



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114247452 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202210020578.8

(22) 申请日 2022.01.10

(71) 申请人 山东农业大学

地址 271018 山东省泰安市岱宗大街61号

(72) 发明人 周云雷 丁佳 殷焕顺 王军

刘克学 王锁 王红 崔晓婷

郑玉琳 高兰兰 曹璐璐 王茜

(74) 专利代理机构 济南誉丰专利代理事务所

(普通合伙企业) 37240

代理人 尚久恒

(51) Int. Cl.

B01J 27/047 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

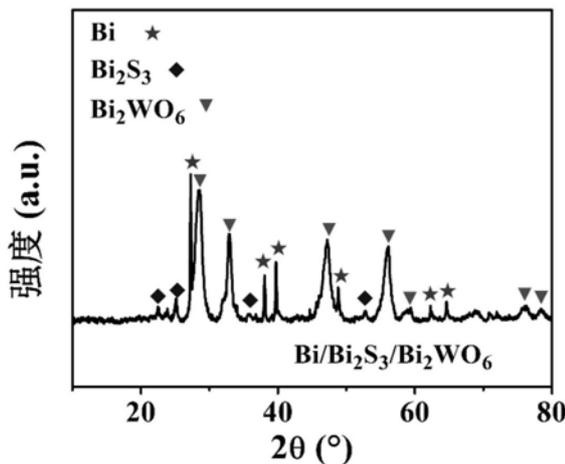
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用。本发明将硝酸铋和钨酸钠分别溶于乙二醇，将硫脲溶于乙醇溶液；三种溶液混合得到前驱体溶液；前驱体溶液进行溶剂热反应，将反应得到的黑色沉淀进行洗涤和干燥，即得到铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂。本发明通过调控加入硫脲和钨酸钠的比例，同时利用还原性助剂来生成金属铋，利用溶剂热法一锅合成了铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂。本发明的制备简单、原料易得，生产成本低，绿色环保。铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的可见光吸收范围宽、光生载流子复合率低，性能稳定，并且光催化降解塑料的活性高，在可见光利用和环境保护方面具有广阔的应用前景。



1. 一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将硝酸铋和钨酸钠分别溶于乙二醇得到溶液A和溶液B,将硫脲溶于乙醇中得到溶液C;将溶液B和溶液C依次加入溶液A中,搅拌均匀得到前驱体溶液;

(2) 前驱体溶液进行溶剂热反应,将反应得到的黑色沉淀进行洗涤和干燥,即得到铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述硝酸铋通过超声溶解溶于乙二醇得到溶液A;所述钨酸钠通过超声溶解溶于乙二醇得到溶液B;所述硫脲通过超声溶解溶于乙醇得到溶液C;所述超声溶解的时间均为10~30min。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述溶液A中硝酸铋的浓度为0.1~3M;所述溶液B中钨酸钠的浓度为0.01~1M;所述溶液C中硫脲的浓度为0.005~2M。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述搅拌的时间为10~60min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述前驱体溶液中硝酸铋、钨酸钠和硫脲的摩尔比为2.1:1:(0.3~3)。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述溶剂热反应的温度为140~220℃,时间为3~24h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述干燥的温度为60~90℃,干燥时间为8~24h。

8. 权利要求1~7任一项所述的制备方法制得的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂。

9. 根据权利要求8所述的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂在光催化降解塑化剂中的应用。

一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及技术领域,具体涉及一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着人口增长和经济社会的发展,环境污染问题日益严重。大量难以自然降解的环境污染物,造成了动植物生存环境的破坏并威胁着人类的健康。为了解决环境污染问题,人们尝试利用多种技术手段促进污染物的降解,其中,光催化技术利用光能降解污染物,更加经济、环保,因而受到了人们的广泛认可。光催化降解技术是结合光催化半导体材料,在紫外光或者可见光的照射下产生电子-空穴对,再通过电子和空穴的还原性和氧化性与氧气或水反应,产生超氧自由基或羟基自由基,再利用这些活性基团攻击污染物,使其转化生成无毒的物质。在废水中的有机物可以发生光催化氧化反应,使大多数难降解有机物氧化或偶合,最终将有机物降解为二氧化碳和水。光催化技术的核心是光催化材料,因此,开发性能卓越的光催化材料是研究的重点。

