



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106986385 A

(43)申请公布日 2017. 07. 28

(21)申请号 201710321685.3

(22)申请日 2017.05.09

(71)申请人 河北地质大学

地址 050031 河北省石家庄市槐安东路136号

(72)发明人 李金涛 李霄 刘卓 赵晶 魏浩
汪敬忠 吴玉会 王生力

(74)专利代理机构 石家庄国域专利商标事务所
有限公司 13112

代理人 苏艳肃

(51)Int.Cl.

C01G 39/02(2006.01)

C01G 53/04(2006.01)

C01G 9/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料及其制备方法。本发明制备方法的步骤为：将一维氧化钼纳米棒、金属硝酸盐、葡萄糖、丙烯酸和水按一定比例混合均匀后，置于140-180℃烘箱中晶化3-8h，然后将所得黑色溶液过滤、洗涤，最后将所得固体在350-400℃条件下焙烧2.5-5h，即得一维金属氧化物/氧化钼基复合材料。本发明制备方法具有设备简单、操作方便、合成周期短、成本低廉、环保绿色等优点。所得复合材料可应用于气敏传感器、光催化和化学吸附等领域。

1. 一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (a) 制备一维氧化钼纳米棒;
 - (b) 将制得的一维氧化钼纳米棒、金属硝酸盐、葡萄糖、丙烯酸以及水超声分散混合均匀,其中,一维氧化钼纳米棒与丙烯酸的比例为1g: (0.83-4.2) mL;然后将上述混合物置于140-180℃条件下晶化3-8 h,得到黑色溶液;
 - (c) 将所得黑色溶液冷却后过滤,将所得固体洗涤后在350-400℃条件下焙烧2.5-5h,即得到一维金属氧化物/氧化钼基复合材料。
2. 根据权利要求1所述的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,一维氧化钼纳米棒的制备方法为:将2.0-2.8g钼酸铵溶于100ml水中,之后加入10ml的65wt%的硝酸溶液,搅拌均匀后,置于反应釜中并在170-185℃条件下晶化25-40 h,然后将所得固体洗涤、干燥,即得淡蓝色一维氧化钼纳米棒。
3. 根据权利要求1或2所述的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,所述一维氧化钼纳米棒的直径为20-100nm,长度为2-10 μ m。
4. 根据权利要求1所述的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(b)中,所述金属硝酸盐为硝酸镍或硝酸锌。
5. 根据权利要求1所述的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(c)中,所得一维金属氧化物/氧化钼基复合材料中金属氧化物的负载量范围为0-10wt%。
6. 一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料,其特征在于,所述复合材料为一维氧化钼纳米棒上均匀负载有金属氧化物颗粒,所述金属氧化物颗粒的负载量范围为0-10wt%。
7. 根据权利要求6所述的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料,其特征在于,所述复合材料的结构可表示为RO/MoO₃,其中,R为Ni或Zn。

一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料制备领域,具体涉及一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 半导体金属氧化物纳米材料的性能优异,被广泛应用于传感、催化、光电等领域。值得注意的是,相比于传统零维颗粒,一维半导体氧化物纳米结构具有较高的结晶度、大的比表面积等特点,使其在各个领域的应用中更具有了更明显的优势。三氧化钼是一种n型半导体过渡金属氧化物,其禁带宽度高达3.2eV,具有较高的气体敏感性和较好的光学性能,备受科学家们的关注。

[0003] 随着科学研究的深入发展,单一组分材料的性质已经大部分被人们掌握和开发,已经不能满足现代研究、实际应用的发展和需求。多组分复合纳米材料不仅具有单个组分的性质,还具有其各个组分不具有的新性质。例如,将n型或p型半导体氧化物组合起来,形成新颖的n-n、p-p、p-n异质结,将会有效地整流二者接触面处的电子并增加界面势垒,可以明显地提高材料的气敏性能。

