



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103754837 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201310692681. 8

(22) 申请日 2013. 12. 17

(73) 专利权人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街  
693 号

专利权人 国营第七五二厂

(72) 发明人 陈嵘 秦帆 邱天 杨浩 吴际良

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

C01B 19/04(2006. 01)

C01G 31/00(2006. 01)

C01G 29/00(2006. 01)

C01G 41/00(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

(56) 对比文件

CN 102806078 A, 2012. 12. 05,

JP 特許第 4343178 号 B2, 2009. 10. 14,  
CN 101143791 A, 2008. 03. 19,  
CN 102502821 A, 2012. 06. 20,

Gang Cheng 等. Facile solvothermal  
synthesis of uniform sponge-like Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>  
hierarchical nanostructure and its  
application in Cr(VI) removal. 《Materials  
Letters》. 2012, 第 77 卷

Shu-Juan Liu 等. One-dimensional  
hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hollow tubes with  
porous walls: synthesis and photocatalytic  
property. 《CrystEngComm》. 2013, 第 15 卷

审查员 张恒超

权利要求书1页 说明书6页 附图10页

(54) 发明名称

利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球  
的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用多孔氧化铋为模板制  
备含铋纳米空心球的方法, 加入多孔氧化铋和前  
驱体于去离子水中, 在水热条件下反应后, 所得  
产物经过离心洗涤去除残留溶质, 最后烘干冷却  
后即可得到含铋纳米空心球, 其中所述的多孔氧  
化铋的用量为 0. 05 ~ 0. 5mmol, 前驱体的用量为  
0. 15 ~ 2mmol, 去离子水的用量为 5 ~ 30mL。本发  
明的有益结果为: (1) 避免了壳材料的形貌和性  
能发生较大变化以及疏松多孔的壳层结构情况  
的发生; (2) 可合成形貌均一、尺寸可控的含铋纳  
米空心材料(尺寸由多孔氧化铋模板大小决定); (3)  
采用水热法合成工艺, 无需添加表面活性剂和模  
板, 工艺简单, 降低了生产成本, 可实现产品的规  
模化生产。

CN 103754837 B

1. 利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于加入多孔氧化铋和前驱体于去离子水中, 去离子水中还添加有还原剂, 还原剂的用量为  $2 \sim 12\text{mmol}$ , 在水热条件下反应后, 所得产物经过离心洗涤去除残留溶质, 最后烘干冷却后即可得到含铋纳米空心球, 其中所述的多孔氧化铋的用量为  $0.05 \sim 0.5\text{mmol}$ , 前驱体的用量为  $0.15 \sim 2\text{mmol}$ , 去离子水的用量为  $5 \sim 30\text{mL}$ ; 所述的多孔氧化铋的制备方法是: 于  $75\text{mL}$  的乙二醇溶剂中加入  $1.05\text{mmol}$  五水硝酸铋、 $0.50\text{g}$  的聚乙烯吡咯烷酮和  $4\text{mmol}$  的尿素, 所得反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 在  $150^\circ\text{C}$  的水热条件下反应  $3\text{h}$  后, 经过离心洗涤去除残留溶质、溶剂和聚乙烯吡咯烷酮, 将产物于  $60^\circ\text{C}$  干燥  $24\text{h}$ , 冷却后即得到多孔氧化铋纳米材料, 平均直径为  $180\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于所述的前驱体为偏钒酸铵、硫代乙酰胺和钨酸钠中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于前驱体为氧化碲时所用的还原剂为硼氢化钠; 前驱体为亚硒酸钠时所用的还原剂为抗坏血酸。

4. 根据权利要求 1 所述的利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于所述的水热条件为反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 在  $150^\circ\text{C}$  温度下反应  $6 \sim 15\text{h}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散, 再在  $10000\text{rpm}$  条件下经过离心  $10\text{min}$ , 移除上层清液, 重复 5 次。

6. 根据权利要求 1 所述的利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法, 其特征在于所述的含铋纳米空心球为碲化铋、硒化铋、钒酸铋、硫化铋和钨酸铋中的任意一种, 其平均直径在  $165 \sim 205\text{nm}$ 。

## 利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化学化工、功能材料、空心纳米材料技术领域,具体涉及一种利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法。

### 背景技术

[0002] 铋系材料由于其特殊的理化性质广泛应用于电子陶瓷材料、电解质材料、光电材料、传感器、微电子元件、高温超导材料、催化剂、铁电材料等各领域,同时还用于防火材料、高折光率玻璃、核工程玻璃制造和核反应堆燃料等领域。纳米空心球具有密度低、比表面积大、稳定性好、表面渗透能力以及较低的热膨胀系数和良好的折射率等特点。同时由于空心结构具有紧密堆积且相互交错的网络结构和较大的内部表面积,显现出载流子的快速流动性和较好的光催化活性,内部的空心结构容易引起光的散射,加强光的吸收,增加了光生电子和光生空穴的数量。因此含铋纳米空心球在光催化、环境治理等领域中具有巨大的发展前景。

[0003] 到目前为止,文献报道含铋纳米空心球的制备方法主要采用模板法,包括硬模板法、软模板法和牺牲型模板法。硬模板法是指以共价键维系特异形状的模板,将某种无机金属前驱物引入硬模板孔道中,然后经焙烧在纳米孔道中生成氧化物晶体,去除硬模板后制备出相应的介孔材料,理想情况下所得材料可保持原来模板的孔道形貌。Shang等(Crystal Growth&Design, 2009, 9:991-996)报道了一种以碳为硬模板制备钨酸铋纳米球的方法,将摩尔比为2:1的五水硝酸铋和钨酸钠溶于含有碳球的乙二醇中回流,其中以胶态碳为模板并经过450℃高温煅烧得到直径为300nm左右的钨酸铋纳米笼。硬模板法通常需要高温煅烧以去除模板。

