



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103480395 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310348961. 7

审查员 蒋美玲

(22) 申请日 2013. 08. 12

(66) 本国优先权数据

201310096596. 5 2013. 03. 25 CN

(73) 专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
1 号

(72) 发明人 尹双凤 陈浪 黄锐 熊苗 袁青
贺捷

(51) Int. Cl.

B01J 27/04(2006. 01)

B01J 35/08(2006. 01)

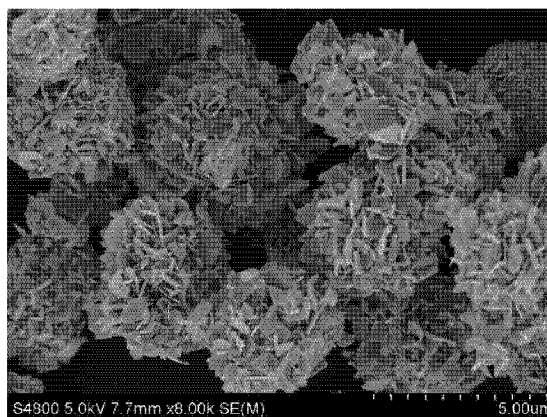
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种核壳结构硫化铋@氧化铋复合微球的
制备与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种核壳结构硫化铋@氧化铋
复合物微球及其制备方法:(1)取五水硝酸铋与
赖氨酸溶于乙二醇溶液中,取水溶性硫化物与赖
氨酸溶于乙二醇溶液中,然后将水溶性硫化物与
赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋与赖氨酸
的乙二醇溶液中,然后将制得的溶液转移至晶化
反应釜中,于60-160°C下在恒温箱中反应1-12小
时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无水乙醇洗
涤,干燥,即制得硫化铋;(2)将上述制备好的硫
化铋粉末分散到碱溶液中,然后将上述溶液转移
至晶化反应釜中,于60-160°C下在恒温箱中反应
1-24小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无
水乙醇洗涤,干燥,即得核壳结构硫化铋@氧化铋
复合物。本发明还提供了该核壳结构硫化铋@氧
化铋复合物微球作为光催化剂的应用。



1. 一种制备核壳结构硫化铋@氧化铋复合物微球的方法,包含以下步骤:

S1、取五水硝酸铋与赖氨酸溶于乙二醇溶液中,取水溶性硫化物与赖氨酸溶于乙二醇溶液中,然后将水溶性硫化物与赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋与赖氨酸的乙二醇溶液中,再将制得的溶液转移至晶化反应釜中,于60-160℃下在恒温箱中反应1-12小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无水乙醇洗涤,干燥,即制得硫化铋粉末;

S2、将上述制备好的硫化铋粉末分散到碱溶液中,再将溶液转移至晶化反应釜中,于60-160℃下在恒温箱中反应1-24小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无水乙醇洗涤,干燥,即得核壳结构硫化铋@氧化铋复合物微球。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述水溶性硫化物是选自硫化钠、硫化钾、硫脲、硫化铵中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述五水硝酸铋:硫化物:赖氨酸:乙二醇的摩尔比为1:[1.1-1.5]:0.25:[50-200]。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述碱液是选自氢氧化钾、氢氧化钠、氨水中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述碱溶液的pH值为8-14。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述硫化铋粉末与碱溶液的分散比例为1克硫化铋粉末分散于20-100毫升碱溶液中。

7. 权利要求1所制得的核壳结构硫化铋@氧化铋复合物微球作为光催化剂在可见光催化分解有机物、光催化还原二氧化碳反应、光解水制氢反应中的应用。

一种核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的制备与应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及光催化剂领域,具体地说涉及一种核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的制备与应用。