[0004] 在一维金属氧化物纳米材料表面进行负载,一般使用浸渍法、水热法或沉淀法。但是由于氧化钼具有较高的结晶度,晶体缺陷少,若采用传统的浸渍法或水热法将氧化钼与其它金属氧化物进行复合较为困难,且负载量较低,不足1% (Synthesis and enhanced H₂S gas sensing properties of α -MoO₃/CuO p-n junction nanocomposite, Tie-Shi Wang, Qing-Shan Wang, Chun-Ling Zhu, Qiu-Yun Ouyang, Li-Hong Qi, Chun-Yan Li, Gang Xiao, Peng Gao, Yu-Jin Chen, Sensors and Actuators B 171-172 (2012) 256-262);此外,氧化钼为酸性氧化物,在负载过程中若使用到较强的碱性物质作为沉淀剂时,很可能造成氧化钼载体的溶解和破坏,无法维持氧化钼的一维棒状结构 (Synthesis and H₂S gas sensing properties of cage-like α -MoO₃/ZnO composite, Hai-Long Yu, Li Li, Xin-Ming Gao, Yue Zhang, Fanna Meng, Tie-Shi Wang, Gao Xiao, Yu-Jin Chen, Chun-Ling Zhu, Sensors and Actuators B 171-172 (2012) 679-685)。因此,发明一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料且能够使两个组分紧密结合的制备方法非常重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一就是提供一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,以解决现有制备方法复合较为困难,方法复杂且负载效果不理想的问题。

[0006] 本发明的目的之二就是提供一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种一维金属氧化物/氧化钼基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(a) 制备一维氧化钼纳米棒;

(b) 将制得的一维氧化钼纳米棒、金属硝酸盐、葡萄糖、丙烯酸以及水超声分散混合均匀,其中,一维氧化钼纳米棒与丙烯酸的比例为 $1\text{g}:(0.83-4.2)\text{mL}$;然后将上述混合物置于 $140-180^{\circ}\text{C}$ 条件下晶化 $3-8\text{h}$,得到黑色溶液;进一步地,一维氧化钼纳米棒、金属硝酸盐、葡萄糖、丙烯酸以及水的比例为 $1\text{g}:(0-0.5)\text{g}:(1.5-2)\text{g}:(0.83-4.2)\text{mL}:(150-180)\text{mL}$;

(c) 将所得黑色溶液冷却后过滤,将所得固体洗涤后在 $350-400^{\circ}\text{C}$ 条件下焙烧 $2.5-5\text{h}$,即得到一维金属氧化物/氧化钼基复合材料。

[0008] 步骤(a)中,一维氧化钼纳米棒的制备方法为:将 $2.0-2.8\text{g}$ 钼酸铵溶于 100mL 水中,之后加入 10mL 的 $65\text{wt}\%$ 的硝酸溶液,搅拌均匀后,置于反应釜中并在 $170-185^{\circ}\text{C}$ 条件下晶化 $25-40\text{h}$,然后将所得固体洗涤、干燥,即得淡蓝色一维氧化钼纳米棒。

[0009] 步骤(a)中,所述一维氧化钼纳米棒的直径为 $20-100\text{nm}$,长度为 $2-10\mu\text{m}$ 。

[0010] 步骤(b)中,所述金属硝酸盐为硝酸镍或硝酸锌。

[0011] 步骤(c)中,所得一维金属氧化物/氧化钼基复合材料中金属氧化物的负载量范围为 $0-10\text{wt}\%$ 。

[0012] 步骤(c)中,所得一维金属氧化物/氧化钼基复合材料中金属氧化物的负载量范围为 $4.1-7.2\text{wt}\%$ 。

[0013] 一种应用上述方法制得的一维金属氧化物/氧化钼基复合材料,所述复合材料为一维氧化钼纳米棒上均匀负载有金属氧化物颗粒,所述金属氧化物颗粒的负载量范围为 $0-10\text{wt}\%$,进一步地,所述金属氧化物颗粒的负载量范围为 $4.1-7.2\text{wt}\%$ 。

[0014] 所述复合材料的结构可表示为 RO/MoO_3 ,其中,R为Ni或Zn。

[0015] 本发明采用简单的一步水热法,并通过使用一定量的丙烯酸,成功在一维氧化钼纳米棒上均匀负载了高达 $7.2\text{wt}\%$ 的金属氧化物颗粒,具有设备简单、操作方便、合成周期短、成本低廉、环保绿色等优点。所得复合材料具有较好的电气学性能,可广泛应用于气敏传感器、光催化和化学吸附等领域。

