



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114082425 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 25

(21) 申请号 202111006579.9

(22) 申请日 2021.08.30

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 程琳 刘爱萍 付佳佳 郭平
阮迪清

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51) Int. Cl.

B01J 27/04 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

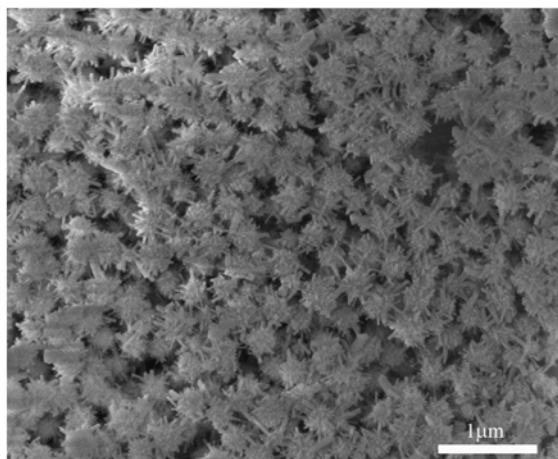
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54) 发明名称

一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于:采用铋源、硫源和银源,以乙二醇为溶剂,以聚乙二醇为稳定模板,在聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂的作用下,通过一步溶剂热法,即制备得到 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料由枝状的短棒组成的团簇,尺寸均一,分散性良好,是一种优良的光催化材料。



1. 一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将铋源、硫源和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K30溶解到置于超声状态的乙二醇溶剂中,配成分散均匀的溶液A;将铋源、硫源、银源和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K30溶解到置于超声状态的乙二醇溶液中,配成分散均匀的溶液B;将稳定模板聚乙二醇(PEG)溶于置于超声状态的乙二醇中配置溶液C;

(2) 一步溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇:将溶液A转移至玻璃容器中,在磁力搅拌下缓慢滴入溶液B,溶液A和B混合均匀后,随后把溶液C加入到上述混合液中,继续搅拌一定时间;

(3) 将步骤(2)中的混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中放入烘箱中,在设定的温度和时间下反应结束后得到黑色混浊物,使用真空泵抽滤分离,抽滤过程中需要用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤;

(4) 将(3)中得到的固体置于烘箱中,在设定干燥温度下干燥一定时间得到 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料,得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料由枝状的短棒组成的团簇,纯度高,尺寸均一,分散性好。

2. 如权利要求1所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种或几种。

3. 如权利要求1或2所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述硫源采用1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种或几种。

4. 如权利要求3所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述银源采用硝酸银、高氯酸银和醋酸银中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述溶液A中铋源和硫源中铋:硫的摩尔比为2:3,所述溶液B中铋源、硫源、银源中铋:硫:银的摩尔比为1:2:1,所述溶液A和所述溶液B中的铋源的摩尔浓度之比为2:1。

6. 如权利要求5所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述溶液A和所述溶液B中的PVP的浓度保持一致,其摩尔浓度为0.1mmol-0.5mmol。

7. 如权利要求6所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述溶液C中PEG的摩尔浓度为0.1-0.5mmol/L。

8. 如权利要求5所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述溶液A中铋源和硫源中铋和硫的总摩尔浓度为0.05-1.5mol/L,所述溶液B中铋源、硫源和银源中铋、硫和银总摩尔浓度为0.06-1.8mol/L。

9. 如权利要求1所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,,所述步骤(2)中继续搅拌时间为2-4小时。

10. 如权利要求9所述一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中烘箱中反应设定温度为140-180℃,时间为2-6h,所述步骤(4)真空干燥箱中干燥温度控制在60℃。

一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备领域,特别是一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法。

背景技术

[0002] Bi_2S_3 是铋辉矿的主要成分,属斜方晶系,带隙1.3-1.7eV,吸收系数可达 10^4 到 10^5cm^{-1} ,光电转换效率可以达到5%,具有较高的电子迁移率($28\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),难溶于水,易溶于酸。团簇状 Bi_2S_3 纳米材料具有较大的比表面积,并且具有优异的光学性质和光电性能。

