



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104772136 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201510176118.4

C01G 31/00(2006.01)

(22)申请日 2015.04.15

审查员 钟玉姣

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104772136 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(73)专利权人 绍兴文理学院

地址 312000 浙江省绍兴市越城区环城西路508号

(72)发明人 陶菲菲 兰明轩 王林霞 林久栋  
杨锡姣 陆雪丹

(74)专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所(普通合伙) 33220

代理人 王余粮

(51)Int.Cl.

B01J 23/22(2006.01)

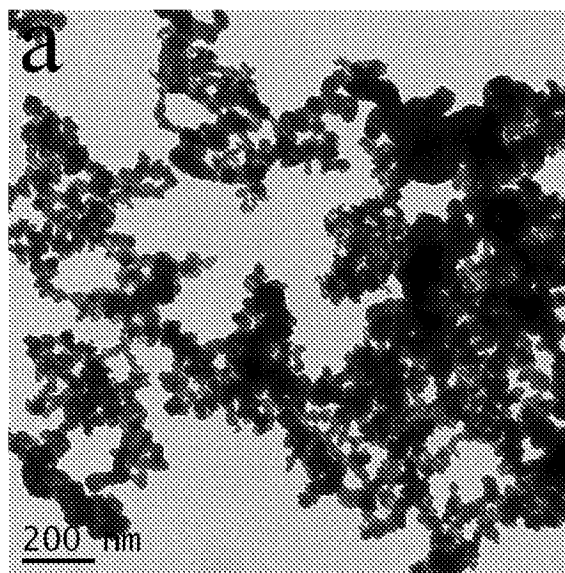
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种钒酸铋及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种钒酸铋及其制备方法与应用,属于光催化材料的制备技术领域。本发明特征在于,在浓硝酸中依次加入0.5-2.0mmol五水合硝酸铋和0.5-2.0mmol偏钒酸铵,使Bi/V物质的量比为1:1,使加入的固体恰好被浓硝酸溶解。搅拌作用下,向其中加入去离子水,使溶液体积达到20mL,超声使溶液呈黄色澄清溶液,再向其中加入1.0-2.5g无水碳酸氢钠,继续搅拌0.5h,然后在60-80℃反应0.5-8 h,反应结束后,冷却至室温,将产物离心分离,并依次用无水乙醇、去离子水清洗,将收集到的固体置于烘箱中60℃干燥12h,即可得多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋,上述网状结构的钒酸铋作为可见光催化剂应用时,具有突出的光催化降解效果。



1. 一种钒酸铋的制备方法,其特征在于,所述的钒酸铋为粉体,晶相为单斜白钨矿结构,形貌为由空心、多孔的纳米粒子构筑成网状结构,包括如下步骤:

(1)在浓硝酸中依次加入0.5-2.0 mmol五水合硝酸铋和0.5-2.0 mmol偏钒酸铵,使Bi/V物质的量比为1:1,使加入的固体恰好被浓硝酸溶解;

(2)搅拌作用下,向步骤(1)中加入去离子水,使溶液体积达到20 mL,超声使溶液呈黄色澄清溶液;

(3)向步骤(2)中加入1.0-2.5 g无水碳酸氢钠,继续搅拌0.5 h;

(4)将步骤(3)中混合液全部转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,体积填充率为80 %,封釜;

(5)将高压釜置于烘箱中60-80 °C反应0.5 -8 h,反应结束后,高压釜自然冷却至室温,将产物离心分离,并依次用无水乙醇、去离子水清洗,清洗次数5次以上,将收集到的固体置于烘箱中60 °C干燥12 h,即可得多孔纳米粒子构筑的网状结构钒酸铋。

2. 根据权利要求1所述的一种钒酸铋的制备方法,其特征在于:五水合硝酸铋的用量为2.0 mmol,偏钒酸铵用量为2.0 mmol,无水碳酸氢钠用量2.5 g,步骤(5)反应温度为80 °C,反应时间控制为6 h。

3. 根据权利要求1所述的一种钒酸铋的制备方法,其特征在于:在浓硝酸中依次加入1.0 mmol五水合硝酸铋和1.0 mmol偏钒酸铵,使加入的固体恰好被浓硝酸溶解,搅拌作用下,向其中加入去离子水,使溶液体积达到20 mL,超声使溶液呈黄色澄清溶液,再向其中加入1.5 g无水碳酸氢钠,继续搅拌0.5 h,然后将混合液全部转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,体积填充率为80 %,封釜;将高压釜置于烘箱中80 °C反应6 h,反应结束后,高压釜自然冷却至室温,将产物离心分离,并依次用无水乙醇、去离子水清洗,将收集到的固体置于烘箱中60 °C干燥12 h,即可得多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋。

## 一种钒酸铋及其制备方法与应用

[0001] 技术领域:

[0002] 本发明属于光催化材料的制备技术领域,尤其是涉及一种由多孔纳米粒子构筑、呈网状结构的钒酸铋及其制备方法与应用。

[0003] 背景技术:

[0004] 自1972年Fujishima和Honda发现TiO<sub>2</sub>单晶电极在光的作用下不仅可以分解H<sub>2</sub>O还可以分解其它物质以来,人们对半导体多相光催化反应方面的研究不断深入,光催化反应在环境治理和能源开发方面得到了普遍关注。半导体光催化材料表现出的强氧化性、污染物矿化安全、可直接利用太阳光等优点,使半导体光催化剂成为目前国内外光催化材料研究开发的热点。

