



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103626146 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201310675938. 9

(22) 申请日 2013. 12. 13

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

(72) 发明人 刁国旺 狄健 朱脉勇 黄建祥

(74) 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006. 01)

B01J 27/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种多面体磷酸银的制备方法

(57) 摘要

一种多面体磷酸银的制备方法,属于光催化技术领域,先将硝酸银水溶液和氨水混合,制成银氨溶液;再将银氨溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第一混合液;将磷酸氢二钠水溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第二混合液;搅拌条件下,将第二混合液滴加于第一混合液中,得到黄色浑浊液;最后将黄色浑浊液离心洗涤后烘干,得到多面体磷酸银。本发明制备方法简单,室温下就可以进行生产,不需要加热,节能环保,适于工业化生产。制备成的磷酸银光,呈多面体状,结构新颖,光催化活性高。

1. 一种多面体磷酸银的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - 1) 将浓度为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$ 的硝酸银水溶液和氨水混合,制成银氨溶液;
 - 2) 将银氨溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第一混合液;
 - 3) 将浓度为 $0.01 \sim 0.1\text{mol/L}$ 的磷酸氢二钠水溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第二混合液;
 - 4) 搅拌条件下,将第二混合液滴加于第一混合液中,得到黄色浑浊液;
 - 5) 将黄色浑浊液离心洗涤后,在 40°C 温度下烘干,得到多面体磷酸银。
2. 根据权利要求 1 所述多面体磷酸银的制备方法,其特征在于所述硝酸银与磷酸二氢钠的投料摩尔比为 $3:1$ 。
3. 根据权利要求 1 所述多面体磷酸银的制备方法,其特征在于所述银氨溶液与磷酸二氢钠水溶液的投料体积比为 $4:3$ 。
4. 根据权利要求 1 所述多面体磷酸银的制备方法,其特征在于所述步骤 4) 中,第一混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度与所述第二混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度相同。

一种多面体磷酸银的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光催化技术领域,具体涉及作为光催化剂的多面体磷酸银的制备方法。

背景技术

[0002] 环境污染是影响当今人类生存与发展的焦点问题之一。光催化技术具有催化活性高、稳定性好、环境友好等特点,在环境污染治理方面有着广泛的应用前景。它相比于其他技术,优势在于反应条件温和,光催化降解反应一般在常温常压下进行,而且能彻底分解空气中或是水溶液中的有机物污染物,使其矿化为二氧化碳和水。

[0003] 二氧化钛是目前应用最为广泛的光催化剂,但是由于其较窄的光响应范围和较低的量子效率,导致它在工业上的广泛推广受到了制约。

[0004] 2010 年叶金花课题组在 Nature Materials 上报道 Ag_3PO_4 是一种高效的新型光催化材料。磷酸银为黄色晶体,是立方晶型,禁带宽度为 2.36eV,可以吸收波长小于 525nm 的紫外光和可见光。在可见光的照射下,表现出非常强的氧化和光催化分解有机染料的能力。

[0005] 光催化剂的催化性能很大程度取决于它的物理性质,比如粒径大小、形貌、晶相和结晶度等。光催化剂的粒子半径越小,其比表面积就越大,从而反应面积就越大,反应速率和效率就越高;光催化剂的粒子半径越小,电子和空穴的复合几率就越小,光催化活性就会越高。光催化剂的晶型不同,其催化活性也有可能不相同;晶面不同会导致催化原子的暴露面不同,从而导致其催化性能的差异;结晶度越高,其体相缺陷就越少,电子与空穴复合的几率就越小,光催化活性就越高。因此,研究磷酸银的合成方法对晶体形貌、尺寸的影响有着重要的应用意义。

发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种稳定性好、催化活性高、方法简单的多面体磷酸银光催化剂的制备方法

本发明包括以下步骤:

- 1) 将浓度为 0.1 ~ 1mol/L 的硝酸银水溶液和氨水混合,制成银氨溶液;
- 2) 将银氨溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第一混合液;
- 3) 将浓度为 0.01 ~ 0.1mol/L 的磷酸氢二钠水溶液和十二烷基苯磺酸钠混合均匀,形成第二混合液;
- 4) 搅拌条件下,将第二混合液滴加于第一混合液中,得到黄色浑浊液;
- 5) 将黄色浑浊液离心洗涤后,在 40℃ 温度下烘干,得到多面体磷酸银。