[0004] 软模板法是以由有机表面活性剂、高分子、病毒、细菌、气泡等材料形成的模板,这些材料在一定条件下会自组装成有序结构,如胶束或反胶束、乳液或微乳液、囊泡等,目标物质或其前驱物在这些有序结构组成的模板表面成核生长。如Dai等(Dalton Trans, 2010, 39:3426-3432)和戴洪兴等(中国专利 ZL200910243644.2)分别报道了利用表面活性剂辅助溶剂热法制备钨酸铋空心球和钒酸铋空心球的方法。前者将钨酸钠水溶液、五水硝酸铋和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于乙醇、乙酸、去离子水按1:1:3为比例制成的混合溶液,在溶剂热条件下反应即可得到直径为1μm的钨酸铋空心球。后者将五水硝酸铋、偏钒酸铵、PVP和尿素溶于硝酸溶液中,通过溶剂热反应和550℃高温煅烧得到直径为3~6μm,孔径为100~200nm的钒酸铋空心球。其中PVP作为软模板对于合成空心球具有重要作用。马占营等(分子催化, 2010, 24:549-555)则是将气泡作为软模板,提供一种以五水硝酸铋和偏钒酸铵为原料络合凝胶煅烧法合成钒酸铋空心球的方法,采用500℃高温煅烧使硝酸铵和柠檬酸产生气体,该气体充当软模板被包封在钒酸铋中从而形成了空心结构,但由于在各个位置上聚集体收缩力与内容物抵抗力的不均衡,导致了空心微球的壁厚不均匀。

[0005] 迄今为止,尚无文献和专利报道过以多孔氧化铋为牺牲型模板制备含铋纳米空心

球,且没有一种技术方案能实现通过一种模板制备不同的含铋纳米空心球。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术而提出一种利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法,该方法成本低、过程简易,且可获得一系列具有空心结构、形貌均一、尺寸可控的铋系纳米材料。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:利用多孔氧化铋为模板制备含铋纳米空心球的方法,其特征在于加入多孔氧化铋和前驱体于去离子水中,在水热条件下反应后,所得产物经过离心洗涤去除残留溶质,最后烘干冷却后即可得到含铋纳米空心球,其中所述的多孔氧化铋的用量为 0.05 ~ 0.5mmol,前驱体的用量为 0.15 ~ 2mmol,去离子水的用量为 5 ~ 30mL。

[0008] 按上述方案,去离子水中还添加有还原剂,还原剂的用量为 2 ~ 12mmol。

[0009] 按上述方案,所述的多孔氧化铋的制备方法是:于 75mL 的乙二醇溶剂中加入 1.05mmol 五水硝酸铋、0.50g 的聚乙烯吡咯烷酮和 4mmol 的尿素,所得反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在 150℃ 的水热条件下反应 3h 后,经过离心洗涤去除残留溶质、溶剂和聚乙烯吡咯烷酮,将产物于 60℃ 干燥 24h,冷却后即得到多孔氧化铋纳米材料,平均直径为 180nm。

[0010] 按上述方案,所述的前驱体为偏钒酸铵、硫代乙酰胺和钨酸钠中的任意一种。

[0011] 按上述方案,前驱体为氧化碲时所用的还原剂为硼氢化钠;前驱体为亚硒酸钠时所用的还原剂为抗坏血酸。

[0012] 按上述方案,所述的水热条件为反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在 150℃ 温度下反应 6 ~ 15h。

[0013] 按上述方案,所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散,再在 10000rpm 条件下经过离心 10min,移除上层清液,重复 5 次。

[0014] 按上述方案,所述的含铋纳米空心球为碲化铋、硒化铋、钒酸铋、硫化铋和钨酸铋中的任意一种,其平均直径在 165 ~ 205nm。

[0015] 本发明制备含铋纳米空心球的机理是:多孔氧化铋在合成含铋纳米空心球时作为牺牲型模板,前驱体分子均匀的分散在整个体系中并通过分子间作用力吸附在多孔氧化铋纳米球表面,氧化铋局部溶解参加反应,反应体系中铋离子的扩散速率比参与反应的前驱体离子的扩散速率大,导致了反应界面产生零散的空缺,随着反应的进行,这些零散的空缺达到过度饱和从而使多孔氧化铋发生点阵收缩,纳米球内部的氧化铋分子扩散到界面填充空缺,并溶解为铋离子和前驱体离子反应,空缺则从界面向内部转移从而形成空心球结构。

[0016] 本发明的有益结果为:

[0017] (1) 本发明采用的制备方法可通过一个模板制备多种含铋纳米空心材料,是一个普遍适用的方法;

[0018] (2) 本发明制备空心球采用的模板就是反应物,不需要经过煅烧或溶剂溶解等工艺去除模板,避免了壳材料的形貌和性能发生较大变化以及疏松多孔的壳层结构情况的发生;

[0019] (3) 本发明可合成形貌均一、尺寸可控的含铋纳米空心材料(尺寸由多孔氧化铋模

板大小决定),避免了有些方法制得的空心纳米球壁厚不均匀或者粒径分布较宽等缺点;  
[0020] (4) 本发明采用水热法合成工艺,无需添加表面活性剂和模板,工艺简单,有效降低了生产成本,可实现产品的规模化生产。

### 附图说明

- [0021] 图 1 为实施例 1 多孔氧化铋模板的 XRD 图谱;  
[0022] 图 2 为实施例 1 多孔氧化铋模板的 TEM 图谱;  
[0023] 图 3 为实施例 3 所得产物碲化铋的 XRD 图谱;  
[0024] 图 4 为实施例 3 所得产物碲化铋的 TEM 图谱;  
[0025] 图 5 为实施例 5 所得产物硒化铋的 XRD 图谱;  
[0026] 图 6 为实施例 5 所得产物硒化铋的 TEM 图谱;  
[0027] 图 7 为实施例 7 所得产物钒酸铋的 XRD 图谱;  
[0028] 图 8 为实施例 7 所得产物钒酸铋的 TEM 图谱;  
[0029] 图 9 为实施例 8 所得产物硫化铋的 XRD 图谱;  
[0030] 图 10 为实施例 8 所得产物硫化铋的 TEM 图谱;  
[0031] 图 11 为实施例 10 所得产物钨酸铋的 XRD 图谱;  
[0032] 图 12 为实施例 10 所得产物钨酸铋的 TEM 图谱。

### 具体实施方式

[0033] 下面结合实施例及附图对本发明做进一步描述,本发明要求保护的的范围并不局限于实施例表述的范围:

[0034] 实施例 1 多孔氧化铋模板的制备方法,包括如下步骤:

[0035] 于 75mL 的乙二醇(EG)溶剂中加入 1.05mmol 五水硝酸铋、0.50g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 4mmol 的尿素,所得反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在 150℃的水热条件下反应 3h 后,经过离心洗涤去除残留溶质、溶剂和 PVP,将产物于 60℃干燥 24h,冷却后即得到多孔氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )纳米材料,平均直径为 180nm。

[0036] 图 1 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪(XRD)所得到的多孔氧化铋模板的 XRD 图谱。从图谱可以看出,图谱的主峰与氧化铋标准图谱 JCPDS76-2478 一致,且没有其它杂质峰出现,说明所得产品为高纯度的氧化铋。

[0037] 图 2 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜(TEM)所观察到的多孔氧化铋模板的 TEM 图。从图中可以看出,所合成的氧化铋是由小颗粒组装成的多孔球形结构,且多孔氧化铋大小均一,平均直径为 180nm,孔径分布均匀。

[0038] 实施例 2 碲化铋空心球纳米材料的制备方法,包括如下步骤:

[0039] 取 0.05mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋、0.15mmol 氧化碲和 2mmol 硼氢化钠于 5mL 去离子水中;将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在 150℃温度下反应 12h;所得产物经过离心洗涤去除残留溶质,所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散,再在 10000rpm 条件下经过离心 10min,移除上层清液,重复 5 次,然后于 60℃干燥 24h,冷却后即可得到碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )纳米空心球,其平均直径为 196nm。

[0040] 实施例 3 碲化铋空心球纳米材料的制备方法,包括如下步骤:

[0041] 取 0.15mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋、0.4mmol 氧化碲和 5.29mmol 硼氢化钠于 10mL 去离子水中；将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中，在 150℃ 温度下反应 8h；所得产物经过离心洗涤去除残留溶质，所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散，再在 10000rpm 条件下经过离心 10min，移除上层清液，重复 5 次，然后于 60℃ 干燥 24h，冷却后即可得到碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 纳米空心球，其平均直径为 201nm。

[0042] 图 3 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 所得到的实施例 3 样品的 XRD 图谱。从图谱可以看出，图谱的主峰与标准图谱 JCPDS15-0863 一致，且没有其它杂质峰出现，说明所得产品为高纯度的碲化铋。

[0043] 图 4 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 所观察到的实施例 3 样品的 TEM 图。从图中可以看出，所合成的碲化铋样品为空心球结构的纳米材料，且大小均一，其平均直径为 201nm。

[0044] 实施例 4 硒化铋空心球纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

[0045] 取 0.5mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋、1.2mmol 亚硒酸钠和 11.4mmol 抗坏血酸 (AA) 于 30mL 去离子水中；将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中，在 150℃ 温度下反应 6h；所得产物经过离心洗涤去除残留溶质，所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散，再在 10000rpm 条件下经过离心 10min，移除上层清液，重复 5 次，然后于 60℃ 干燥 24h，冷却后即可得到硒化铋( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) 纳米空心球，其平均直径为 172nm。

[0046] 实施例 5 硒化铋空心球纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

[0047] 取 0.1mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋、0.25mmol 亚硒酸钠和 2.27mmol 抗坏血酸 (AA) 于 10mL 去离子水中；将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中，在 150℃ 温度下反应 12h；所得产物经过离心洗涤去除残留溶质，所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散，再在 10000rpm 条件下经过离心 10min，移除上层清液，重复 5 次，然后于 60℃ 干燥 24h，冷却后即可得到硒化铋( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) 纳米空心球，其平均直径为 167nm。

[0048] 图 5 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 所得到的实施例 5 样品的 XRD 图谱。从图谱可以看出，图谱的主峰与标准图谱 JCPDS33-0214 一致，且没有其它杂质峰出现，说明所得产品为高纯度的硒化铋。

[0049] 图 6 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 所观察到的实施例 5 样品的 TEM 图。从图中可以看出，所合成的硒化铋样品为空心球结构的纳米材料，且大小均一，其平均直径为 167nm。

[0050] 实施例 6 钒酸铋空心球纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

[0051] 取 0.3mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 0.4mmol 偏钒酸铵于 20mL 去离子水中；将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中，在 150℃ 温度下反应 9h；所得产物经过离心洗涤去除残留溶质，所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散，再在 10000rpm 条件下经过离心 10min，移除上层清液，重复 5 次，然后于 60℃ 干燥 24h，烘干冷却即可得到钒酸铋( $\text{BiVO}_4$ ) 纳米空心球，其平均直径为 165nm。

[0052] 实施例 7 钒酸铋空心球纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

[0053] 取 0.4mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 0.5mmol 偏钒酸铵于 30mL 去离子水中；将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中，在 150℃ 温度下反应 12h；所得产物经过离心洗涤去除残留溶质，所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散，再在

10000rpm 条件下经过离心 10min, 移除上层清液, 重复 5 次, 然后于 60℃干燥 24h, 烘干冷却即可得到钒酸铋( $\text{BiVO}_4$ ) 纳米空心球, 其平均直径为 169nm。

[0054] 图 7 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 所得到的实施例 7 样品的 XRD 图谱。从图谱可以看出, 图谱的主峰与标准图谱 JCPDS75-1866 一致, 且没有其它杂质峰出现, 说明所得产品为高纯度的钒酸铋。

[0055] 图 8 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 所观察到的实施例 7 样品的 TEM 图。从图中可以看出, 所合成的钒酸铋样品为空心球结构的纳米材料, 且大小均一, 其平均直径为 169nm。

[0056] 实施例 8 硫化铋空心球纳米材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0057] 取 0.05mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 0.4mmol 硫代乙酰胺 (TAA) 于 5mL 去离子水中; 将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 在 150℃温度下反应 15h; 所得产物经过离心洗涤去除残留溶质, 所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散, 再在 10000rpm 条件下经过离心 10min, 移除上层清液, 重复 5 次, 然后于 60℃干燥 24h, 冷却即可得到硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) 纳米空心球, 其平均直径为 203nm。

[0058] 图 9 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 所得到的实施例 8 样品的 XRD 图谱。从图谱可以看出, 图谱的主峰与标准图谱 JCPDS89-8964 一致, 且没有其它杂质峰出现, 说明所得产品为高纯度的硫化铋。