[0003] AgBiS_2 是一种属于铁闪锌矿矿物群的I-V-VI₂化合物,是N型直接带隙半导体材料, $E_g \approx 1.2\text{eV}$,吸收系数可达 10^5cm^{-1} ,通过控制材料的尺寸和形态,它可以用于光学器件、热电器件和光催化领域。

[0004] 虽然单一的 Bi_2S_3 和 AgBiS_2 纳米材料具有一定的光催化性能,但效果并不是很好,二者带隙都较窄,虽能有效的利用太阳光,但由于其带隙较窄,光生电子和空穴更易复合,从而减弱了其光催化效果。

发明内容

[0005] 为解决上述技术效果,本发明将 Bi_2S_3 和 AgBiS_2 两种光催化材料进行复合,制备出 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇,该纳米团簇比表面积大,带隙宽,可提高总体的光催化效果。

[0006] 为达到上述技术目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将铋源、硫源和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K30溶解到置于超声状态的乙二醇溶剂中,配成分散均匀的溶液A;将铋源、硫源、银源和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K30溶解到置于超声状态的乙二醇溶液中,配成分散均匀的溶液B;将稳定模板聚乙二醇(PEG)溶于置于超声状态的乙二醇中配置溶液C;

[0009] (2) 一步溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇:将溶液A转移至玻璃容器中,在磁力搅拌下缓慢滴入溶液B,溶液A和B混合均匀后,随后把溶液C加入到上述混合液中,继续搅拌一定时间;

[0010] (3) 将步骤(2)中的混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中放入烘箱中,在设定的温度和时间下反应结束后得到黑色混浊物,使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤;

[0011] (4) 将(3)中得到的固体置于烘箱中,在设定干燥温度下干燥一定时间得到 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料,得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米复合材料由枝状的短棒组成的团簇,纯度高,尺寸均一,分散性好。

[0012] 作为优选,所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种或几种。

[0013] 作为优选,所述硫源采用1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种或几种。

- [0014] 作为优选,所述银源采用硝酸银、高氯酸银和醋酸银中的一种或几种。
- [0015] 作为优选,所述溶液A中铋源和硫源中铋:硫的摩尔比为2:3,所述溶液B中铋源、硫源、银源中铋:硫:银的摩尔比为1:2:1,所述溶液A和所述溶液B中的铋源的摩尔浓度之比为2:1。
- [0016] 作为优选,所述溶液A和所述溶液B中的PVP的浓度保持一致,其摩尔浓度为0.1mmol-0.5mmol。
- [0017] 作为优选,所述溶液C中PEG的摩尔浓度为0.1-0.5mmol/L。
- [0018] 作为优选,所述溶液A中铋源和硫源中铋和硫的总摩尔浓度为0.05-1.5mol/L,所述溶液B中铋源、硫源和银源中铋、硫和银总摩尔浓度为0.06-1.8mol/L。
- [0019] 作为优选,所述步骤(2)中继续搅拌时间为2-4小时。
- [0020] 作为优选,所述步骤(3)中烘箱中反应设定温度为140-180℃,时间为2-6h。
- [0021] 作为优选,所述步骤(4)真空干燥箱中干燥温度控制在60℃。
- [0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:
- [0023] 1.本发明通过PEG作为稳定模板,PVP作为分散剂,调控实验参数即可得到尺寸均一,比表面积大,分散性良好的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇。
- [0024] 2.反应采用一步溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇,操作简单,产量稳定,纯度高,得到的纳米材料形貌结构可控,便于大规模生产。
- [0025] 3.本发明制备得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇与单一的 Bi_2S_3 和 AgBiS_2 纳米材料相比, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇有效复合使其有更好的光催化效果。

