



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107792880 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201711071007.2

(22)申请日 2017.11.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107792880 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(73)专利权人 安徽工业大学

地址 243002 安徽省马鞍山市花山区湖东
中路59号

(72)发明人 裴立宅 马悦

(74)专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134

代理人 杜袁成

(51)Int.Cl.

C01G 29/00(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 1763263 A,2006.04.26,全文.

CN 104118912 A,2014.10.29,全文.

CN 101767001 A,2010.07.07,全文.

CN 101311360 A,2008.11.26,全文.

L. Z. Pei et al..Synthesis of Zinc
Bismuthate Nanorods and Electrochemical
Performance for Sensitive Determination
of L-Cysteine.《Journal of The
Electrochemical Society》.2015,第163卷(第2
期),第H1-H8页.

审查员 高琼

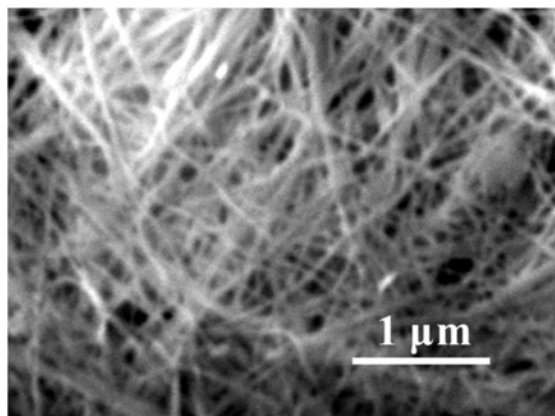
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种铋酸钙纳米线的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种铋酸钙纳米线的制备方法,属于纳米材料制备技术领域。该方法具体是首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,然后将铋酸钠与乙酸钙混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封反应容器,将高温区加热至1200~1400℃、低温区加热至100~200℃,保温0.5~2h,得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片;随后将该氧化铝片固定于反应容器中间,将铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,于温度400~500℃、保温48~96h。本发明采用两步反应过程,制备过程简单、易于控制,所得铋酸钙纳米线在光催化、吸附及半导体等领域具有良好的应用前景。



1. 一种铋酸钙纳米线的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤1:以铋酸钠、乙酸钙作为原料,氧化铝片作为沉积衬底,氩气作为载气,首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封反应容器,将高温区加热至1200~1400℃、低温区加热至100~200℃,保温0.5~2h,氩气流速为30~60cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片;

所述铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1;

步骤2:以步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片作为沉积衬底,铋酸钠、乙酸钙作为原料,水为溶剂;首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,于温度400~500℃、保温48~96h,最终在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,即为铋酸钙纳米线;

所述铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1;

所述铋酸钠、乙酸钙的总重量占水重量的10~30%;

所述铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为15~30%。

一种铋酸钙纳米线的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,具体涉及一种铋酸钙纳米线的制备方法。

背景技术

[0002] 铋酸钙材料具有良好的光催化、吸附及半导体特性,在光催化、吸附及半导体等领域具有良好的应用前景,引起了人们的广泛研究兴趣。钟小超等(钟小超,陈兵,邱晓艳,杨骏.形貌可控的铋酸钙的合成及其光催化性能.科学技术与工程,15(2015)137-139.)报道了以硝酸铋、硝酸钙、硝酸、氨水、柠檬酸、乙二醇四乙酸及氢氧化钠作为原料,通过水热法和溶胶凝胶法可以制备出微米级尺寸、无规则形貌的铋酸钙(CaBi_2O_4)颗粒和十字架形貌的铋酸钙($\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$)。王永姣(王永姣.铋酸钙、铋酸锶催化剂的制备及其光催化性能研究.浙江金华:浙江师范大学硕士学位论文,2012.)报道了以氧化铋和硝酸钙作为原料,通过浸渍法制备出了花朵状的铋酸钙($\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$),花朵状的铋酸钙由纳米片构成,纳米片的厚度为40nm。纳米材料的形貌对于其性能具有重要的影响,虽然目前已有纳米片构成的花朵状铋酸钙的报道,但是其它形貌的纳米铋酸钙,例如铋酸钙纳米线也可望具有优异的性能。然而,到目前为止还未有关于铋酸钙纳米线的报道。铋酸钙纳米线作为一种特殊形貌的铋酸钙纳米材料,尺寸小,可以作为光催化、吸附及半导体材料,在光催化、吸附及半导体等领域具有良好的应用前景。

