



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108404948 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201810215007.3

B01J 35/10 (2006.01)

(22) 申请日 2018.03.15

C02F 1/30 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108404948 A

(56) 对比文件

CN 107233902 A, 2017.10.10

US 2016158730 A1, 2016.06.09

CN 107029770 A, 2017.08.11

(43) 申请公布日 2018.08.17

(73) 专利权人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市雁塔区长延堡  
办长安南路199号

程朝柱 等. 沉淀pH值对制备 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 光催化活性的影响. 《四川理工学院学报(自然科学版)》. 2016, 第29卷(第1期), 全文.

(72) 发明人 朱刚强

审查员 张娣

(74) 专利代理机构 西安佩腾特知识产权代理事

务所(普通合伙) 61226

代理人 曹宇飞

(51) Int. Cl.

B01J 27/232 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

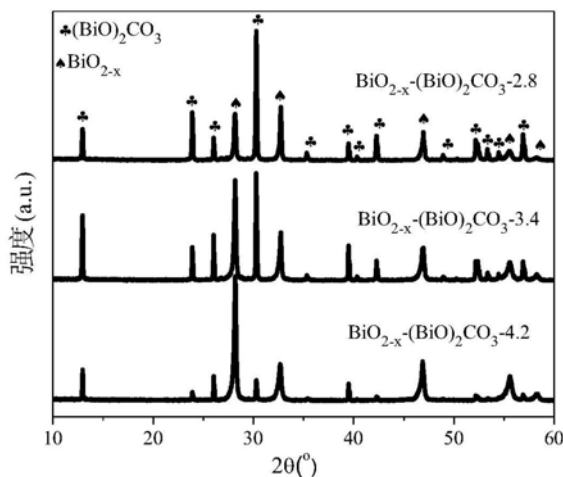
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiO<sub>2-x</sub> 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 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiO<sub>2-x</sub> 纳米光催化剂的制备方法,属于光催化的技术领域,其是将NaBiO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O和一定量的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>溶于去离子水中,并搅拌30min,然后加入NaOH溶液搅30min,在180~200℃进行水热反应4~10h,反应结束后,冷却,滤出沉淀物,沉淀物分别用去离子水和乙醇清洗,烘干,即得到 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiO<sub>2-x</sub>,通过本发明的方法制备的 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiO<sub>2-x</sub> 纳米光催化剂,其复合BiO<sub>2-x</sub>提高了 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对可见光的吸收,并且抑制了光生电子和空穴在 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的复合,从而提高了 (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的可见光催化性能,特别是对双酚A的降解率高于70%以上,对苯酚的降解率达到50%以上。



1. 一种  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

将  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  溶于去离子水中, 搅拌, 加入  $\text{NaOH}$  溶液, 混匀, 所得混合液转移到高压水热釜, 在  $100\sim 200^\circ\text{C}$  进行水热反应, 反应时间为  $4\sim 10\text{h}$ , 水热反应结束后, 冷却, 滤出沉淀物, 将沉淀物用去离子水和乙醇清洗, 烘干, 即得到  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂;

该催化剂为自组装而成的纳米花  $\text{BiO}_{2-x}$  和纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  组成的复合材料, 其中  $x=0.15\sim 0.6$ ,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片的厚度为  $200\sim 250\text{nm}$ ,  $\text{BiO}_{2-x}$  纳米花的粒径为  $100\sim 500\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法, 其特征在于所述  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的质量比为  $2.8:1\sim 4.2:1$ 。

3. 根据权利要求1所述的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法, 其特征在于所述  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的质量比为  $3.4:1$ 。

4. 权利要求1所述的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法所制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂用于降解双酚A和苯酚方面的应用; 具体使用方法是: 在室温条件下, 向双酚A或者苯酚溶液中加入  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂, 可见光光源下照射  $30\sim 120\text{min}$ 。