[0005] 钒酸铋(BiVO<sub>4</sub>)是一种性能优越的窄带隙半导体,具有一定的耐酸碱性和化学稳定性。钒酸铋是多晶形化合物,主要有三种晶体结构:单斜相、立方相和四方相。在一定条件下,三种结构彼此之间可以相互转化,且这三种晶体结构的光催化活性也不同。其中单斜相钒酸铋,禁带宽度为2.4 eV,在可见光作用下,能分解水和有机污染物,同时还是良铁电性和离子导电性,因而单斜钒酸铋可作为可见光光催化剂,目前其合成和性能研究已得到人们广泛关注。迄今为止,钒酸铋的制备方法主要有固相反应、超声化学法、溶剂热、共沉淀法等。如Iwase等利用Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在乙酸水溶液中反应,再结合退火处理,得到单斜白钨矿钒酸铋粒子,作为可见光光催化剂,降解甲基蓝以及在光电池中均表现出良好的催化活性(A. Iwase, et al., J. Mater. Chem., 2010, 20 (35), 7536-7542.)。如Chen等以赖氨酸作为表面活性剂,通过退火处理,首次合成了具有空心花生状结构的单斜钒酸铋,作为可见光光催化剂,降解结晶紫和甲基蓝表现出良好的光催化活性和循环稳定性(L. Chen, et al., CrystEngComm, 2012, 14 (12), 4217-4222.)。如Cheng等通过静电纺丝技术,再结合退火处理,得到多孔单斜白钨矿结构的钒酸铋,以可见光催化降解罗丹明B作为模型反应,表现出优越的可见光光催化活性(Y. Cheng, et al., RSC Adv., 2013, 3 (43), 20606-20612.)。

[0006] 在发明人于2014年提出的ZL201410014113.7的中国专利申请中,合成了一种单斜白钨矿结构的钒酸铋晶体,上述合成的单斜白钨矿结构的钒酸铋晶体是由直径100-500nm的一维纳米棒或纳米线组装的钒酸铋枝晶。众所周知,催化剂的粒子尺寸是影响光催化活性的主要因素之一,一般认为粒子尺寸越小,比表面积越大,与污染物接触的机会越多,催化活性越高。钒酸铋枝晶虽然是由纳米棒或纳米线构筑而成,但是纳米微粒的尺寸仍然较大,不利于催化活性的显著提高。此外,钒酸铋枝晶存在的最大缺陷是其实心结构,实心的内部结构导致枝晶内部的钒酸铋无法与污染物接触,与空心结构相比,比表面积小,也不利于催化活性的进一步提高。

[0007] 发明内容:

[0008] 本发明的第一方面目的在于提供一种具有优异的可见光催化性能的钒酸铋。

[0009] 本发明采取的技术方案如下:

[0010] 一种钒酸铋,其特征在于:所述的钒酸铋为粉体,晶相为单斜白钨矿结构,形貌为

由空心、多孔的纳米粒子构筑成网状结构。

[0011] 进一步的,所述的纳米粒子为球状,纳米粒子直径约25-30nm,球壁厚度约10nm,空心结构约5-10 nm。

[0012] 本发明的钒酸铋,具有以下特点:

[0013] 本发明的钒酸铋是由大量空心、多孔的纳米粒子构筑的网状结构,纳米粒子直径约25-30nm,球壁厚度约10nm,空心结构约5-10 nm,这种由纳米粒子构筑而成的网状结构尺寸大,有助于催化剂分离回收;纳米粒子尺寸小,使产物具有纳米材料活性高、比表面积大等特点;空心、多孔的纳米粒子使球壁的内外表面均可用于光催化反应,进一步增大比表面积;微粒内部具有的空心、多孔结构,为催化反应提供了反应场所,有助于反应物和产物的进出;纳米粒子构筑的网状结构使产物具有多孔结构,进一步增大了催化剂的比表面积,活性位点增多,提高了催化活性。网状钒酸铋所具有的上述形貌、结构等特点,均有助于可见光催化活性的提高。

[0014] 本发明的第二方面目的在于提供一种前述钒酸铋的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0015] (1)在浓硝酸中依次加入0.5-2.0 mmol五水合硝酸铋和0.5-2.0 mmol偏钒酸铵,使Bi/V物质的量比为1:1,使加入的固体恰好被浓硝酸溶解;

[0016] (2)搅拌作用下,向步骤(1)中加入去离子水,使溶液体积达到20 mL,超声使溶液呈黄色澄清溶液;

[0017] (3)向步骤(2)中加入1.0-2.5 g无水碳酸氢钠,继续搅拌0.5 h;

[0018] (4)将步骤(3)中混合液全部转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,体积填充率为80 %,封釜;

[0019] (5)将高压釜置于烘箱中60-80 °C反应0.5 -8 h,反应结束后,高压釜自然冷却至室温,将产物离心分离,并依次用无水乙醇、去离子水清洗,清洗次数优选5次以上,将收集到的固体置于烘箱中60 °C干燥12 h,即可得多孔纳米粒子构筑的网状结构钒酸铋。

[0020] 本发明的制备方法,具有以下特点:

[0021] (1)本发明通过调控反应原料的用量、反应温度和时间、以及碳酸氢钠的用量,制备出一种全新结构和特性的网状钒酸铋,这种具有特殊结构的网状钒酸铋,是由大量空心、多孔的纳米粒子相互交织在一起构筑形成的,其具有大尺寸的网状结构,保持了纳米钒酸铋活性高的特点,且纳米粒子的空心结构以及纳米粒子堆积形成的网状结构使钒酸铋具有多种尺寸的孔结构,有效提高了催化剂的比表面积。此外,纳米粒子构筑的网状结构使材料的尺寸增大,这有助于催化剂的分离回收。因此,这种具有特殊结构、空心多孔的纳米粒子构筑的网状钒酸铋在可见光催化领域表现出优异的应用潜能。

[0022] (2)本发明的制备方法,不需要使用表面活性剂,也不需要退火处理,通过溶剂热法就能快速地合成出网状钒酸铋。

[0023] 本发明的第三方面目的在于提供一种前述钒酸铋作为可见光催化剂的应用。

[0024] 本发明的有益效果如下:

[0025] 本发明制备的多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋可见光催化剂,具有的特点是:

[0026] (1)整个反应过程不使用表面活性剂,不需要退火处理,降低了材料的生产成本。

[0027] (2)合成方法简单易操作,产品重复性好,原料价廉易得。

[0028] (3)合成的网状钒酸铋可见光催化剂具有大尺寸的网状结构,这种网状结构是由大量空心、多孔的纳米粒子构筑而成,这些空心、多孔的纳米粒子的堆积使产物具有多种尺寸的孔结构,进而提高材料的比表面积,纳米粒子具有活性高的特点,可有效提高光催化性能。

[0029] (4)与现有技术(ZL201410014113.7的专利申请)的钒酸铋枝晶进行比较,本发明制备的具有空心、多孔的纳米粒子构筑的网状钒酸铋对工业染料罗丹明B(RhB)和活性染料的降解效果有大幅度提高。

[0030] 以下结合附图和具体实施方式对本发明做进一步阐述。

[0031] 附图说明:

[0032] 图1a为实施例1制备产物的透射电子显微镜(TEM)照片;

[0033] 图1b为实施例1制备产物进一步放大的透射电子显微镜(TEM)图;

[0034] 图2为实施例1制备的产物的X射线衍射图(XRD);

[0035] 图3为对比例中制备产物的扫描电子显微镜(SEM)照片;

[0036] 图4为对比例中制备产物的X射线衍射图(XRD);

[0037] 图5为实施例1制备的网状钒酸铋和对比例制备的钒酸铋枝晶在可见光的照射下,RhB的浓度随时间的变化曲线图;

[0038] 图6为实施例1制备的网状钒酸铋和对比例制备的钒酸铋枝晶在可见光的照射下,活性大红RES的浓度随时间的变化曲线图;

[0039] 图7为实施例1制备的网状钒酸铋和对比例制备的钒酸铋枝晶经可见光照射4 h,各种活性染料的降解效果图。

[0040] 具体实施方式:

[0041] 实施例1:

[0042] 在浓硝酸中依次加入1.0 mmol五水合硝酸铋和1.0 mmol偏钒酸铵,使加入的固体恰好被浓硝酸溶解,搅拌作用下,向其中加入去离子水,使溶液体积达到20 mL,超声使溶液呈黄色澄清溶液。再向其中加入1.5 g无水碳酸氢钠,继续搅拌0.5 h,然后将混合液全部转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中(体积填充率为80%),封釜。将高压釜置于烘箱中80 °C反应6 h,反应结束后,高压釜自然冷却至室温,将产物离心分离,并依次用无水乙醇、去离子水清洗5次以上,将收集到的固体置于烘箱中60 °C干燥12 h,即可得多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋。

[0043] 产物结构确认:

[0044] 利用透射电子显微镜(TEM,JSM-1011,日本电子,加速电压为80 kV)和X射线衍射仪(XRD,Empyrean,荷兰PANalytical公司)表征所得目标产物的形貌和结构。TEM结果(图1)直观地呈现了产物为大尺寸的网状结构,进一步放大的TEM图(图1b)证实网状结构是由大量空心、多孔的纳米粒子构筑而成,这些空心、多孔的纳米粒子的堆积使产物具有多种尺寸的孔结构。XRD结果(图2)与钒酸铋标准卡片(JCPDS No. 14-0688)吻合,表明产物为单斜晶系白钨矿 $\text{BiVO}_4$ 结构。

[0045] 对比例:ZL201410014113.7的中国专利申请;

[0046] 在室温下,准确称量1.0 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和1.0 mmol  $\text{NaVO}_3$ 固体置于烧杯中,向其中逐滴加入3 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>硝酸溶液,充分搅拌直至固体完全溶解,再超声10 min使体

系分散均匀。然后,将配制好的饱和碳酸钠溶液在磁力搅拌作用下缓慢滴加到上述溶液中,滴加的同时出现黄色沉淀,继续滴加直至悬浊液的pH值为5,再搅拌30 min。将上述黄色悬浊液转移至圆底烧瓶中,并将圆底烧瓶置于油浴中,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持6 h。待反应结束后冷却至室温,离心分离出的固体样品依次经去离子水和无水乙醇清洗5次以上,再将产物置于真空干燥箱中 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥10 h,即可得到产物。取微量上述制备的产品用无水乙醇分散得悬浊液,将此悬浊液滴在扫描电子显微镜的样品台上,自然晾干,再离子溅射镀上一层约5 nm的金属铂膜后,即可进行扫描电子显微镜(SEM)的观察(图3)。通过表征可知,产物为直径约300 nm的一维纳米棒组装的尺寸约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 枝晶结构,且纳米棒相互交织在一起。所得样品的X射线衍射(XRD)表征见图4,结果表明产物为单斜白钨矿结构的钒酸铋。

[0047] 实施例1与对比例的结构和性能对比分析:

[0048] 结构分析:

[0049] 由图1-图2可以看出,实施例1中合成的钒酸铋是由大量空心、多孔的纳米粒子构筑的网状结构,纳米粒子直径约25-30nm,球壁厚度约10nm,空心结构约5-10 nm,这种结构的特点是:纳米粒子构筑而成的网状结构尺寸大,有助于催化剂分离回收;纳米粒子尺寸小,使产物具有纳米材料活性高、比表面积大等特点;空心、多孔的纳米粒子使球壁的内外表面均可用于光催化反应,进一步增大比表面积;微粒内部具有的空心、多孔结构,为催化反应提供了反应场所,有助于反应物和产物的进出;纳米粒子构筑的网状结构使产物具有多孔结构,进一步增大了催化剂的比表面积,活性位点增多,提高了催化活性。网状钒酸铋所具有的上述形貌、结构等特点,均有助于可见光催化活性的提高。

[0050] 而结合图3、图4所示,对比例中合成的钒酸铋枝晶,虽然尺寸达微米级,能用于催化剂的分离回收,构筑钒酸铋枝晶的一维纳米棒具有纳米尺寸,但是与实施例1中纳米粒子对比,微粒尺寸太大,催化活性低;钒酸铋枝晶的实心结构使其内部物质无法有效利用,比表面积降低,不利于催化活性的提高。