发明内容

[0003] 为克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种铋酸钙纳米线的制备方法。

[0004] 该制备方法如下:

[0005] 步骤1:以铋酸钠、乙酸钙作为原料,氧化铝片作为沉积衬底,氩气作为载气,首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封反应容器,将高温区加热至1200~1400℃、低温区加热至100~200℃,保温0.5~2h,氩气流速为30~60 cm^3/min ,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0006] 所述铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1。

[0007] 步骤2:将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片作为沉积衬底,铋酸钠、乙酸钙作为原料,水为溶剂,首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,于温度400~500℃、保温48~96h,最终在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,即为铋酸钙纳米线。

[0008] 所述铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1。

[0009] 所述铋酸钠、乙酸钙的总重量占水重量的10~30%。

[0010] 所述铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为15~30%。

[0011] 本发明的科学原理如下:

[0012] 本发明采用上述制备过程,铋酸钠和乙酸钙混合粉末在高温区于1200~1400℃被

加热成气态,并分解为气态的氧化铋、氧化钙、氧化钠、水和二氧化碳,在高温下氧化铋与氧化钙反应形成气态的铋酸钙,气态的铋酸钙在流速为 $30\sim 60\text{cm}^3/\text{min}$ 的载气氩气的输运下到达位于刚玉管反应容器末端的低温区,低温区的温度为 $100\sim 200^\circ\text{C}$,在低温区气态的铋酸钙沉积于氧化铝片表面,经过 $0.5\sim 2\text{h}$ 的沉积时间,在氧化铝表面形成了铋酸钙纳米晶核,得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。将表面含有铋酸钙纳米晶核的氧化铝片固定于反应容器中间并密封后,将反应容器加热到 $400\sim 500^\circ\text{C}$,反应容器中的水气化导致容器内具有较高的压力,反应容器中的铋酸钠和乙酸钙在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的温度和较高压力下反应形成铋酸钙,铋酸钙在水蒸气的带动下沉积于表面含有铋酸钙纳米晶核的氧化铝片上,氧化铝片表面的晶核吸收了气氛中的铋酸钙,在温度、压力的作用下导致了铋酸钙在一维方向上的生长,随着保温时间增加至 $48\sim 96\text{h}$,氧化铝片表面形成了具有一定长度的铋酸钙纳米线。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下技术效果:

[0014] 1、本发明采用两步反应过程,制备过程简单、易于控制;

[0015] 2、本发明采用的是无毒的铋酸钠、乙酸钙和水,原料及制备过程对环境无污染,符合环保要求;

[0016] 3、本发明铋酸钙纳米线的厚度为纳米尺寸,尺寸小,可以作为光催化、吸附及半导体材料,在光催化、吸附及半导体等领域具有良好的应用前景。

附图说明

[0017] 图1为实施例1所制备的铋酸钙纳米线的X~射线衍射(XRD)图谱;

[0018] 根据JCPDS PDF卡片,可以检索出所得铋酸钙纳米线由单斜 CaBi_2O_4 (JCPDS卡,卡号:48~0216)晶相构成。

[0019] 图2为实施例1所制备的铋酸钙纳米线的低倍扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0020] 从图中可以看出产物由铋酸钙纳米线构成,纳米线的长度为 $30\mu\text{m}$ 。

[0021] 图3为实施例1所制备的铋酸钙纳米线的高倍SEM图像;

[0022] 从图中可以看出产物由铋酸钙纳米线构成,纳米线的直径为 $30\sim 80\text{nm}$ 。

具体实施方式

[0023] 以下结合具体实施例详述本发明,但本发明不局限于下述实施例。

[0024] 实施例1

[0025] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸 $6\times 4\text{cm}$ 的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度 1400°C 、低温区加热至 200°C ,保温 2h ,氩气流速为 $60\text{cm}^3/\text{min}$,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0026] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量30%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为30%,将反应容器于温度 500°C 、保温 96h ,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为 $30\sim 80\text{nm}$ 、长度为 $30\mu\text{m}$ 的铋酸钙纳米线。