[0003] 在众多的半导体光催化剂中,铋系半导体材料由于其卓越的化学和热稳定性、无毒性以及独特的能带结构得到了广泛的关注。钨酸铋(Bi_2WO_6)作为p型半导体材料的一种,具有钙钛矿片层结构,其禁带宽度2.7eV左右,在波长大于420nm的可见光区域有较强的吸收,可同时利用太阳光中的紫外光和可见光,越来越受到广大研究者的青睐。但光生电子空穴对的快速复合和较弱的表面吸附能力使得 Bi_2WO_6 的光催化效率较低,所以需要一种有效提升性能的复合光催化剂,进一步提高其光生载流子的分离效率,增强催化活性,与能带匹配的硫化铋(Bi_2S_3)构建异质结,同时引入能促进电子传输的金属铋,有效抑制光生电子-空穴的再复合,大大提高光催化活性。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术,本发明的目的是提供一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用。本发明的复合光催化剂对可见光吸收范围宽、光催化性能优异、稳定性好、重复利用性强;制备方法的反应条件温和、操作流程简单、绿色环保,可用于大规模制备铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化材料。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明的第一方面,提供一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] (1) 将硝酸铋和钨酸钠分别溶于乙二醇得到溶液A和溶液B,将硫脲溶于乙醇中得到溶液C;将溶液B和溶液C依次加入溶液A中,搅拌均匀得到前驱体溶液;

[0008] (2) 前驱体溶液进行溶剂热反应,将反应得到的黑色沉淀进行洗涤和干燥,即得到铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂,记为 $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

[0009] 优选的,步骤(1)中,所述硝酸铋通过超声溶解溶于乙二醇得到溶液A;所述钨酸钠

通过超声溶解溶于乙二醇得到溶液B;所述硫脲通过超声溶解溶于乙醇得到溶液C;所述超声溶解的时间均为10~30min。

[0010] 优选的,步骤(1)中,所述溶液A中硝酸铋的浓度为0.1~3M;所述溶液B中钨酸钠的浓度为0.01~1M;所述溶液C中硫脲的浓度为0.005~2M。

[0011] 优选的,步骤(1)中,所述搅拌的时间为10~60min。

[0012] 优选的,步骤(1)中,所述前驱体溶液中硝酸铋、钨酸钠和硫脲的摩尔比为2.1:1:(0.3~3)。

[0013] 优选的,步骤(2)中,所述溶剂热反应的温度为140~220℃,时间为3~24h。

[0014] 优选的,步骤(2)中,所述干燥的温度为60~90℃,干燥时间为8~24h。

[0015] 本发明的第二方面,提供上述制备方法制得的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂。

[0016] 本发明的第三方面,提供铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂在光催化降解塑化剂中的应用。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] 本发明采用一步合成的方法来制备铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂,制备方法简单,可控性高。所制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合催化剂性能稳定,且与单一钨酸铋、硫化铋相比,表现出更高的催化活性,催化效率更高。其他常规方法相比,本发明制备方法所需条件温和,操作简单,所制备出的材料结晶程度高,性质不易发生改变。本发明制备方法具有反应条件温和、操作流程简单、绿色环保等优点,可用于大规模制备,便于工业化利用,有着良好的应用前景。

附图说明

[0019] 图1:实施例制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂($\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$)的XRD图。

[0020] 图2:实施例制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的SEM表征图。

[0021] 图3:铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂、硫化铋-钨酸铋复合物($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$)、单一硫化铋(Bi_2S_3)和单一钨酸铋(Bi_2WO_6)分别对塑化剂邻苯二甲酸二丁酯的光催化降解曲线。

