



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106902846 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201710163861.5

(22)申请日 2017.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106902846 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道

(72)发明人 杨明辉 王传洗 曲奉东 风晓华 王倩

(74)专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事务所(普通合伙) 33228

代理人 张鸿飞

(51)Int.Cl.

B01J 27/051(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

(56)对比文件

US 6080281 A, 2000.06.27,

CN 105797753 A, 2016.07.27,

黄宛真等.MoS₂与TiO₂一维纳米复合材料的制备与表征.《材料科学与工程学报》.2012,第30卷(第3期),

审查员 刘蕾

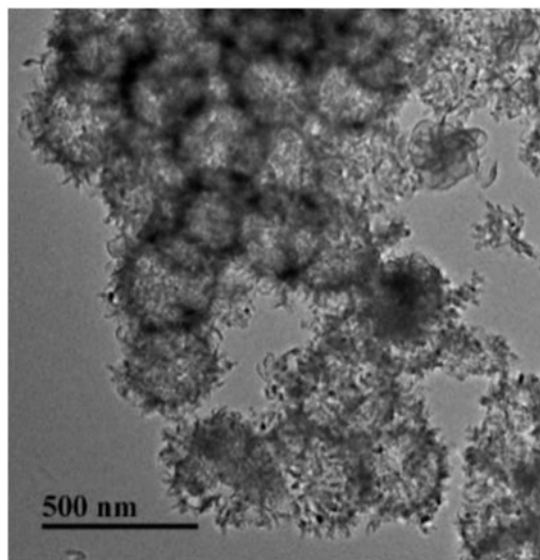
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种中空TiO₂/MoS₂复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种中空TiO₂/MoS₂复合材料,所述TiO₂/MoS₂复合材料为MoS₂层状材料在外层形成壳层,TiO₂附着在壳层内部形成的中空结构。该结构能够提高对可见光的利用率,进而提高光催化效率。本发明还提供了上述中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,通过含有羟基、氨基或羧基的高分子聚合物吸附在TiO₂的表面起到保护刻蚀的作用,氟化物刻蚀内部的TiO₂,形成TiO₂/MoS₂中空结构。



1. 一种中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,所述TiO₂/MoS₂复合材料为MoS₂层状材料在外层形成壳层,TiO₂附着在壳层内部形成的中空结构;其特征在于,制备方法包含以下步骤:

(1) 将钼族无机化合物、含硫小分子和球形TiO₂溶于沸程在100~500℃之间的溶剂中,混合后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应温度为100℃~300℃,反应时间1~72h;所述钼族无机化合物与含硫小分子的质量比=3:1~1:5;所述钼族无机化合物与球形TiO₂的质量比4:1~1:2;

(2) 将(1)中得到的固体溶于水中,加入氟化物作为刻蚀剂,搅拌均匀后,加入含有羟基、氨基或羧基的高分子聚合物,转移到聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应温度为100℃~300℃,反应时间1~72h,得到的固体粉末即为产物。

2. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述球形TiO₂的尺寸为20~5000nm。

3. 根据权利要求1或2所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述球形TiO₂的制备方法为:将乙醇和乙腈按照1:10~10:1的体积比混合,再加入去离子水和浓氨水,混合均匀后加入钛源,所述去离子水与浓氨水的体积比为1:2~1:2.5,所述钛源与去离子水的质量比为1:1~1:10,搅拌得到白色沉淀,将白色沉淀用乙醇干燥,得到球形TiO₂。

4. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述钼族无机化合物为Na₂MoO₄、(NH₄)₂MoS₄、Mo单质、MoS₃、MoO₃中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述含硫小分子的分子量为100~1000。

6. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述含硫小分子为硫脲、尿素、KSCN、S单质、Na₂S、H₂S中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述氟化物为含有HF、NaF、NH₄F或KF的物质。

8. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述高分子聚合物为分子量在500-50000的聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯亚胺、聚丙烯酸、聚环氧乙烷、聚己内酰胺中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、油酸、油胺、液体石蜡、煤油中的一种或几种。

10. 根据权利要求3所述的中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,其特征在于,所述钛源为TiF₄、TiN、TiC、TiCl₄、TiCl₃、FeTiO₃、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、Ti(SO₄)₂中的一种或几种。

一种中空TiO₂/MoS₂复合材料及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于光催化剂领域,具体涉及一种中空TiO₂/MoS₂复合材料及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 现如今,随着经济的发展,工业化程度越来越高,在享受它们给生活带来便利的同时,环境污染问题也成了人们不可回避的难题,其中染料废水亟待有效的方法来解决。染料废水指的是含有高毒性、难降解的有机污染物的水,具有污染物浓度高、成分复杂、可生化性差的特点,常规的污水处理方法成效甚微,因此对人类的健康和生物多样性造成了极大地威胁。

[0003] 光催化作为一种深度氧化法,是公认的最具发展潜力的一种污染物去除技术,利用光能来降解有机污染物,从而达到治理水环境污染的目的。如何使用光催化剂、有效利用太阳能,引起了人们的极大关注,而对占太阳能总能量43%的可见光的利用,毫无疑问的成为研究的热点。特殊的材料决定了材料具有特殊的理化性质,制备光子捕获能力强、合适禁带宽度的特定材料的物质成为提高光催化效率的关键因素。

[0004] 过渡金属硫化物二硫化钼(MoS₂)因其优良的性能在石油、电子、光电、催化、能源存储等领域得到广泛应用,但作为光催化剂,其性能还需要进一步提升。研究表明,二氧化钛(TiO₂)与二硫化钼(MoS₂)的复合可以有效降低带隙,存在协同催化作用,合成TiO₂/MoS₂复合材料是提高MoS₂和TiO₂的催化性能的有效途径之一,如公告号CN103357425B的专利文件公开了一种二硫化钼/二氧化钛纳米刺分级材料复合材料的制备方法,制备出的二硫化钼表面具有刺状阵列材料,有利于增大比表面积和提高反应活性位,且一维材料有利于电荷传输;再如公告号CN105195133A的专利文件公开了一种用于制氢的二硫化钼/黑色二氧化钛复合可见光催化剂的制备方法,可以使产氢效率提高至127.2μmol/h,比常规可见光催化剂提高了大约59%;又如公告号CN104174414B的专利文件公开了一种二硫化钼/二氧化钛复合物及其制备方法,制备出以球形二硫化钼微粒为团簇中心、团簇四周为二氧化钛微粒的复合物,可以提升二硫化钼的润湿性能与催化性能;又如公告号CN105944738A的专利文件公开了一种基于表面改性的TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法,通过表面改性处理对其界面电子性能产生影响,从而影响TiO₂/MoS₂异质结的能带材料,有利于提高复合材料的光催化性能。

[0005] 基于上述分析可以看出,对TiO₂/MoS₂复合材料的研究给科研工作者们带来了诸多惊喜,但是,目前制备出的TiO₂/MoS₂复合材料对可见光的利用率较低,光催化效率仍然不够理想。

【发明内容】

[0006] 针对现有技术中的上述问题,本发明的目的在于提供一种中空TiO₂/MoS₂复合材料,能够提高对可见光的利用率,进而提高光催化效率。

[0007] 本发明的另一目的还在于提供上述中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法。

[0008] 本发明的技术方案是：

[0009] 一种中空TiO₂/MoS₂复合材料，其特征在于，所述TiO₂/MoS₂复合材料为MoS₂层状材料在外层形成壳层，TiO₂附着在壳层内部形成的中空结构。这些结构的比表面积大，一般大于 150m²/g；同时能够改善TiO₂在可见光区的吸收，进而提高光催化效率。