【背景技术】

[0002] 近二十年来,能源危机、环境污染和温室效应日趋严重,极大地激发了人们对太阳能利用的研究兴趣。太阳能光催化技术可望应用于光解水制氢、二氧化碳光催化还原制甲醇等有机物、环境污染物的处理、有机材料合成、生物质重整制氢等领域。阻碍光催化技术应用的关键因素在于光催化剂。迄今为止,所报道的光催化剂数以万计,可以分为以下两大类:一类是以 TiO_2 为代表的光催化剂;另一类是不含 TiO_2 的光催化材料。传统光催化材料 TiO_2 因为其带隙宽而只能吸收太阳光中的紫外光,其太阳光的利用效率低。近年来, BiWO_6 , Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , InVO_4 , BaIn_2O_4 , SrCrO_4 等窄带隙非钛基可见光催化剂的开发引起了人们的广泛关注,但是由于其光致电子和空穴容易复合,光催化效率仍然很低。因此可见光响应的高效光催化剂的开发是光催化研究的重点。

[0003] 硫化铋的禁带宽度约为 1.8eV,几乎能够在紫外可见光区都有吸收,因此是一种很有潜力的可见光催化剂,然而由于其光致电子和空穴容易复合,其光催化效率也不高。而且硫化铋容易被光催化过程中所产生的光致空穴氧化而产生 Bi 离子和 S,从而催化剂本身发生光腐蚀,催化剂的稳定性差,重复利用效果不理想。通过与其他导体或者半导体进行复合,能够快速实现光致电子和空穴的分离,从而可以有效地避免光致电子和空穴的复合,还能够一定程度上阻止光致电子和空穴与催化剂本身发生反应。

[0004] 氧化铋作为一种很有潜力的分解水和降解有机污染物的可见光催化剂,正日益受到研究者的关注。氧化铋通常存在四种晶相:单斜相、四方相、体立方相、面立方相,其中单斜相的光催化活性最高。迄今为止,研究者们开发了不同合成单斜氧化铋光催化材料的方法,不同形貌的单斜相氧化铋被合成了,如氧化铋薄膜、纳米颗粒、纳米纤维、纳米片等。然而由于光致电子空穴的分离效率不高导致这些不同形貌的氧化铋的光催化活性仍然不高。将不同半导体材料进行复合能够促进光致电子空穴的更快转移与分离,因此构建复合光催化材料是光催化研究领域的热点之一。

[0005] 硫化铋与氧化铋具有比较类似的结构,因此将硫化铋与氧化铋进行复合,既可以提高其对太阳光的吸收能力,同时由于异质结的存在能够有效地实现光致电子空穴的有效分离,从而提高光催化效率还能有效地阻止催化剂本身的光腐蚀。

[0006] 采用简单的方法制备具有特殊结构、在可见光下具有高活性的、稳定的复合光催化材料成为光催化领域研究的热点。

【发明内容】

[0007] 本发明的目的是提供一种核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的制备方法。

[0008] 为达成上述目的,本发明采用两步法制备核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球,

即 (S1) 制备刺猬状硫化铋 ;(S2) 制备核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球。

[0009] 本法发明制备核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的步骤如下 :

[0010] S1、取五水硝酸铋与赖氨酸溶于乙二醇溶液中,取水溶性硫化物与赖氨酸溶于乙二醇溶液中,然后将水溶性硫化物与赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋与赖氨酸的乙二醇溶液中,然后将制得的溶液转移至晶化反应釜中,于 60-160℃ 下在恒温箱中反应 1-12 小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无水乙醇洗涤,干燥,即制得硫化铋粉末 ;

[0011] S2、将上述制备好的硫化铋粉末分散到碱溶液中,然后将上述溶液转移至晶化反应釜中,于 60-160℃ 下在恒温箱中反应 1-24 小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,再无水乙醇洗涤,干燥,即得核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合微球。

[0012] 优选地,步骤 S1 所述水溶性硫化物是选自硫化钠、硫化钾、硫脲、硫化铵中的至少一种。

[0013] 优选地,步骤 S1 中,所述五水硝酸铋 : 硫化物 : 赖氨酸 : 乙二醇的摩尔比为 1 : [1.1-1.5] : 0.25 : [50-200]。