具体实施方式

[0022] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0023] 正如背景技术部分介绍的,单一 Bi_2WO_6 的光催化效率较低, Bi_2S_3 与 Bi_2WO_6 复合构成的异质结构有利于吸收拓宽光谱、促进光生载流子生成以及有效抑制电子空穴对复合,但光催化反应初期阶段,体系吸收能量,光催化剂引发生成中间产物如 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结催化剂缺少金属Bi的修饰,不具有表面等离子体效应,导致 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结生成的中间产物较少,与污染物反应缓慢,使得污染物降解速率减小。

[0024] 基于此,本发明的目的是提供一种铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂及其制备方法和应用。本发明采用一步溶剂热法,利用硝酸铋、钨酸钠和硫脲制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂使铋、钨酸铋和硫化铋形成了异质结复合物。其中,金属铋具有等离子体共振效

应,可以提高可见光的吸收,同时发挥电子阱的作用促进光生电子和空穴的分离;能够提高光催化反应的初始温度,使光催化反应更易进行;同时Bi作为电子捕获剂,更有利于电子和空穴的分离,可以进一步提高光催化剂活性。钨酸铋和硫化铋形成错开型能带结构使光生电子和空穴可以快速地转移到不同的物质表面,并有效地分离,进一步地改善了光催化性能。本发明制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂可用作污水处理的光催化剂,尤其对于水中塑化剂污染物具有很强的光降解作用,由此在污水处理领域具有广阔的应用前景,特别是对水中塑化剂邻苯二甲酸二丁酯具有很强的可见光降解作用。

[0025] 本发明通过调控反应时间、温度、试剂比例等条件,使得硝酸铋既能与钨酸钠反应生成钨酸铋,又能与硫脲反应生成硫化铋;同时在还原性助剂乙二醇的作用下三价铋被还原生成金属铋,实现了一锅合成铋-硫化铋-钨酸铋复合物。在整个过程中,硝酸铋的作用是提供铋源,钨酸钠的作用是提供钨源,硫脲的作用是提供硫源。此前有报道先制备的 Bi_2WO_6 微球颗粒,再利用 Bi_2WO_6 微球颗粒和硫脲制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结(参见:硫化铋/钨酸铋复合催化剂的制备及其光催化固氮性能(王一童等)),但此方法需要两步制备,而本发明只需一步就能完成制备,制备方法更加简便,节省时间。并且 Bi_2WO_6 微球颗粒粒径较大,因此在进行 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结的制备过程中难以与生成的硫化铋均匀结合,而由于本发明是一步制备,可以使得生成的复合材料更加紧密均匀。本发明中,乙二醇的具有两个作用:一是作为还原性助剂将三价铋还原为金属铋,在铋-硫化铋-钨酸铋复合催化剂的合成中作为金属铋的来源;二是乙二醇可以用来溶解硝酸铋和钨酸钠,使其在前驱体溶液中分散均匀。乙醇的作用是溶解硫脲,促进硫脲在前驱体溶液中分散均匀。替换成其他溶剂既要考虑是否会影响复合催化剂中其他组分的生成,还可能会导致复合催化剂形貌的改变,进而可能影响光催化效果,因此并不是其他溶剂就可以进行随意替换的。

[0026] 本发明制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂用于处理污水,特别是用于处理水中的塑化剂邻苯二甲酸二丁酯。具体包括以下步骤:采用邻苯二甲酸二丁酯溶液作为典型的污水溶液,将复合光催化剂粉末超声分散之后加入污水溶液,进行一段时间的暗处理达到吸附-解吸平衡。将吸附达到饱和的含有复合光催化剂的邻苯二甲酸二丁酯溶液置于配备有420nm滤光片的氙灯下,在模拟太阳光照下,采集样品利用液相色谱进行分析,记录每个时间点的吸收峰面积,根据邻苯二甲酸二丁酯标准曲线计算取样时间点的浓度 C_t 。绘制时间- C_t/C_0 曲线,考察复合光催化剂的光催化性能。