[0010] 一种上述中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下步骤：

[0011] (1) 将钼族无机化合物、含硫小分子和球形TiO₂溶于沸程在100~500℃之间的溶剂中，混合后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中反应，反应温度为100℃~300℃，反应时间1~72h；所述钼族化合物与含硫小分子的质量比=3:1~1:5；所述钼族化合物与球形TiO₂的质量比4:1~1:2；

[0012] (2) 将(1)中得到的固体溶于水中，加入氟化物作为刻蚀剂，搅拌均匀后，加入含有羟基、氨基或羧基的高分子聚合物，转移到聚四氟乙烯高压反应釜中反应，反应温度为 100℃~300℃，反应时间1~72h，在聚合物保护下，氟化物刻蚀内部的TiO₂，得到的固体粉末即为产物。

[0013] 进一步的，上述球形TiO₂的尺寸为20~5000nm，优先选200~1500nm。

[0014] 进一步的，上述球形TiO₂的制备方法为：将乙醇和乙腈按照1:10~10:1的体积比混合，再加入去离子水和浓氨水，混合均匀后加入钛源，所述去离子水与浓氨水的体积比为1:2~1:2.5，所述钛源与去离子水的质量比为1:1~1:10，搅拌，得到白色沉淀，将白色沉淀用乙醇干燥，得到球形TiO₂。

[0015] 进一步的，上述钼族无机化合物Na₂MoO₄、(NH₄)₂MoS₄、Mo单质、MoS₃、MoO₃的一种或几种。

[0016] 进一步的，上述含硫小分子的分子量为100~1000。

[0017] 进一步的，上述含硫小分子为硫脲，尿素、KSCN、S单质、Na₂S、H₂S中的一种或几种。

[0018] 进一步的，上述氟化物为含有HF、NaF、NH₄F或KF的物质。

[0019] 进一步的，上述高分子聚合物的分子量在500~50000，优先选1500~15000，可以是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯亚胺、聚丙烯酸、聚环氧乙烷、聚己内酰胺中的一种或几种。含有羟基、氨基或羧基的高分子聚合物，能够吸附在TiO₂的表面，起到保护刻蚀的作用。

[0020] 进一步的，上述溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、油酸、油胺、液体石蜡、煤油中的一种或几种。

[0021] 进一步的，上述钛源为TiF₄、TiN、TiC、TiCl₄、TiCl₃、FeTiO₃、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、Ti(SO₄)₂中的一种或几种。

[0022] 本发明具有以下有益的技术效果：

[0023] 1) 本发明得到的TiO₂/MoS₂复合材料是中空结构，比表面积大(如粒径为200nm的中空微球为287m²/g，而同样尺寸的TiO₂微球比表面积87m²/g，同样尺寸MoS₂为50m²/g)，能够提高对可见光的利用率，进而提高光催化效率；

[0024] 2) 本发明的制备方法通过含有羟基、氨基或羧基的高分子聚合物吸附在TiO₂的表面起到保护刻蚀的作用，氟化物刻蚀内部的TiO₂，形成TiO₂/MoS₂中空结构；

[0025] 3) 本发明的制备方法简单易行，原料廉价，易实现产业化生产；

[0026] 4) 本发明的产物可对多种有机染料进行有效可见光催化，可以实现对清洁能源太

阳能的充分利用,是一种性质优良的可见光催化剂,对于染料废水的处理具有巨大潜力。

【附图说明】

[0027] 图1为实施例一所得的中空 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 的透射电子显微镜照片;

[0028] 图2为实施例一所得的中空 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 在可见光下催化罗丹明B的紫外可见光谱图;

[0029] 图3为实施例一所得的中空 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 在可见光下催化亚甲基蓝的紫外可见光谱图;

【具体实施方式】

[0030] 以下结合具体实施例,对本发明做进一步描述。

[0031] 以下所提供的实施例并非用以限制本发明所涵盖的范围,所描述的步骤也不是用以限制其执行顺序。本领域技术人员结合现有公知常识对本发明做显而易见的改进,亦落入本发明要求的保护范围之内。