[0014] 优选地,在步骤 S2 中,所述碱液是选自氢氧化钾、氢氧化钠、氨水中的至少一种。

[0015] 优选地,在步骤 S2 中,所述碱溶液的 pH 值为 8-14。

[0016] 优选地,在步骤 S2 中,所述硫化铋粉末与碱溶液的分散比例为 1 克硫化铋分散于 20-100 毫升碱溶液中。

[0017] 本发明通过改变不同的氢氧化钾溶液的 pH 值来制备形貌规整的硫化铋 @ 氧化铋复合物微球。

[0018] 本发明具有原料便宜,工艺简单,引入的表面活性剂为生物有机分子,没有有毒有害的有机中间体产生,目标产物的形貌规整可控、晶相可控等特点。

[0019] 本发明所制得的空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物微球可用作在可见光催化降解有机染料罗丹明 -B、光催化分解有机物、光催化二氧化碳还原制备甲醇等有机物、光解水制氢等反应中的光催化剂。

【附图说明】

[0020] 图 1 所示是本发明实施例 1 所制得的刺猬状硫化铋的扫描电子显微镜图 ;

[0021] 图 2 所示是本发明实施例 5 所制得的核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的扫描电子显微镜图 ;

[0022] 图 3 所示是本发明实施例 5 所制得的核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的 X-射线光电子能谱图 ;

[0023] 图 4 所示是本发明实施例 5 所制得的核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合物微球的紫外 - 可见吸收光谱图。

【具体实施方式】

[0024] 下面结合本发明实施例对本发明做进一步说明 :

[0025] 实施例 1

[0026] 按照反应混合物中五水硝酸铋 : 硫脲 : 赖氨酸 : 乙二醇的摩尔比为 1 : 1.5 : 0.25 : 125,称取 4.85 克五水硝酸铋,1.14 克硫脲和 0.36 克赖氨酸溶于 72 毫升乙二

醇中,搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中,然后转移至 100 毫升晶化反应釜,160℃热晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得黑色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪,扫描电子显微镜等对黄色粉末进行表征,所得产物为刺猬装硫化铋微米球。

[0027] 称取上述刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 8 的氢氧化钾水溶液中,然后将混合液转移至晶化反应釜中,160℃下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、去离子水洗涤、无水乙醇洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球同时存在由纳米片堆叠而成微米球状形貌,和刺猬状的球形形貌。

[0028] 利用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD)、SSX-100 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM)、CARRY 300 型紫外-可见光谱 (UV-vis) 仪等仪器表征所得目标产物的结构、组成、形貌与吸光性能。

[0029] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性:取 50 毫克所制备的复合光催化材料,分散于 100 毫升罗丹明-B 溶液中 (20 毫克/升),黑暗下搅拌 30 分钟,然后打开光源 (300 瓦的氙灯,加入滤光片滤掉波长小于 420 纳米的光),同时打开冷凝水控制反应液温度为 25 摄氏度。光照一定时间后取样 3 毫升,离心,分离出催化剂然后用紫外可见光谱测定反应液中染料的浓度。光照 180 分钟,降解率为 88%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 75%。

[0030] 实施例 2

[0031] 按照反应混合物中五水硝酸铋:混合硫源 (硫化钠和硫脲):赖氨酸:乙二醇的摩尔比为 1:1.5:0.25:125,称取 4.85 克五水硝酸铋,一定量硫源和 0.36 克赖氨酸溶于 72 毫升乙二醇中,搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中,然后转移至 100 毫升晶化反应釜,160℃下晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得黄色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪,扫描电子显微镜等对黑色粉末进行表征,所得产物为刺猬装硫化铋微米球。

[0032] 称取上述刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 8 的氢氧化钾水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、去离子水洗涤、无水乙醇洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球同时存在由纳米片堆叠而成微米球状形貌,和刺猬状的球形形貌。

[0033] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 86%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 74%。

[0034] 实施例 3

[0035] 按照反应混合物中五水硝酸铋:混合硫源 (硫化钠和硫脲):赖氨酸:乙二醇的摩尔比为 1:1.2:0.25:80,称取 4.85 克五水硝酸铋,一定量硫源和 0.36 克赖氨酸溶于 45 毫升乙二醇中,搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中,然后转移至 100 毫升晶化反应釜,160℃下晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干