[0027] 实施例2

[0028] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6×4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1200℃、低温区加热至100℃,保温0.5h,氩气流速为30cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0029] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量10%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为15%,将反应容器于温度400℃、保温48h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30μm的铋酸钙纳米线。

[0030] 实施例3

[0031] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6×4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1220℃、低温区加热至120℃,保温0.7h,氩气流速为35cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0032] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量13%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为17%,将反应容器于温度410℃、保温55h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30μm的铋酸钙纳米线。

[0033] 实施例4

[0034] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6×4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1240℃、低温区加热至140℃,保温0.9h,氩气流速为39cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0035] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量15%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为19%,将反应容器于温度430℃、保温60h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30μm的铋酸钙纳米线。

[0036] 实施例5

[0037] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6×4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1250℃、低温区加热至150℃,保温1.1h,氩气流速为44cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0038] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量18%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为21%,将反应容器于温度440℃、保温68h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~

80nm、长度为30 μ m的铋酸钙纳米线。

[0039] 实施例6

[0040] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6 \times 4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1270 $^{\circ}$ C、低温区加热至160 $^{\circ}$ C,保温1.3h,氩气流速为48cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0041] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量21%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为24%,将反应容器于温度460 $^{\circ}$ C、保温75h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30 μ m的铋酸钙纳米线。

[0042] 实施例7

[0043] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6 \times 4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1280 $^{\circ}$ C、低温区加热至180 $^{\circ}$ C,保温1.5h,氩气流速为53cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0044] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量24%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为27%,将反应容器于温度480 $^{\circ}$ C、保温84h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30 μ m的铋酸钙纳米线。

[0045] 实施例8

[0046] 步骤1:首先将铋酸钠与乙酸钙混合均匀,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,然后将铋酸钠与乙酸钙的混合粉末置于刚玉管反应容器的高温区,将尺寸6 \times 4cm的氧化铝片置于刚玉管反应容器的低温区,并密封刚玉管,将高温区加热至温度1290 $^{\circ}$ C、低温区加热至190 $^{\circ}$ C,保温1.8h,氩气流速为58cm³/min,从而得到了表面含有褐色沉积物的氧化铝片。

[0047] 步骤2:首先将步骤1得到的表面含有褐色沉积物的氧化铝片固定于反应容器中间,然后将占水重量28%的铋酸钠、乙酸钙与水混合后置于反应容器内并密封,其中铋酸钠与乙酸钙的摩尔比为2:1,铋酸钠、乙酸钙和水总量占反应容器的填充度为29%,将反应容器于温度490 $^{\circ}$ C、保温92h,在氧化铝片表面得到了絮状褐色沉积物,制备出了直径为30~80nm、长度为30 μ m的铋酸钙纳米线。