[0051] 以下通过性能检测及对比分析,对上述结构特点及效果分析做进一步的验证。

[0052] 性能检测:

[0053] 将实施例1中制备的网状钒酸铋,和对比例制备的钒酸铋枝晶,分别作为可见光催化剂,测试其可见光催化活性。

[0054] 以降解罗丹明B(RhB)水溶液和活性染料水溶液,如活性大红RES、活性金黄RES、活性橙RES、活性翠蓝RES、活性黑KN-B为评价模型,(上述染料均购买自浙江闰土股份有限公司),分别对实施例1和对比例制备的产品光催化活性进行检测。

[0055] 测试方法如下:将等质量的多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋或钒酸铋枝晶25 mg,加入到 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明B或活性染料溶液100 mL中,再加入 $0.05\text{ mLH}_2\text{O}_2$ 溶液(30 wt %),超声分散得悬浊液,将其置于黑暗中搅拌30 min,以达到吸附平衡,然后以250 W氙灯作为光源,持续光照4 h,且每隔一段时间取样,离心分离后对澄清溶液用紫外-可见光光谱仪(UV-vis,HP8453,美国安捷伦公司)测量,观察罗丹明B或活性染料的浓度变化,测得罗丹明B和活性大红RES的浓度变化曲线分别如图5和图6所示,不同活性染料经可见光照射4 h后的降解效果如图7所示。

[0056] 比较图5、图6、图7可知:

[0057] (1)如图5和图6中曲线所示,在相同的实验条件下,多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋光照1 h就能使罗丹明B的降解率达到90 %,使活性大红RES的降解率达到75 %,而对比例中钒酸铋枝晶的降解率只有29-42 %。

[0058] (2)如图5和图6中曲线所示,在相同的实验条件下,多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋的降解速率要比对比例中钒酸铋枝晶快。

[0059] (3)如图7所示,在催化剂作用下,各种活性染料经可见光照射4 h后的降解效果,其中:多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋对各种活性染料的降解率均超过90 %,而钒酸铋枝晶还没有达到60 %。

[0060] 综上,光催化实验的数据比较可知,本发明制备的多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋对染料降解率更高,速度更快,表现出优越的可见光催化性能。

[0061] 实施例2-28:

[0062] 采用表1中五水合硝酸铋、偏钒酸铵、无水碳酸氢钠的用量及其它实验条件,按照实施例1所述的制备过程,制备的多孔纳米粒子构筑的网状钒酸铋可见光催化剂,其性能测试结果如表2所示。

[0063] 表1、实施例2-28中五水硝酸铋、偏钒酸铵和无水碳酸氢钠的用量及其它实验条件。

实施例	五水合硝酸铋用量/mmol	偏钒酸铵用量/mmol	无水碳酸氢钠用量/g	反应温度/℃	反应时间/h
实施例 2	0.5	0.5	1.0	60	8
实施例 3	0.5	0.5	1.5	80	6
实施例 4	0.5	0.5	2.0	60	8
实施例 5	0.5	0.5	2.5	80	6
实施例 6	1.0	1.0	1.0	60	8
实施例 7	1.0	1.0	1.0	80	6
实施例 8	1.0	1.0	1.5	60	4
实施例 9	1.0	1.0	1.5	60	8
实施例 10	1.0	1.0	1.5	70	4
实施例 11	1.0	1.0	1.5	70	8
实施例 12	1.0	1.0	1.5	80	8.5
实施例 13	1.0	1.0	1.5	80	1
实施例 14	1.0	1.0	1.5	80	2
实施例 15	1.0	1.0	1.5	80	4
实施例 16	1.0	1.0	1.5	80	8
实施例 17	1.0	1.0	2.0	60	8
实施例 18	1.0	1.0	2.0	80	6
实施例 19	1.0	1.0	2.5	60	8
实施例 20	1.0	1.0	2.5	80	8
实施例 21	1.5	1.5	1.0	60	8
实施例 22	1.5	1.5	1.5	80	8
实施例 23	1.5	1.5	2.0	60	8
实施例 24	1.5	1.5	2.5	80	8
实施例 25	2.0	2.0	1.0	60	8
实施例 26	2.0	2.0	1.5	80	6
实施例 27	2.0	2.0	2.0	60	8
实施例 28	2.0	2.0	2.5	80	6

[0064] 表2、实施例2-28制备的产物性能检测表。

[0066]

实施例	光照 1h 罗丹明 B 的降解率/%	光照 4h 罗丹明 B 的降解率/%	光照 4h 活性大红 B25 的降解率/%
实施例 2	72.56	88.12	80.46
实施例 3	78.55	93.82	82.45
实施例 4	82.96	93.56	84.66
实施例 5	84.26	95.24	88.46
实施例 6	72.88	89.32	80.52
实施例 7	76.96	92.98	82.86
实施例 8	70.88	86.96	76.86
实施例 9	73.66	89.22	81.64
实施例 10	77.22	87.16	78.86
实施例 11	77.96	87.66	79.12
实施例 12	52.64	65.86	55.76
实施例 13	62.96	72.82	68.86
实施例 14	70.88	80.85	74.82
实施例 15	76.56	86.64	80.86
实施例 16	80.52	94.56	86.42
实施例 17	75.92	90.88	83.64
实施例 18	77.56	92.82	85.12
实施例 19	78.96	82.56	85.96
实施例 20	80.22	92.22	87.66
实施例 21	75.22	93.36	83.12
实施例 22	80.68	85.22	86.16
实施例 23	82.56	96.12	87.64
实施例 24	85.46	88.26	89.22
实施例 25	77.66	93.64	84.56
实施例 26	81.56	95.96	87.82
实施例 27	84.58	96.64	88.86
实施例 28	86.12	98.96	89.68