燥得黄色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪, 扫描电子显微镜等对黑色粉末进行表征, 所得产物为刺猬状硫化铋微米球。

[0036] 称取上述刺猬状硫化铋 1 克, 分散于 40 毫升 pH = 8 的氢氧化钾水溶液中, 然后将混合液转移至晶化釜中, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、去离子水洗涤、无水乙醇洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征, 样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示, 所得硫化铋-氧化铋复合物微球同时存在由纳米片堆叠而成微米球状形貌, 和刺猬状的球形形貌。

[0037] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性, 评价条件与实施例 1 相同, 光照 180 分钟, 降解率为 86%, 催化剂使用 6 次后光照 180 分钟, 降解率为 74%。

[0038] 实施例 4

[0039] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克, 分散于 40 毫升 pH = 10 的氢氧化钾水溶液中, 然后将混合液转移至晶化反应釜中, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征, 样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示, 所得硫化铋-氧化铋复合物微球同时存在由纳米片堆叠而成微米球状形貌, 和少量刺猬状的球形形貌。

[0040] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性, 评价条件与实施例 1 相同, 光照 180 分钟, 降解率为 90%, 催化剂使用 6 次后光照 180 分钟, 降解率为 84%。

[0041] 实施例 5

[0042] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克, 分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化钾水溶液中, 然后将混合液转移至晶化釜中, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征, 样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示, 所得硫化铋-氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌, 形貌规整。

[0043] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性, 评价条件与实施例 1 相同, 光照 180 分钟, 降解率为 99%, 催化剂使用 6 次后光照 180 分钟, 降解率为 96%。

[0044] 实施例 6

[0045] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克, 分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化钾和氢氧化钠混合水溶液中, 然后将混合液转移至晶化反应釜中, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征, 样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示, 所得硫化铋-氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌, 形貌规整。

[0046] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性, 评价条件与实施例 1 相同, 光照 180 分钟, 降解率为 98%, 催化剂使用 6 次后光照 180 分钟, 降解率为

96%。

[0047] 实施例 7

[0048] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克，分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化钾和氨水混合水溶液中，然后将混合液转移至晶化反应釜中，160℃ 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋 - 硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征，样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示，所得硫化铋 - 氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌，形貌规整。

[0049] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性，评价条件与实施例 1 相同，光照 180 分钟，降解率为 99%，催化剂使用 6 次后光照 180 分钟，降解率为 95%。

[0050] 实施例 8

[0051] 按照反应混合物中五水硝酸铋：硫化钠：赖氨酸：乙二醇的摩尔比为 1:1.5:0.25:50，称取 4.85 克五水硝酸铋，1.17 克硫脲和 0.36 克赖氨酸溶于 72 毫升乙二醇中，搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中，然后转移至 100 毫升晶化反应釜，160℃ 下晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得黄色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪，扫描电子显微镜等对黄色粉末进行表征，所的产物为刺猬装硫化铋微米球。

[0052] 硫化铋 - 氧化铋复合物微球的制备方法与实施例 1 相同。

[0053] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性，评价条件与实施例 1 相同，光照 180 分钟，降解率为 99%，催化剂使用 6 次后光照 180 分钟，降解率为 95%。

[0054] 实施例 9

[0055] 按照反应混合物中五水硝酸铋：硫化钠：赖氨酸：乙二醇的摩尔比为 1:1.5:0.25:50，称取 4.85 克五水硝酸铋，1.17 克硫脲和 0.36 克赖氨酸溶于 72 毫升乙二醇中，搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中，然后转移至 100 毫升晶化反应釜，120℃ 下晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得黄色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪，扫描电子显微镜等对黄色粉末进行表征，所的产物为刺猬装硫化铋微米球。

[0056] 硫化铋 - 氧化铋复合物微球的制备方法与实施例 1 相同。

[0057] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性，评价条件与实施例 1 相同，光照 180 分钟，降解率为 99%，催化剂使用 6 次后光照 180 分钟，降解率为 95%。

