



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107638886 B

(45)授权公告日 2020.01.14

(21)申请号 201710721493.1

(22)申请日 2017.08.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107638886 A

(43)申请公布日 2018.01.30

(73)专利权人 河南师范大学
地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72)发明人 武大鹏 王晓璐 安义鹏 徐芳
高志永 蒋凯

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代
理事务所(普通合伙) 41139
代理人 路宽

(51)Int.Cl.
B01J 27/06(2006.01) (续)

(56)对比文件
CN 103752332 A,2014.04.30,
CN 102974373 A,2013.03.20,

Benxia Li, et al.Understanding size-
dependent properties of BiOCl nanosheets
and exploring more catalysis.《Journal of
Colloid Interface Science》.2017,第505卷第
654页右栏第3-4段.

Haili Lin, et al.Facile anion-
exchange synthesis of BiOI/BiOBr
composite with enhanced
photoelectrochemical and photocatalytic
properties.《Ceramics International》.2014,
第40卷第9744页左栏第2-3段. (续)

审查员 叶金胜

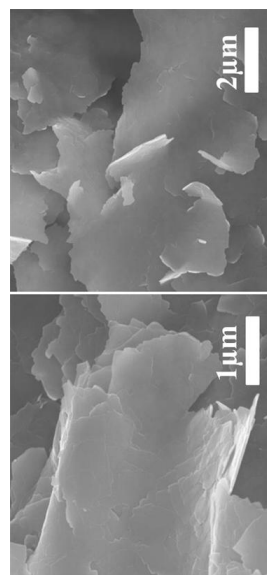
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称
离子交换法制备氯化铋/碘氧化铋复合超
薄纳米片的方法

(57)摘要

本发明公开了一种离子交换法制备氯化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法,将五水合硝酸铋和聚乙烯吡咯烷酮溶于乙二醇溶液中,室温搅拌至完全溶解,取饱和氯化钠溶液加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,转移至水热反应釜中于140-180℃反应,再于60℃真空干燥制得产物氯化铋超薄纳米片,将氯化铋超薄纳米片分散到饱和碘化钾溶液中,于25-50℃搅拌3-12h制得目标产物氯化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片。本发明操作简单易行且重复性好,合成的氯化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片具有超薄二维结构,比表面积大,且氯化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片带隙合适,光响应范围较宽,因而在光学、电学和热学等相关领域具有较

好的应用前景。



CN 107638886 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

B01J 35/02(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

(56) 对比文件

Tianbao Li, et al. New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic

performances.《Dalton Transactions》.2011, 第40卷第6751-6758页.

Meili Guan, et al. Vacancy Associates Promoting Solar-Driven Photocatalytic Activity of Ultrathin Bismuth Oxychloride Nanosheets.《J. Am. Chem. Soc》.2013, 第135卷第10411-10417.

1. 离子交换法制备氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法,其特征在于具体步骤为:将0.2-0.6g五水合硝酸铋和0.3-0.8g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至完全溶解,取5mL饱和氯化钠溶液加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于140-180℃反应3-6h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片,然后取0.1-2g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到10-50mL饱和碘化钾溶液中,于25-50℃搅拌3-12h制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片。

2. 根据权利要求1所述的离子交换法制备氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法,其特征在于具体步骤为:将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物超薄氯氧化铋纳米片,然后取0.1-2g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到10-50mL饱和碘化钾溶液中,于25-50℃搅拌3-12h制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋 复合超薄纳米片。

离子交换法制备氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合光催化材料的合成技术领域,具体涉及一种离子交换法制备氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法。

背景技术

[0002] 近年来,环境污染和能源短缺是当前人类面临的重大挑战。光催化技术可以直接利用太阳能作为光驱动进行常温深度反应,因此在环境净化和新能源开发方面具有广阔的发展前景。以半导体氧化物为催化剂,将光能转化为电能和化学能为我们提供了一种理想的能源利用和环境污染治理的方法。但是,半导体光催化剂研究中存在的主要问题是光生电子-空穴对复合几率高和光响应范围较窄。