[0059] 图 10 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 所观察到的实施例 8 样品的 TEM 图。从图中可以看出, 所合成的硫化铋样品为空心球结构的纳米材料, 且大小均一, 其平均直径为 203nm。

[0060] 实施例 9 硫化铋空心球纳米材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0061] 取 0.2mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 2mmol 硫代乙酰胺 (TAA) 于 15mL 去离子水中; 将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 在 150℃温度下反应 9h; 所得产物经过离心洗涤去除残留溶质, 所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散, 再在 10000rpm 条件下经过离心 10min, 移除上层清液, 重复 5 次, 然后于 60℃干燥 24h, 冷却即可得到硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) 纳米空心球, 其平均直径为 192nm。

[0062] 实施例 10 钨酸铋空心球纳米材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0063] 取 0.3mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 0.3mmol 钨酸钠于 30mL 去离子水中; 将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 在 150℃温度下反应 8h; 所得产物经过离心洗涤去除残留溶质, 所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散, 再在 10000rpm 条件下经过离心 10min, 移除上层清液, 重复 5 次, 然后于 60℃干燥 24h, 冷却即可得到钨酸钠( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) 纳米空心球, 其平均直径为 186nm。

[0064] 图 11 是采用 Bruker axs D8 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 所得到的实施例 10 样品的 XRD 图谱。从图谱可以看出, 图谱的主峰与标准图谱 JCPDS39-256 一致, 且没有其它杂质峰出现, 说明所得产品为高纯度的钨酸钠。

[0065] 图 12 是采用 Philips Tecnai G2 型透射电子显微镜 (TEM) 所观察到的实施例 10 样品的 TEM 图。从图中可以看出, 所合成的钨酸钠样品为空心球结构的纳米材料, 且大小均一, 其平均直径为 186nm。

[0066] 实施例 11 钨酸铋空心球纳米材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0067] 取 0.4mmol 实施例 1 所得多孔氧化铋和 0.5mmol 钨酸钠于 30mL 去离子水中;将反应溶液置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在 150℃温度下反应 15h;所得产物经过离心洗涤去除残留溶质,所述的离心洗涤是用去离子水将产品充分超声分散,再在 10000rpm 条件下经过离心 10min,然后于 60℃干燥 24h,冷却即可得到钨酸钠( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )纳米空心球,其平均直径为 195nm。