附图说明

- [0026] 图1是本发明中实施例1得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的X射线电子衍射图谱。
- [0027] 图2是本发明中实施例1得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的扫描电子显微镜图片。
- [0028] 图3是本发明中实施例1得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的扫描电子显微镜放大的图片。
- [0029] 图4是本发明中实施例1得到的大面积 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的扫描电子显微镜图片。
- [0030] 图5是本发明中实施例1得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇降解效果图。
- [0031] 图6是本发明中实施例2得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的扫描电子显微镜图片。
- [0032] 图7是本发明中实施例3得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的扫描电子显微镜放大的图片。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解。

[0034] 实施例1

[0035] 取2mmol柠檬酸铋、3mmol硫脲和0.02mmol的PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液A,室温下超声至充分溶解并分散均匀,取1mmol柠檬酸铋、2mmol硫脲、1mmol硝酸银和0.02mmol PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液B,配置0.3mmol的PEG溶于10ml的乙二醇

配置溶液C。将混合均匀的A溶液倒入B溶液中,继续搅拌,随后加入溶液C,继续搅拌2h,然后将混合溶液人转移至聚四氟乙烯反应釜中160℃,保持5h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。对制备得到的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的进行X射线电子衍射表征,如图1所示,图谱中*标记的特征峰对应于正交晶相的 Bi_2S_3 (JCPDS No.84-0279),♣标记的特征峰对应于立方相的 AgBiS_2 (JCPDS No.89-2046)。XRD图谱证明了该反应合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米材料。将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图2、3、4所示,可以看出合成的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米材料由多个棒状物组成的纳米团簇,其结构均匀。

[0036] 以罗丹明B为降解对象,检验 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米团簇的光催化性能。在暗态下将所得 AgBiS_2 纳米材料加入罗丹明B溶液($c=20\text{mg/L}$)中,磁力搅拌30min使得反应体系达到吸附-脱吸附平衡,然后,在氙灯照射下催化(加隔420nm滤光片),间隔一定时间取出溶液,离心取上清液,然后利用紫外-可见-近红外分光光度计测量溶液的吸光度,利用最大吸收波长处的吸光度计算染料的降解效率,其讲解效果图如图5所示。在180分钟时可降解70%左右,较单一的 Bi_2S_3 和 AgBiS_2 纳米材料有更好的降解效果,得益于 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 形成的纳米团簇结构,以及两种材料的有效复合。

[0037] 实施例2

[0038] 取2mmol乙酸铋、3mmol氨基硫脲和0.02mmol的PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液A,室温下超声至充分溶解,取1mmol乙酸铋、2mmol氨基硫脲、1mmol硝酸银和0.02mmol PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液B,配置0.1mmol的PEG溶于10ml的乙二醇配置溶液C。将混合均匀的A溶液倒入B溶液中,继续搅拌,随后加入溶液C,继续搅拌2h,然后将混合溶液人转移至聚四氟乙烯反应釜中160℃,保持5h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图6所示,可以看出合成的 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米材料由多个棒状物组成的纳米团簇。

[0039] 实施例3

[0040] 取2mmol柠檬酸铋、3mmol氨基硫脲和0.03mmol的PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液A,室温下磁力搅拌至充分溶解,取1mmol柠檬酸铋、2mmol氨基硫脲、1mmol硝酸银和0.03mmol PVP加入到20mL乙二醇溶液中配置溶液B,配置0.1mmol的PEG溶于10ml的乙二醇配置溶液C。将混合均匀的A溶液倒入B溶液中,继续搅拌,随后加入溶液C,继续搅拌2h,然后将混合溶液人转移至聚四氟乙烯反应釜中180℃,保持6h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图7所示,可以看出成功合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{AgBiS}_2$ 纳米材料由多个棒状物组成的纳米团簇。

