



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103611550 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201310590160. 1

(22) 申请日 2013. 11. 21

(73) 专利权人 镇江市高等专科学校

地址 212003 江苏省镇江市京口区学府路  
61 号

(72) 发明人 唐国钢 唐华 汪萍

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限  
公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

B01J 27/047(2006. 01)

审查员 施露

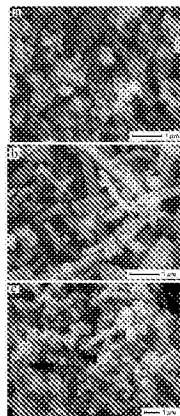
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种二硫化钼 - 偏钒酸银复合纳米光催化剂  
的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二硫化钼 - 偏钒酸银复合  
纳米光催化剂的制备方法, 具体方法如下: (1)  
MoS<sub>2</sub>纳米花合成: 以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、KSCN 和盐酸羟  
胺为原料水热合成 MoS<sub>2</sub>纳米花; (2) AgVO<sub>3</sub>纳米棒  
的合成: 以 AgNO<sub>3</sub>和偏钒酸铵为原料合成 AgVO<sub>3</sub>纳  
米棒; (3) MoS<sub>2</sub>-AgVO<sub>3</sub>复合纳米光催化剂的合成:  
MoS<sub>2</sub>和 AgVO<sub>3</sub>按 1:1-1:5 的摩尔比混合球磨。本  
发明方法原料易得、价格低廉, 制备工艺简单、参  
数易控, 生产过程安全环保, 并在摩光化学、光催  
化、气敏、锂电等领域中具有重要的应用, 有望用  
于大规模的工业生产。



1. 一种二硫化钼-偏钒酸银复合纳米光催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) MoS<sub>2</sub>纳米花合成:以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、KSCN和盐酸羟胺为原料水热合成MoS<sub>2</sub>纳米花,反应温度是150℃~500℃,反应时间为16~48h;

(2) AgVO<sub>3</sub>纳米棒的合成:以AgNO<sub>3</sub>和偏钒酸铵为原料合成AgVO<sub>3</sub>纳米棒,水热保温为90℃~240℃,保温时间为12~48h;

(3) MoS<sub>2</sub>-AgVO<sub>3</sub>复合纳米光催化剂的合成:将MoS<sub>2</sub>和AgVO<sub>3</sub>按1:1-1:5的摩尔比置于球磨机中抽真空并通氩气或者氮气保护,进行低速球磨,所得产物洗涤后,真空干燥得到MoS<sub>2</sub>-AgVO<sub>3</sub>复合纳米光催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种二硫化钼-偏钒酸银复合纳米光催化剂的制备方法,其特征在于步骤(1)中,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、KSCN和盐酸羟胺的摩尔比为1:2:1、1:2:2或1:4:4。

3. 根据权利要求1所述的一种二硫化钼-偏钒酸银复合纳米光催化剂的制备方法,其特征在于步骤(2)中AgNO<sub>3</sub>和偏钒酸铵的摩尔比为1:1-1:4。

## 一种二硫化钼-偏钒酸银复合纳米光催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域,具体地,是一种 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 过渡金属钒酸盐是一类优良的功能材料,尤其是作为半导体光催化剂得到了广泛的研究,在新能源和环境净化方面显示出其独特的功效和广阔的应用前景。研究人员发现一些钒酸银材料也具有合适的光学带隙,以及良好的可见光吸收和催化性能,同时还具有无毒、稳定性好等优点,是一类性能优良的可见光半导体催化剂。二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )具有类似石墨的层状结构,属六方晶系,是一种优秀的二维纳米材料。具有纳米结构的 $\text{MoS}_2$ 在许多性能上得到了进一步提升,突出地表现在以下几个方面:比表面积大,吸附能力更强,反应活性高,催化性能尤其是催化氢化脱硫的性能更强,可用来制备特殊催化材料与贮气材料。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的制备方法,成本低廉、工艺简单及产率高的。

[0004] 上述目的是通过如下技术方案实现的:

[0005] 一种 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) $\text{MoS}_2$ 纳米花合成:以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 和盐酸羟胺为原料水热合成 $\text{MoS}_2$ 纳米花,反应温度是 $150^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $16\sim 48\text{h}$ ;

[0007] 具体而言,是将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 和盐酸羟胺按照 $1:2:1-1:4:4$ 的摩尔比溶解于水中形成溶液,恒温反应,产物经离心、洗涤、真空干燥后得到 $\text{MoS}_2$ 纳米花;所述的真空干燥是在 $80^\circ\text{C}$ 干燥 $10\text{h}$ 。