[0058] 实施例 10

[0059] 按照反应混合物中五水硝酸铋：硫化钠：赖氨酸：乙二醇的摩尔比为 1:1.5:0.25:50，称取 4.85 克五水硝酸铋，1.17 克硫脲和 0.36 克赖氨酸溶于 72 毫升乙二醇中，搅拌溶解后将硫脲和赖氨酸的乙二醇溶液滴加到五水硝酸铋和赖氨酸的乙二醇溶液中，然后转移至 100 毫升晶化反应釜，160℃ 下晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得黄色粉末。采用 X-射线粉末衍射仪，扫描电子显微镜等对黄色粉末进行表征，所的产物为

刺猬装硫化铋微米球。

[0060] 硫化铋-氧化铋复合物微球的制备方法与实施例 1 相同。

[0061] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备复合物微球的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 99%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 95%。

[0062] 实施例 11

[0063] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 14 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球同时存在由纳米片堆叠而成微米球状形貌,和少量微米块状固体。

[0064] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 76%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 70%。

[0065] 实施例 12

[0066] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球以刺猬状微米球形和纳米棒状为主。

[0067] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 90%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 86%。

[0068] 实施例 13

[0069] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化钾水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 3 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌为主。

[0070] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 93%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 90%。

[0071] 实施例 14

[0072] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 9 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋-氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌,形貌规整。

[0073] 以降解罗丹明-B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 99%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 97%。

[0074] 实施例 15

[0075] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋 - 硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋 - 氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌,形貌规整。

[0076] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 99%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 97%。

[0077] 实施例 16

[0078] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 40 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,120℃下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋 - 硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋 - 氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌,形貌规整。

[0079] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 99%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 97%。

[0080] 实施例 17

[0081] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 80 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋 - 硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋 - 氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌,形貌规整。

[0082] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 99%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 96%。

[0083] 实施例 18

[0084] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的刺猬状硫化铋 1 克,分散于 20 毫升 pH = 12 的氢氧化剂水溶液中,然后将混合液转移至晶化釜中,160℃下水热晶化 12 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋 - 硫化铋复合物微球。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得硫化铋 - 氧化铋复合物微球由纳米片堆叠而成微米球状形貌为主。

[0085] 以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备材料的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 91%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 84%。

[0086] 对比例 1

[0087] 刺猬状硫化铋的制备方法与实施例 1 相同。以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备刺猬状氧化铋的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 89%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 47%。

[0088] 对比例 2

[0089] 微米氧化铋制备,称取 4.85 克五水硝酸铋溶于 10 毫升 1 摩尔 / 升的硝酸溶液中,然后用氢氧化钾溶液调节 $\text{pH} = 12$,然后将混合液转移至晶化釜中,160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥得氧化铋。催化剂形貌与颗粒大小采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征,样品在进行 SEM 分析测试前真空喷金。扫描电镜照片显示,所得氧化铋为微米颗粒。并以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备微米氧化铋的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 180 分钟,降解率为 58%,催化剂使用 6 次后光照 180 分钟,降解率为 57%。

[0090] 从上述实施例和比较例可以看出,本发明方法制得构硫化铋 - 氧化铋复合物微球具有独特的物化结构特征,其中制得的核壳结构硫化铋 @ 氧化铋复合光催化剂在可见光下能快速降解罗丹明 -B,而且具有很好的重复利用效果。