[0067] 如表2所示:

[0068] 在其它条件相同的情况下,随着五水合硝酸铋和偏钒酸铵用量的增大,总体而言,产物对污染物的降解率呈现逐渐增大的变化趋势,说明可见光催化活性随着前驱体浓度的增加而增强,而无水碳酸氢钠加入,亦会对可见光催化活性产生影响,最佳的用量为:五水合硝酸铋2.0 mmol,偏钒酸铵2.0 mmol,无水碳酸氢钠2.5 g。

[0069] 另外一方面,在部分实施例中,出现了五水合硝酸铋和偏钒酸铵用量减小,降解率反而升高的情况,对比分析可以看出,是由于无水碳酸氢钠和反应温度、时间的合理配置,亦会对降解率产生显著的影响。

[0070] 如表2所示:随着反应温度的提高,产物对污染物的降解率呈现逐渐增加的变化趋势,其原因分析,是由于反应温度越高,空心结构越大,比表面积增大,从而使催化活性增强,反应温度控制在80℃时,可以获得最佳降解率。

[0071] 随着反应时间的延长,产物对污染物的降解率呈现逐渐增加的变化趋势,其原因分析,是由于反应时间越长,纳米粒子的球壁越薄,空心结构越大,催化活性越强,反应时间控制在6-8h,降解率普遍较佳。