附图说明

[0016] 图1为本发明实施例1制备的一维氧化钼纳米棒的扫描图片。

[0017] 图2为本发明实施例1制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的扫描图片。

[0018] 图3为本发明实施例1制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的能谱图。

[0019] 图4为本发明实施例2制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的扫描图片。

[0020] 图5为本发明实施例2制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的能谱图。

[0021] 图6为本发明实施例3制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的扫描图片。

[0022] 图7为本发明实施例3制备的一维氧化镍/氧化钼复合材料的能谱图。

[0023] 图8为本发明实施例4制备的一维氧化锌/氧化钼复合材料的扫描图片。

[0024] 图9为本发明实施例4制备的一维氧化锌/氧化钼复合材料的能谱图。

[0025] 图10为本发明对比例1制备的氧化镍/氧化钼复合材料的扫描图片。

[0026] 图11为本发明对比例2制备的氧化锌/氧化钼复合材料的扫描图片。

具体实施方式

[0027] 下面通过具体实施例对本发明进行详细描述,但本发明的保护范围不受限于这些

实施例。

[0028] 实施例1:

一维氧化钼纳米棒的制备:将2.45g钼酸铵溶于100ml水中,之后加入10ml 65wt%的硝酸溶液,搅拌30min后,置于90ml的聚乙烯不锈钢反应釜中,并在180℃烘箱中晶化30h,然后将所得固体用去离子水洗涤、干燥后,得到淡蓝色粉末,即为一维氧化钼纳米棒。如图1所示为一维氧化钼纳米棒的扫描图片。

[0029] 一维氧化镍/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.03g六水合硝酸镍、0.2g葡萄糖、0.1ml丙烯酸和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化5 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,即得一维氧化镍/氧化钼复合材料。图2为该复合材料的扫描图片,可以看出氧化镍颗粒均匀负载在氧化钼纳米棒上,无颗粒团聚现象;图3为该复合材料的能谱图,图中出现Ni、O和Mo三种元素的峰,说明氧化镍成功负载在氧化钼纳米棒上,负载量约为4.8wt%。

[0030] 实施例2:

一维氧化镍/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.03g六水合硝酸镍、0.2g葡萄糖、0.5ml丙烯酸和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化5 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,即得一维氧化镍/氧化钼复合材料。图4为该复合材料的扫描图片,可以看出氧化镍颗粒均匀负载在氧化钼纳米棒上,无颗粒团聚现象;图5为该复合材料的能谱图,图中出现Ni、O和Mo三种元素的峰,说明氧化镍成功负载在氧化钼纳米棒上,负载量约为4.5wt%。

[0031] 实施例3:

一维氧化镍/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.06g六水合硝酸镍、0.2g葡萄糖、0.1ml丙烯酸和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化5 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,即得一维氧化镍/氧化钼复合材料。其中,所用一维氧化钼纳米棒的制备方法同实施例1,图6为该复合材料的扫描图片,可以看出氧化镍颗粒均匀负载在氧化钼纳米棒上,无颗粒团聚现象;图7为该复合材料的能谱图,图中出现Ni、O和Mo三种元素的峰,说明氧化镍成功负载在氧化钼纳米棒上,负载量约为7.2wt%。

[0032] 实施例4:

一维氧化锌/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.03g六水合硝酸锌、0.3g葡萄糖、0.1ml丙烯酸和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化6 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,即得到一维氧化钼/氧化锌复合材料。其中,所用一维氧化钼纳米棒的制备方法同实施例1,图8为该复合材料的扫描图片,可以看出氧化锌颗粒均匀负载在氧化钼纳米棒上,无颗粒团聚现象;图9为该复合材料的能谱图,图中出现Zn、O和Mo三种元素的峰,说明氧化镍成功负载在氧化钼纳米棒上,负载量约为4.1wt%。

[0033] 对比例1:

氧化镍/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.06g六水合硝酸镍、0.2g葡萄糖和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化5 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,即得到一维氧化钼/氧