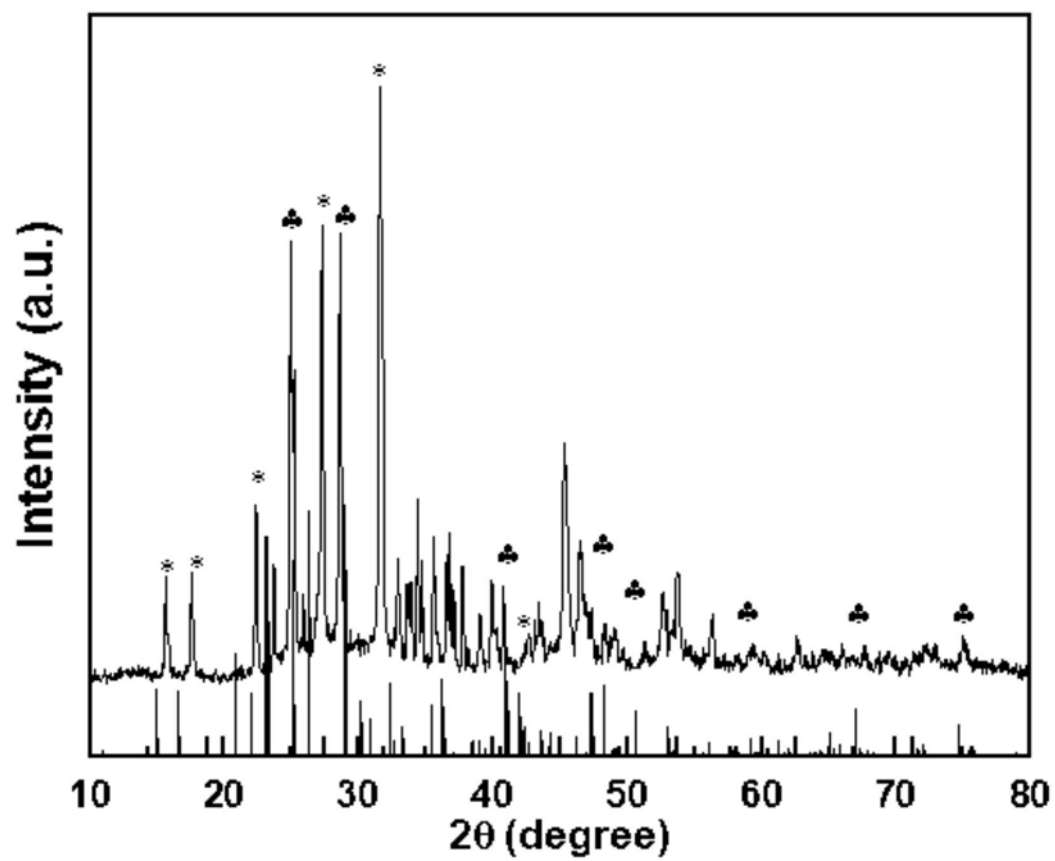


图1