[0007] 本发明制备方法简单,室温下就可以进行生产,不需要加热,节能环保,适于工业化生产。制备成的磷酸银光,呈多面体状,结构新颖,光催化活性高。

[0008] 为了完全反应,生成磷酸银,本发明所述硝酸银与磷酸二氢钠的投料摩尔比为 3:1。

[0009] 所述银氨溶液与磷酸二氢钠水溶液的投料体积比为 4:3。在这个比例下才能完全确保制成的磷酸银形貌为多面体。

[0010] 为了保证制备过程体系中的十二烷基苯磺酸钠的浓度不变,使得形貌更均一,本发明所述步骤 4) 中,第一混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度与所述第二混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度相同。

附图说明

[0011] 图 1 为本发明制成的多面体结构磷酸银光的扫描电镜 SEM 图。

[0012] 图 2 为图 1 的放大图。

[0013] 图 3 为本发明制成的多面体结构磷酸银光的 X 射线衍射 XRD 图。

[0014] 图 4 为本发明制成的多面体磷酸银与商业型 N-TiO₂ 作为光催化剂降解亚甲基蓝实验效果对比图。

[0015] 图 4 中:曲线 A 为多面体磷酸银作为光催化剂时的亚甲基蓝光降解情况,曲线 B 为商业型 N-TiO₂ 作为光催化剂时的亚甲基蓝光降解情况, C₀ 为亚甲基蓝的初始浓度, C_t 为经过可见光(> 420nm) 照射时间 t 后测量的亚甲基蓝的浓度, t 为亚甲基蓝溶液光照的时间。

具体实施方式

[0016] 一、磷酸银光催化剂的制备:

1、在离子水中加入硝酸银,配制成浓度为 0.1 ~ 1mol/L 的硝酸银水溶液。

[0017] 2、取硝酸银水溶液 100mL,逐滴加入氨水,边滴边振荡,直到最初生成的沉淀刚好溶解为止,配制成银氨溶液。取 40mL 银氨溶液,加入 0.01 ~ 1g 十二烷基苯磺酸钠,搅拌均匀,形成第一混合液。在第一混合液中的十二烷基苯磺酸钠浓度为:0.3 ~ 30g/L。

[0018] 3、在离子水中加入磷酸氢二钠,配制成浓度为 0.01 ~ 0.1mol/L 的磷酸氢二钠水溶液。

[0019] 4、取磷酸氢二钠水溶液 30mL,加入 0.01 ~ 1g 十二烷基苯磺酸钠,搅拌均匀,形成第二混合液。在第二混合液中的十二烷基苯磺酸钠浓度为:0.3 ~ 30g/L。

[0020] 5、在搅拌下,将第二混合液滴加于第一混合液中,得到黄色浑浊液。注意取:第二混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度与第一混合液中的十二烷基苯磺酸钠的浓度相同。

[0021] 6、将黄色浑浊液离心后取固相,再用去离子水和乙醇洗涤 3 次后,在 40℃ 温度下烘干,得到多面体磷酸银。

[0022] 图 1 和图 2 展示了本发明制备的磷酸银的扫描电镜图(SEM),从图中可以看出磷酸银呈多面体状,尺寸在 1 ~ 2 μm 之间。

[0023] 图 3 展示了本发明制备的磷酸银的 X 射线衍射图(XRD),从图中可以看出制备的磷酸银为纯相。

[0024] 二、应用——磷酸银光催化降解亚甲基蓝:

以亚甲基蓝水溶液为模拟污染物进行光催化活性评价,将 0.05g 催化剂加到装有 200mL 亚甲基蓝溶液(1×10^{-5} mol/L) 的玻璃反应器中暗态吸附 30min 使催化剂表面达到吸附-脱附平衡,以氙灯为光源 250W,使用滤光片保证入射光为可见光,通冷凝水保证反应温度为 20℃,反应开始后,间隔一定时间取样,样品经 10000r/min 高速离心 2min,采用分光光