[0003] 铋系光催化材料因具有特殊的层状结构和较窄的禁带宽度,在可见光的照射下发生电子和空穴的分离。目前铋系光催化剂主要包括氧化铋、卤氧化铋、铋的含氧酸盐以及复合型铋催化剂等,其中最有代表性的是卤氧化铋(BiOX , $X=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I)系列化合物,它们因价格便宜、光催化性能高和稳定性好等优势,具有潜在的实用价值;氯氧化铋高度各向异性的层状结构使其具有良好、稳定的光催化活性,但其禁带宽度较宽;碘氧化铋带隙最小,具有较独特的开放式结构和间接跃迁模式同时存在的结构,有利于空穴-电子对的有效分离以及电荷转移,所以具有很高的可见光光催化活性。

[0004] 申请号为CN201210082112.7的专利公开了一种多孔碘氧化铋纳米光催化的制备方法,主要是为了解决现有的碘氧化铋在可见光区光降解性能差的技术问题,但该方法制备过程繁琐且使用了大量有机溶剂不利于大规模生产,此外该方法只是制备了比表面积稍大的碘氧化铋,并没有从根源上改变碘氧化铋的光催化性能,提升空间有限。公开号为CN101724839A的专利提供了采用气相沉积和化学氧化法制备 BiOCl 薄膜的方法,制得的薄膜具有花状结构,但制备过程需通过复杂的物理气相沉积过程,需特殊的仪器设备和高纯气体做保护气,成本较高,操作复杂。公开号为CN101857382A的专利采用连续离子层吸附反应法制得 BiOI 薄膜电极,在太阳能电池领域具有应用潜能,但是该方法需经过重复多次才能制得所需薄膜,操作过程较为繁琐。公开号为CN102974373 A的专利公开了一种氯氧化铋/碘氧化铋异质结可见光催化材料的制备方法,主要为了提供具有高催化活性和稳定性的材料,但制备前驱物氯氧化铋耗时冗长,后期与碘氧化铋反应还要经过煅烧,形成的纳米片较厚而不利于电子-空穴的有效分离。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种制备工艺简单且条件易于控制的离子交换法制备氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的方法,所制得的氯氧化铋/碘氧化铋复合材料具有超薄二维纳米结构,具有较大的比表面积,表面原子暴露较多,有利于光生电子-空穴对的产生和分离。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,离子交换法制备氯氧化铋/碘氧

化铋复合超薄纳米片的方法,其特征在于具体步骤为:将0.2-0.6g五水合硝酸铋和0.3-0.8g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至完全溶解,取5mL饱和氯化钠溶液加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于140-180℃反应3-6h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片,然后取0.1-2g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到10-50mL饱和碘化钾溶液中,于25-50℃搅拌3-12h制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片。

[0007] 进一步优选,所述氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的制备方法,其特征在于具体步骤为:将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物超薄氯氧化铋纳米片,然后取0.1-2g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到10-50mL饱和碘化钾溶液中,于25-50℃搅拌3-12h制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片。

[0008] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:本发明操作简单易行且重复性好,合成的氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片具有超薄二维结构,比表面积大,且氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片带隙合适,光响应范围较宽,因而在光学、电学和热学等相关领域具有较好的应用前景。

附图说明

[0009] 图1是对比例1制得氯氧化铋超薄纳米片的SEM图,图片放大倍数分别为20000倍和5000倍;

[0010] 图2是实施例1制得氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的SEM图,图片放大倍数分别为2000倍和10000倍;

[0011] 图3是对比例1制得氯氧化铋超薄纳米片和实施例1制得氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片的XRD图。

具体实施方式

[0012] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0013] 实施例1

[0014] 将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片,然后取0.1g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到15mL饱和碘化钾溶液中,在室温搅拌3h后于60℃真空干燥制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片BOC/BOI-NS1。

[0015] 实施例2

[0016] 将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片,然后取0.5g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到50mL饱和碘化钾溶液中,在40℃水浴中搅拌6h后于60℃真空干燥制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片BOC/BOI-NS2。