化锌复合材料。其中,所用一维氧化钼纳米棒的制备方法同实施例1,图10为该复合材料的扫描图片,由图中可以看出,氧化镍颗粒存在团聚现象,且负载不均匀,负载效果不理想。

[0034] 对比例2:

氧化锌/氧化钼复合材料的制备:将0.12g一维氧化钼纳米棒、0.03g六水合硝酸锌、0.2g葡萄糖和20ml去离子水超声分散、混合均匀后,置于160℃烘箱中晶化5 h,冷却后,将黑色溶液过滤,所得固体用去离子水洗涤后在400℃条件下焙烧3h,得到一维氧化锌/氧化钼复合材料。其中,所用一维氧化钼纳米棒的制备方法同实施例1,图11为该复合材料的扫描图片,由图中可以看出,存在较多氧化锌颗粒没有负载到一维氧化钼纳米棒上,负载效果不理想。

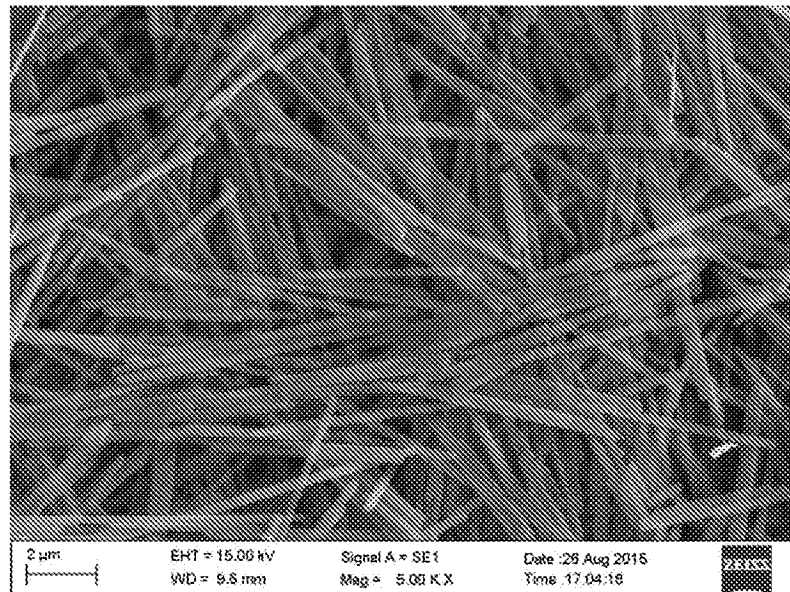


图1

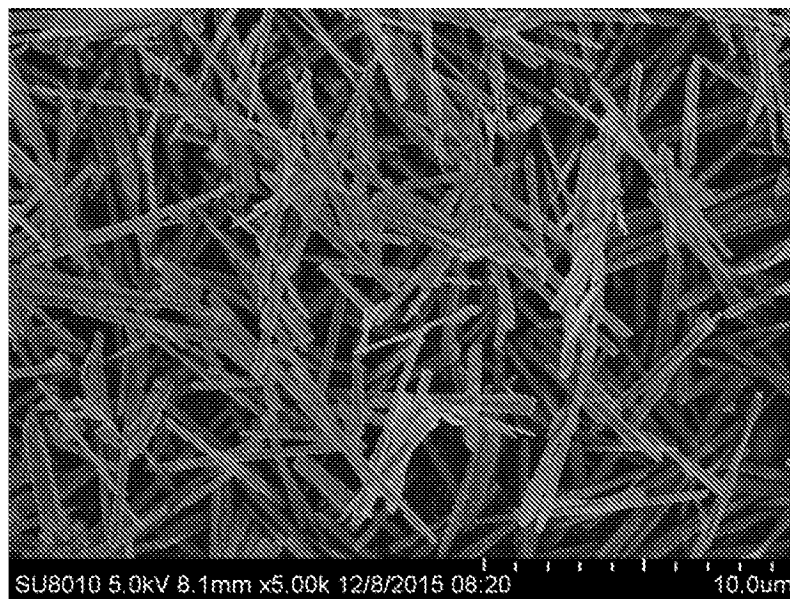


