] 3)用浓度为2mol/L的盐酸调节pH=1.5。
- [0035] 4)然后倒入聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,保持体积填充比为60%。
- [0036] 5)将密封好的反应釜放入均相水热反应仪中,在温度为150℃下反应10h。
- [0037] 6)反应结束后自然冷却至室温,将最终反应物离心分离后,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。将离心、洗涤后的粉体物质放入70℃真空烘箱中干燥20min。
- [0038] 7)将干燥后所得样品放入箱式高温电阻炉中,在温度为600℃下,在空气气氛下反应2h,即获得纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂。
- [0039] 实施例3
- [0040] 1)配制1mol/L的C₆H₁₂O₆·H₂O蒸馏水溶液,0.8mol/L的Na₂WO₄·2H₂O蒸馏水溶液,0.8mol/L的Na₂MoO₄·2H₂O蒸馏水溶液以及0.05mol/L的聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液。
- [0041] 2)将上述溶液按摩尔比C₆H₁₂O₆·H₂O:Na₂WO₄·2H₂O:Na₂MoO₄·2H₂O=4:1:1的比例混合,在50℃下搅拌20min,得到混合溶液。然后向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液,在50℃下搅拌10min。其中,聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液的体积为混合溶液体积的2%。
- [0042] 3)用浓度为3mol/L的盐酸调节pH=2。
- [0043] 4)然后倒入聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,保持体积填充比为70%。
- [0044] 5)将密封好的反应釜放入均相水热反应仪中,在温度为180℃下反应5h。
- [0045] 6)反应结束后自然冷却至室温,将最终反应物离心分离后,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。将离心、洗涤后的粉体物质放入80℃真空烘箱或者冷冻干燥箱中干燥10min。
- [0046] 7)将干燥后所得样品放入箱式高温电阻炉中,在温度为700℃下,在空气气氛下反应为1h,即获得纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂。
- [0047] 实施例4
- [0048] 1)配制0.6mol/L的C₆H₁₂O₆·H₂O蒸馏水溶液,0.6mol/L的Na₂WO₄·2H₂O蒸馏水溶液,

0.4mol/L的Na₂MoO₄·2H₂O蒸馏水溶液以及0.02mol/L的聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液。

[0049] 2)将上述溶液按摩尔比C₆H₁₂O₆·H₂O:Na₂W₀₄·2H₂O:Na₂MoO₄·2H₂O=3:0.5:1的比例混合,在50℃下搅拌30min,得到混合溶液。然后向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液,在47下搅拌10min。其中,聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液的体积为混合溶液体积的1%。

[0050] 3)用浓度为2mol/L的盐酸调节pH=1。

[0051] 4)然后倒入聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,保持体积填充比为50%。

[0052] 5)将密封好的反应釜放入均相水热反应仪中,在温度为140℃下反应12h。

[0053] 6)反应结束后自然冷却至室温,将最终反应物离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。将离心、洗涤后的粉体物质放入60℃真空烘箱中干燥30min。

[0054] 7)将干燥后所得样品放入箱式高温电阻炉中,在温度为550℃下,在空气气氛下反应2.5h,即获得纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂。

[0055] 实施例5

[0056] 1)配制0.7mol/L的C₆H₁₂O₆·H₂O蒸馏水溶液,0.4mol/L的Na₂W₀₄·2H₂O蒸馏水溶液,0.2mol/L的Na₂MoO₄·2H₂O蒸馏水溶液以及0.01mol/L的聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液。

[0057] 2)将上述溶液按摩尔比C₆H₁₂O₆·H₂O:Na₂W₀₄·2H₂O:Na₂MoO₄·2H₂O=2.5:1:0.5的比例混合,在40℃下搅拌25min,得到混合溶液。然后向混合溶液中加入聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液,在50下搅拌20min。其中,聚氧乙烯脂肪醇醚蒸馏水溶液的体积为混合溶液体积的2%。

[0058] 3)用浓度为2mol/L的盐酸调节pH=2.5。

[0059] 4)然后倒入聚四氟乙烯内衬高压水热反应釜中,保持体积填充比为60%。

[0060] 5)将密封好的反应釜放入均相水热反应仪中,在温度为170℃下反应8h。

[0061] 6)反应结束后自然冷却至室温,将最终反应物离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。将离心、洗涤后的粉体物质放入70℃真空烘箱中干燥20min。