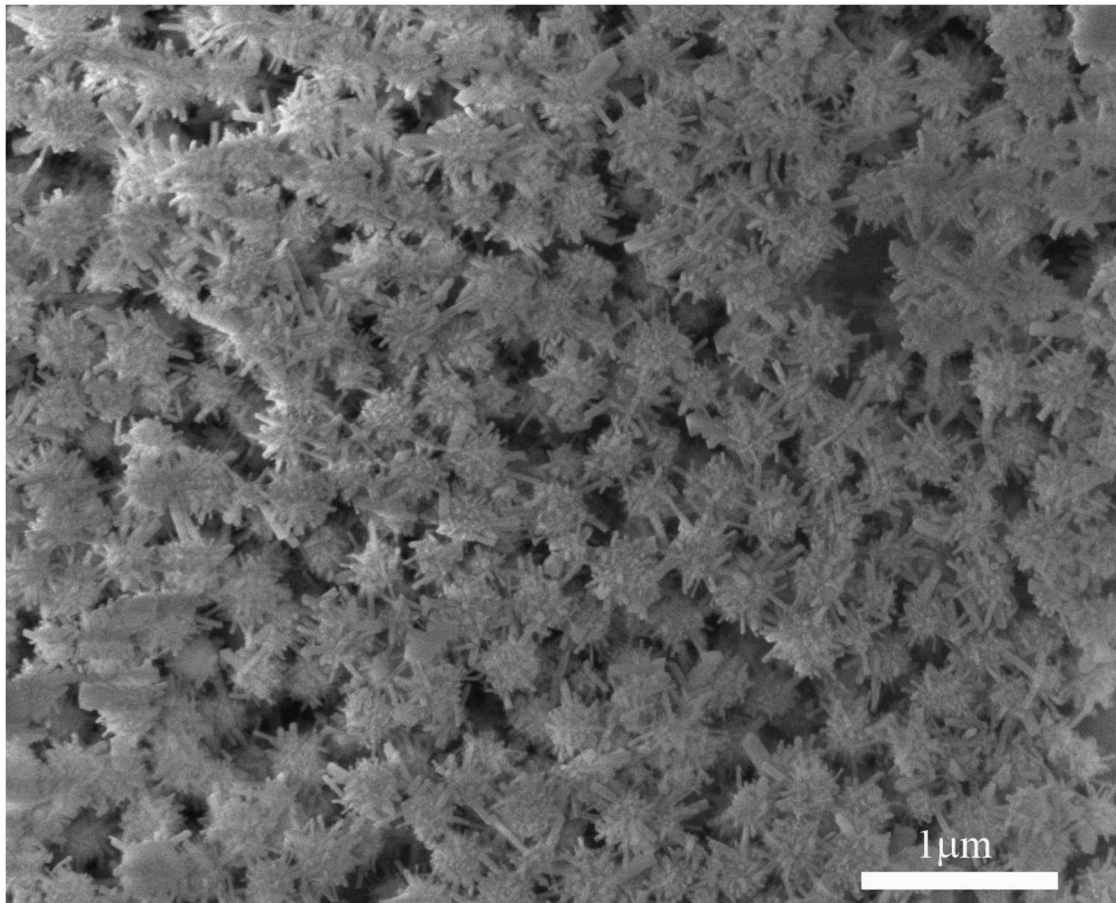


图2

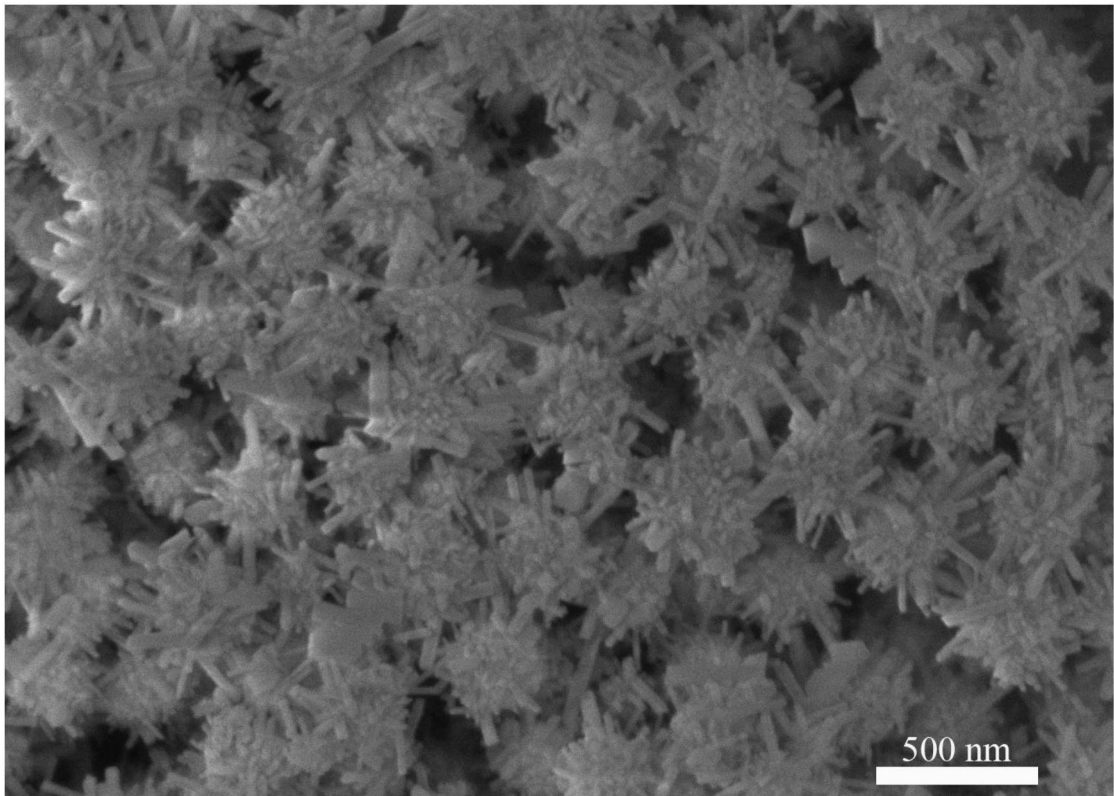