图2

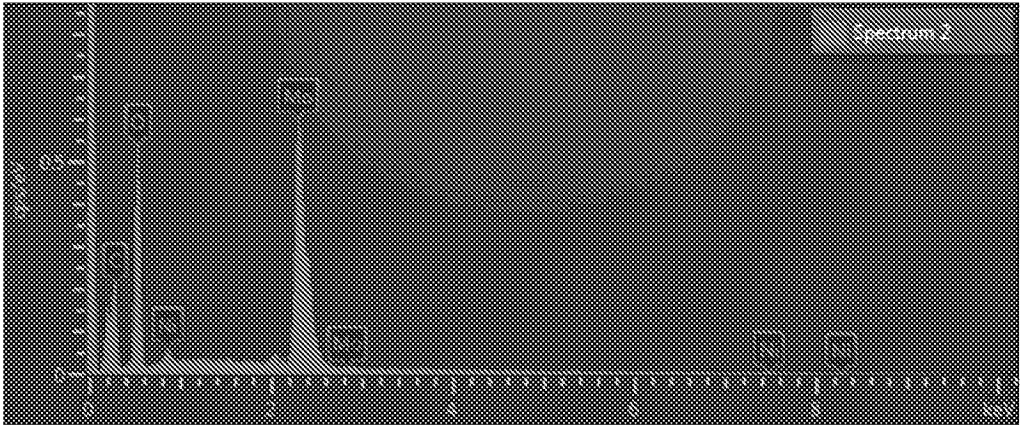


图3

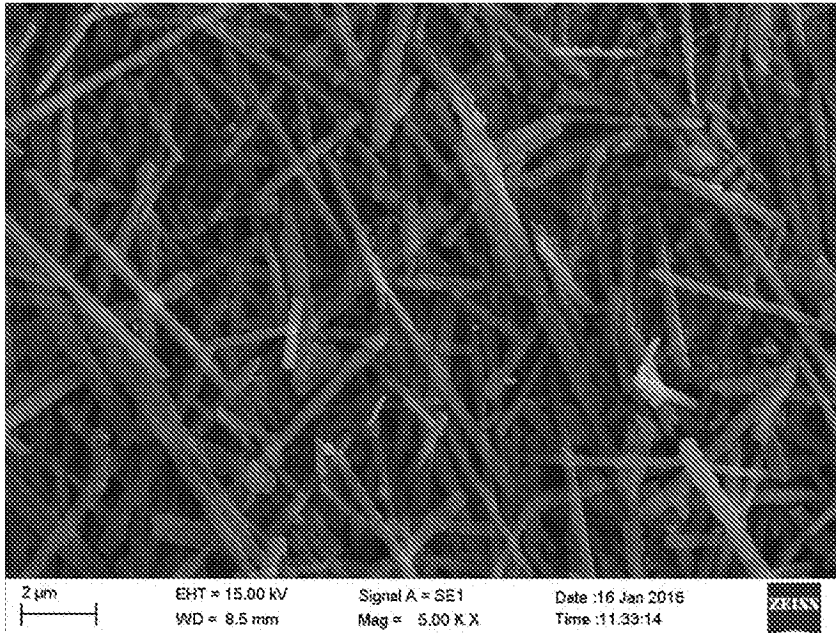


图4

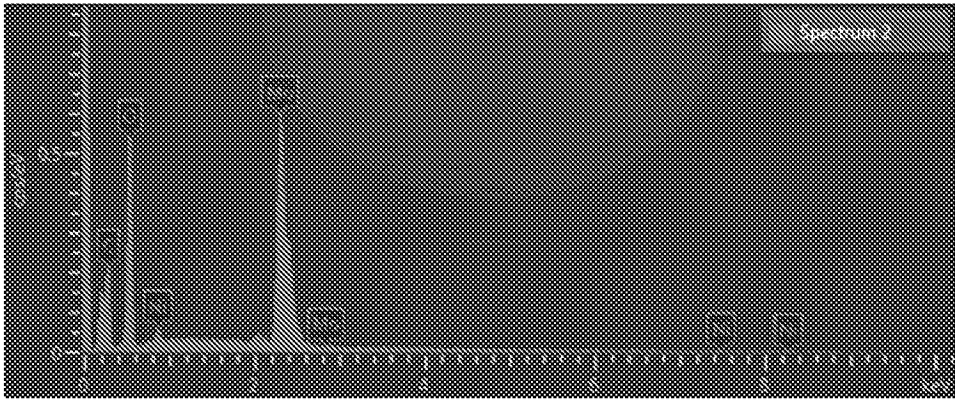


图5

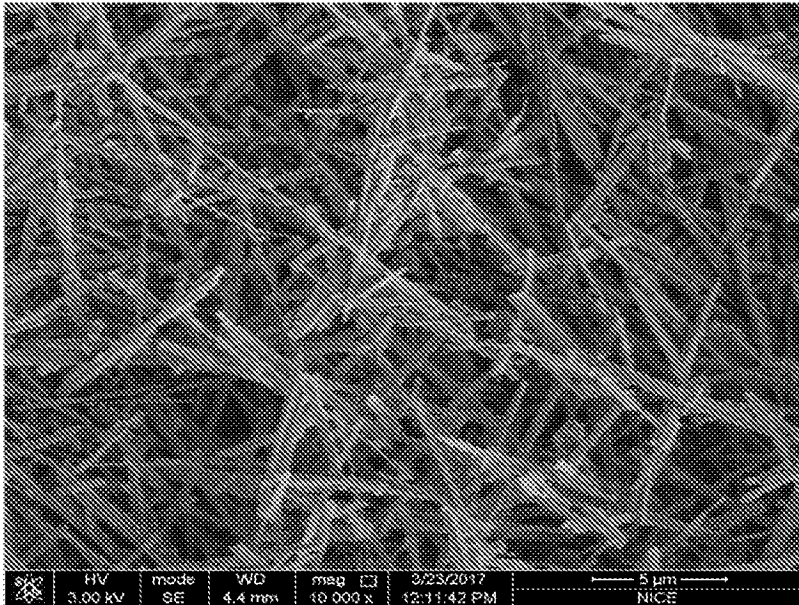