[0032] 实施例一

[0033] 一种中空 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料,其结构如图1所示,中空结构为球形,由 MoS_2 层状材料在外层形成壳层, TiO_2 附着在壳层内部形成。尺寸在200nm,壳层厚度为11nm。

[0034] 上述中空 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料的制备方法如下:

[0035] (1) $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合结构的制备:称取100mg Na_2MoO_4 作为钼源,50mg Na_2S 作为硫源,溶于30mL NMP (N-甲基吡咯烷酮) 中,超声100min,加入100mg球形 TiO_2 ,转移到50mL 聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件300℃,24h;

[0036] (2) 中空结构 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料的制备:将(1)中的固体称取100mg溶于100mL 水中,加入HF 50mg,搅拌3h后,加入PAA (聚丙烯酸) 100mg,搅拌5h,转移到50mL 聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件200℃,10h。

[0037] 其中,球形 TiO_2 的尺寸为20~5000nm,通过以下方法制备:配制乙醇和乙腈体积比为6:1 的混合液200mL,加入1mL去离子水、0.5mL浓氨水,机械搅拌10min使其混合均匀,加入3mL钛酸四丁酯,搅拌8h,得到白色 TiO_2 沉淀,无水乙醇洗3~5次,在4000rpm的速度下离心10min得到产物,干燥,得到球形 TiO_2 。

[0038] 对上述中空 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料对染料的光催化作用进行实验【在北京中教金源科技有限公司生产的CEL-LAX型模拟可见光反应仪(光源为500W氙灯)中进行的】,结果如下:

[0039] 一、对罗丹明B进行光催化降解:

[0040] 配制5mg/L罗丹明B溶液;准确称取产品10mg的中空 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料,向石英试管中加入该光催化剂,加入100mL上述罗丹明B溶液,超声分散均匀后转入到模拟可见光反应仪中进行光催化反应;暗处理60min后打开氙灯开关进行催化实验。

[0041] 根据反应所需要的时间取不同时间段的样品,相应的紫外可见光谱如图2所示,从图中我们可以看出,催化剂量仅为10mg的情况下,只用了3.5h的时间染料即可催化完全。

[0042] 二、对亚甲基蓝进行光催化降解:

[0043] 配制5mg/L亚甲基蓝溶液。准确称取产品10mg中空 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料,向石英试管中加入该光催化剂,加入100mL上述亚甲基蓝溶液,超声分散均匀后转入到模拟可见光反应仪中进行光催化反应;暗处理60min后打开氙灯开关进行催化实验。

[0044] 根据反应所需要的时间取不同时间段的样品,相应的紫外可见光谱如图3所示,从图中我们可以看出,催化剂量为5mg,经过2h的时间降解完全。

[0045] 实施例二

[0046] 一种中空TiO₂/MoS₂复合材料,为球形中空结构,由MoS₂层状材料在外层形成壳层,TiO₂附着在壳层内部形成。尺寸在100nm,壳层厚度为10nm。

[0047] 上述中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法如下:

[0048] (1) MoS₂/TiO₂复合结构的制备:称取100mg (NH₄)₂MoS₄作为钼源,500mg硫脲作为硫源,溶于30mL二甲基甲酰胺中,超声100min,加入100mg球形TiO₂,转移到50mL聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件300℃,24h;

[0049] (2) 中空结构TiO₂/MoS₂复合材料的制备:将(1)中的固体称取100mg溶于100mL 水中,加入NaF 50mg,搅拌3h后,加入聚乙烯吡咯烷酮100mg,搅拌5h,转移到50mL 聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件200℃,10h。

[0050] 其中,球形TiO₂的尺寸为20~5000nm,通过以下方法制备:配制乙醇和乙腈体积比为6:1的混合液200mL,加入1mL去离子水、0.5mL浓氨水,机械搅拌10min使其混合均匀,加入3mL钛酸四丁酯,搅拌8h,得到白色TiO₂沉淀,无水乙醇洗3~5次,在4000rpm的速度下离心10min得到产物,干燥,得到球形TiO₂。