图3

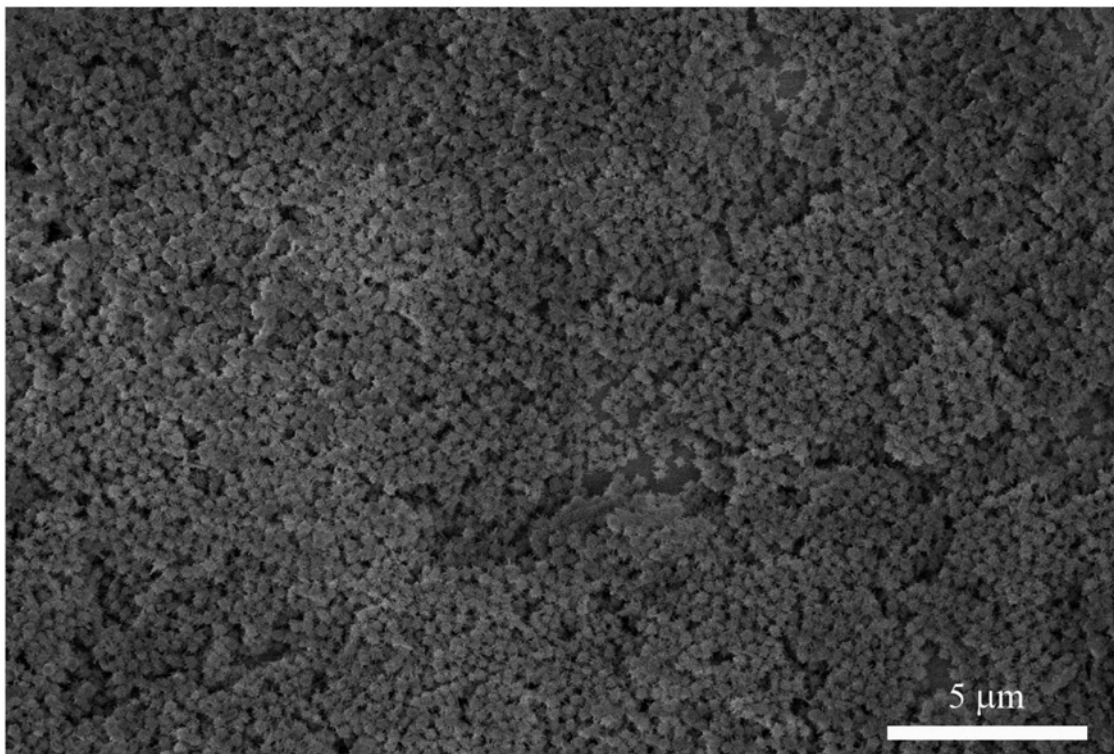


图4