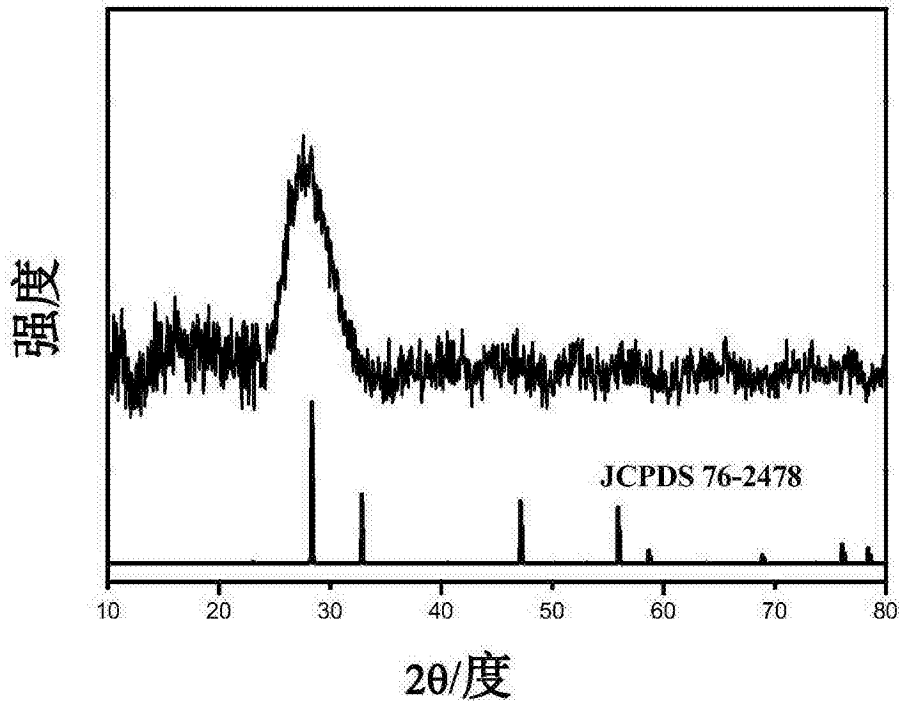


图 1

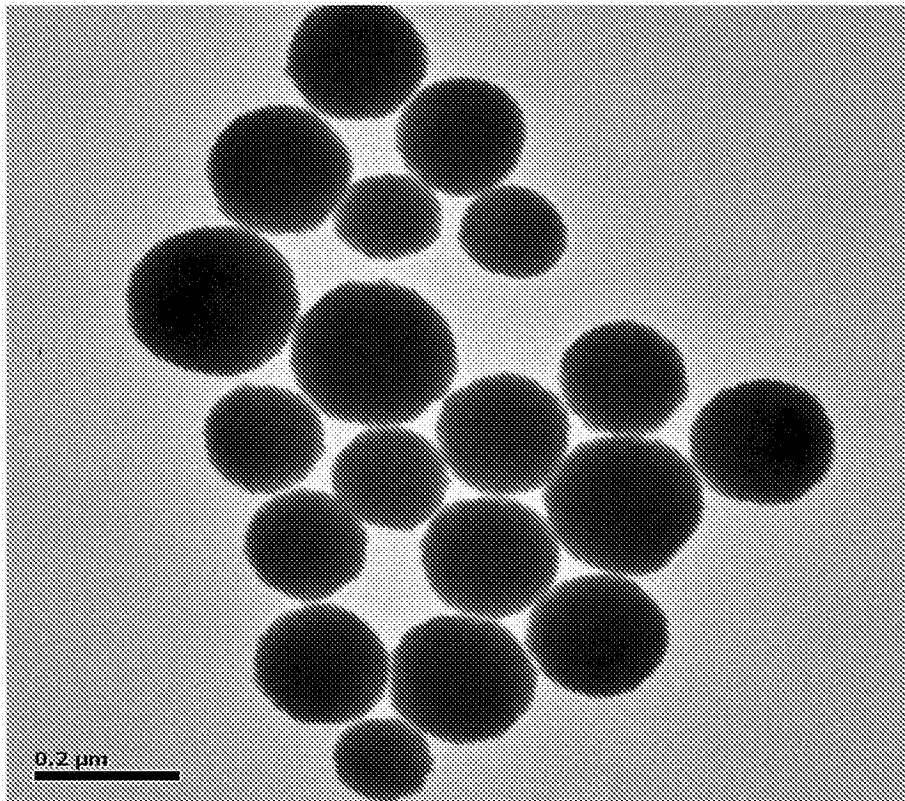


图 2

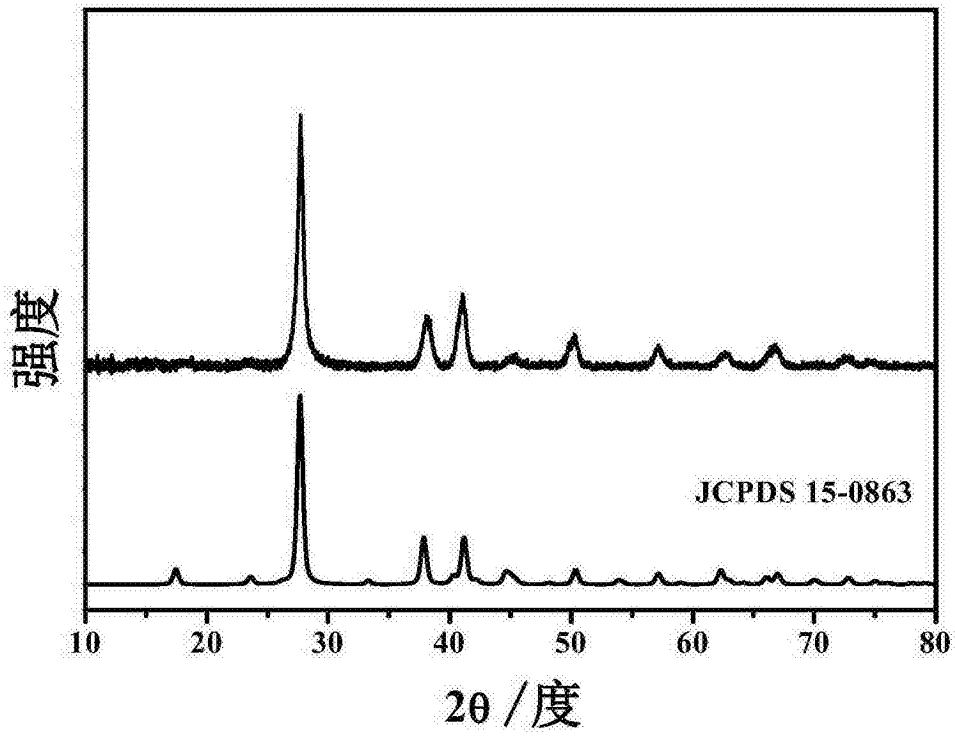


图 3