[0072] 综上,最佳反应条件为:五水合硝酸铋2.0 mmol,偏钒酸铵2.0 mmol,无水碳酸氢钠2.5 g,反应温度在80℃,反应时间控制在6 h。



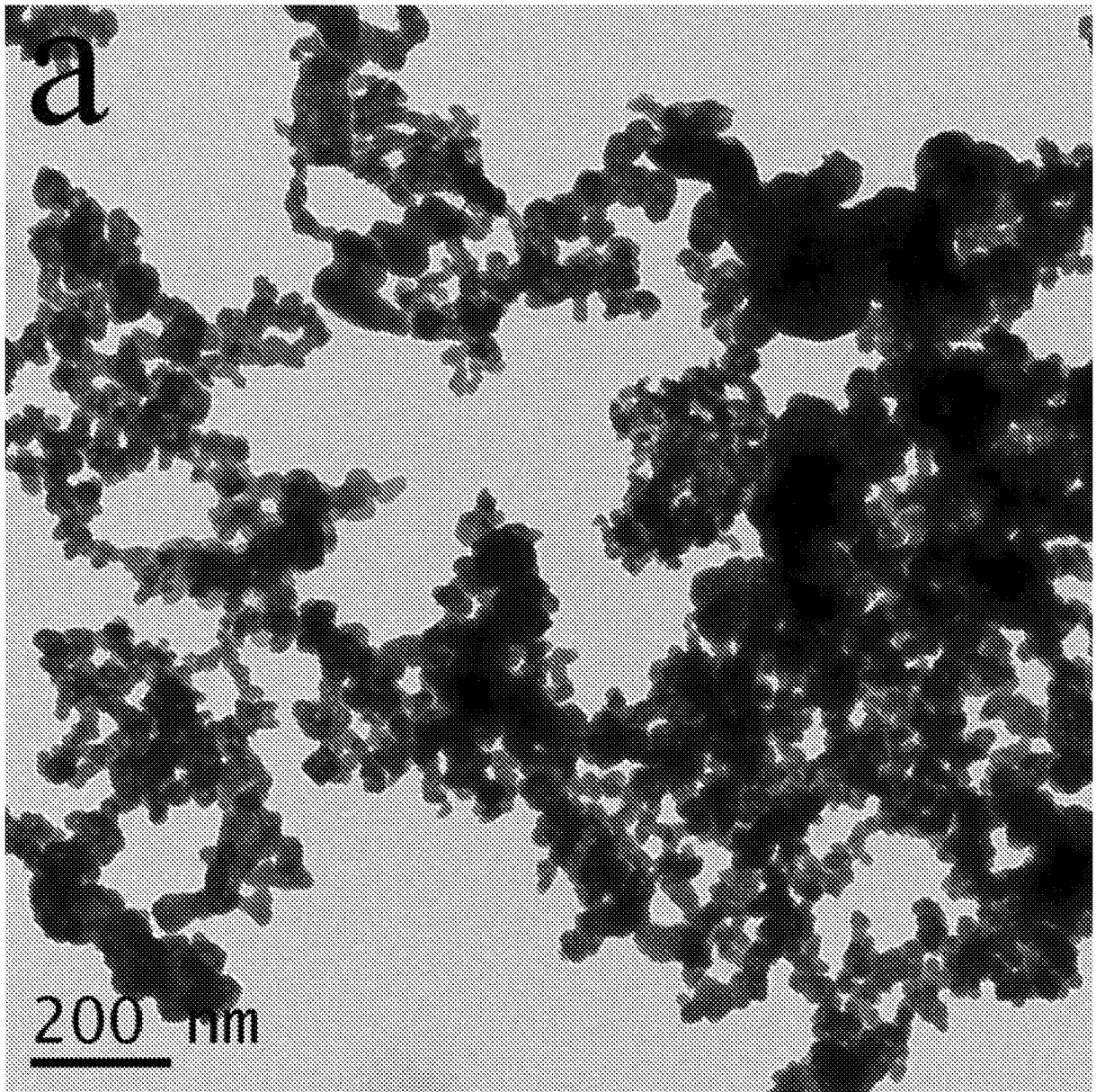


图1a

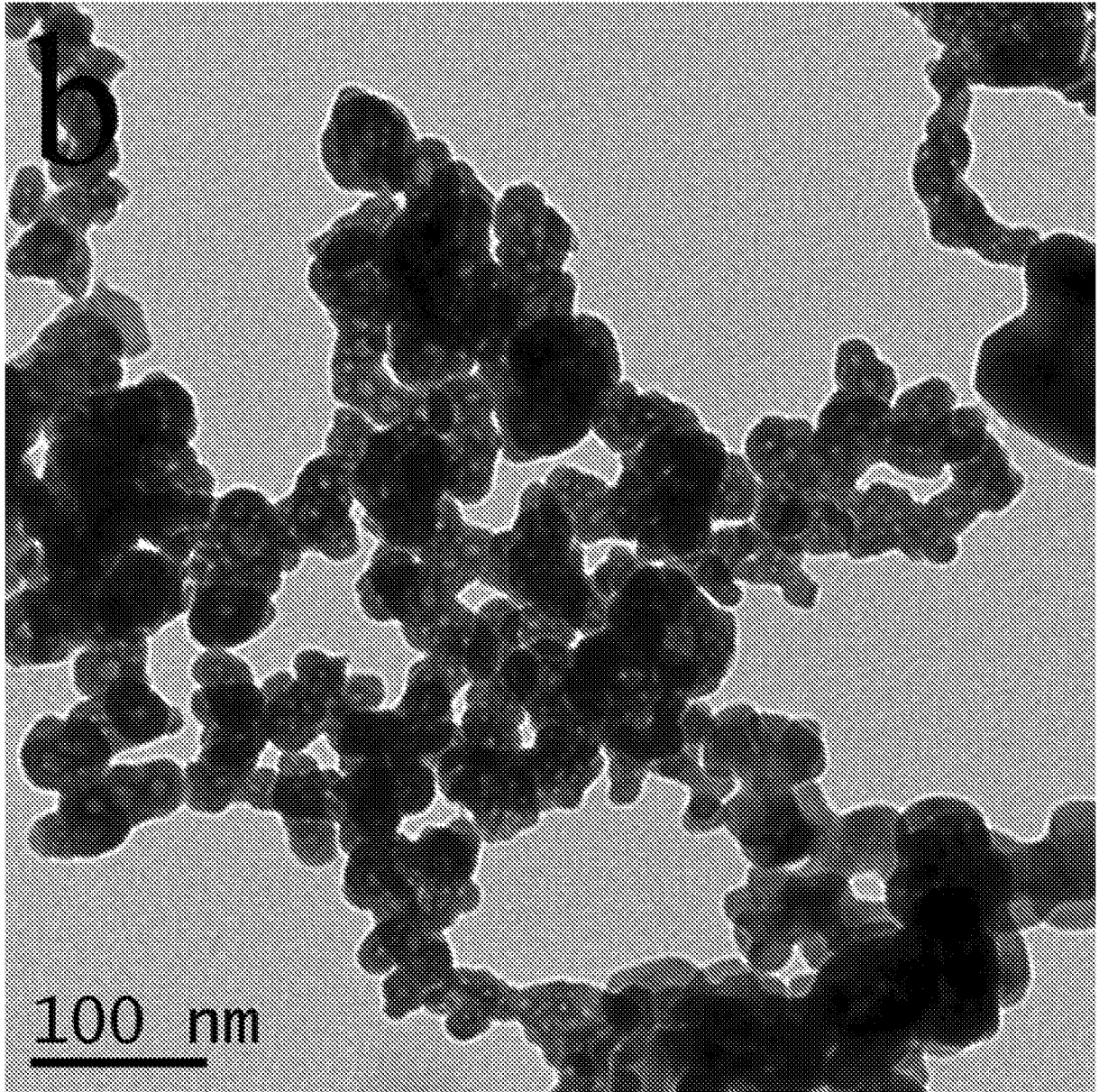