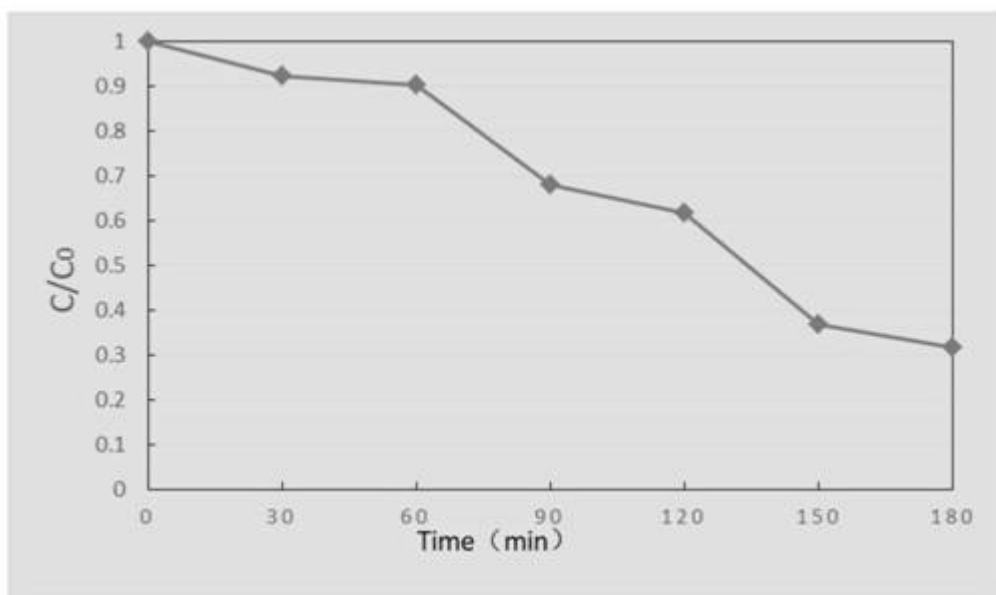


图5

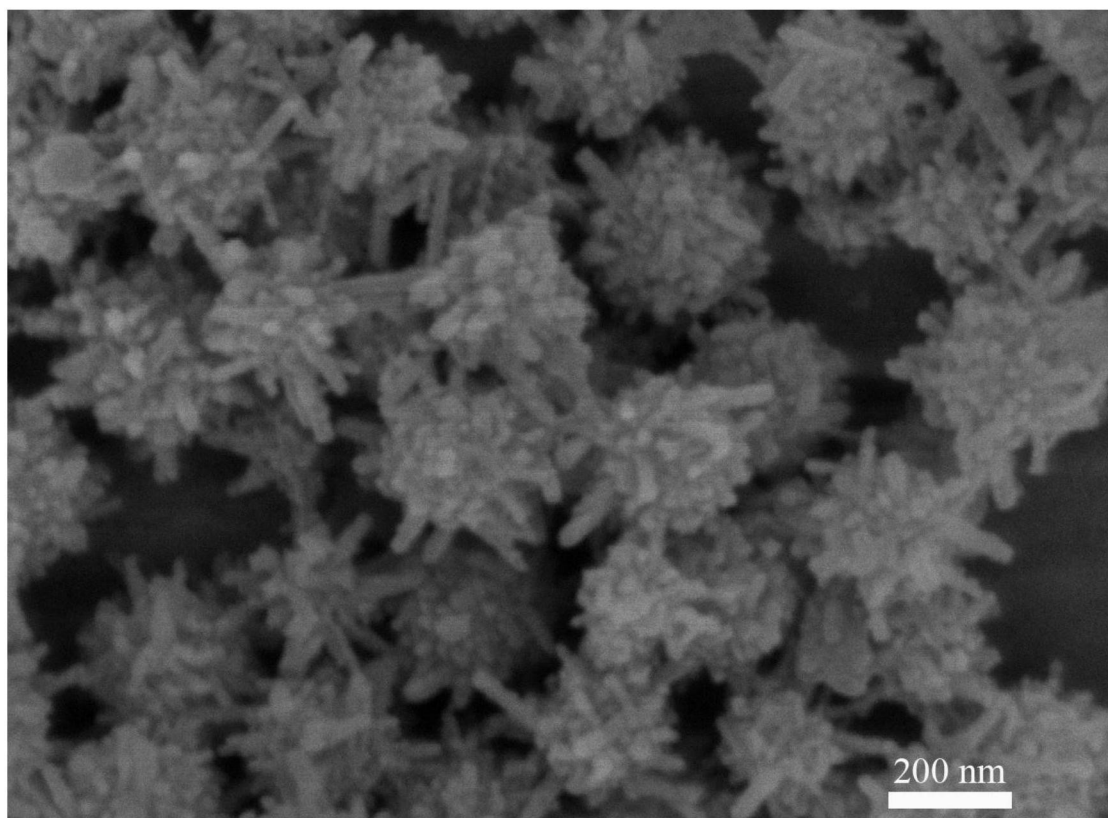


