



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103447052 B

(45) 授权公告日 2015.02.11

(21) 申请号 201310349113.8

(22) 申请日 2013.08.12

(66) 本国优先权数据

201310095180.1 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 熊苗 黄锐 袁青
贺捷

(51) Int. Cl.

B01J 27/04 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102513134 A, 2012.06.27,

CN 102689926 A, 2012.09.26,

Mingyi Zhang 等. Bi₂MoO₆ microtubes:

Controlled fabrication by using

electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity. 《Journal of Hazardous Materials》. 2012, (第 225 - 226 期), 第 155-163 页.

Yu-Chun Wu. Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. 《Dyes and pigments》. 2013, (第 98 期), 第 25 - 30 页.

审查员 石实

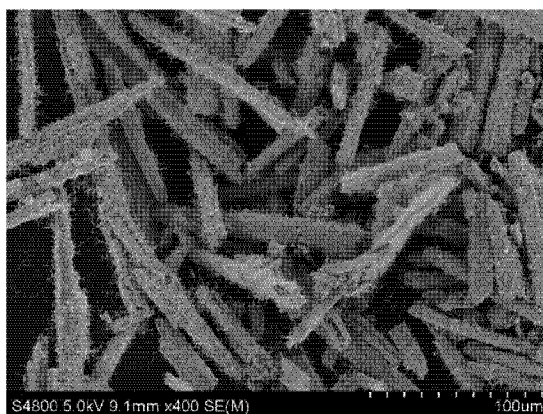
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种空心树状氧化铋-硫化铋复合物的制备与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种空心树状氧化铋-硫化铋复合物的制备方法:(1)取五水硝酸铋搅拌溶解于稀硝酸,然后用定量的碱溶液调节硝酸铋溶液的pH值为9-14;然后将溶液转移至晶化反应釜中,80-200℃下反应0.5-12小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,无水乙醇洗涤,干燥焙烧,即得空心管状氧化铋;(2)将上述制得的空心管状氧化铋分散于去离子水中,搅拌下加入水溶性硫化物,控制氧化铋与硫化物的摩尔比为1:[1~8],然后将所得溶液转移至晶化反应釜中,40-180℃下反应0.5-36小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤三次,无水乙醇洗涤,干燥,即可得空心树状氧化铋-硫化铋复合物。本发明还涉及该空心树状氧化铋-硫化铋复合物作为光催化剂的应用。



1. 一种制备空心树状氧化铋-硫化铋复合物的方法,包含以下步骤:

S1、取五水硝酸铋搅拌溶解于稀硝酸,然后用定量的碱溶液调节硝酸铋溶液的 pH 值为 9-14;然后将溶液转移至晶化反应釜中,80-200℃下反应 0.5-12 小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤,无水乙醇洗涤,干燥,即得空心管状氧化铋;其中所述五水硝酸铋、硝酸、碱之间的摩尔比为 1:1:[2~6];

S2、将上述制得的空心管状氧化铋分散于去离子水中,搅拌下加入水溶性硫化物,控制氧化铋与水溶性硫化物的摩尔比为 1:[1~8],然后将所得溶液转移至晶化反应釜中,40-180℃下反应 0.5-36 小时,冷却,过滤分离,去离子水洗涤三次,无水乙醇洗涤,干燥,即可得空心树状氧化铋-硫化铋复合物。

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,所述碱液是选自氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 S1 中,所述稀硝酸的浓度为 0.1-4mol/L。

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,所述水溶性硫化物是选自硫化钾、硫化钠、硫脲、硫化铵中的至少一种。

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,所述空心管状氧化铋与去离子水的分散比例为:1 克氧化铋分散于 20~100 毫升去离子水中。

6. 根据权利要求 1 的制备方法所制得的空心树状氧化铋-硫化铋复合物作为光催化剂在可见光催化降解有机染料、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。

一种空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物的制备与应用

[技术领域]

[0001] 本发明涉及广催化剂领域,具体涉及一种空心树状氧化铋 - 硫化铋光催化剂的制备与应用。

[背景技术]

[0002] 随着社会的发展,能源短缺环境污染问题日益受到关注,解决这两大问题是实现可持续发展的迫切需要。太阳能作为一种清洁,取之不尽用之不竭的能源,因此太阳能的充分利用被认为是解决这两大问题的最有可能的途径之一。光催化材料利用太阳光能光解水制氢和消除有机污染物方面有重要的应用前景。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] 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。