## 一种 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于光催化的技术领域,特别涉及一种  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着近年来水污染问题越来越得到关注,污水处理成为目前主要的研究对象。其中,光催化技术由于具有材料无毒性、强氧化性和还原性、产物无二次污染、能够利用太阳能等特点,成为处理水污染的有效手段之一。目前,在光催化材料中, $\text{TiO}_2$ 因无毒、具有较强的强化能力和稳定的化学性质,成为世界上最当红的光催化材料。由于 $\text{TiO}_2$ 只有受到紫外光照射时才能形成电子和空穴对,且由于其禁带宽度较窄,电子和空穴很容易再次复合,使其光催化活性降低,阻碍 $\text{TiO}_2$ 光催化材料的实际应用。因此,开发新型的光催化材料成为主要的研究方向。在开发的新的光催化材料的过程中,半导体材料因为具有独特的光催化性质,受到了研究者广泛的关注。

[0003] 在对于半导体光催化材料的研究中,铋系半导体光催化材料因具有独特的电子结构,优良的光吸收能力和较高的光催化性能,从而得到广泛的研究和开发。其中,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的应用最为广泛。专利公开号为CN103084195B的中国专利文献公开了一种  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片光催化剂的制备方法,该方法首先将铋源溶解在酸溶液中,加入氨水至反应液呈碱性;然后向得到的反应混合物中通入 $\text{CO}_2$ 气体,反应后得到纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。但是该方法制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  不能吸收可见光,仅在紫外光照射下才具有光催化活性。专利公开号为CN102671683B中国专利文献公开了一种纳米片自组装C掺杂  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  微球可见光催化剂的制备方法。该方法制备的C掺杂  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  微球在可见光照射下具有一定的光催化活性。但是相比于纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ,C掺杂  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  微球对NO的去除率仅为42.5%。上述两种方法制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  和C掺杂  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  对可见光吸收率低,并且材料表面的光生空穴与光生电子极易复合,使得  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  和C掺杂  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的光催化活性较低,使用受限。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  在可见光条件下光催化活性较低的问题,提供了一种对可见光吸收强、光催化性能高的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂。同时还提供了该  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法和应用。

[0005] 本发明所采用的技术方案是:

[0006] 一种  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂,该催化剂为自组装而成的纳米花 $\text{BiO}_{2-x}$ 和纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  组成的复合材料,其中  $x=0.15\sim 0.6$ ,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片的厚度为200~250nm,  $\text{BiO}_{2-x}$  纳米花的粒径为100~500nm。

[0007] 进一步限定,所述  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的比表面积为9~15 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0008] 上述的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] 将 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 溶于去离子水中,搅拌,加入 $\text{NaOH}$ 溶液,混匀,所得混合液

转移到高压水热釜,在100~200℃进行水热反应,反应时间为4~10h,水热反应结束后,冷却,滤出沉淀物,将沉淀物用去离子水和乙醇清洗,烘干,即得到 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂。

[0010] 进一步限定,所述 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比为2.8:1~4.2:1。

[0011] 进一步限定,所述 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比为3.4:1。

[0012] 上述的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂用于降解双酚A和苯酚。

[0013] 上述的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂用于降解双酚A和苯酚的具体方法是:在室温条件下,向双酚A或者苯酚溶液中加入 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂,可见光光源下照射30~120min。

[0014] 本发明的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂通过水热法合成,充分利用了 $\text{BiO}_{2-x}$ 禁带宽度为1.46eV,其对见光和近红外光具有较强的吸收性能,提高了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合材料的可见光吸收特性,增强其可见光催化性能。同时,纳米花状 $\text{BiO}_{2-x}$ 增加了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合材料的比表面积,有利于 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合材料对污染物的吸附和增加了催化活性反应点位置,从而提高了其光催化性能,特别是对双酚A和苯酚难降解有机物,降解率更明显。

## 附图说明

[0015] 图1为本发明实施例1、2和3制备的光催化剂的XRD图谱;

[0016] 图2为本发明实施例1制备的光催化剂的SEM图像;

[0017] 图3为本发明实施例1制备的光催化剂的UV-vis DRS图谱;

[0018] 图4为本发明实施例2制备的光催化剂的SEM图像;

[0019] 图5为本发明实施例3制备的光催化剂的SEM图像;

[0020] 图6为本发明实施例1、2和3提供的光催化剂对双酚A的降解率曲线图。

[0021] 图7为本发明实施例1、2和3提供的光催化剂对苯酚的降解率对照图。

## 具体实施方式

[0022] 现结合附图和实验对本发明的技术方案进行进一步说明。

[0023] 实施例1

[0024] 本实施例以 $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为原料制备 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂的方法由下述步骤实现:

