



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106179415 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201610478492.4

(22)申请日 2016.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106179415 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(66)本国优先权数据
201610277967.3 2016.04.20 CN

(73)专利权人 中国计量大学
地址 310018 浙江省杭州市江干区学源街
258号

(72)发明人 梁培 曹艳亭 吴燕雄 白阳
舒海波 黄杰

(74)专利代理机构 北京修典盛世知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11424

代理人 杨方成

(51)Int.Cl.

B01J 27/051(2006.01)

(56)对比文件

CN 107297214 A,2017.10.27,

CN 105195133 A,2015.12.30,

Quanjun Xiang等.Synergetic Effect of
MoS₂ and Graphene as Cocatalysts for
Enhanced Photocatalytic H₂ Production
Activity of TiO₂ Nanoparticles.《JACS》
.2012,第134卷(第15期),第6575-6578页.

齐中等.基于水热法制备的TiO₂ /MoS₂复合
光催化剂及其光催化制氢活性.《环境化学》
.2016,第35卷(第5期),第1027-1034页.

审查员 杨飞

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜
的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法。分别制备出纳米二氧化钛溶液和球形结构的二硫化钼,经过聚四氟乙烯反应釜和超声处理获得二氧化钛/二硫化钼复合材料的胶体,把胶体喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,以硝酸银溶液为电沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,得到银纳米颗粒反点阵列的纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜。本发明制备的纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜可广泛用于环境污染治理。

1. 一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,其特征在于:

第一步:用2-丙醇稀释异丙氧基钛,得到溶液A;

第二步:把溶液A逐滴加入到2-丙醇水溶液中,静置10h-12h得到溶液B;

第三步:将CTAB在搅拌中溶于去离子水,随后边搅拌边将氧化石墨烯加入到CTAB溶液中,搅拌24h,获得溶液C;

第四步:边搅拌边将钼酸钠加入溶液C中,接着超声30min后加入硫脲,再次超声直到获得均匀的溶液D;

第五步:向溶液D中加入去离子水得到溶液E,使得E溶液中CTAB的浓度保持在0.02mol/L;

第六步:将溶液E转移到聚四氟乙烯反应釜中在220℃反应24h获得溶液F,待反应釜自然冷却到室温后,把溶液F转移到烧杯中;

第七步:对溶液F做离心分离处理,得到黑色固体产物G;

第八步:先用去离子水清洗3次黑色固体产物G,再用无水乙醇清洗3次;

第九步:无水乙醇清洗后的黑色固体产物G放入真空干燥箱中80℃干燥12h;

第十步:干燥后的黑色固体产物G在管式炉中氩气氛围下800℃热处理2h得到球形结构的二硫化钼;

第十一步:把溶液B与球形结构的二硫化钼混合在2-丙醇水溶液中,快速搅拌10h,获得溶液H;

第十二步:将溶液H放入聚四氟乙烯反应釜,在150℃-250℃下反应25h获得溶液I,待聚四氟乙烯反应釜自然冷却到室温后,把溶液I转移到烧杯中;

第十三步:对溶液I做离心分离处理,得到物质J;

第十四步:用去离子水把物质J洗涤3次后,放在真空干燥箱中100℃-150℃下干燥20h,得到物质K;

第十五步:把物质K放入去离子水中,做超声处理使两者均匀混合,得到胶体L;

第十六步:把胶体K喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,空气中干燥30min;

第十七步:重复第十六步,使纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜厚度为500-600nm;

第十八步:以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,得到银纳米颗粒反点阵列的纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,其特征在于:所述的溶液B与球形结构的二硫化钼混合时,二硫化钼的质量分数为2%-10%。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,其特征在于:所述的2-丙醇水溶液,2-丙醇和水的体积比为2:1-2:3。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,其特征在于:所述的胶体E在喷涂时的喷涂功率为100W,喷涂压力为0.3-1.8kg/cm²。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,其特征在于:所述的快速搅拌转速为3000r/min-5000r/min。

一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术领域,具体涉及一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 光催化反应以半导体为催化剂被认为是一项绿色的治污技术,在众多半导体材料中,二氧化钛是最有潜力的光催化剂,但由于二氧化钛为宽带隙半导体($\sim 3.2\text{eV}$),仅能吸收3~5%太阳光;同时,在二氧化钛中光生电子-空穴极易复合,使得二氧化钛光催化剂对太阳能利用率较低。