度计测定波长 664nm 处亚甲基蓝的吸光度来检测亚甲基蓝的浓度变化。

[0025] 如图 4 所示,多面体磷酸银的光催化活性(曲线 A)要比商业型 N-TiO₂ 的光催化活性(曲线 B)高的多。采用多面体磷酸银做催化剂,亚甲基蓝溶液在 50min 基本完全降解,而采用商业型 N-TiO₂ 作催化剂仅降解了 20%。因此,多面体磷酸银具有高效的光催化性能。

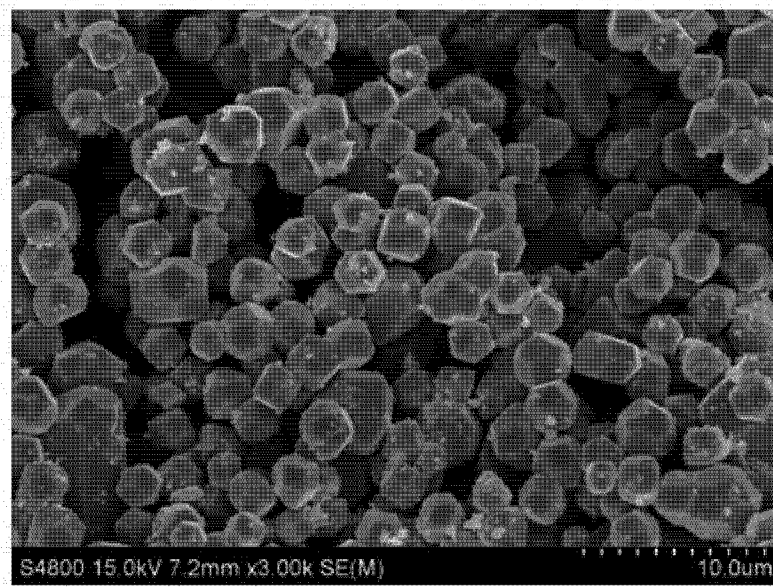


图 1

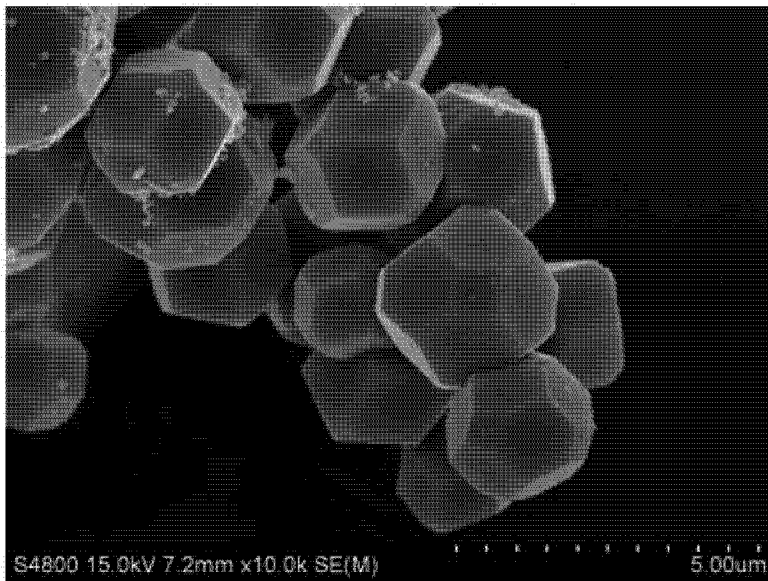


图 2

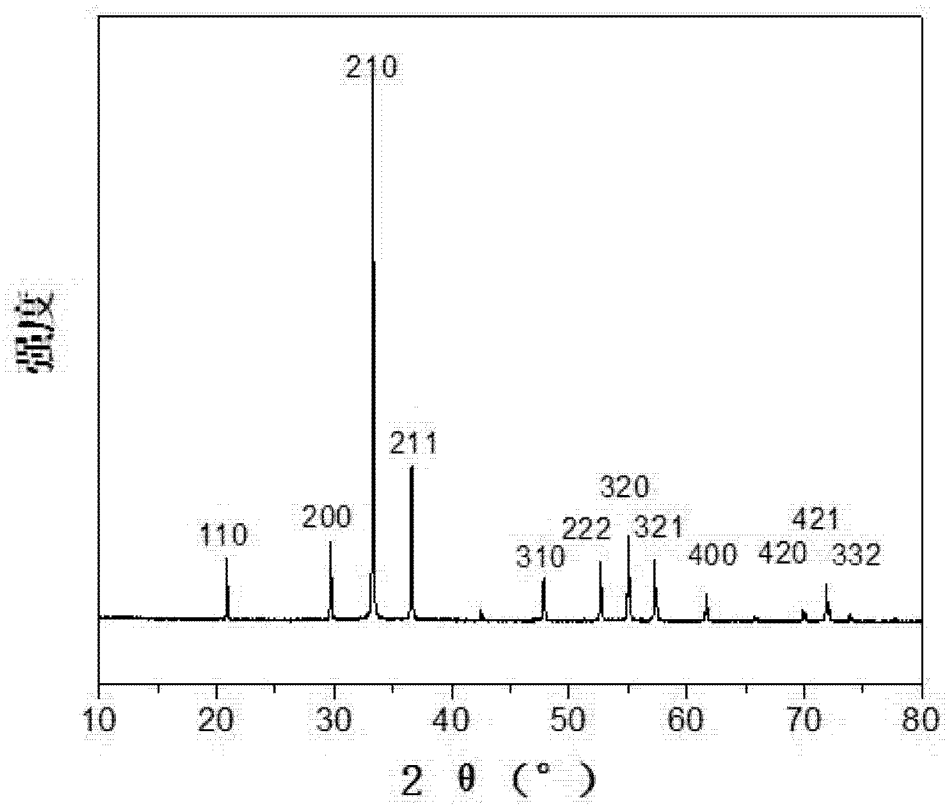


图 3

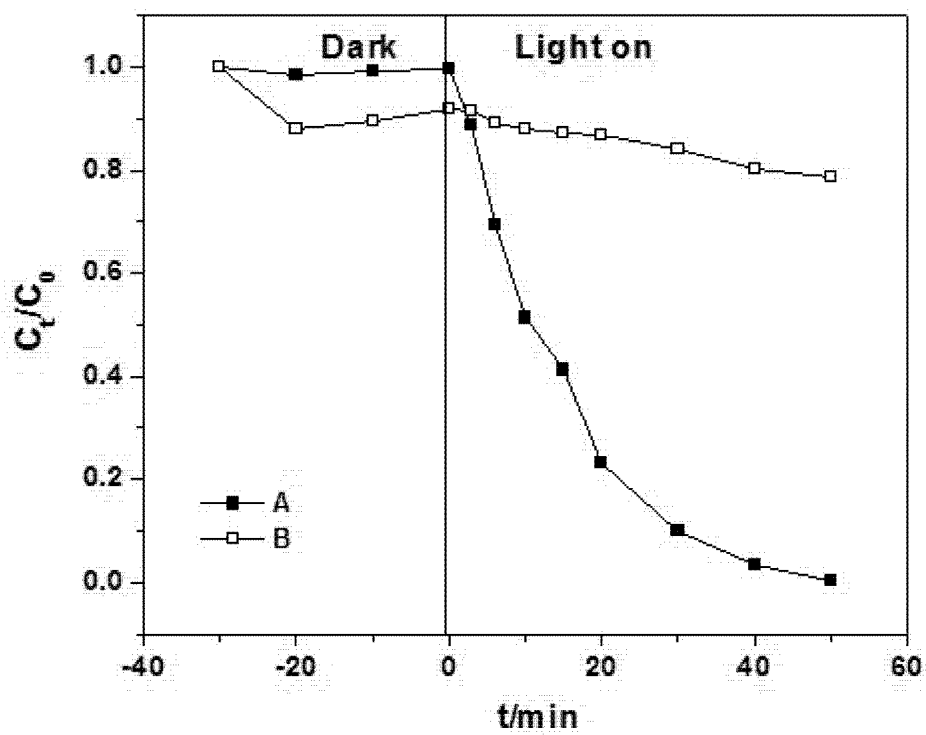


图 4