[0025] 将1.68g  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和0.6g  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (质量比为2.8:1)溶于40mL去离子水中,搅拌30分钟,加入NaOH溶液,混匀,所得混合液转移到高压水热釜,在180~200℃进行水热反应,反应时间为4~10h,水热反应结束后,冷却,滤出沉淀物,将沉淀物用去离子水和乙醇清洗,烘干,即得到 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 复合光催化剂, $x=0.15\sim 0.6$ , (简称 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}\text{-2.8}$ )。

[0026] 本发明将得到的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 纳米光催化剂进行XRD分析,结果如图1所示,图1为本发明实施例1提供的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 纳米光催化剂的XRD图谱,由图1可以看出,本实施例1制备得到的光催化剂的物相为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和 $\text{BiO}_{2-x}$ 。

[0027] 本发明将得到的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 光催化剂进行SEM分析,结果如图2所示,图2为本

发明实施例1制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂的SEM图像,由图2可以看出,本实施例制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂为纳米片自组装而成的纳米花  $\text{BiO}_{2-x}$  和纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  组成,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片的厚度约为 200~250nm,  $\text{BiO}_{2-x}$  纳米花的粒径为100~500nm。

[0028] 本发明将得到的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  纳米光催化剂进行比表面积测试 (Belsorp max 全自动  $\text{N}_2$  吸脱附仪),可知  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的比表面积为 9~15 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0029] 对得到的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂进行UV-vis DRS分析,结果如图3所示,图3为本发明实施例1制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂的UV-vis DRS图谱,结果表明,与纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  相比,由于  $\text{BiO}_{2-x}$  复合的作用,本实施例制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  对可见光有大幅吸收。

[0030] 实施例2

[0031] 本实施例以  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  为原料制备  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的方法由下述步骤实现:

[0032] 将1.68g  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和0.49g  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (质量比为3.4:1) 溶于40mL去离子水中,搅拌30分钟,加入NaOH溶液,混匀,所得混合液转移到高压水热釜,在100~150 $^\circ\text{C}$  进行水热反应,反应时间为4~10h,水热反应结束后,冷却,滤出沉淀物,将沉淀物用去离子水和乙醇清洗,烘干,即得到  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂,  $x=0.15\sim 0.6$ , (简称  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}\text{-3.4}$ )。

[0033] 本发明将得到的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂进行SEM分析,结果如图4所示,图4为本发明实施例1制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂的SEM图像,由图4可以看出,本实施例制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂为纳米片自组装而成的纳米花  $\text{BiO}_{2-x}$  和纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  组成,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片的厚度约为200~250nm,  $\text{BiO}_{2-x}$  纳米花的粒径为100~500nm。

[0034] 实施例3

[0035] 将1.68g  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和0.4g  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (质量比为4.2:1) 溶于40mL去离子水中,搅拌30分钟,加入NaOH溶液,混匀,所得混合液转移到高压水热釜,在 100~200 $^\circ\text{C}$  进行水热反应,反应时间为4~10h,水热反应结束后,冷却,滤出沉淀物,将沉淀物用去离子水和乙醇清洗,烘干,即得到  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂,  $x=0.15\sim 0.6$ , (简称  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}\text{-4.2}$ )。

[0036] 本发明将得到的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂进行SEM分析,结果如图5所示,图5为本发明实施例1制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂的SEM图像,由图 5可以看出,本实施例制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂为纳米片自组装而成的纳米花  $\text{BiO}_{2-x}$  和纳米片状  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  组成,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米片的厚度约为 200~250nm,  $\text{BiO}_{2-x}$  纳米花的粒径为100~500nm。

[0037] 对上述实施例1~3所制得的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂的催化性能进行测试,具体为:

[0038] 在室温条件下,将各实施例所得  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂加入双酚A 溶液中,可见光照射50分钟,检测该催化剂对双酚A的降解率。

[0039] 在室温条件下,将各实施例所得  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  复合光催化剂加入苯酚溶液中,可见光照射120分钟,检测该催化剂对苯酚的降解率。

[0040] 结果分别如图6与图7所示,图6为本发明各实施例的产物与纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  对双酚A的降解率对比结果,图7为本发明各实施例的产物与纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  对苯酚的降解率对照图。