[0003] 鉴于此,人们采用很多方法对二氧化钛改性以及提升其性能,其中最多的有三种,一是材料结构本身纳米化,纳米材料的表面效应和量子尺寸效应使材料的性质发生改变;二是贵金属修饰,通过溶胶掺杂(Nakata K, 2009 Mater. Lett. 63:1628)、金属离子注入(Zheng S K. 2002 Vacuum 65:155)、共溅射表面修饰(Zhang X W, 2005 Mater. Chem. Phys. 91:73)的方法将银、铜、铂等贵金属修饰在二氧化钛表面。由于纳米材料的比表面积较大,吸附能力较强,合成样品的表面会残留较多的有机试剂分子,单纯的贵金属和二氧化钛的纳米复合材料的优越性难以充分发挥。三是半导体材料复合。二硫化钼具有优异的催化性能,一直备受关注,当二硫化钼的尺寸到达纳米尺度后,其在可见光区存在良好的吸收,可以直接利用太阳光降解污染物。目前与二氧化钛复合的主要是二硫化钼纳米片,由于二硫化钼纳米片/二氧化钛复合材料中二硫化钼的边缘层较活泼,因而反应活性高、化学稳定性差,在污染物处理过程中,易发生自身的分解,导致环境的二次污染,也不利于催化剂的回收和再利用。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,通过降低二氧化钛的禁带宽度、生成II型交错方式的异质结结构以及减少符合中心的产生,提高光催化活性和光利用率;通过生成二硫化钼纳米球提高复合材料的长期稳定性。

[0005] 本发明采取的技术方案:一种纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜的制备方法,第一步:用2-丙醇稀释异丙氧基钛,得到溶液A;

[0006] 第二步:把溶液A逐滴加入到2-丙醇水溶液中,静置10h-12h得到溶液B;

[0007] 第三步:将CTAB在搅拌中溶于去离子水,随后边搅拌边将GOS加入到CTAB溶液中,搅拌24h,获得溶液C;

[0008] 第四步:边搅拌边将钼酸钠加入溶液C中,接着超声30min后加入硫脲,再次超声直到获得均匀的溶液D;

[0009] 第五步:向溶液D中加入去离子水得到溶液E,使得E溶液中CTAB的浓度保持在 0.02mol/L ;

[0010] 第六步:将溶液E转移到聚四氟乙烯反应釜中在220℃反应24h获得溶液F,待反应釜自然冷却到室温后,把溶液F转移到烧杯中;

[0011] 第七步:对溶液F做离心分离处理,得到黑色固体产物G;

[0012] 第八步:先用去离子水清洗3次黑色固体产物G,再用无水乙醇清洗3次;

[0013] 第九步:无水乙醇清洗后的黑色固体产物G放入真空干燥箱中80℃干燥12h;

[0014] 第十步:干燥后的黑色固体产物G在管式炉中氩气氛围下800℃热处理2h得到球形结构的二硫化钼;

[0015] 第十一步:把溶液B与球形结构的二硫化钼混合在2-丙醇水溶液中,快速搅拌10h,获得溶液H;

[0016] 第十二步:将溶液H放入反应釜,在150℃-250℃下反应25h获得溶液I,待反应釜自然冷却到室温后,把溶液I转移到烧杯中;

[0017] 第十三步:对溶液I做离心分离处理,得到物质J;

[0018] 第十四步:用去离子水把物质J洗涤3次后,放在真空干燥箱中100℃-150℃下干燥20h,得到物质K;

[0019] 第十五步:把物质K放入去离子水中,做超声处理使两者均匀混合,得到胶体L;

[0020] 第十六步:把胶体K喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,空气中干燥30min;

[0021] 第十七步:重复第十六步,使纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜厚度为500-600nm;

[0022] 第十八步:以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,得到银纳米颗粒反点阵列的纳米二氧化钛/二硫化钼复合材料薄膜。

[0023] 所述的溶液B与球形结构的二硫化钼混合时,二硫化钼的质量分数为2%-10%。

[0024] 所述的2-丙醇水溶液,2-丙醇和水的体积比为2:1-2:3。

[0025] 所述的胶体E在喷涂时的喷涂功率为100W,喷涂压力为0.3-1.8kg/cm²。

[0026] 所述的快速搅拌转速为3000r/min-5000r/min。

[0027] 有益效果:

[0028] 1.在二氧化钛禁带中引入二硫化钼杂质能级,降低二氧化钛的禁带宽度,提高对可见光的吸收率;

[0029] 2.在纳米二氧化钛/二硫化钼薄膜表面沉积银反点阵列,光生电子就会从二氧化钛向银迁移,使得光生电子和空穴得以分离,减少复合中心产生,提高光量子效率和光催化活性;

[0030] 3.二氧化钛,二硫化钼的价带顶和导带底会形成II型交错方式的异质结结构不仅可以增加可见光的响应范围,而且在可见光激励产生电子-空穴对时,避免光生载流子的快速复合;

[0031] 4.相对于片状结构的二硫化钼,球形结构的二硫化钼具有更好的稳定性。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0033] 首先将正硅酸乙酯(2.4mmol)在搅拌中溶于60ml去离子水,随后边搅拌边将氧化