[0051] 实施例三

[0052] 一种中空TiO₂/MoS₂复合材料,为球形中空结构,由MoS₂层状材料在外层形成壳层,TiO₂附着在壳层内部形成。尺寸在300nm,壳层厚度为25nm。

[0053] 上述中空TiO₂/MoS₂复合材料的制备方法如下:

[0054] (1) MoS₂/TiO₂复合结构的制备:称取100mg MoO₃作为钼源,500mg尿素作为硫源,溶于30mL二甲基亚砷中,超声100min,加入200mg球形TiO₂,转移到50mL聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件300℃,24h;

[0055] (2) 中空结构TiO₂/MoS₂复合材料的制备:将(1)中的固体称取100mg溶于100mL 水中,加入KF 50mg,搅拌3h后,加入聚乙二醇100mg,搅拌5h,转移到50mL聚四氟乙烯高压反应釜中反应,反应条件200℃,10h。

[0056] 其中,球形TiO₂的尺寸为20~5000nm,通过以下方法制备:配制乙醇和乙腈体积比为6:1的混合液200mL,加入1mL去离子水、0.5mL浓氨水,机械搅拌10min使其混合均匀,加入3mL钛酸四丁酯,搅拌8h,得到白色TiO₂沉淀,无水乙醇洗3~5次,在4000rpm的速度下离心10min得到产物,干燥,得到球形TiO₂。

