



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102294271 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201110173567. 5

(22) 申请日 2011. 06. 24

(73) 专利权人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路 5 号

(72) 发明人 赵洁 姚秉华 何强 余晓皎

张健 钮金芬

(74) 专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 李娜

(51) Int. Cl.

B01J 31/36(2006. 01)

B01J 31/40(2006. 01)

C02F 1/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101362084 A, 2009. 02. 11, 说明书第 1 页
第 4 段至第 2 页第 7 段.

CN 101884917 A, 2010. 11. 17, 说明书具体实施方式.

CN 101716503 A, 2010. 06. 02, 说明书第 5 段

至第 13 段.

Lu Wang et al..Visible light responsive bismuth niobate photocatalyst: enhanced contaminant degradation and hydrogen generation. 《Journal of Materials Chemistry》. 2010, 第 20 卷第 8406 页实验部分.

Gaoke Zhang et al..Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property. 《Journal of Hazardous Materials》. 2009, 第 172 卷第 987 页第 2 节.

审查员 赵莹

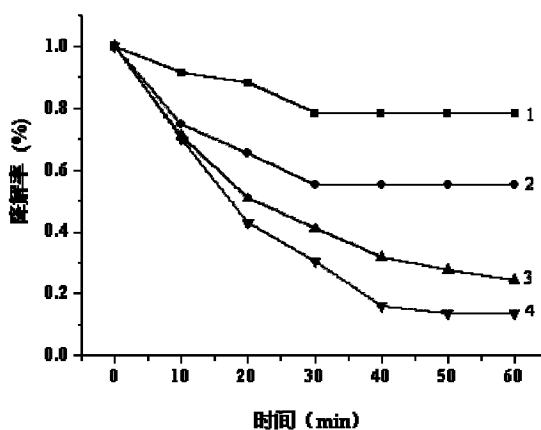
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法

(57) 摘要

一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法,包括以下步骤:制备纳米铌酸铋光催化剂:称取适量纳米铌酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂,控制其两者质量比使树脂负载量为 5%~25%,将其两者放置于无水乙醇中,在超声波清洗机中超声反应,使充分反应;将得到的混合物抽滤,自然干燥后,置于真空干燥箱中以 8℃~10℃/min 的速度升温至 180℃~200℃,保温 0.5h~1h,随炉冷却,取出,即得。本发明方法首次将 LSA900C 型合成树脂用于光催化剂铌酸铋的负载,与现有技术相比,制得的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂催化效率高、催化活性大、负载牢固性强且使用寿命长。



1. 一种合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 1、制备纳米铈酸铋光催化剂:

步骤 1a、称取摩尔比为 1 : 2 的五氧化二铈和柠檬酸铋铵;

步骤 1b、将步骤 1a 称取的五氧化二铈在浓度为 48%~51% 的氢氟酸中充分溶解,将得到的混合溶液在 70℃~100℃ 温度下水热反应 3h~6h,自然冷却后,加入浓度为 28% 的氨水直至析出沉淀,用浓度为 5%~8% 的氨水洗涤该沉淀物,将洗涤后的该沉淀物在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸溶液中充分溶解,所得溶液记为 A 溶液;

步骤 1c、将步骤 1a 称取的柠檬酸铋铵在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸铵溶液中充分溶解,将得到的混合溶液磁力搅拌 1h~2h,所得溶液记为 B 溶液;

步骤 1d、将步骤 1b 得到的 A 溶液以及步骤 1c 得到的 B 溶液混合并搅拌均匀,得到凝胶状物质,烘干,在 200℃~600℃ 的温度下,煅烧 8h~10h,即得纳米铈酸铋光催化剂;

步骤 2、称取适量纳米铈酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂,控制其两者质量比使树脂负载量为 5%~25%,将其两者放置于无水乙醇中,在超声波清洗机中超声反应 30min~40min,使纳米铈酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂充分反应,得到固液混合物;

步骤 3、将步骤 2 得到的固液混合物抽滤,自然干燥 12h~14h 后,置于真空干燥箱中以 8℃~10℃/min 的速度升温至 180℃~200℃,保温 0.5h~1h,随炉冷却,取出,即得合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂。

2. 按照权利要求 1 所述合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1b 中,所述水热反应所用设备为有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜。