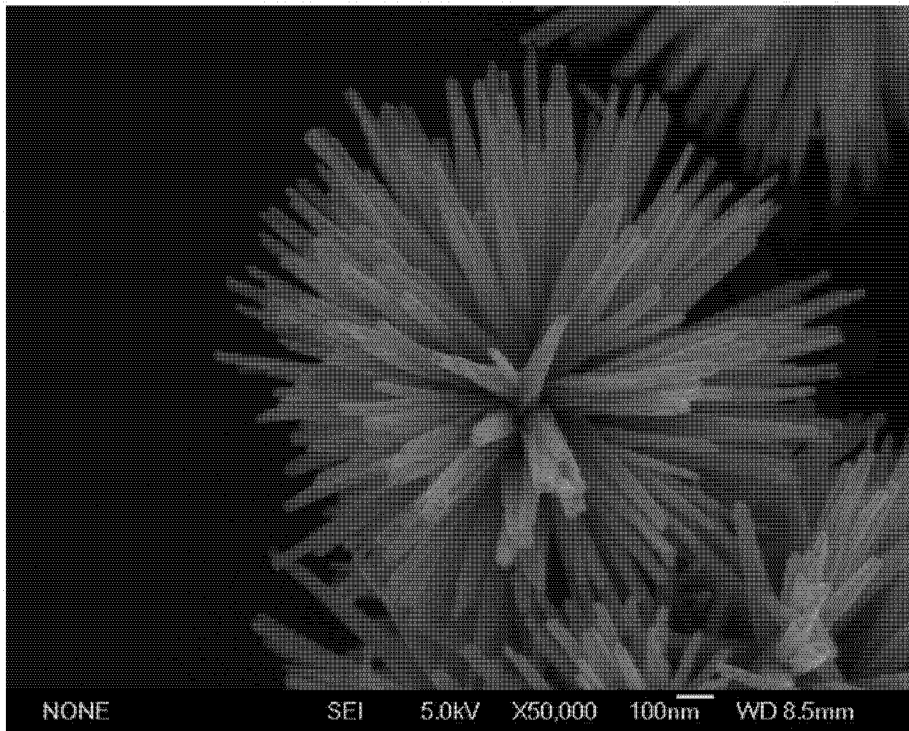


图 1

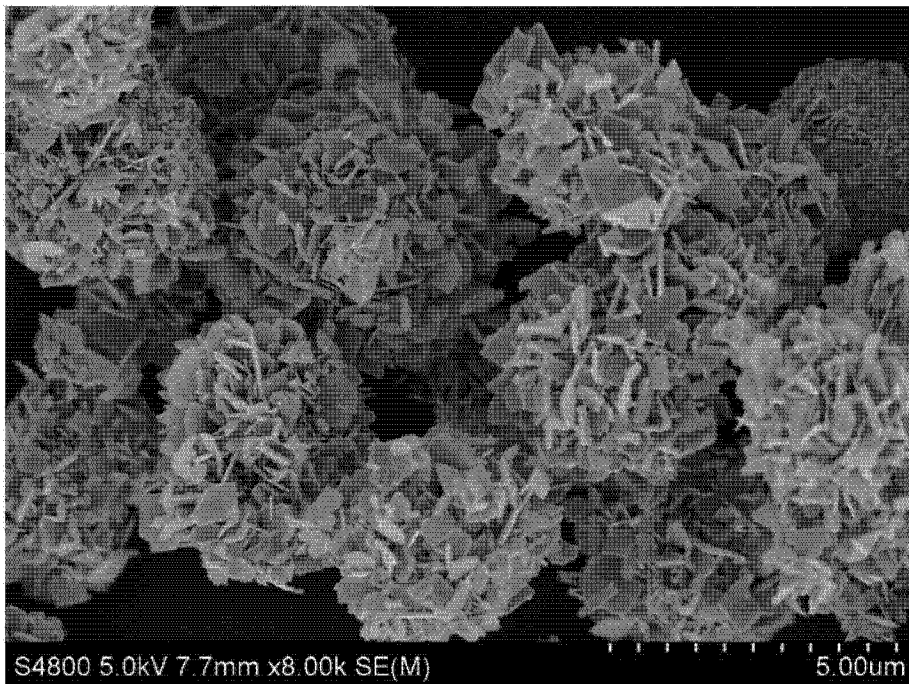


图 2