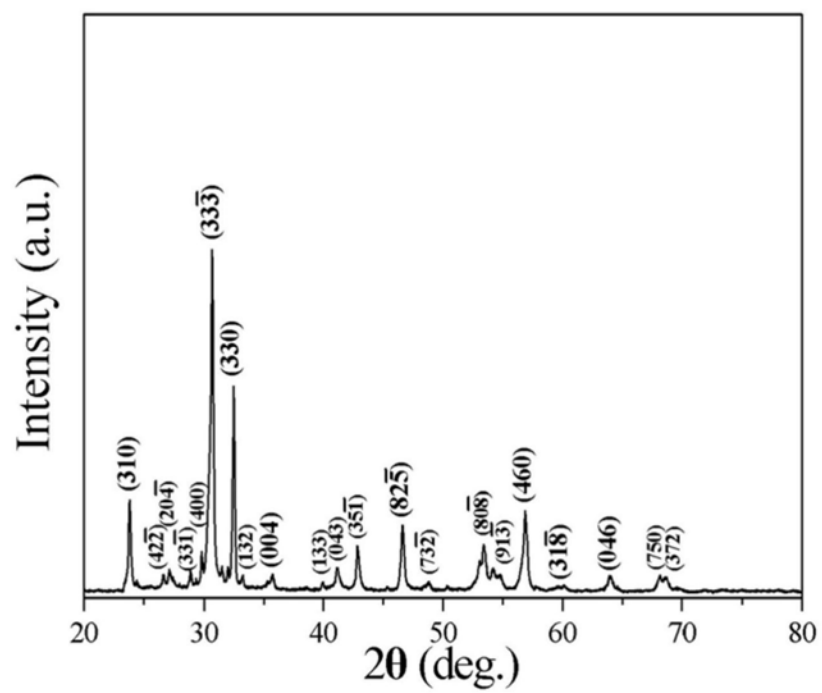


图1

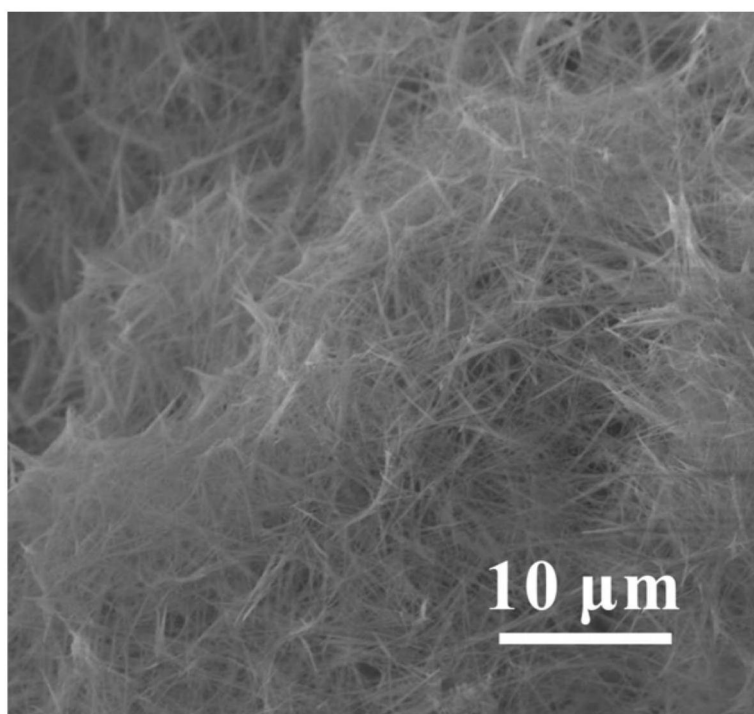


图2

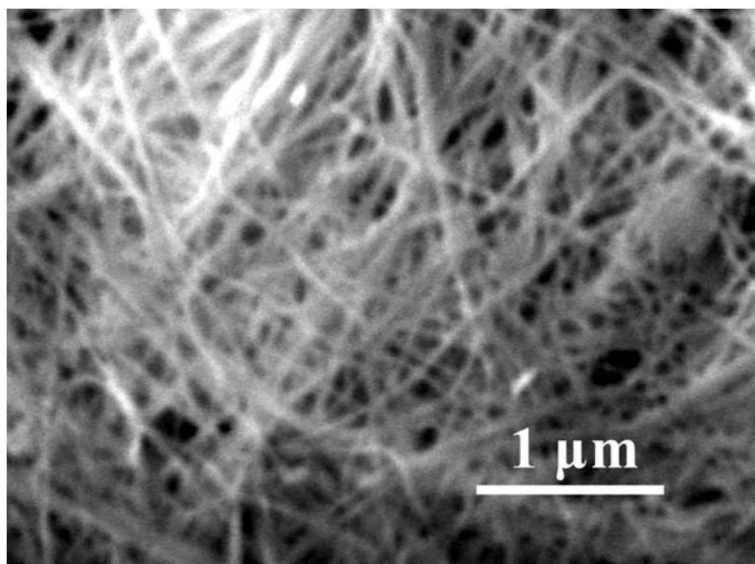


图3