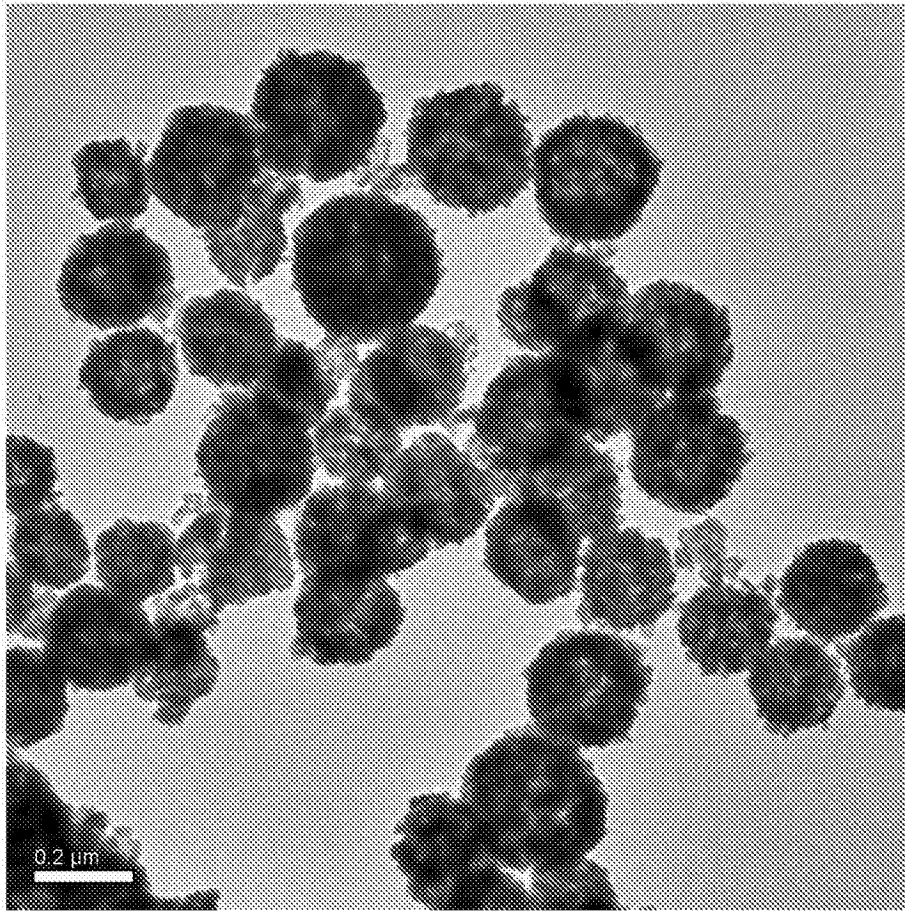


图 4

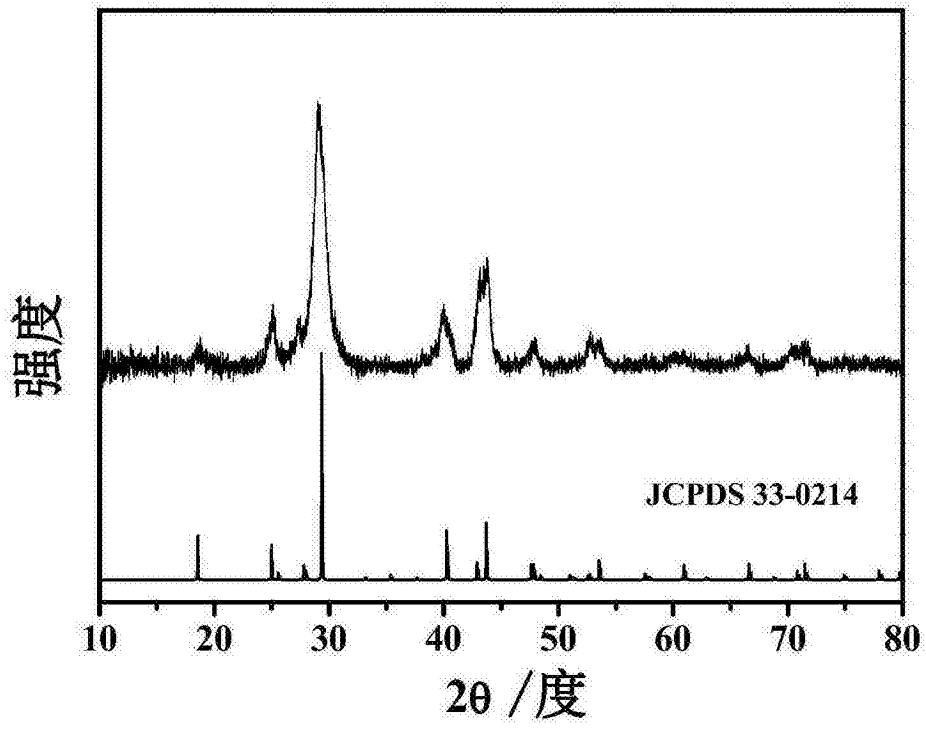


图 5

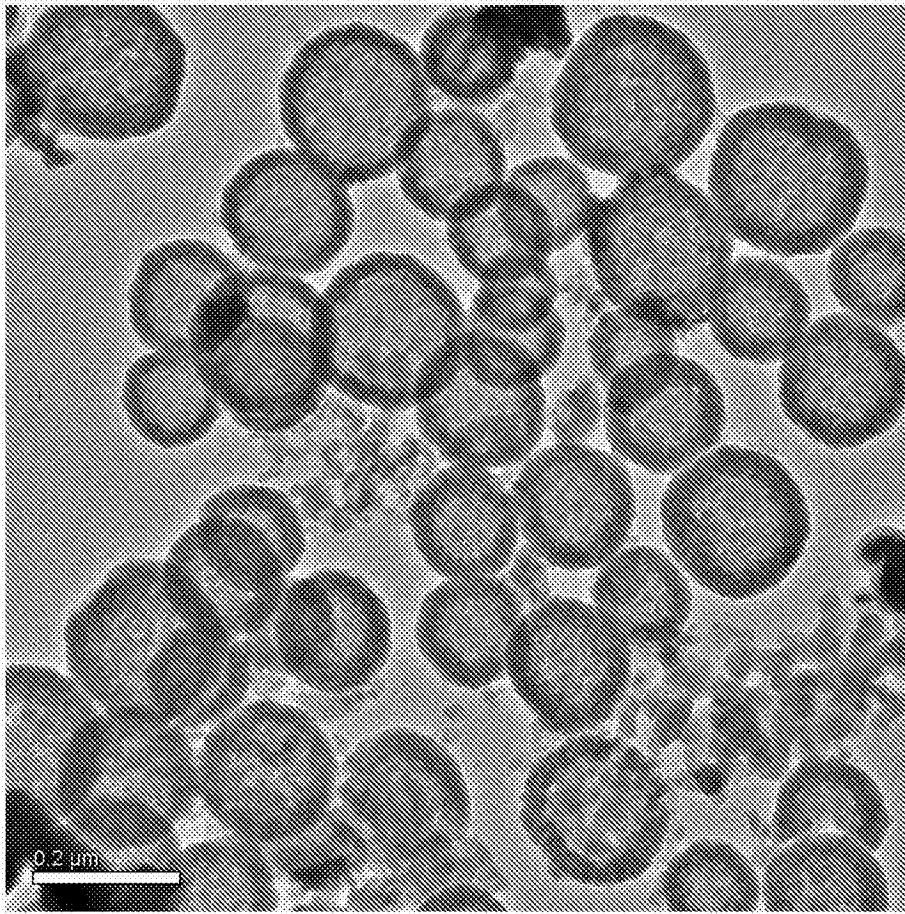


图 6