3. 按照权利要求 1 所述合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1c 中,所述磁力搅拌所用设备为磁力搅拌器。

一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光催化剂制备技术领域,具体涉及一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 自 1972 年 TiO_2 被用于光解水以来,研发半导体光催化材料并将其用于有机污染物的降解,是材料领域的热门课题。这种光催化氧化技术,可将有毒有害的有机污染物转变为二氧化碳、水、无机离子或比原有机物毒性小的物质,具有少污染或无污染、设备简单、操作方便、高效等优点。近三十年来,以 TiO_2 为代表传统光催化剂和以铌酸银 (AgNbO_3)、铌酸铅 ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)、铌酸铟 (InNbO_4) 和铌酸铋 (BiNbO_4) 为代表的新型催化剂,等得到了广泛而深入的研究。但大多数学者采用的是粉体直接催化,这种方法分离回收困难,使得该技术难以得到推广应用。因此,寻找合适的载体,实现光催化材料的负载,对于该技术大规模实用化和商品化具有重要的意义。

[0003] 目前,光催化剂的负载多采用玻璃珠、层状石墨、陶瓷球、海砂、天然矿物等。这些载体可不同程度的改善光催化剂的催化效果,但都存在载体来源不稳定、载体使用寿命短及难以发挥载体自身的特点等问题,不利于推广使用。

[0004] 合成树脂是一类人工合成的高分子聚合物,不同型号的树脂具有不同的性能,在食品、生物医药、化工催化及水处理等领域中已有较广泛的应用,随着合成树脂产业的发展,许多新型树脂被成功开发,如国产 LSA900C 型合成树脂,但对这些树脂的应用技术研究较少,制约了这些树脂的推广使用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法,首次将 LSA900C 型合成树脂用于光催化剂铌酸铋的负载,与现有技术相比,制得的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂催化效率高、催化活性大、负载牢固性强且使用寿命长。

[0006] 本发明所采用的技术方案是,一种合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤 1、制备纳米铌酸铋光催化剂:

[0008] 步骤 1a、称取摩尔比为 1 : 2 的五氧化二铌和柠檬酸铋铵;

[0009] 步骤 1b、将步骤 1a 称取的五氧化二铌在浓度为 48%~51% 的氢氟酸中充分溶解,将得到的混合溶液在 70℃~100℃ 温度下水热反应 3h~6h,自然冷却后,加入浓度为 28% 的氨水直至析出沉淀,用浓度为 5%~8% 的氨水洗涤该沉淀物,将洗涤后的该沉淀物在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸溶液中充分溶解,所得溶液记为 A 溶液;水热反应所用设备为有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜;

[0010] 步骤 1c、将步骤 1a 称取的柠檬酸铋铵在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸铵溶液中充分溶解,将得到的混合溶液磁力搅拌 1h~2h,所得溶液记为 B 溶液;磁力搅拌所用设备为磁

力搅拌器；

[0011] 步骤 1d、将步骤 1b 得到的 A 溶液以及步骤 1c 得到的 B 溶液混合并搅拌均匀，得到凝胶状物质，烘干，在 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的温度下，煅烧 $8\text{h} \sim 10\text{h}$ ，即得纳米铌酸铋光催化剂。

[0012] 步骤 2、称取适量纳米铌酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂，控制其两者质量比使树脂负载量为 $5\% \sim 25\%$ ，将其两者放置于无水乙醇中，在超声波清洗机中超声反应 $30\text{min} \sim 40\text{min}$ ，使纳米铌酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂充分反应，得到固液混合物。

[0013] 步骤 3、将步骤 2 得到的固液混合物抽滤，自然干燥 $12\text{h} \sim 14\text{h}$ 后，置于真空干燥箱中以 $8^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的速度升温至 $180^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，保温 $0.5\text{h} \sim 1\text{h}$ ，随炉冷却，取出，即得合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂。

[0014] 本发明方法的有益效果是：1、方法操作简便，不需特殊设备，成本低廉，且重复性良好，适合工业大量制备。2、通过本发明方法制得的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂能够高效催化降解水体中有机污染物，其催化效率高，催化活性大，负载牢固性强，使用寿命长。制得的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂能漂浮在水面，具有易分离，操作简便，可循环使用等优点。3、扩展了国产的新型合成树脂 LSA900C 型合成树脂的应用领域。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明方法制得的纳米铌酸铋光催化剂的 X 射线衍射图谱；