[0062] 7)将干燥后所得样品放入箱式高温电阻炉中,在温度为650℃下,在空气气氛下反应1.5h,即获得纳米W_{0.4}Mo_{0.6}O₃高性能光催化剂。

[0063] 实验测试结果表明:在1000W的氙灯下光降解甲基橙1h,降解率可达到95%;具有良好的电学性能,首次库伦效率可达到85%。

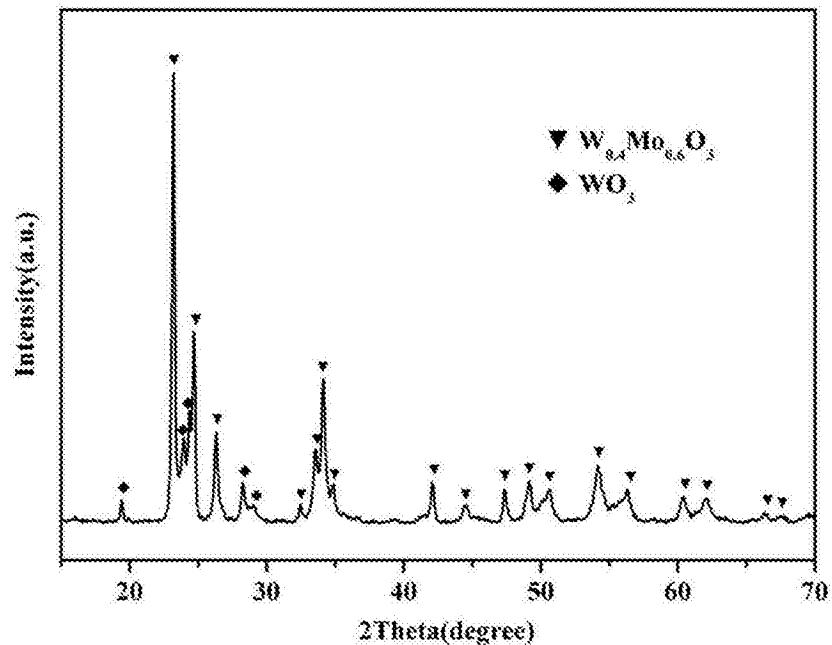


图1

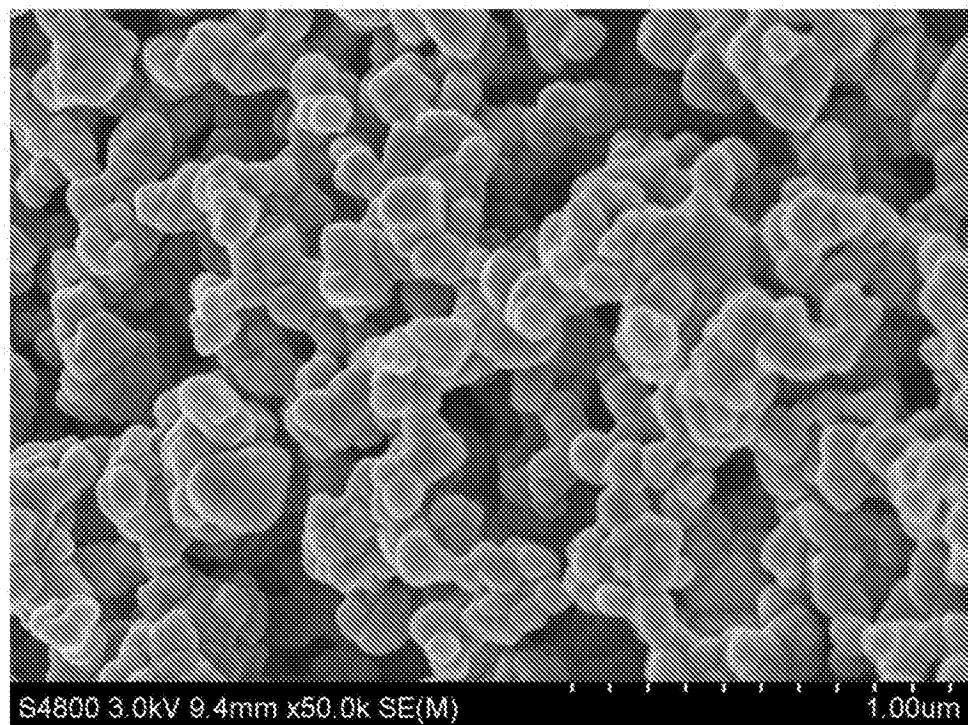


图2