图1b

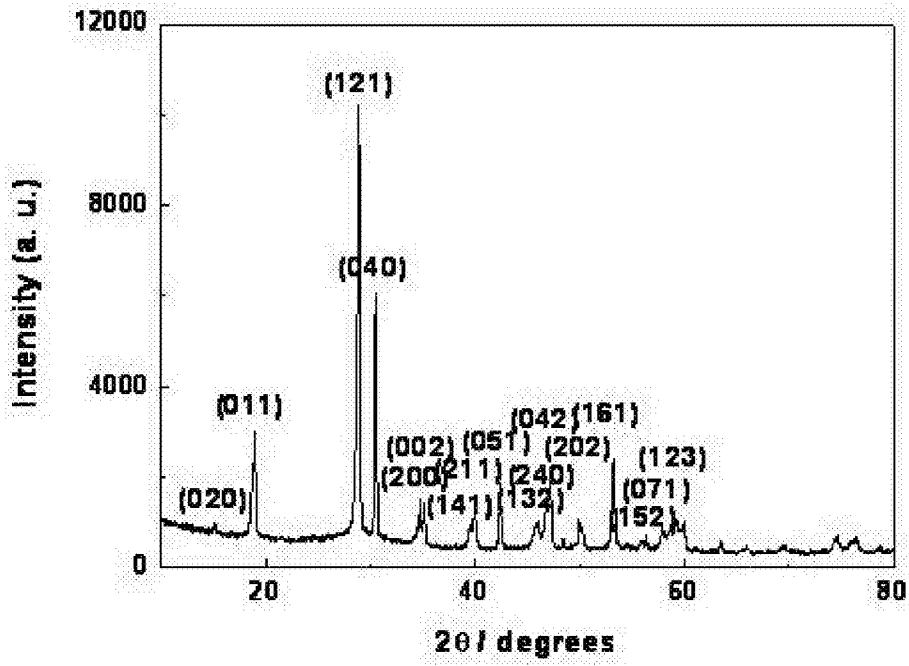


图2

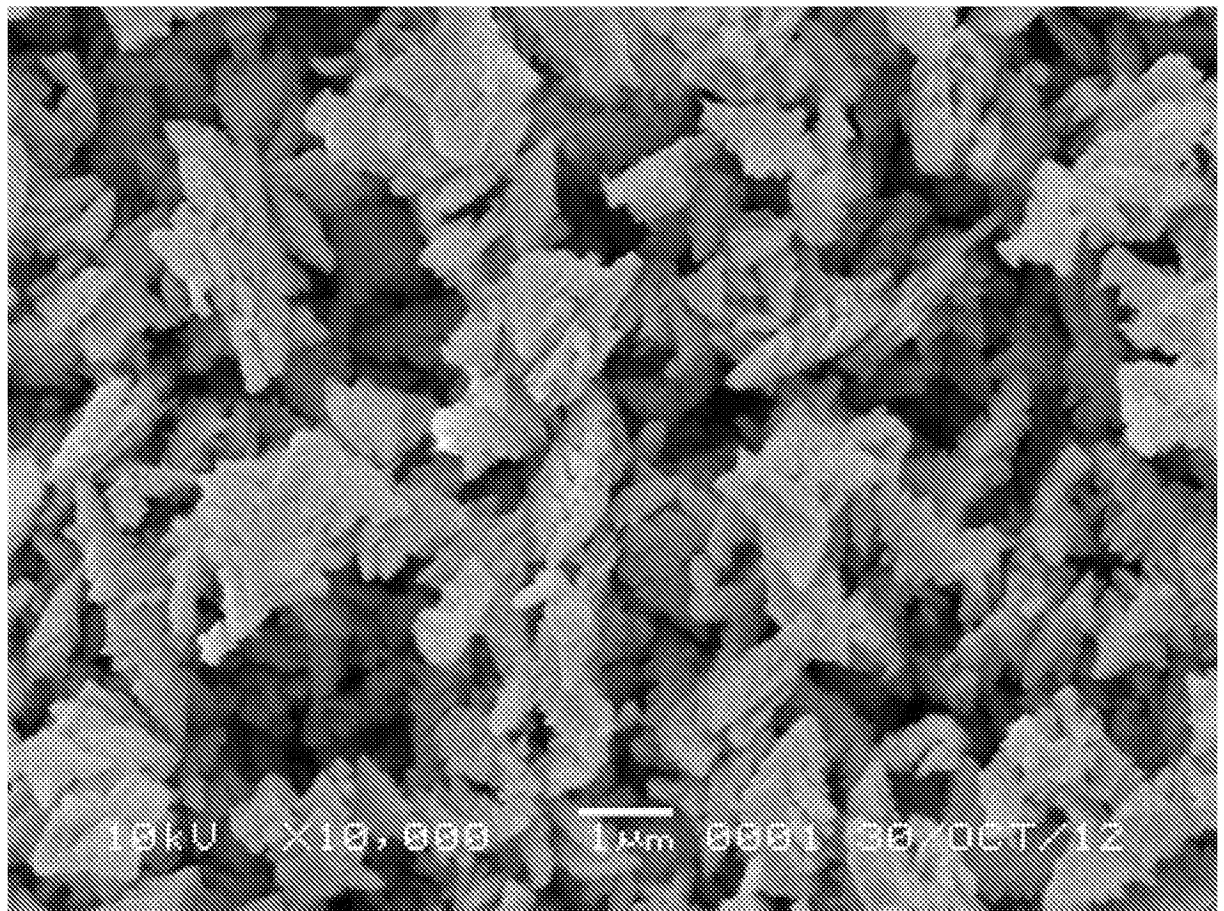


图3

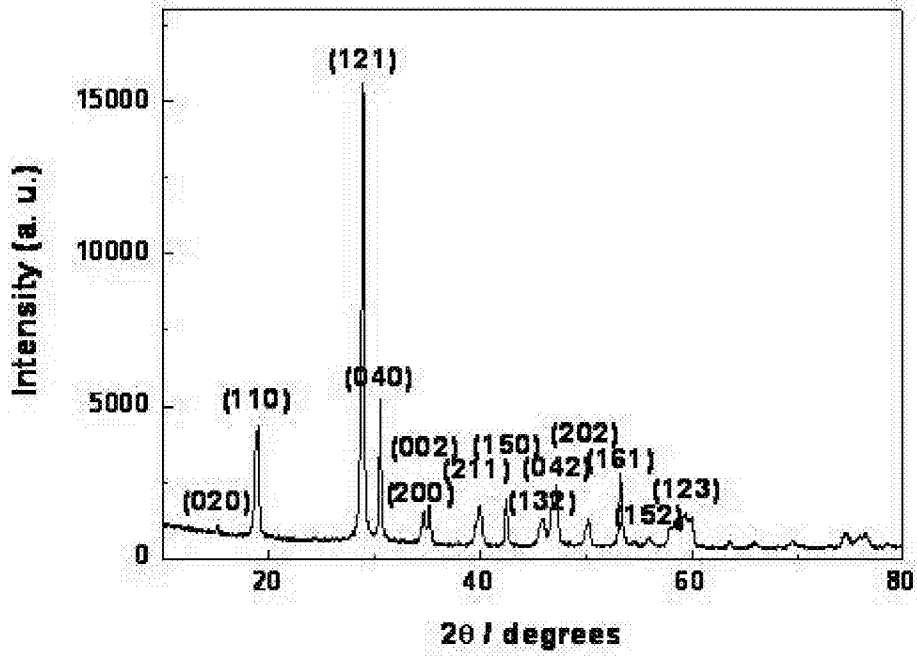