图6

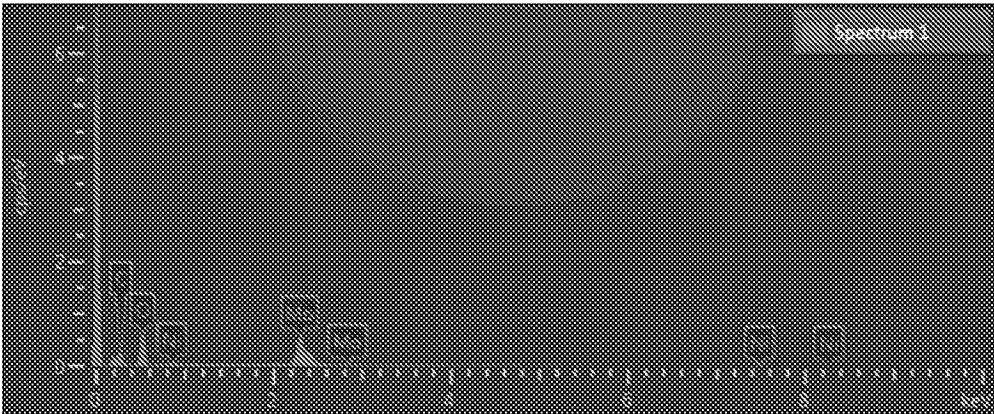


图7

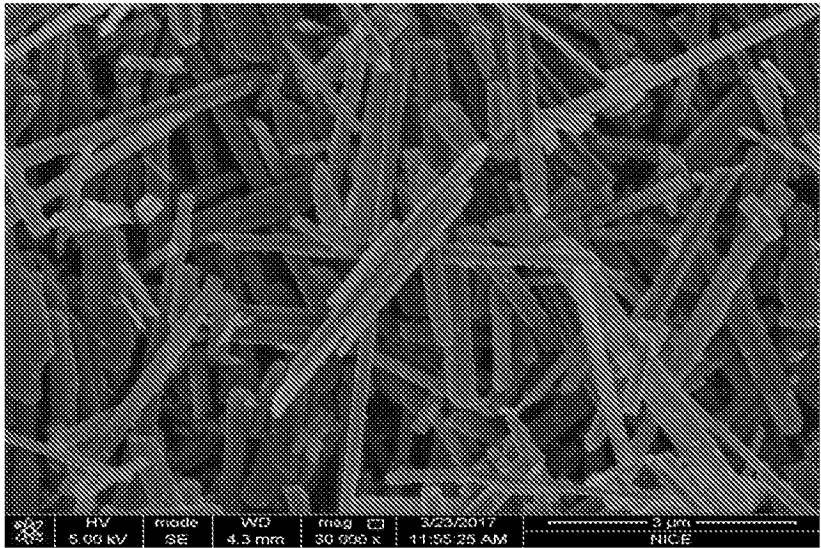


图8

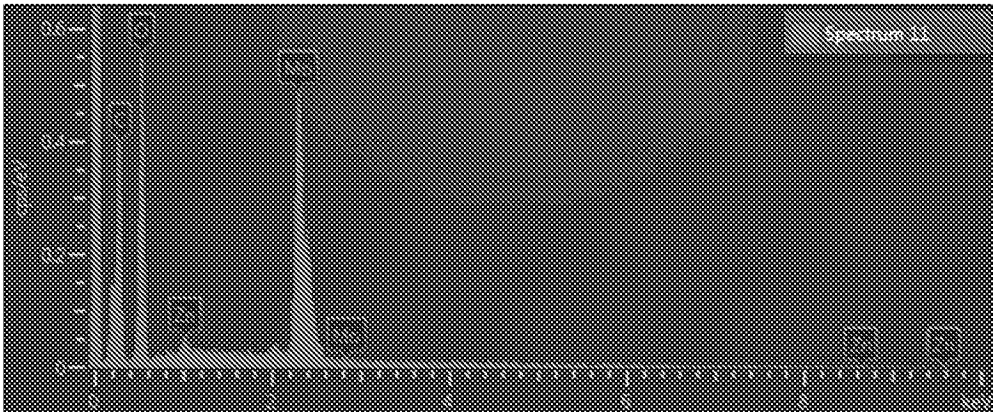


图9

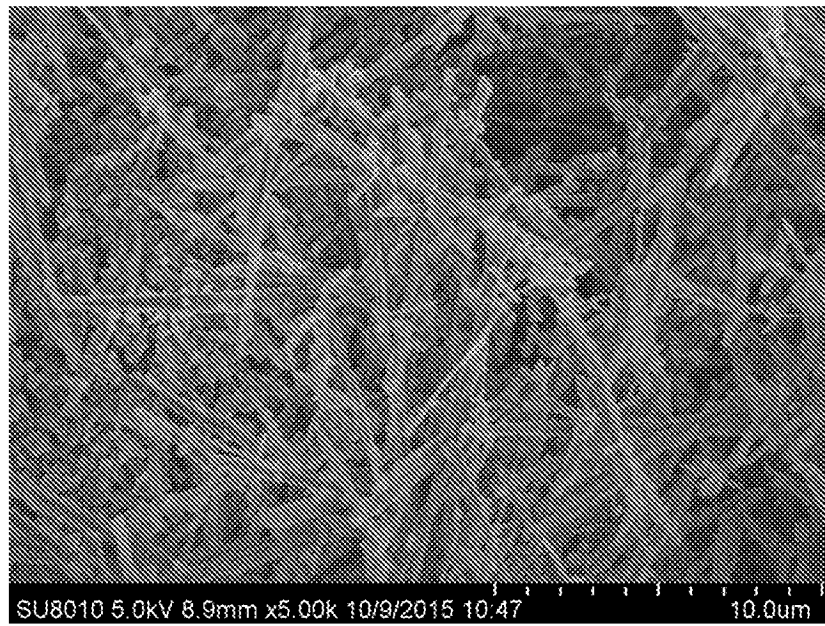


图10



图11