[0041] 由图6和7可知,实施例1所得产物对双酚A的解率达到75%,对苯酚的解率达到

50%，实施例2所得产物对双酚A的解率达到72%，对苯酚的解率达到43%，实施例3所得产物对双酚A的解率达到71%，对苯酚的解率达到40%。由此可知，本发明制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$  光催化剂相比于纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  具有较高的可见光催化活性，可用于降解双酚A和苯酚，并且相比于纯  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的降解率较高。

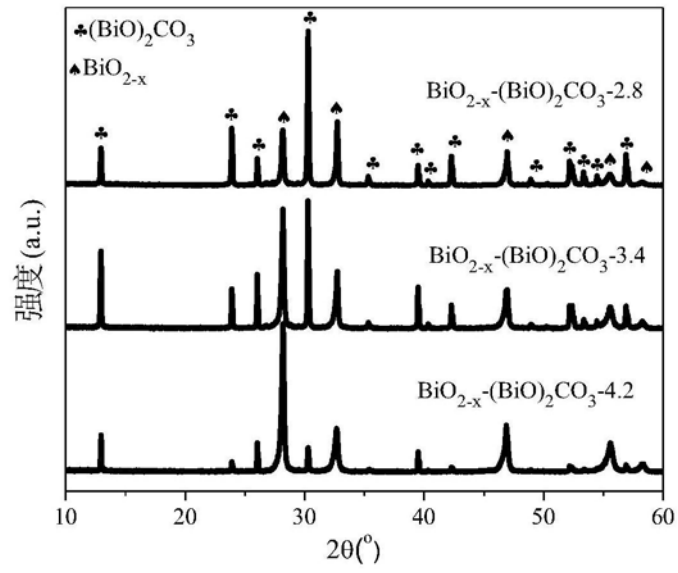


图1

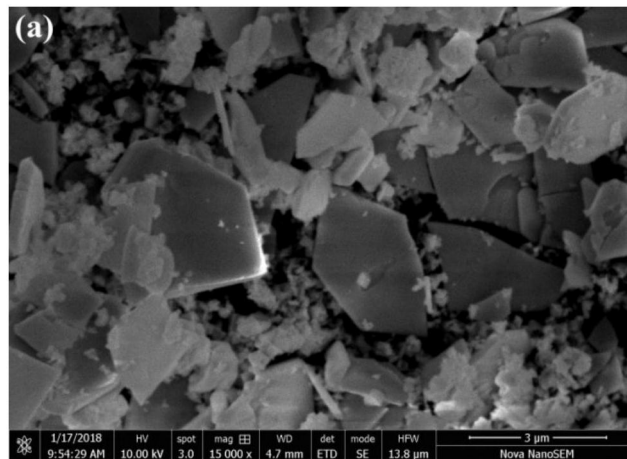


图2

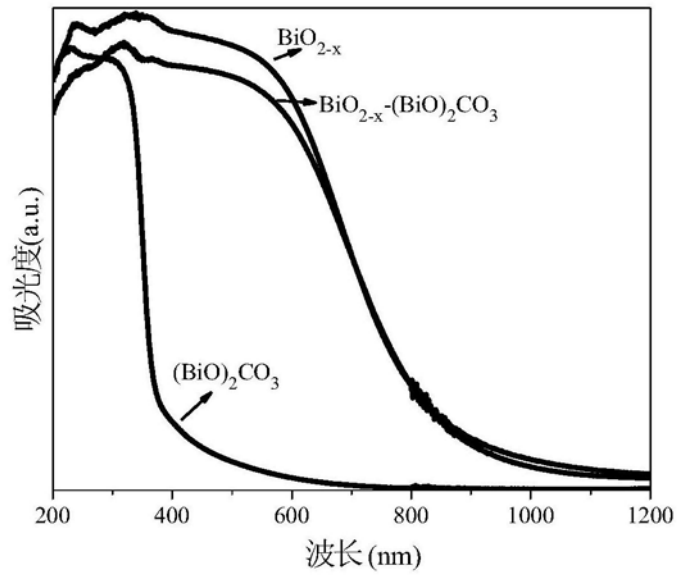


图3

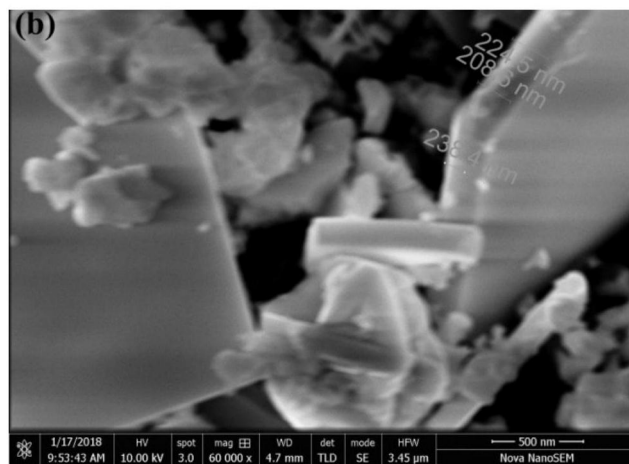


图4



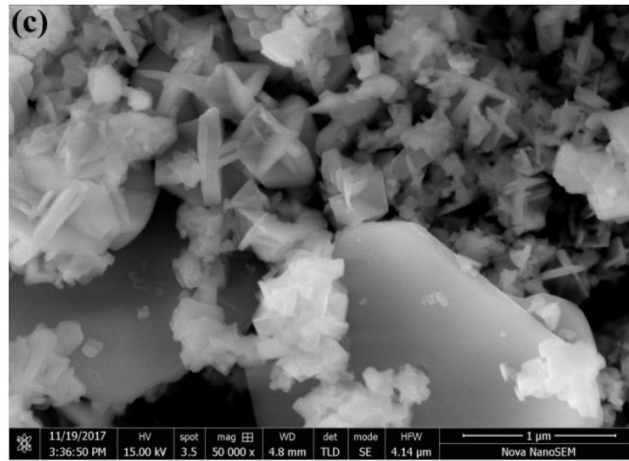


图5

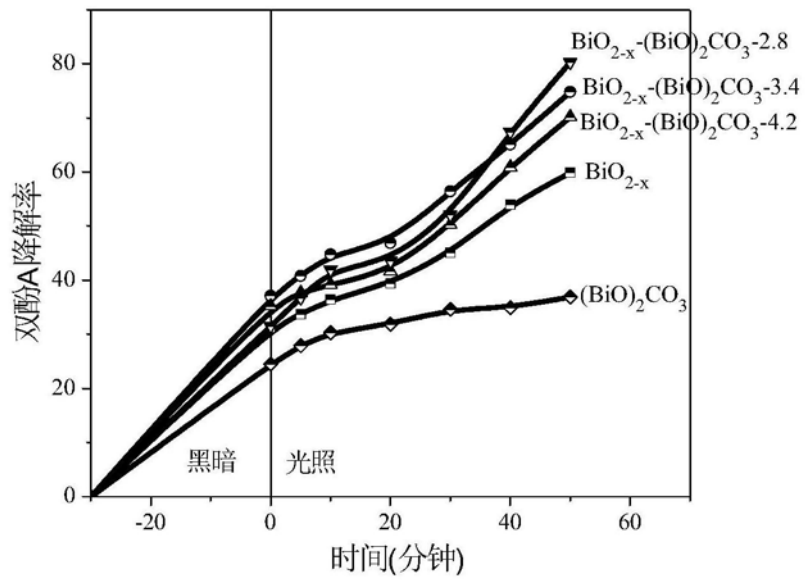


图6

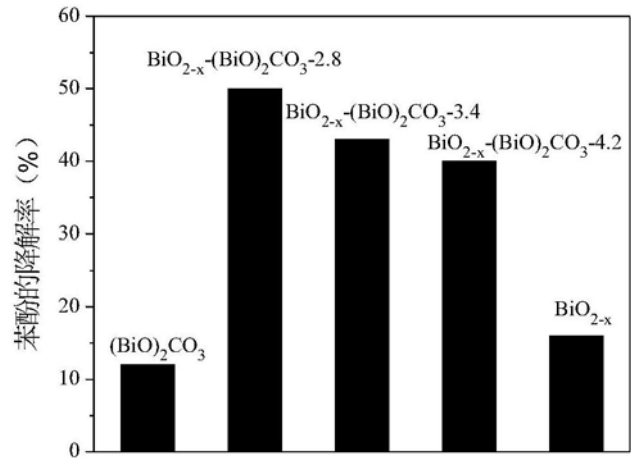


图7