[0017] 实施例3

[0018] 将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片,然后取2g所制得的氯氧化铋超薄纳米片分散到50mL饱和碘化钾溶液中,在50℃水浴中搅拌12h后于60℃真空干燥制得目标产物氯氧化铋/碘氧化铋复合超薄纳米片BOC/BOI-NS3。

[0019] 对比例1

[0020] 将0.486g五水合硝酸铋和0.4g聚乙烯吡咯烷酮溶于25mL乙二醇溶液中,室温搅拌至溶解完全,取5mL饱和氯化钠溶液缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌得到白色浑浊溶液,将所得白色浑浊溶液转移至水热反应釜中于160℃反应3h,冷却至室温后离心将反应生成的白色沉淀分别用去离子水和乙醇洗涤,再于60℃真空干燥制得产物氯氧化铋超薄纳米片BOC。

[0021] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

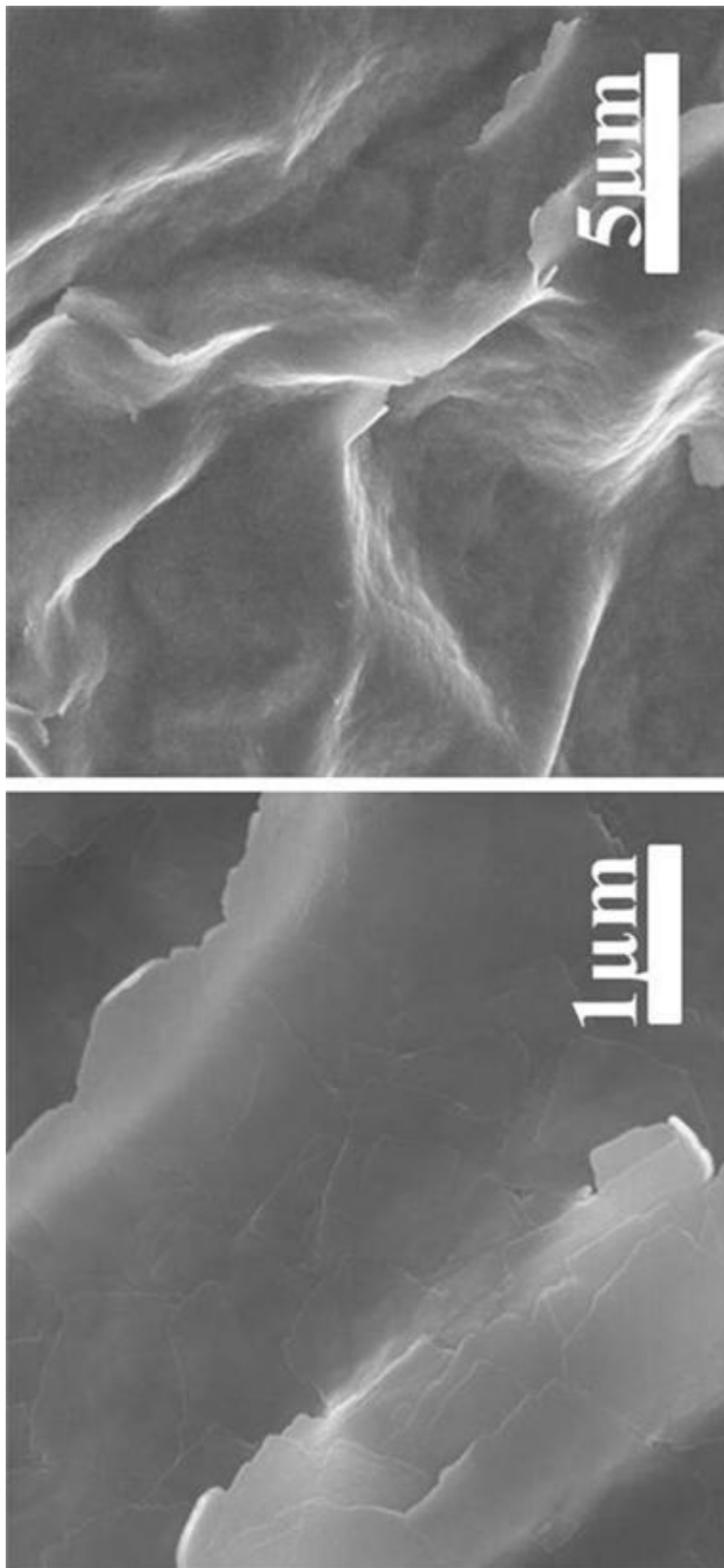


图1

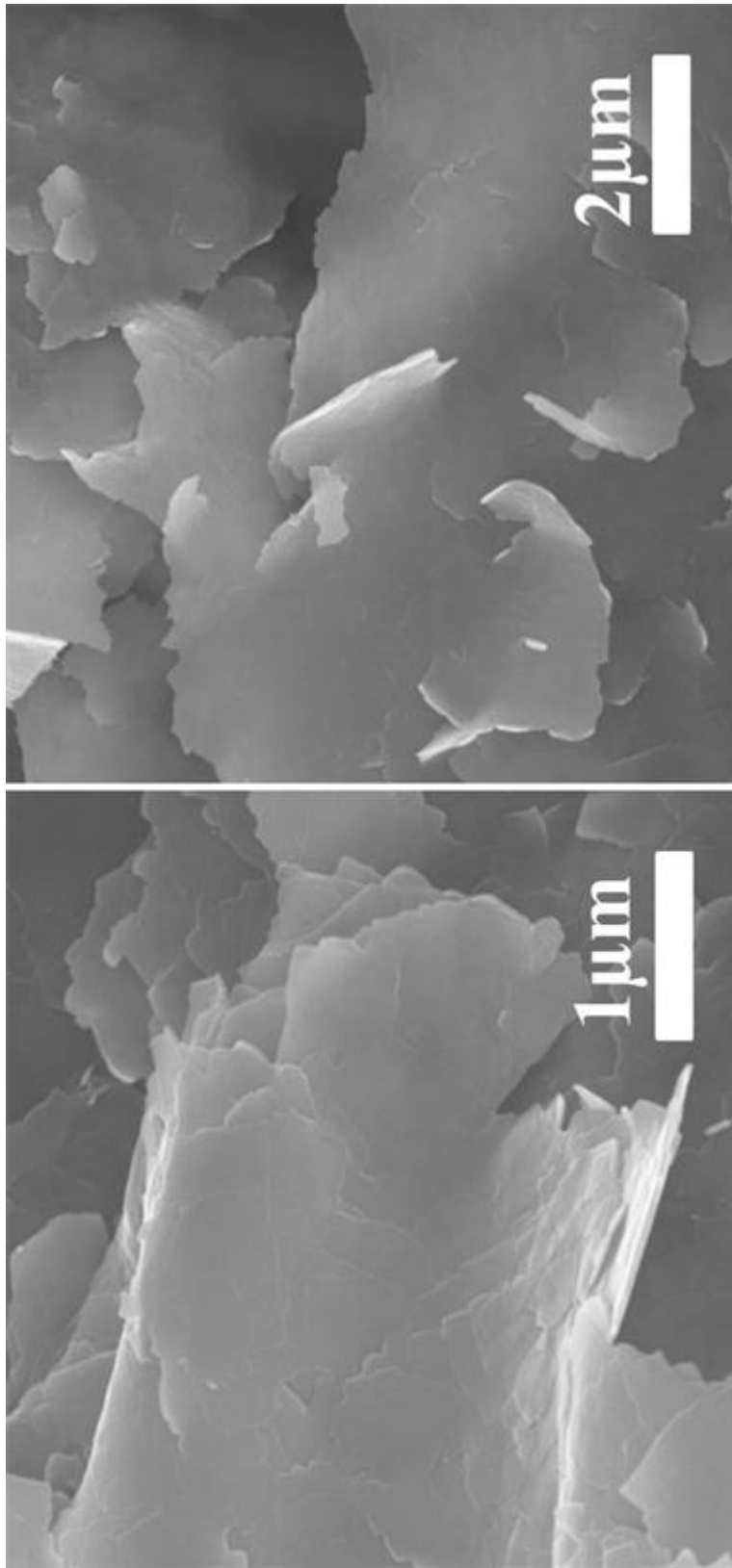


图2

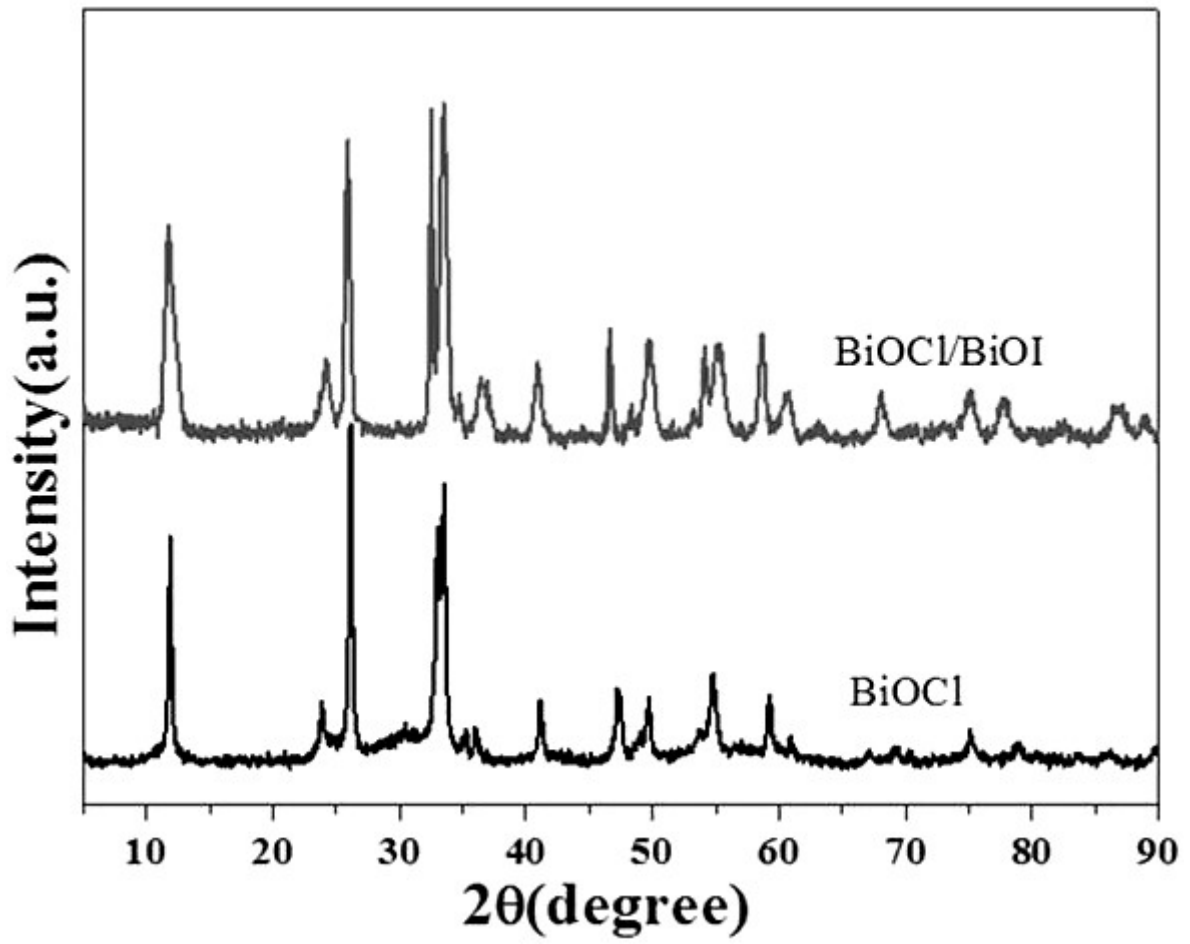


图3