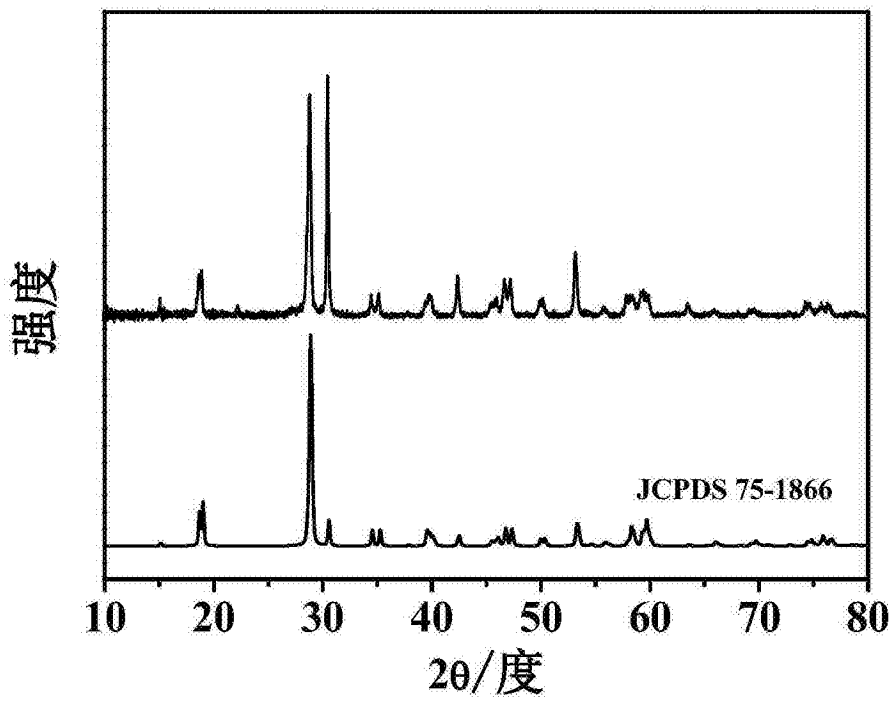


图 7

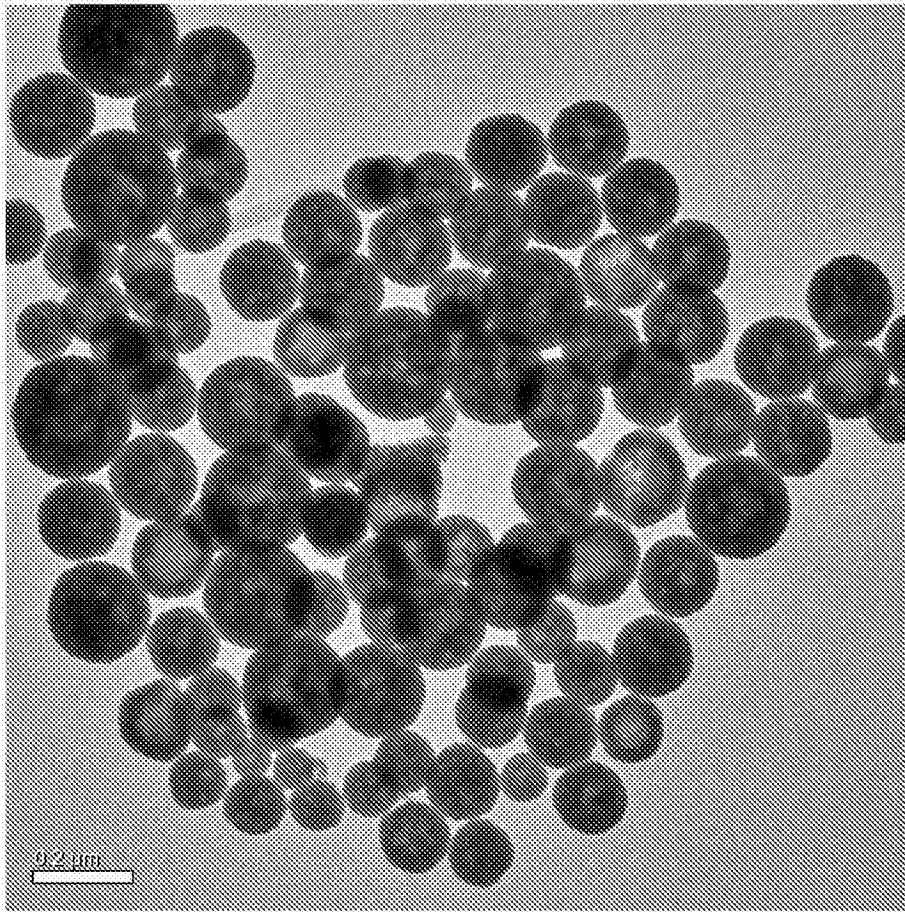


图 8

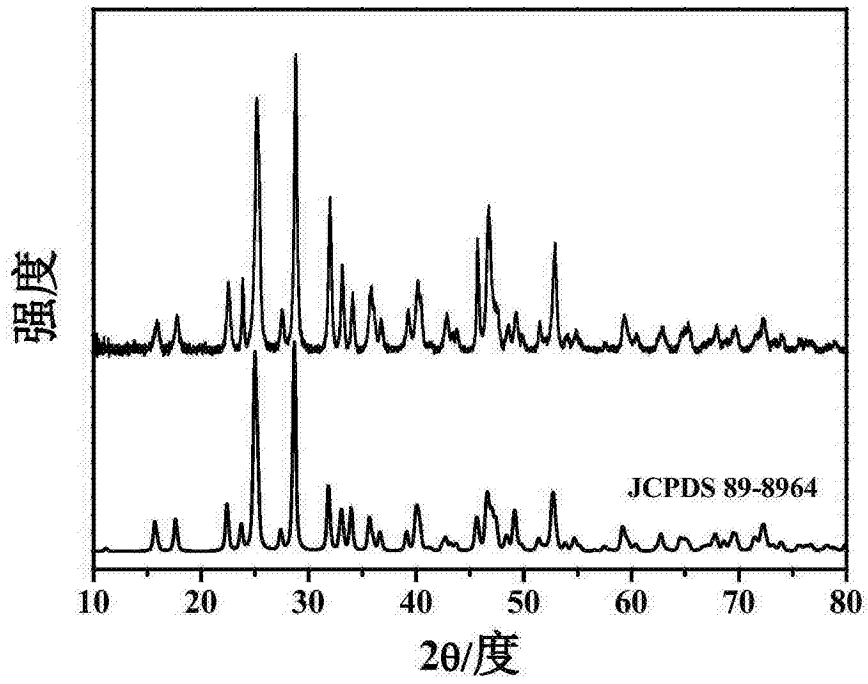


图 9