[0004] 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。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。

[0005] 然而合成这些特殊形貌单斜氧化铋的方法通常都需要引入有机溶剂、表面活性剂、有机的结构导向剂等,由于这些有机物的引入不仅增加了后处理过程的难度和对环境的污染,同时在材料合成过程中更有可能会产生比这些有机物更加有毒有害的有机中间物。因此,采用无模板剂、无表面活性剂的水热法合成具有特殊形貌的高效可见光复合光催化材料成为光催化领域研究的热点。

[发明内容]

[0006] 本发明的目的是提供一种无模板剂制备空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物的制备方法。

[0007] 为达成上述目的,本发明采用两步水热法制备空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物,即(S1)制备空心管状氧化铋;(S2)制备空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物。

[0008] 本法发明制备空心树状氧化铋-硫化铋复合物的步骤如下：

[0009] S1、取五水硝酸铋搅拌溶解于稀硝酸，然后用定量的碱溶液调节硝酸铋溶液的 pH 值为 9-14；然后将溶液转移至晶化反应釜中，80-200°C 反应 0.5-12 小时，冷却，过滤分离，去离子水洗涤，无水乙醇洗涤，干燥和焙烧，即得空心管状氧化铋；

[0010] S2、将上述制得的空心管状氧化铋分散于去离子水中，搅拌下加入水溶性硫化物，控制氧化铋与水溶性硫化物的摩尔比为 1:[1-8]，然后将所得溶液转移至晶化反应釜中，40-180°C 反应 0.5-36 小时，冷却，过滤分离，去离子水洗涤，无水乙醇洗涤，干燥，即可得空心树状氧化铋-硫化铋复合物。

[0011] 优选地，在步骤 S1 中，所述五水硝酸铋、硝酸、碱之间的摩尔比为 1:1:[2~6]。

[0012] 优选地，在步骤 S1 中，所述碱液是选自氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水中的至少一种。

[0013] 优选地，在步骤 S1 中，所述稀硝酸的浓度为 0.1-4mmol/L。

[0014] 优选地，在步骤 S2 中，所述水溶性硫化物是选自硫化钾、硫化钠、硫脲、硫化铵中的至少一种。

[0015] 优选地，在步骤 S2 中，所述空心管状氧化铋与去离子水的分散比例为 1g 氧化铋分散于 20-100mL 去离子水中。本发明可以通过改变氧化铋与硫化钠的摩尔比来制备不同大小的氧化铋-硫化铋复合物，所制得的复合物形貌类似。

[0016] 本发明具有原料便宜，工艺简单，没有引入有机模板剂、有机溶剂或者表面活性剂，也没有有毒有害的有机中间体产生，目标产物的形貌、晶相可控等特点。

[0017] 本发明所制得的空心树状氧化铋-硫化铋复合材物可用作在可见光催化降解有机染料(罗丹明-B、亚甲基蓝反应)、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】

[0018] 图 1 所示是本发明实施例 1 所制得的空心管状氧化铋的扫描电子显微镜图；

[0019] 图 2 是本发明实施例 6 所制得的空心树状氧化铋-硫化铋复合物的扫描电子显微镜图；

[0020] 图 3 所示是本发明实施例 6 所制得的空心树状氧化铋-硫化铋复合物的 X-射线光电子能谱图；

[0021] 图 4 所示是本发明实施例的紫外可见吸收光谱图，其中(a)是实施例 1 所制得的空心管状氧化铋的紫外可见吸收光谱图，(b)是实施例 6 所制得的空心树状氧化铋-硫化铋复合物的紫外可见吸收光谱图，(c)所示是对比例 2 所制得的棒状硫化铋的紫外可见吸收光谱图。

【具体实施方式】

[0022] 下面结合本发明实施例对本发明做进一步说明：

[0023] 实施例 1

[0024] 按照反应混合物中五水硝酸铋:硝酸:氢氧化钾的摩尔比为 1:1:4.7，称取 4.85 克五水硝酸铋溶于硝酸中，搅拌溶解后用氢氧化钾溶液调剂溶液 pH 值，然后转移至 100 毫升