图4

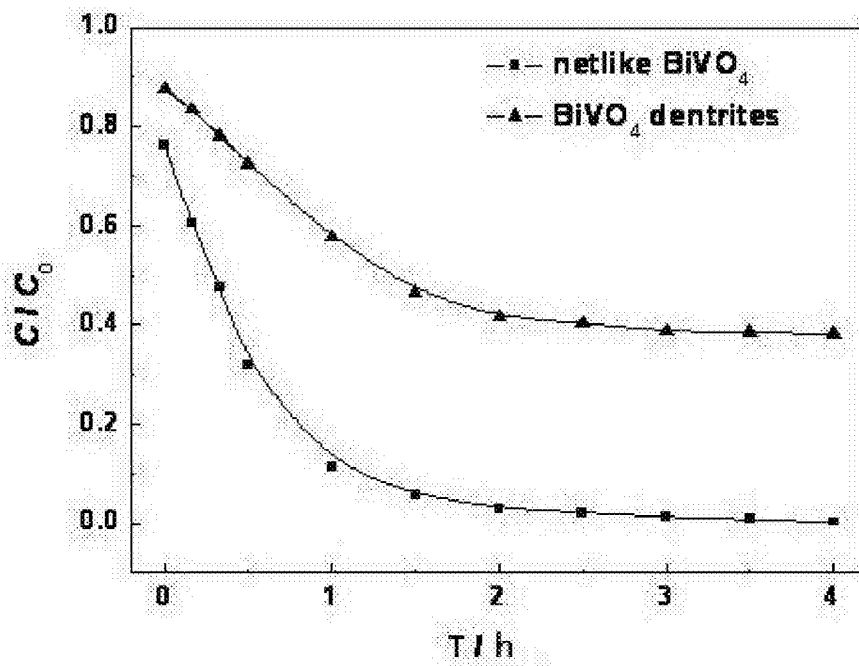


图5

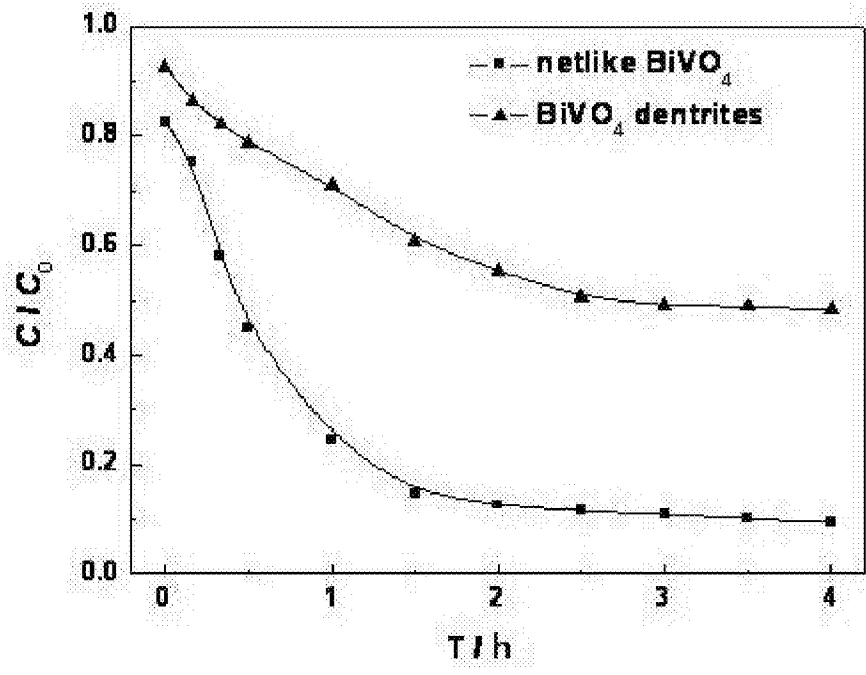


图6

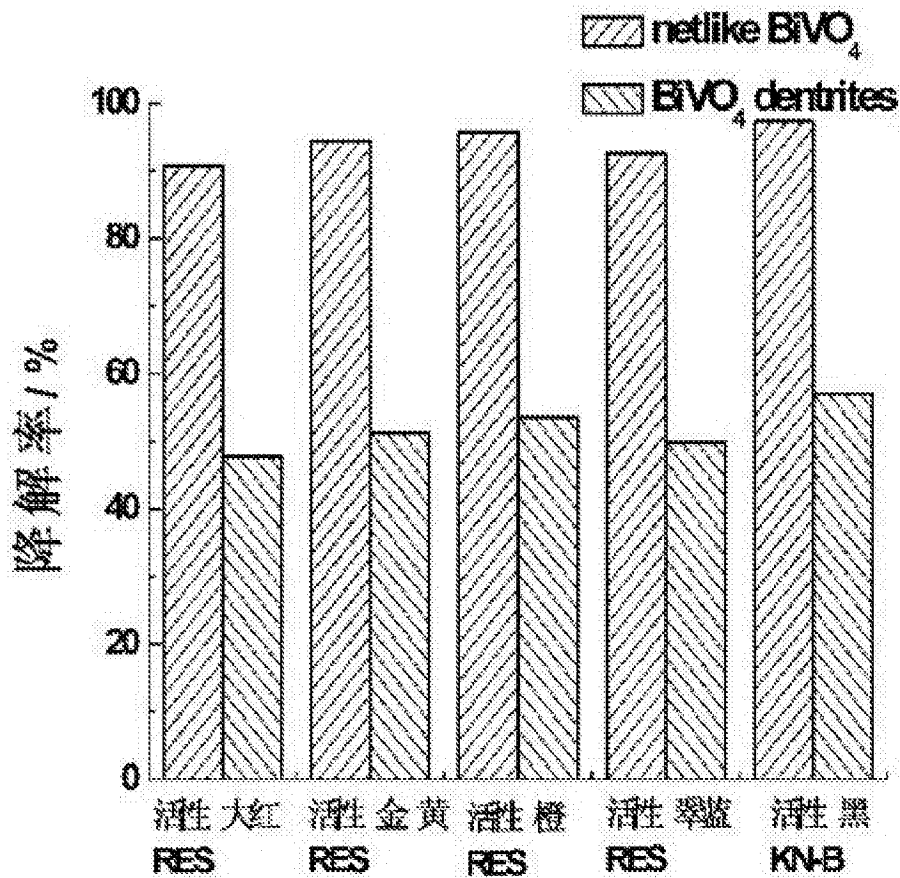


图7