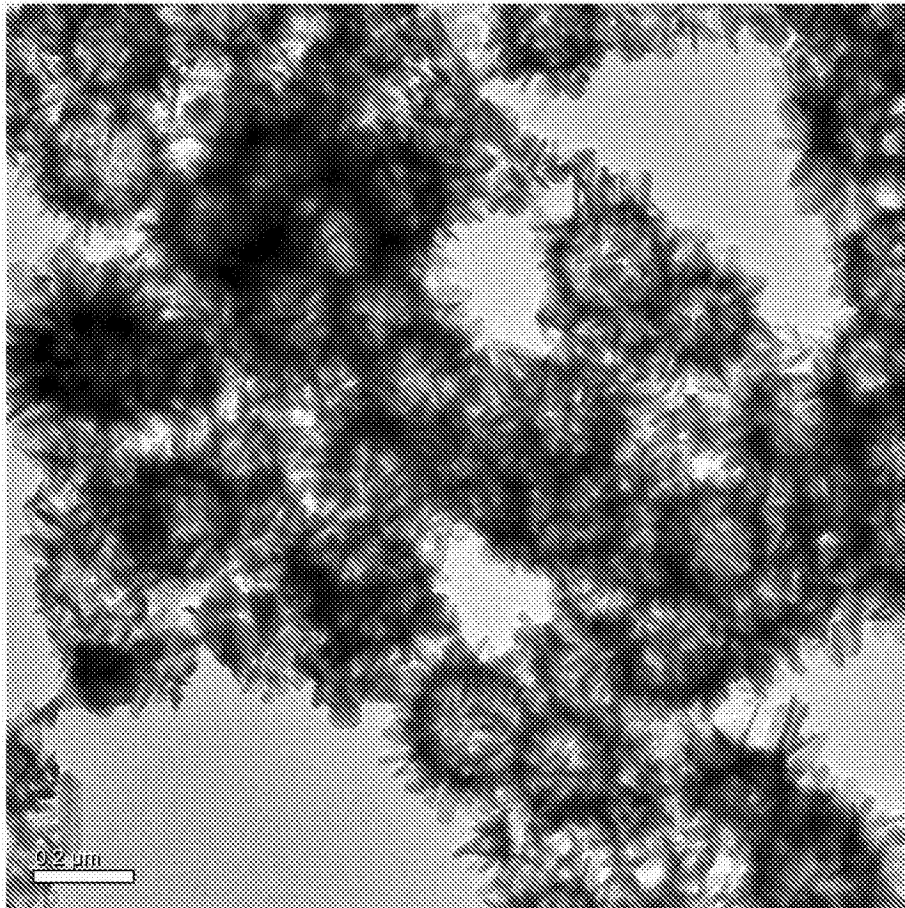


图 10

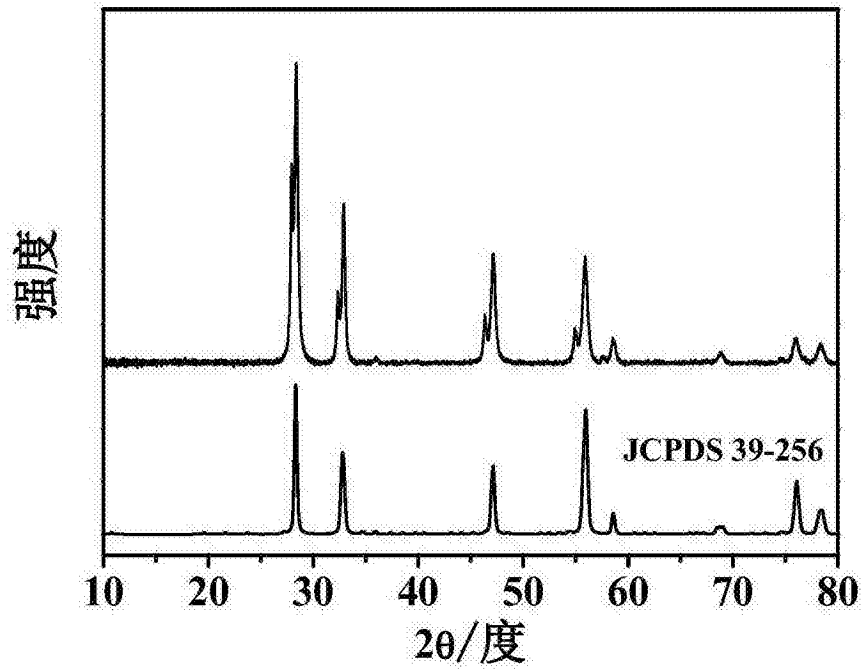


图 11

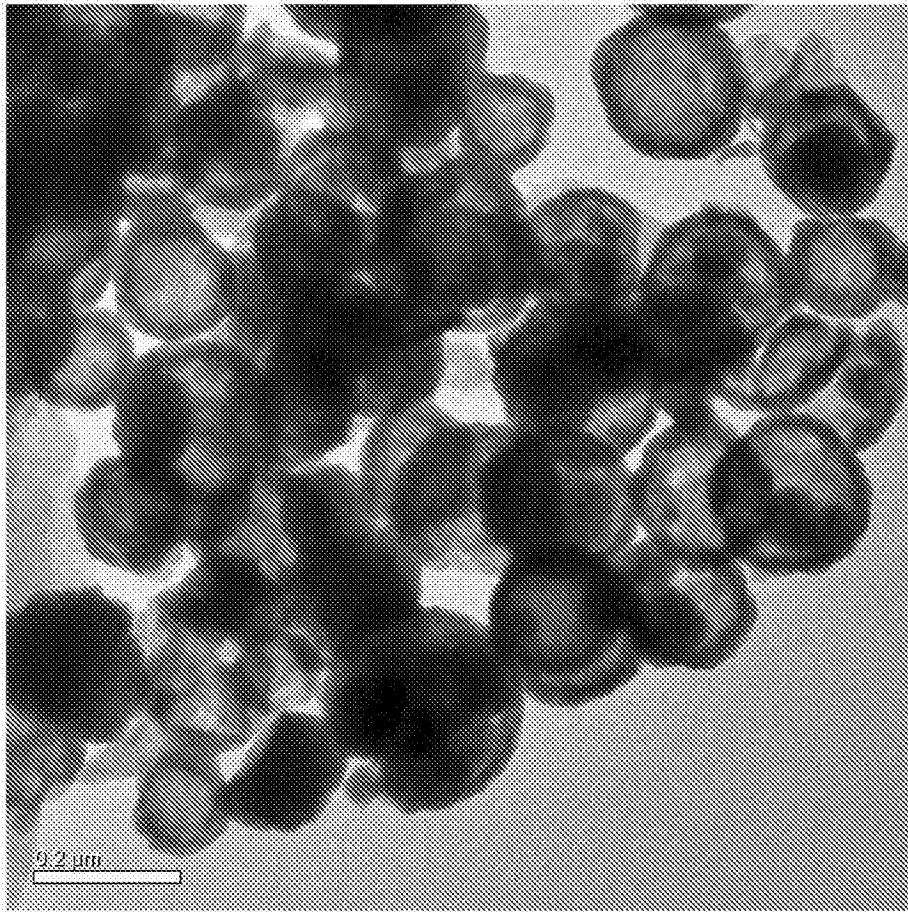


图 12