石墨烯(6mmol)加入到正硅酸乙酯溶液中。混合物搅拌24h以便正硅酸乙酯吸附于氧化石墨烯表面。之后钼酸钠(3mmol)在搅拌中溶于混合物,超声30min后加入硫脲(12mmol)并再次超声30min以得到均匀的溶液。接着加入去离子水直至混合物的体积约为120ml(使得CTAB的浓度保持在0.02mol/l)并转移到200ml聚四氟乙烯反应釜中在220℃反应24h。待反应釜自然冷却至室温后,离心洗涤分离得到黑色固体产物,用去离子水和无水乙醇各清洗3次并在真空干燥箱中80℃干燥12h。最后产物在管式炉中氩气氛围下800℃热处理2h得到二硫化钼。

[0034] 实施例1:

[0035] 量取5ml异丙氧基钛,用45ml的2-丙醇稀释,得到溶液A,将溶液A逐滴加入到26ml2-丙醇和26ml水混合溶液中,放置12h,得到溶液B;把溶液B与2wt%的二硫化钼混合在20毫升体积比为1:1的2-丙醇水溶液里,3000r/min的转速下搅拌5h,得到溶液C,再将溶液C放入反应釜,在200℃下反应24h,用去离子水洗涤3次,在105℃下干燥24h,得到物质D;将物质D加入去离子水中,利用750瓦特超声均匀混合,得到胶体E;把胶体E喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,其中喷涂功率为100w,喷涂压力为0.6kg/cm²,空气中干燥30min,该过程重复4次,薄膜厚度为500纳米;以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,电化学沉积电压为12v。

[0036] 实施例2:

[0037] 量取5ml异丙氧基钛,用45ml的2-丙醇稀释,得到溶液A,将溶液A逐滴加入到26ml2-丙醇和26ml水混合溶液中,放置12h,得到溶液B;把溶液B与4wt%的二硫化钼混合在20ml体积比为1:1的2-丙醇水溶液里,3000r/min的转速下搅拌5h,得到溶液C,再将溶液C放入反应釜,在200℃下反应24h,用去离子水洗涤3次,在105℃下干燥24h,得到物质D;将物质D加入去离子水中,利用750w超声均匀混合,得到胶体E;把胶体E喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,其中喷涂功率为100w,喷涂压力为0.8kg/cm²,空气中干燥30min,该过程重复4次,薄膜厚度为500nm;以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,电化学沉积电压为12v。

[0038] 实施例3:

[0039] 量取5ml异丙氧基钛,用45ml的2-丙醇稀释,得到溶液A,将溶液A逐滴加入到26ml2-丙醇和26ml水混合溶液中,放置12h,得到溶液B;把溶液B与6wt%的二硫化钼混合在20ml体积比为1:1的2-丙醇水溶液里,3000r/min的转速下搅拌5h,得到溶液C,再将溶液C放入反应釜,在200℃下反应24h,用去离子水洗涤3次,在105℃下干燥24h,得到物质D;将物质D加入去离子水中,利用750w超声均匀混合,得到胶体E;把胶体E喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,其中喷涂功率为100w,喷涂压力为1.1kg/cm²,空气中干燥30min,该过程重复4次,薄膜厚度为500nm;以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,电化学沉积电压为12v。

[0040] 实施例4:

[0041] 量取5ml异丙氧基钛,用45ml的2-丙醇稀释,得到溶液A,将溶液A逐滴加入到

26ml 2-丙醇和26ml水混合溶液中,放置12h,得到溶液B;把溶液B与8wt%的二硫化钼混合在20ml体积比为1:1的2-丙醇水溶液里,3000r/min的转速下搅拌5h,得到溶液C,再将溶液C放入反应釜,在200℃下反应24h,用去离子水洗涤3次,在105℃下干燥24h,得到物质D;将物质D加入去离子水中,利用750w超声均匀混合,得到胶体E;把胶体E喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,其中喷涂功率为10w,喷涂压力为1.3kg/cm²,空气中干燥30min,该过程重复4次,薄膜厚度为500nm;以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,电化学沉积电压为12v。

[0042] 实施例5:

[0043] 量取5ml异丙氧基钛,用45ml的2-丙醇稀释,得到溶液A,将溶液A逐滴加入到26ml 2-丙醇和26ml水混合溶液中,放置12h,得到溶液B;把溶液B与10wt%的二硫化钼混合在20ml体积比为1:1的2-丙醇水溶液里,3000r/min的转速下搅拌5h,得到溶液C,再将溶液C放入反应釜,在200℃下反应24h,用去离子水洗涤3次,在105℃下干燥24h,得到物质D;将物质D加入去离子水中,利用750w超声均匀混合,得到胶体E;把胶体E喷涂在粗化的不锈钢网上形成纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜,其中喷涂功率为100w,喷涂压力为1.5kg/cm²,空气中干燥30min,该过程重复4次,薄膜厚度为500nm;以硝酸银溶液为电化学沉积电解液,不锈钢网为阴极,石墨为阳极,将银纳米颗粒沉积于纳米二氧化钛/二硫化钼复合薄膜上,电化学沉积电压为12v。

[0044] 以上所述仅为本发明的具体实施方式,并不用于限制本发明,凡在本发明的基础上,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。