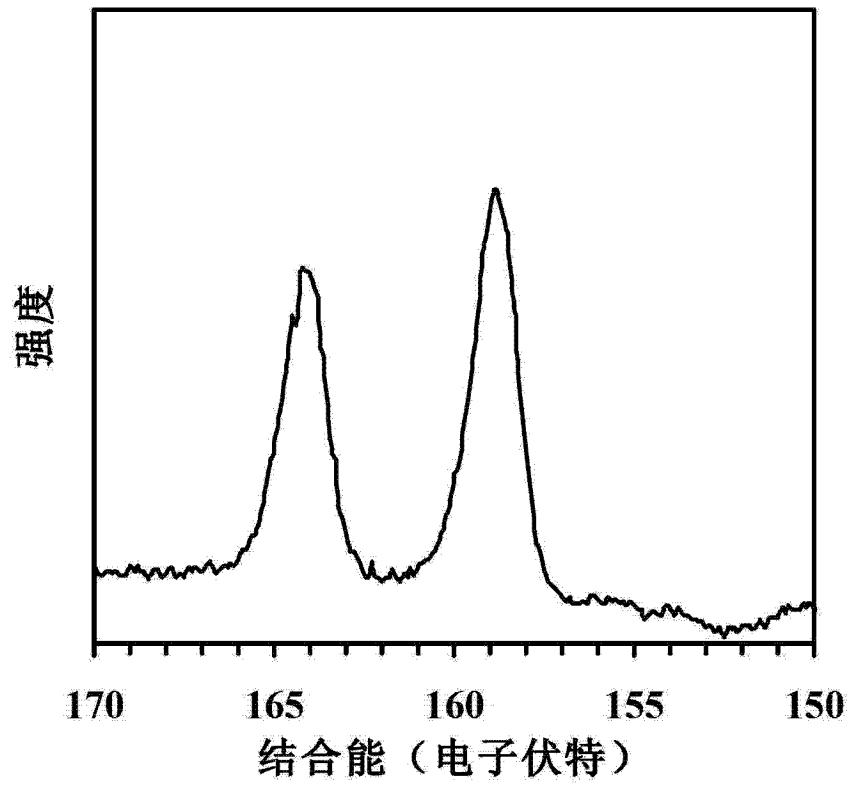


图 3

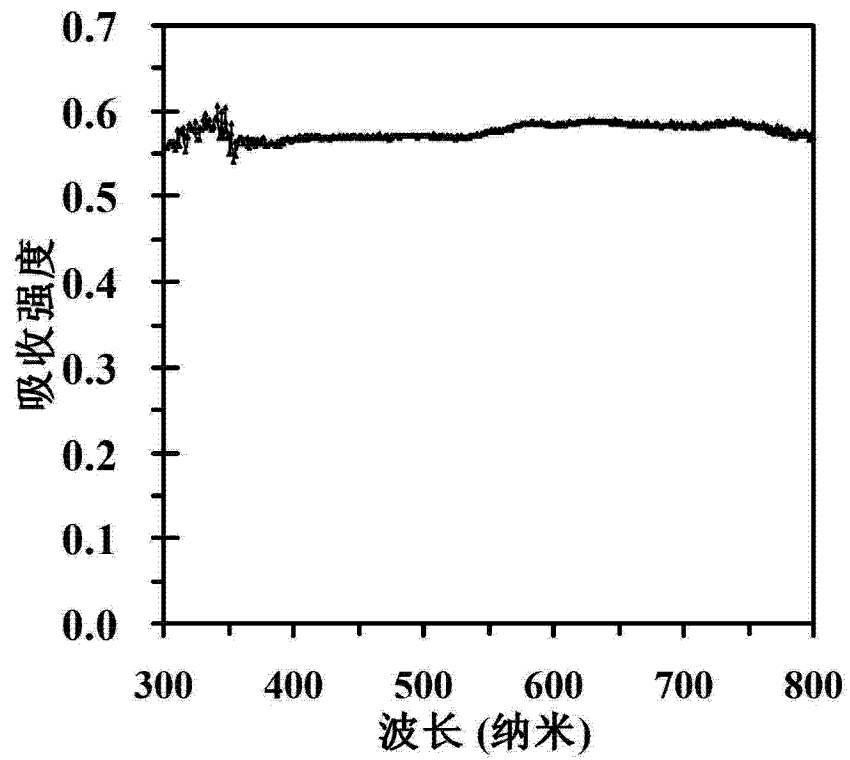


图 4