晶化反应釜,160°C下水热晶化6小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧得黄色粉末。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,所的产物为氧化铋,长约80-150微米,直径为3-5微米的空心管。

[0025] 称取上述空心管状氧化铋1克,分散于40毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为1:1,120°C下水热晶化12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。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-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约100微米,直径约为10微米;硫化铋树枝长约为50纳米-100纳米,直径约为10-50纳米。

[0026] 利用D8 ADVANCE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。

[0027] 本实施例所制得的空心管状氧化铋的扫描电子显微镜图见附图1,其紫外-可见光谱图见附图4(a)。

[0028] 以降解罗丹明-B为模型反应考察所制备复合物的光催化活性:取50毫克所制备的复合物,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120分钟,降解率为95%。

[0029] 实施例2

[0030] 按照反应混合物中五水硝酸铋:硝酸:氢氧化钠的摩尔比为1:1:4.7,称取4.85克五水硝酸铋溶于硝酸中,搅拌溶解后用氢氧化钠溶液调剂溶液pH值,然后转移至100毫升晶化反应釜,160°C下水热晶化6小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧得黄色粉末。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,所的产物为氧化铋,长约80-150微米,直径为3-5微米的空心管。

[0031] 空心树状氧化铋-硫化铋复合物的制备方法与实施例1相同。

[0032] 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120分钟,降解率为96%。

[0033] 实施例3

[0034] 按照反应混合物中五水硝酸铋:硝酸:混合碱溶液的摩尔比为1:1:4.7(其中混合碱溶液是氢氧化钾,氨水的混合溶液),称取4.85克五水硝酸铋溶于硝酸中,搅拌溶解后用氢氧化钾溶液调剂溶液pH值,然后转移至100毫升晶化反应釜,160°C下水热晶化6小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧得黄色粉末。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,所的产物为氧化铋,长约80-150微米,直径为3-5微米的空心管。

[0035] 空心树状氧化铋-硫化铋复合物的制备方法与实施例1相同。

[0036] 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120分钟,降解率为96%。

[0037] 实施例4

[0038] 按照反应混合物中五水硝酸铋 : 硝酸 : 混合碱溶液的摩尔比为 1:1:4.7 (其中混合碱溶液是氢氧化钾, 氢氧化钠的混合溶液), 称取 4.85 克五水硝酸铋溶于硝酸中, 搅拌溶解后用氢氧化钾溶液调剂溶液 pH 值, 然后转移至 100 毫升高压釜, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧得黄色粉末。采用 X- 射线粉末衍射仪, 扫面电子显微镜等对黄色粉末进行表征, 所的产物为氧化铋, 长约 80-150 微米, 直径为 3-5 微米的空心管。

[0039] 空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物的制备方法与实施例 1 相同。

[0040] 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 120 分钟, 降解率为 96%。

[0041] 实施例 5

[0042] 按照反应混合物中五水硝酸铋 : 硝酸 : 混合碱溶液的摩尔比为 1:1:4.7 (其中混合碱溶液是氢氧化钾, 氢氧化钠和氨水的混合溶液), 称取 4.85 克五水硝酸铋溶于硝酸中, 搅拌溶解后用混合碱溶液溶液调剂溶液 pH 值, 然后转移至 100 毫升晶化反应釜, 160°C 下水热晶化 6 小时。按常规方法过滤、洗涤、干燥和焙烧得黄色粉末。采用 X- 射线粉末衍射仪, 扫面电子显微镜等对黄色粉末进行表征, 所的产物为氧化铋, 长约 80-150 微米, 直径为 3-5 微米的空心管。

[0043] 空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物的制备方法与实施例 1 相同。

[0044] 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 120 分钟, 降解率为 96%。

[0045] 实施例 6

[0046] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克, 分散于 40 毫升去离子水中, 然后加入九水硫化钠溶液, 然后将混合液转移至晶化反应釜中, 控制氧化铋与硫化钾的摩尔比为 1:1.5, 120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示, 所得氧化铋 - 硫化铋复合物为空心树状形貌, 氧化铋树干长约 100 微米, 直径约为 10 微米; 硫化铋树枝长约其边长大约为 500 纳米 -1 微米, 直径约为 50-100 纳米。