[0027] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本申请的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本申请的技术方案。

[0028] 本发明实施例中所用的试验材料均为本领域常规的试验材料,均可通过商业渠道购买得到。

[0029] 实施例:铋-硫化铋-钨酸铋复合物的制备

[0030] (1) 配制浓度为0.2M的硝酸铋的乙二醇溶液A;配制浓度为0.1M的钨酸钠的乙二醇溶液B,配制浓度为0.01M的硫脲的乙醇溶液C,使硝酸铋、钨酸钠和硫脲的用量摩尔比为2.1:1:0.6;

[0031] (2) 搅拌状态下,将钨酸钠的乙二醇溶液B加入硝酸铋的乙二醇溶液A中,再将硫脲的乙醇溶液C也加入到硝酸铋的乙二醇溶液A中,搅拌15min得到均一的前驱体溶液;

[0032] (3) 将混合溶液转移至带钢套的聚四氟乙烯内胆中,置于烘箱中进行溶剂热反应,

反应温度为180℃,反应时间为9h;

[0033] (4)将制得的反应物离心,用去离子水和乙醇依次离心清洗3次,60℃干燥10小时得到铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂粉末样品。

[0034] 铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的结构表征:

[0035] 采用X射线衍射(XRD)表征铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的结构,图谱如图1所示。参见图1,证明该复合物是由铋、硫化铋和钨酸铋三种成分组成。

[0036] 采用扫描电镜(SEM)观察铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的结构,结果如图2所示。图2示出了上述三元复合物具有由钨酸铋纳米片层和硫化铋纳米棒组装成的结构,在纳米片层中还分布有一些金属铋纳米颗粒。这一结构有效地提高了铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂的比表面积,这有利于发挥其对污染物的光催化降解作用。

[0037] 本实施例中的复合物由铋-硫化铋-钨酸铋组成,利用硫化铋自身容易可见光吸收的能力,增加复合物整体的可见光吸收范围;同时硫化铋与钨酸铋可以形成异质结,使得光生电子-空穴对重组减少。此外由于金属铋的存在,形成了表面等离子体共振效应,从而导致可见光吸收增强、光生载流子分离效率提高。

[0038] 对比例1

[0039] 根据与实施例相同的方法制备复合材料,区别在于用去离子水代替乙二醇溶剂。制得的硫化铋-钨酸铋复合物。

[0040] 对比例2

[0041] 根据与实施例相同的方法制备单一材料,区别在于用去离子水代替乙二醇溶剂,并且钨酸钠加入量为零。制得的单一硫化铋。

[0042] 对比例3

[0043] 根据与实施例相同的方法制备单一材料,区别在于用去离子水代替乙二醇溶剂,并且硫脲加入量为零。制得的单一钨酸铋。

[0044] 性能测试

[0045] 将实施例和对比例1~3制备的光催化剂用作污水处理,对污水样品进行光催化性能测试。

[0046] 取120mL邻苯二甲酸二丁酯溶液作为污水样品,平均分成4份,每份30mL、浓度为10mg/L。向每份邻苯二甲酸二丁酯溶液中分别依次加入30mg实施例和对比例1~3制备的光催化剂。磁力搅拌下,暗反应1小时达到吸附-解吸平衡。将吸附达到饱和的含有光催化剂的邻苯二甲酸二丁酯溶液置于配备有420nm滤光片的氙灯下,采集每个时间点的样品,利用液相色谱测试吸收峰面积,根据邻苯二甲酸二丁酯溶液的标准曲线,计算每个时间点溶液的浓度 C_t 。绘制时间- C_t/C_0 曲线,考察复合光催化剂的光催化性能。结果示于图3中。