图6

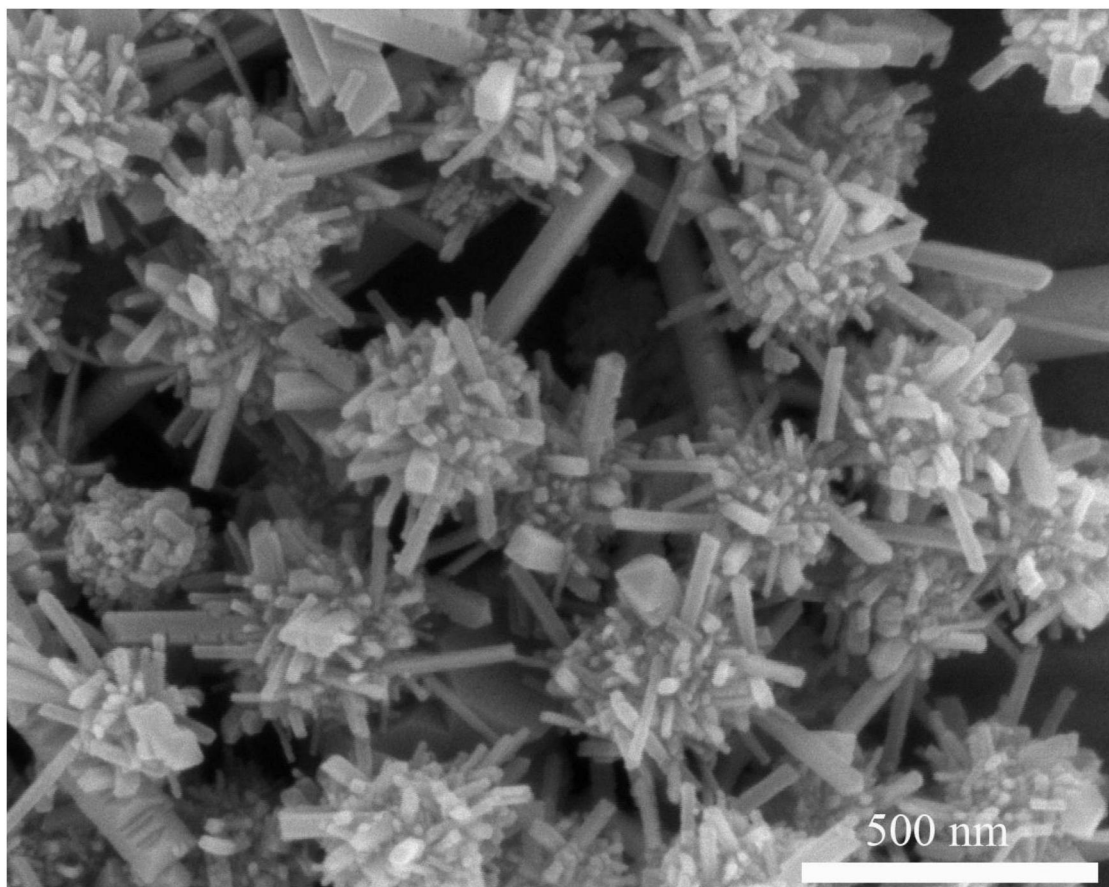


图7