[0047] 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 120 分钟, 降解率为 98%。

[0048] 本实施例所制得的空心管状氧化铋的扫描电子显微镜图见附图 2; X- 射线光电子能谱图见附图 3; 紫外 - 可见光谱图见附图 4 (b)。

[0049] 实施例 7

[0050] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克, 分散于 40 毫升去离子水中, 然后加入九水硫化钠溶液, 然后将混合液转移至晶化反应釜中, 控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:1.5, 120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示, 所得氧化铋 - 硫化铋复合物为空心树状形貌, 氧化铋树干长约 100 微米, 直径约为 10 微米; 硫化铋树枝长约其边长大约为 500 纳米 -1 微米, 直径约为 50-100 纳米。

[0051] 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 120 分钟, 降解率为 96%。

[0052] 实施例 8

[0053] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 1 微米-3 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0054] 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 120 分钟,降解率为 99%。

[0055] 实施例 9

[0056] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入混合硫源溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与混合硫源(硫化钠和硫脲)的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 1 微米-3 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0057] 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 120 分钟,降解率为 99%。

[0058] 实施例 10

[0059] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入硫源混合溶液,然后将混合液转移至晶化釜中,控制氧化铋与混合硫源(硫化钠和硫化钾)的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 1 微米-3 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0060] 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 120 分钟,降解率为 99%。

[0061] 实施例 11

[0062] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:3,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 2 微米-4 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0063] 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 120 分钟,降解率为 98%。

[0064] 实施例 12

[0065] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:3.5,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 3 微米-10 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0066] 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 120 分钟,降解率为 98%。

[0067] 实施例 13

[0068] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液同时加入 0.4 克赖氨酸作为表面活性剂,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 12 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 1 微米-3 微米,直径约为 100-200 纳米。

[0069] 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 120 分钟,降解率为 98%。

[0070] 实施例 14

[0071] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:2.5,120°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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 1 微米-3 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0072] 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 120 分钟,降解率为 99%。

[0073] 实施例 15

[0074] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 36 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。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长大约为 2 微米-8 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0075] 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 120 分钟,降解率为 97%。

[0076] 实施例 16

[0077] 空心管状氧化铋的制备方法与实施例 1 相同。称取所制备的空心管状氧化铋 1 克,分散于 40 毫升去离子水中,然后加入九水硫化钠溶液,然后将混合液转移至晶化反应釜中,控制氧化铋与硫化钠的摩尔比为 1:2.5,120°C 下水热晶化 12 小时。按常规方法过滤、去离子水洗涤、干燥得氧化铋-硫化铋复合物。扫描电镜照片显示,所得氧化铋-硫化铋复合物为空心树状形貌,氧化铋树干长约 100 微米,直径约为 10 微米;硫化铋树枝长约其边长

大约为 1 微米 -3 微米,直径约为 50-200 纳米。

[0078] 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 120 分钟,降解率为 99%。

[0079] 实施例 17

[0080] 空心树状氧化铋 - 硫化铋复合物的制备方法与实施例 5 相同。

[0081] 以降解亚甲基蓝为模型反应考察所制备材料的光催化活性:取 50 毫克所制备的复合光催化材料,分散于 100 毫升亚甲基蓝溶液中(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 80 分钟,降解率为 99%。

[0082] 对比例 1

[0083] 空心管状氧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空心管状氧化铋的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 120 分钟,罗丹明 -B 的降解率为 56%;光照 80 分钟,亚甲基蓝的降解率为 60%。

[0084] 对比例 2

[0085] 硫化铋纳米线制备,根据参考文献【CrystEngComm 2011, 13, 3087-3092】制备棒状硫化铋,并以降解罗丹明 -B 为模型反应考察所制备空心管状氧化铋的光催化活性,评价条件与实施例 1 相同,光照 120 分钟,罗丹明 -B 的降解率为 38%;光照 80 分钟,亚甲基蓝的降解率为 60%。本对比例所制得的棒状硫化铋的紫外可见吸收光谱图见附图 4 (c)。

[0086] 从上述实施例和比较例可以看出,本发明方法制得氧化铋 - 硫化铋复合物具有独特的物化结构特征,其中制得的空心树状氧化铋 - 硫化铋复合光催化剂在可见光下能快速降解有机染料(罗丹明 -B 和亚甲基蓝)。