[0008]  $\text{AgVO}_3$ 纳米棒的合成:以 $\text{AgNO}_3$ (偏钒酸银)和偏钒酸铵为原料合成 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒,水热保温为 $90^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $12\sim 48\text{h}$ ;

[0009] 具体而言,是将 $\text{AgNO}_3$ 和偏钒酸铵按照 $1:1-1:4$ 的摩尔比溶解于水中,形成溶液后,然后恒温反应,在 $80^\circ\text{C}$ 干燥 $10\text{h}$ 得到 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒;

[0010] (3) $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的合成:将 $\text{MoS}_2$ 纳米花和 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒按 $1:1-1:5$ 的摩尔比置于球磨罐中抽真空并通氩气或者氮气保护,再用球磨机进行低速球磨,产物洗涤后,真空干燥得到 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂。

### 附图说明

[0011] 图1为实施例1制得的 $\text{MoS}_2$ (图1a)、 $\text{AgVO}_3$ (图1b)的XRD谱图,图1a可知合成的 $\text{MoS}_2$ 的所有峰与标准衍射图(PDF No. 37-1492)相一致,说明合成的产物为纯的 $\text{MoS}_2$ ;图1b为 $\text{AgVO}_3$ 的XRD图谱,其所有峰与标准衍射图(JCPDS: 29-1154)相一致,说明合成的产物为纯的 $\text{AgVO}_3$ ;

[0012] 图2为 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{AgVO}_3$ 以及实施例1制得的 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的场发射扫描电镜(SEM)照片,图2a是水热合成 $\text{MoS}_2$ 的SEM图,其形貌为平均直径1-2 $\mu\text{m}$ 纳米花;图2b是水热合成 $\text{AgVO}_3$ 的SEM图,其形貌为直径大约500nm、长度约为1 $\mu\text{m}$ 的纳米棒;图2c是球磨混合的 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米材料的SEM,可以清晰看到 $\text{MoS}_2$ 纳米花和 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒均匀的混合在一起。 $\text{AgVO}_3$ 本身是光催化剂, $\text{MoS}_2$ 具有优异的吸附性能,合成 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合材料后, $\text{MoS}_2$ 有助于增强光催化剂的光催化能力、吸附性能;可应用于气敏、电化学及锂电等领域。

### 具体实施方式

[0013] 以下通过具体实施方式进一步描述本发明,由技术常识可知,本发明也可通过其它的不脱离本发明技术特征的方案来描述,因此所有在本发明范围内或等同本发明范围内的改变均被本发明包含。

[0014] 本发明所采用试剂均购自国药集团。

[0015] 实施例1:

[0016] 一种 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0017] (1)0.24g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、0.32g KSCN和0.28g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶于60mL的去离子水中,完全溶解后,继续搅拌30min,再将混合液转移至100ml的不锈钢反应釜中,置于真空干燥箱中于180 $^\circ\text{C}$ 保温反应24h,反应结束后冷却至室温;反应产物经离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤,最后在真空条件下80 $^\circ\text{C}$ 干燥10h得到灰黑色的产物粉末,即 $\text{MoS}_2$ 纳米花;

[0018] (2)0.17g  $\text{AgNO}_3$ 和0.12g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 溶于60mL的去离子水中,完全溶解后,继续搅拌30min,再将混合液转移至100ml的不锈钢反应釜中,置于真空干燥箱中于160 $^\circ\text{C}$ 保温24h,冷却至室温。反应产物经离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤,最后在真空条件下80 $^\circ\text{C}$ 干燥10h得到黄色的产物粉末,即 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒;

[0019] (3) $\text{MoS}_2$ 纳米花和 $\text{AgVO}_3$ 纳米棒以1:2的摩尔比混合后加入不锈钢球磨罐中,以不锈钢球作为球磨介质,球料比为10:1,以200rpm球磨2h。产物用无水乙醇反复洗涤,最后在真空条件下60 $^\circ\text{C}$ 干燥12h得到黑色的产物粉末,即 $\text{MoS}_2$ - $\text{AgVO}_3$ 复合纳米光催化剂。

[0020] 实施例2至4所采用的材料以及工艺条件见表1所示:

[0021] 表1

[0022]