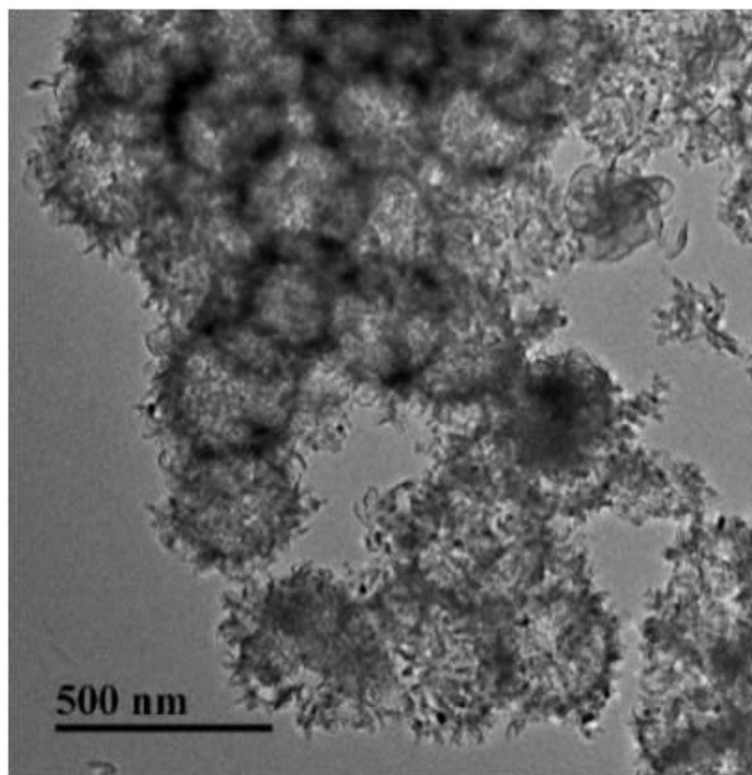


图1

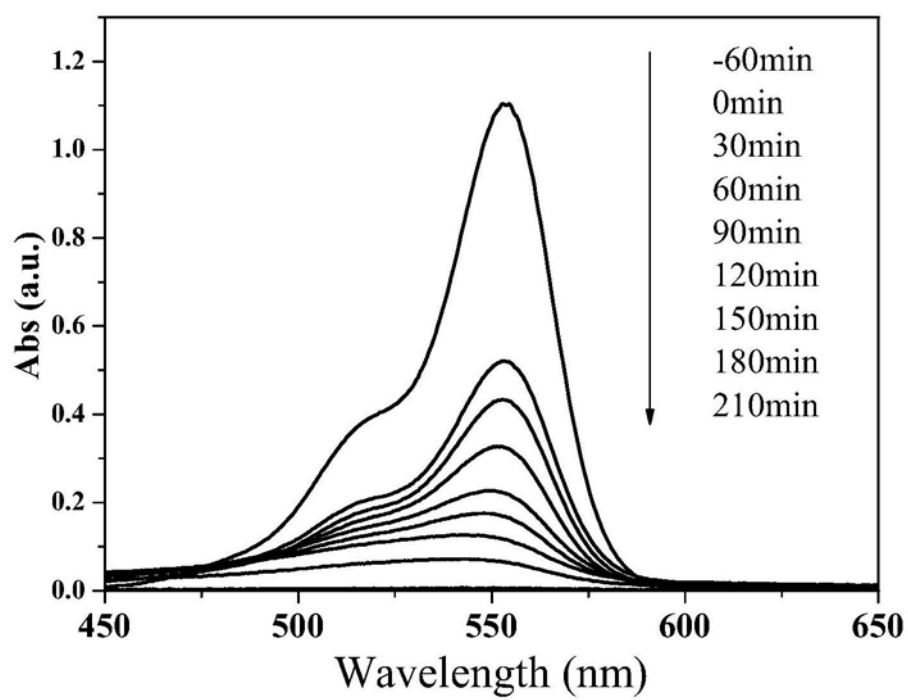


图2

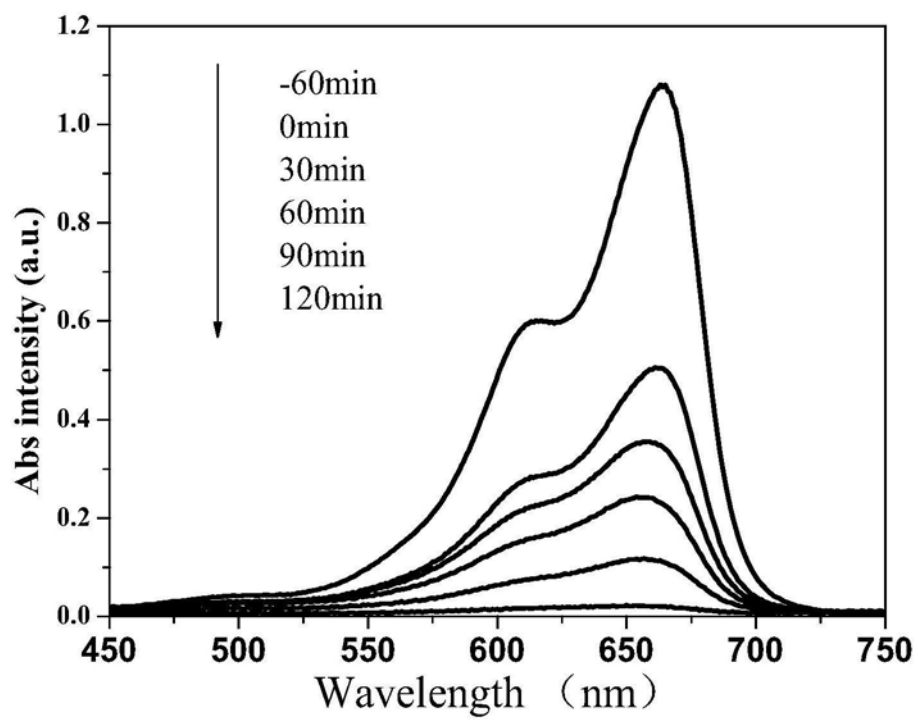


图3