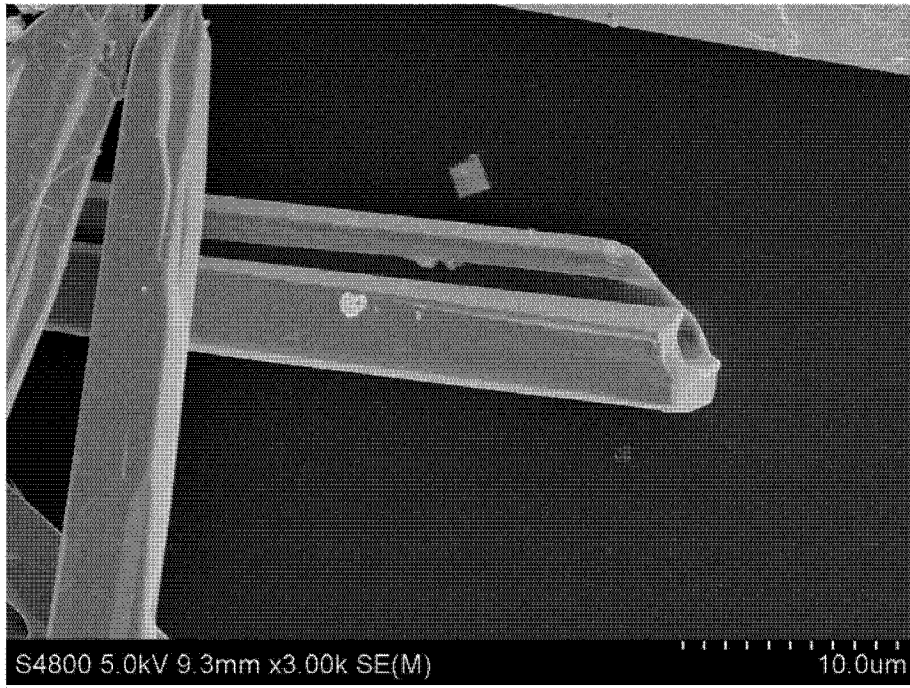


图 1

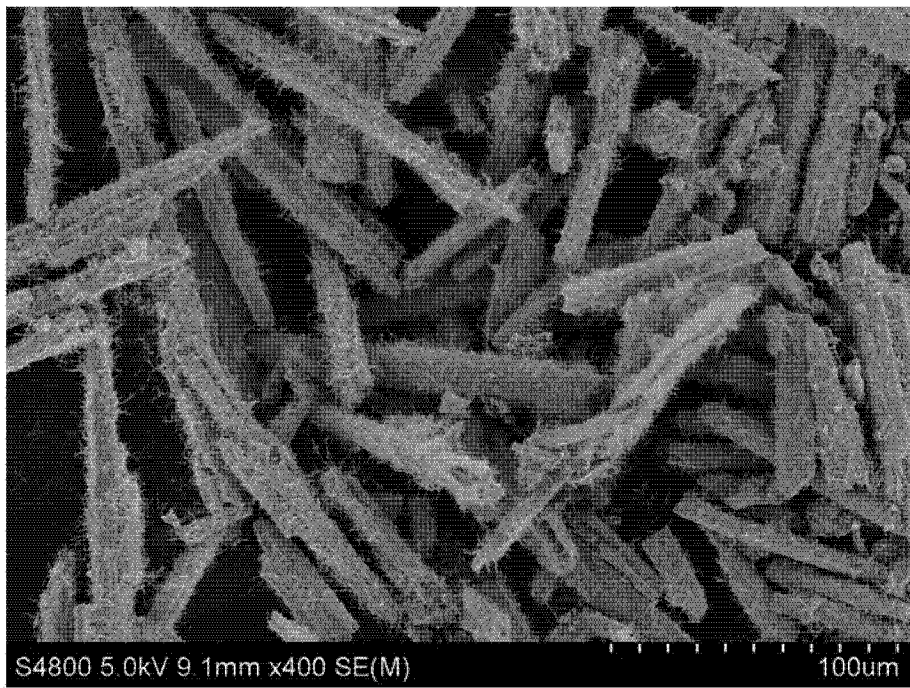


图 2