[0016] 图 2 为本发明方法所使用的 LSA900C 型合成树脂的扫描电镜图；

[0017] 图 3 为本发明方法制备的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的扫描电镜图；

[0018] 图 4 为本发明方法制备的合成树脂负载纳米铌酸铋光催化剂的降解曲线图。

具体实施方式

[0019] 步骤 1、制备纳米铌酸铋光催化剂，其具体步骤为：

[0020] 步骤 1a、称取质量为 1.0004g 的五氧化二铌 (Nb_2O_5)，以及质量为 3.4017g 的柠檬酸铋铵 ($\text{Bi}(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，其两者的摩尔比为 $1 : 2$ 。

[0021] 步骤 1b、将步骤 1a 称取的五氧化二铌在 $30\text{mL} \sim 50\text{mL}$ 、且浓度为 $48\% \sim 51\%$ 的氢氟酸中充分溶解，将得到的混合溶液在有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，在 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度下水热反应 $3\text{h} \sim 6\text{h}$ ，自然冷却后，加入浓度为 28% 的氨水直至析出沉淀，用浓度为 $5\% \sim 8\%$ 的氨水洗涤该沉淀物，将洗涤后的该沉淀物在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸溶液中充分溶解，所得溶液记为 A 溶液；

[0022] 步骤 1c、将步骤 1a 称取的柠檬酸铋铵在浓度为 0.2mol/L 的柠檬酸铵溶液中充分溶解，将得到的混合溶液在磁力搅拌器中磁力搅拌 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ ，所得溶液记为 B 溶液；

[0023] 步骤 1d、将步骤 1b 得到的 A 溶液以及步骤 1c 得到的 B 溶液混合并搅拌均匀，得到凝胶状物质，烘干，置于马弗炉中，并在 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 的温度下，煅烧 $8\text{h} \sim 10\text{h}$ ，即得纳米铌酸铋光催化剂。

[0024] 如图 1 所示，图中线条 2 为本实施例中制得的纳米铌酸铋光催化剂的 X 射线衍射图谱。

[0025] 步骤 2、称取质量为 0.1g 的纳米铌酸铋光催化剂，以质量为 $0.4 \sim 2\text{g}$ 的 LSA900C 型合成树脂，此时，树脂负载量为 $5\% \sim 25\%$ ；将称得的纳米铌酸铋光催化剂和 LSA900C 型

合成树脂放置于 20mL ~ 80mL 无水乙醇中, 纳米铈酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂在无水乙醇介质中, 使用超声波清洗机超声反应 30min ~ 40min, 使纳米铈酸铋光催化剂和 LSA900C 型合成树脂充分反应, 得到固液混合物。

[0026] 步骤 3、将步骤 2 得到的固液混合物抽滤, 自然干燥 12h ~ 14h 后, 置于真空干燥箱中以 8℃ ~ 10℃ /min 的速度升温至 180℃ ~ 200℃, 保温 0.5h ~ 1h, 随炉冷却, 取出, 即得合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂。

[0027] 如图 2 所示为, 本发明方法所使用的大孔吸附树脂 LSA900C 型合成树脂的扫描电镜图。如图 3 所示为, 本发明方法利用 LSA900C 型合成树脂制备的合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的扫描电镜图。

[0028] 使用本发明方法制备的合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂进行光催化降解实验。用奥硝唑作为光催化活性的降解模型。取浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的奥硝唑溶液和 0.1g 合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂一同加入反应器, 光源为 300W 紫外高压汞灯。在每次光照开始前, 先超声 30min 达到吸附 - 解吸平衡, 然后抽取一个 0min 的样本作为之后数据的参考。打开紫外灯光源开始光照, 实验过程中通冷却水和空气, 每隔 10min 取样一次, 分离除去负载光催化剂后, 取上层清液测试其紫外 - 可见吸收光谱。不同时间取样的吸收峰峰值和 0min 时母液峰值的比值就是降解率。试验结果如图 4 所示。