反应条件		实施例		
		2	3	4
MoS <sub>2</sub> 纳米花的合 成	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> : KSCN: 盐酸羟胺	1: 2: 1	1: 2: 2	1: 4: 4
	反应温度	150	500	250
	反应时间	48	16	38
AgVO <sub>3</sub> 纳米棒的 合成	AgNO <sub>3</sub> : 偏钒酸铵	1: 1	1: 2	1: 4
	反应温度	90	240	150
	反应时间	48	12	25
复合光催化剂的 合成	MoS <sub>2</sub> : AgVO <sub>3</sub>	1: 3	1: 1	1: 4

[0023] 表1中所涉及到的原料比均为摩尔比,反应温度单位是℃,反应时间单位是:h。

[0024] 实施例5

[0025] 得到的MoS<sub>2</sub>-AgVO<sub>3</sub>复合纳米光催化剂的降解性能,本发明选用罗丹明B(Rh B)作为光催化降解对象。分别对实施例中的样品进行光催化降解性能测试,以实施例1-4制备的催化剂分别编号1#、2#、3#、4#,在可见光条件下降解水中的罗丹明B分子进行评价。光源为500W的氙灯,将100mL的Rh B溶液放入烧杯中,加入0.05g的光催化剂,避光超声分数10min,搅拌20min,使得Rh B在光催化剂表面达到吸附平衡。开灯照射进行光催化降解反应,3小时后分别取样4mL,用离心机离心分离催化剂颗粒,取上清液,用UV-vis分光光度计监测Rh B的吸光度,进而跟踪溶液中Rh B的浓度变化。根据一级反应动力学规律对ln(C/C<sub>0</sub>)-kt曲线进行线性拟合可以算得表观反应速率常数k((min<sup>-1</sup>)),通过k值的大小可以判断出光催化剂的光催化活性的高低。结果表明(见表2),MoS<sub>2</sub>-AgVO<sub>3</sub>复合纳米光催化剂在可见光条件下表现出了较高的光催化活性。

[0026] 表2实施例1-4所得复合催化剂对罗丹明B的降解率

[0027]

参数	样品	AgVO <sub>3</sub>	1#	2#	3#	4#
	分解率		64.5%	83.4%	88.6%	80.2%
k (min <sup>-1</sup> )		0.0068	0.0087	0.0118	0.0081	0.0078