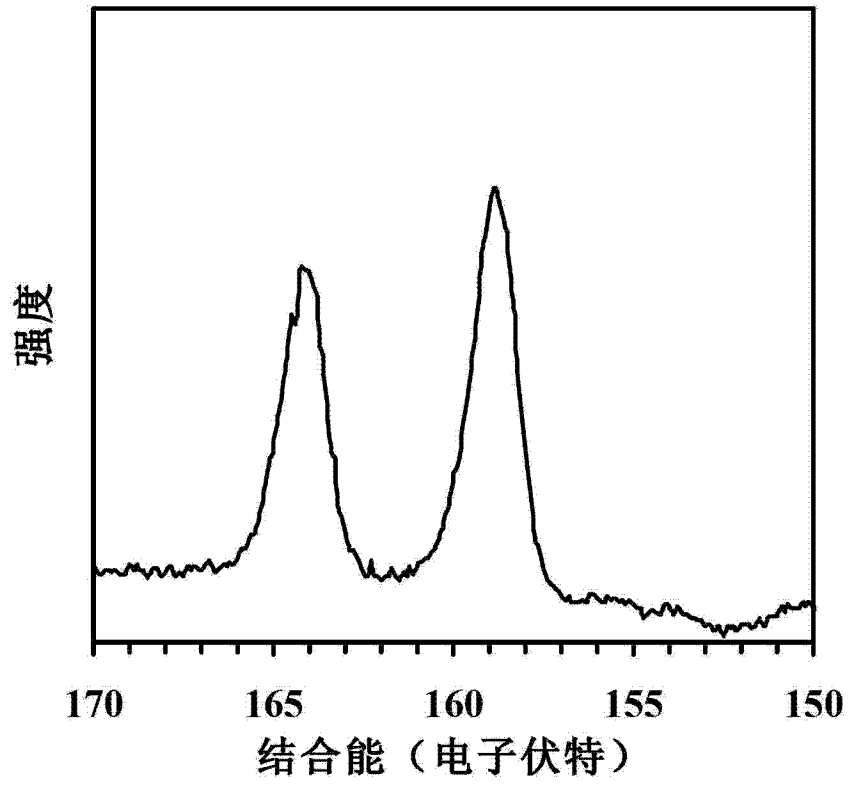


图 3

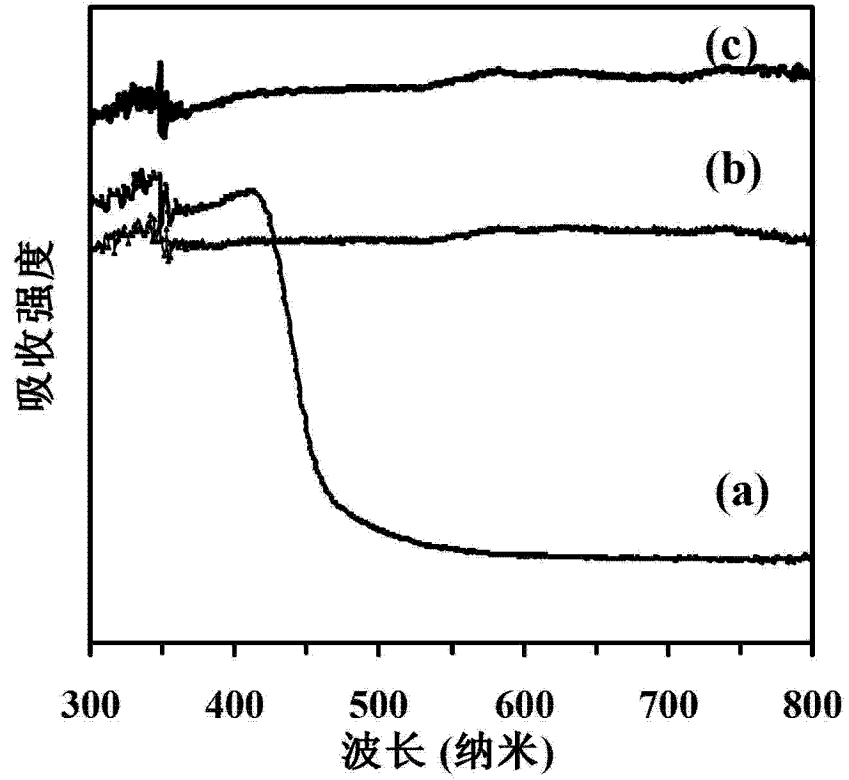


图 4