[0029] 图 4 中, 横坐标为降解时间, 纵坐标为降解率, 线 1 为奥硝唑空白溶液, 线 2 为铈酸铋的降解曲线, 线 4 为本实施例制备的合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的降解曲线。从图 4 可以看出, 本发明方法制备的合成树脂负载纳米铈酸铋光催化剂的降解率大于铈酸铋和奥硝唑空白溶液的降解率, 说明其降解效果优于直接使用纳米铈酸铋光催化剂的降解效果。

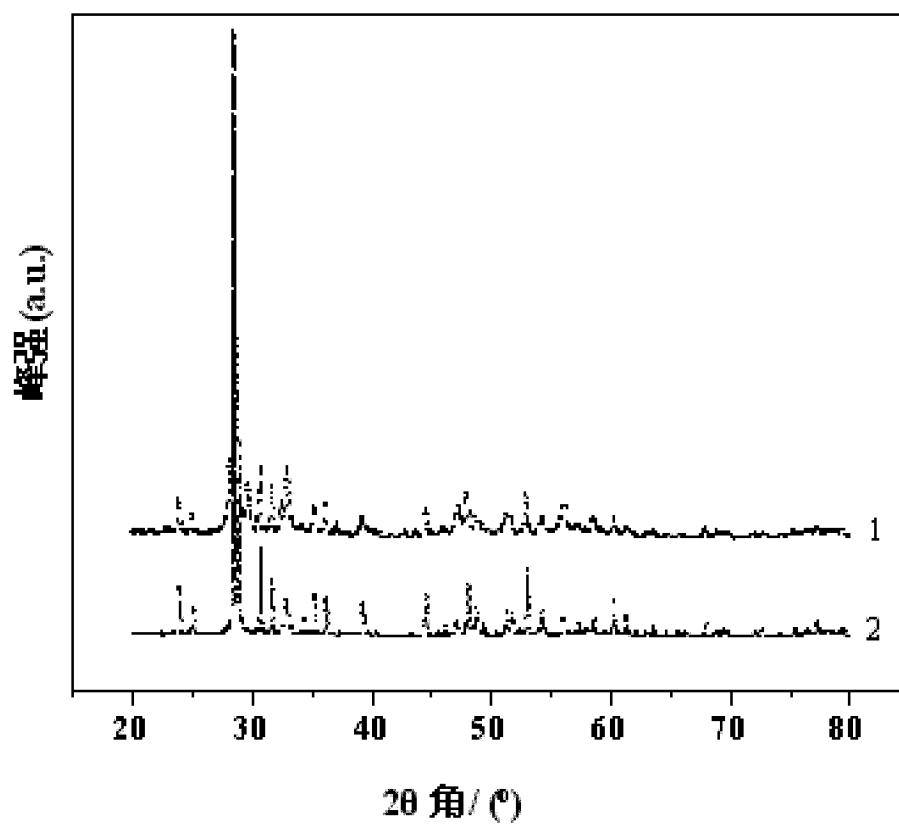


图 1

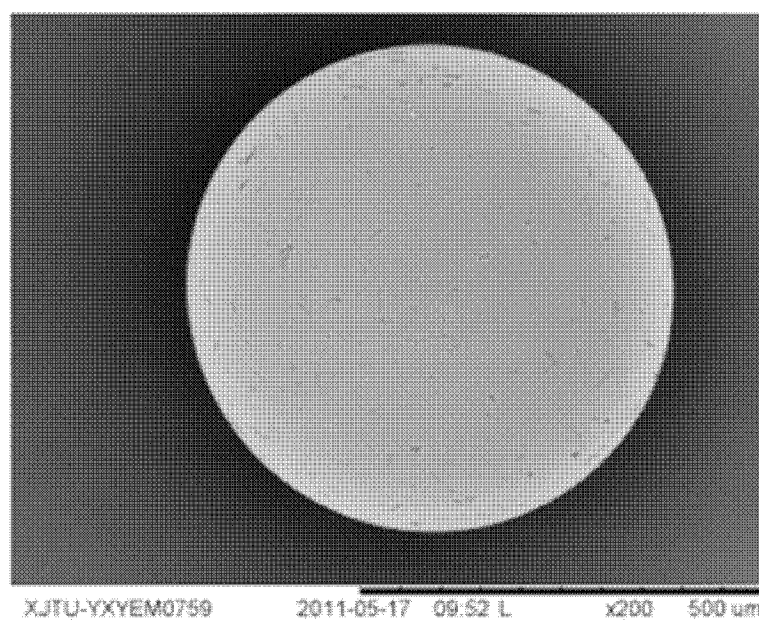


图 2

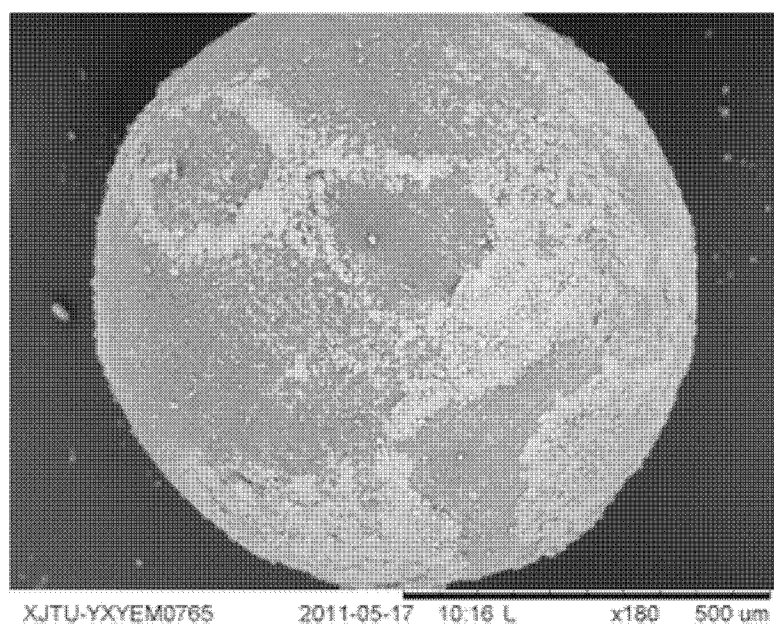


图 3

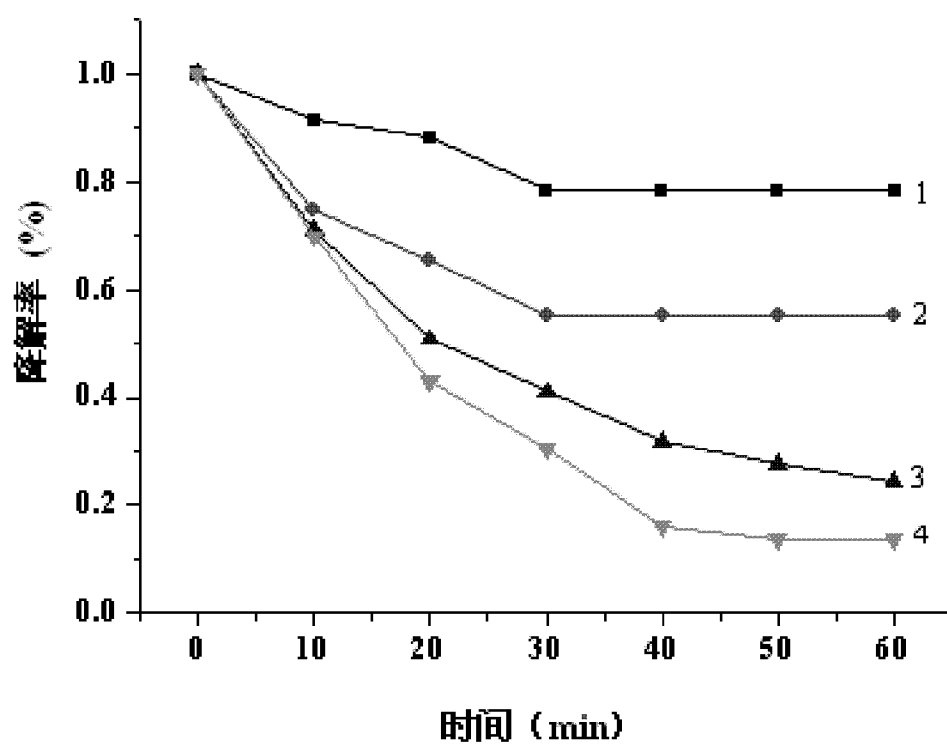


图 4