[0028] 注:样品1#-4#对应实施例1-4所得复合物。

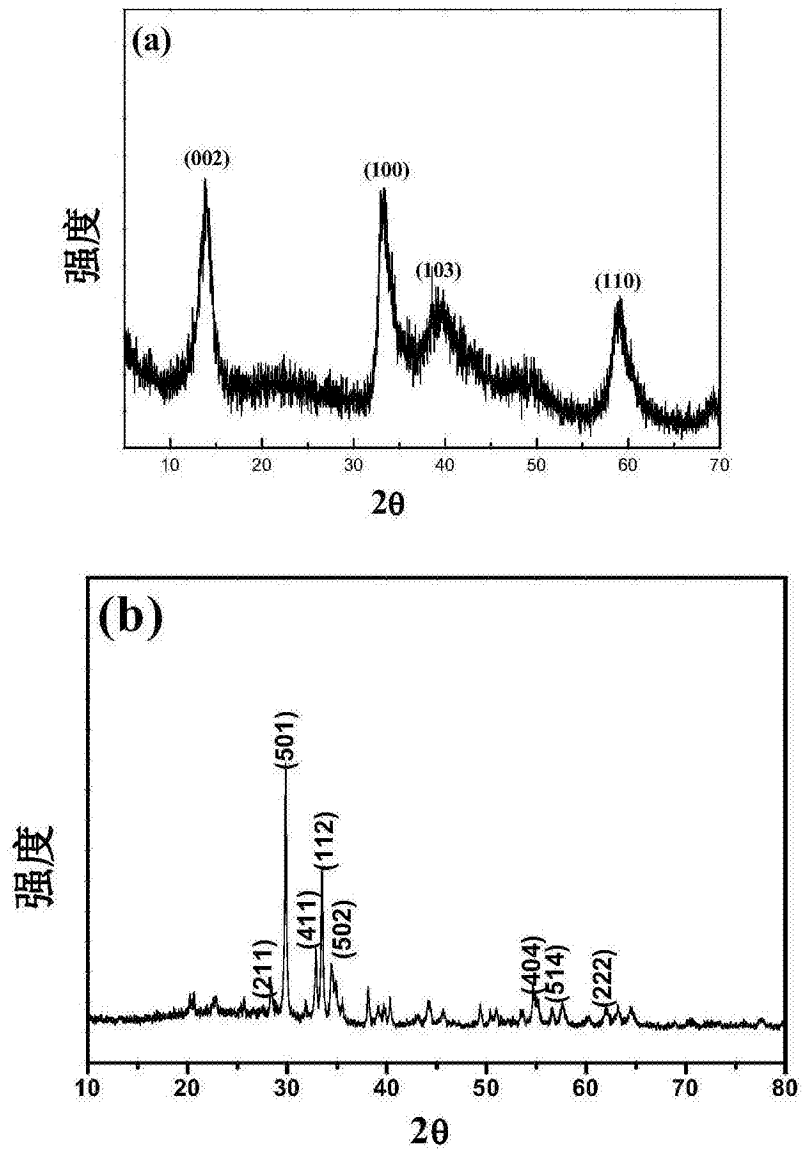


图1

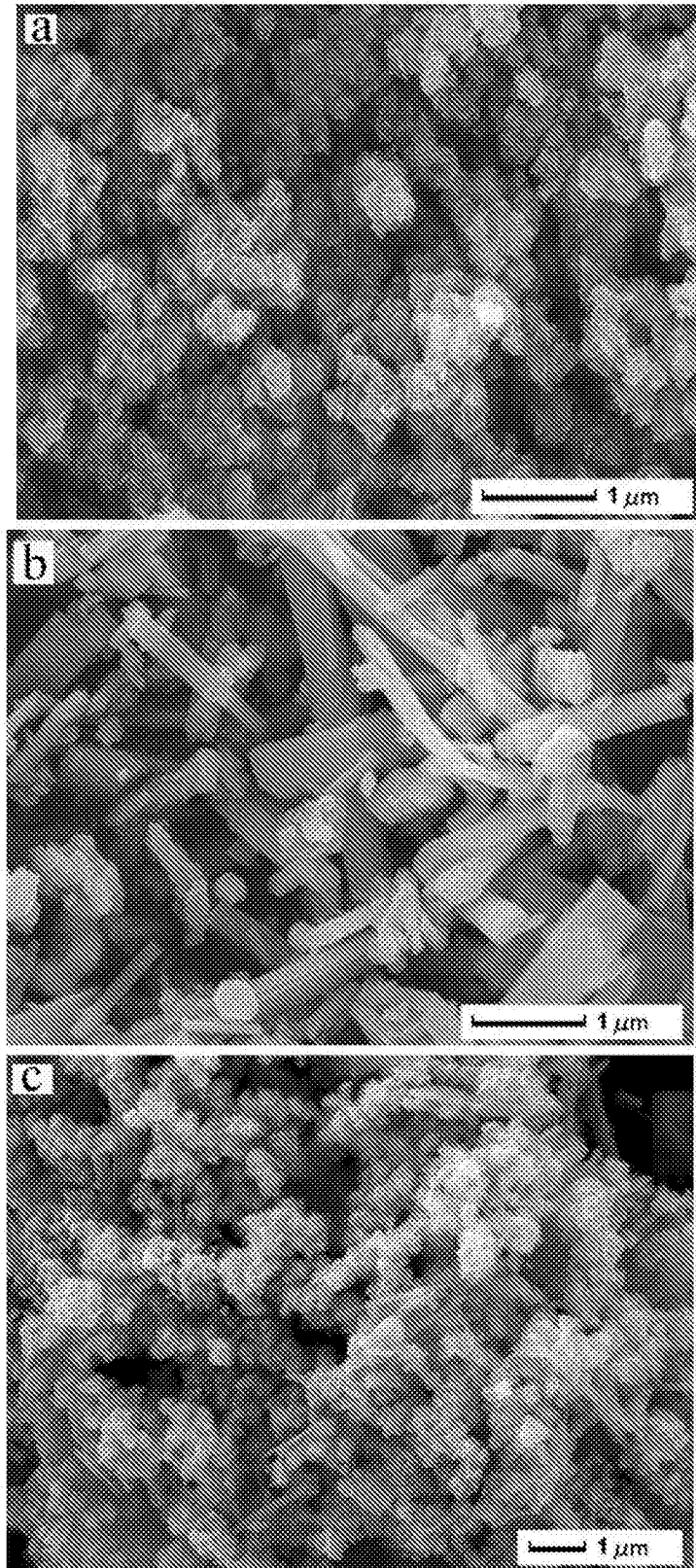


图2