[0047] 由图3可以看出,实施例制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂处理污水,经过120min的光催化反应后,邻苯二甲酸二丁酯几乎被完全降解。而通过与对比例1制备的硫化铋-钨酸铋复合物、对比例2制备的硫化铋、对比例3制备的钨酸铋进行对比,可以看出:实施例制备的铋-硫化铋-钨酸铋复合光催化剂最先使邻苯二甲酸二丁酯降解完全,表现出优异的光催化性能。

[0048] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修

改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

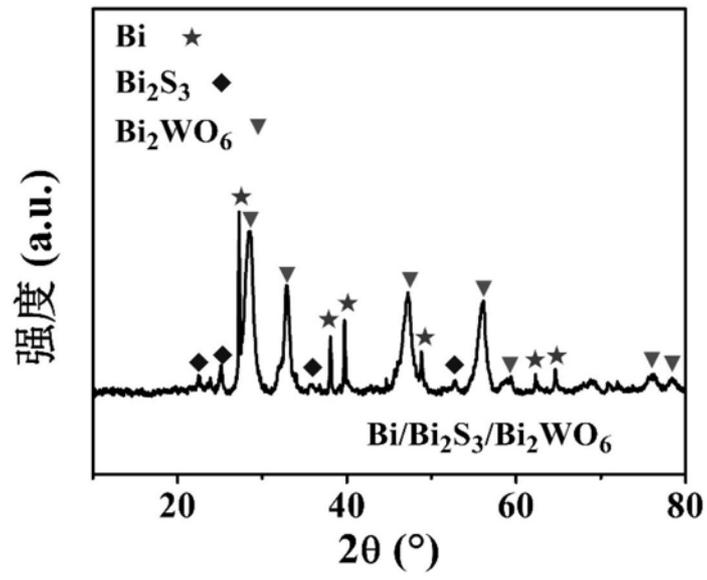


图1

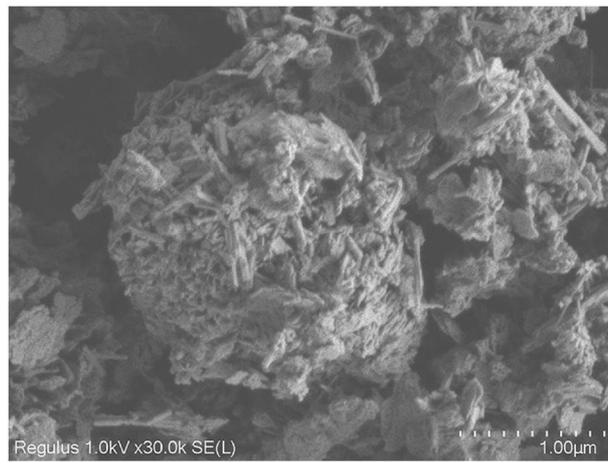


图2

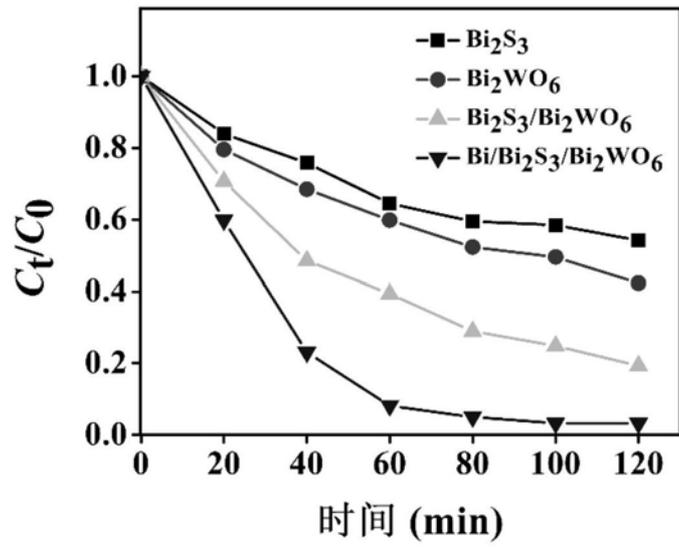


图3