

二硫化钼光催化剂专利相关概况

马 芳

(国家知识产权局专利局专利审查协作湖北中心, 湖北 武汉 430000)

摘 要 针对太阳能的利用率严重不足的缺点, 开发新型的光催化材料以提高太阳能利用效率是研究人员一直以来需要攻克的难题, 纳米二硫化钼是一种二维的类石墨烯结构的材料, 比表面积大, 是一种新型的光催化材料。由于二硫化钼独特的物理化学、光学和电学性质, 二维(2D) MoS₂ 助催化剂已广泛应用于设计和开发高效复合光催化剂, 并用于在适当的光照射下产生氢气。本文针对近年来二硫化钼纳米材料的专利申请情况、制备方法、改性方式等进行了分析。

关键词 MoS₂ 纳米材料 专利技术 光催化

中图分类号: C18

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2021)02-0030-02

1 前言

从目前全球能源使用格局来看, 化石燃料仍然占据主导地位, 但是由于化石燃料短时间内难以再生及使用过程中产生的二氧化碳、氮氧化物等气体, 对于地球的气候和环境产生了难以估量的影响。如何为不断增长的人口提供方便、清洁以及高效的能源是各国需要解决的一大问题。因此如太阳能、水能、风能等可持续能源正逐渐成为可替代化石燃料的选择。氧化钛是一种最早研究、应用最广泛、最典型的光催化材料, 然而 TiO₂ 的禁带宽度为 3.0 ~ 3.2eV, 存在仅能吸收紫外光区的能量, 太阳能的利用率严重不足的缺点, 限制了其应用。纳米二硫化钼是一种二维的类石墨烯结构的材料, 比表面积大, 是一种新型的光催化材料, 纳米结构二硫化钼因为其硫边缘束缚氢原子的自由能与钼很接近, 已经被确认为铂系催化剂潜在的替代物, 然而单纯二硫化钼的催化析氢性能由于活性边缘点数目有限性以及糟糕的导电性而受到限制^[1]。为进一步提高 2DMoS₂ 催化剂的光催化效率, 研究人员对设计和修饰策略进行了广泛的研究。

2 MoS₂ 纳米材料光催化剂制备方法

现有通常采用天然法或化学合成法来制备二硫化钼。天然法利用浮选钼矿经焙烧和除杂提纯等工艺制得, 化学法制备纳米二硫化钼主要的制备方法由水热法、化学气相沉积法、插层法以及机械剥离等^[2]。

2.1 水热法

专利申请号 CN201510599890 公开了一种用于制氢的可见光催化剂的制备方法。首先将钛酸四丁酯溶于浓盐酸中, 加入二硫化钼混合; 进行水热反应、热处理; 最后氢化。取得的有益效果为: 制得的复合可见光催化剂在可见光的条件下具有较高的产氢效率。

此外, 专利申请号 CN201710016098 公开了一种三元复合光催化剂的制备方法: (1) 水热法制备二氧化钛纳米片;

(2) 将纳米片置于氢气中进行高温处理, 得到氢化的黑色 TiO₂ 纳米片。然后, 通过水热合成的方法, 在二氧化钛表面包覆一层二硫化钼层, 得到包覆结构的异质结, 最后再通过水热方法在其表面负载碳点, 并将其用于紫外、可见光下降解抗生素等。

2.2 化学气相沉积法

专利申请号 CN201710984971 公开了一种单层 MoS₂/TiO₂ 纳米异质结的制备方法, 将 Si/SiO₂ 基底先超声清洗, 然后吹干; 将三氧化钼在气相沉积装置中加热, Si/SiO₂ 基底放置在石墨舟上, 抽真空; 在封闭的石英管中通入保护气体后排空, 加热管式炉, 升温至一定温度获得片状单层 MoS₂; 再将片状单层 MoS₂ 浸入二氧化钛溶胶、然后再浸入无水乙醇和去离子水中, 然后冲洗, 除去表面粘附的水, 然后置于马弗炉中退火, 即得到单层 MoS₂/TiO₂ 纳米异质结结构。

2.3 离子插层

专利申请号 CN02124645 公开了一种聚苯乙烯二硫化钼插层复合材料的制备方法。该方法首先是将二硫化钼用插层剂处理后, 直接加入苯乙烯单体, 使苯乙烯插入二硫化钼层间和在引发剂的作用下引发聚合同时进行, 反应终止后经过分离、干燥后得到复合材料。步骤简单, 缩短了反应时间。在电极材料等方面存在着潜在的应用价值。专利申请号 CN201310405090 公开了一种二维过渡金属硫族化合物。其制备方法为在插层后得到的金属硫族化合物的分散溶液中, 加入还原剂和稳定剂, 再加入一定量的金属盐溶液, 在各种剥离条件下制备成金属纳米复合材料。复合材料中的金属纳米粒子, 在纳米片表面均匀分布。

2.4 机械剥离

专利申请号 CN201510206364 公开了一种提高二硫化钼发光效率的方法, 具体为通过有机分子修饰来提高单层 MoS₂ 的发光效率。并且使用有机溶液, 对微机械剥离所制备的二

硫化钼样品进行修饰, 制得分子修饰的单层 MoS_2 样品。

3 MoS_2 光催化材料的改性方式

3.1 元素掺杂

“掺杂”通常是指将精确数量的杂原子(例如: 非金属, 金属或带有多个杂原子的共掺杂)引入二硫化钼。杂原子掺杂到 MoS_2 上可强烈调节其物理和化学作用属性。显然, 可以方便地调节 MoS_2 的能带隙和费米能级。已经表明, 通过掺杂将杂原子引入 MoS_2 可以明显改善光催化性能。近年来发展迅速的表面等离子体共振 (SPR) 为克服光催化剂效率受到限制的现象提供了一个很好的机会。光催化剂通过利用光生载流子(电子和空穴)开始氧化还原反应, 实现太阳能到化学能的转变。金属纳米颗粒, 特别是金、银、铜等贵金属在可见光区域及近可见光区域产生的特征局部表面等离子体共振 (LSPR) 有助于在光催化过程中提高对可见光及近可见光区域的光吸收, 将产生的等离子体能量通过同时发生的等离子体诱导共振能量转移 (PIRET) 和直接电子转移 (DET) 的方式, 从纳米金属离子转移到半导体中, 并在半导体上产生电子-空穴对, 对光催化剂的效率提高产生有利影响。CN201711445920 公开了一种有序、高密度 $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ -二硫化钼纳米结构的制备方法。该方法通过气相沉积法, 在普通光学玻璃片上制备单层二硫化钼; 首先, 在电阳极氧化铝模板热蒸镀一层银薄膜, 然后放入沉积腔中保温形成银纳米颗粒, 其镶嵌在有序排列的氧化铝模板孔洞中, 形成银纳米球阵列; 通入气相前驱体, 在银纳米颗粒表面沉积一层 Al_2O_3 薄膜, 得到 $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ 核壳纳米球阵列结构; 取出所得样品, 将二硫化钼通过湿法转移来移到制备的核壳纳米球阵列结构上, 再除去支撑层聚苯乙烯 (PS), 制备了 $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ - MoS_2 纳米结构, 将其应用于光催化产氢测试。

3.2 半导体耦合

在 2DMoS_2 与另一种半导体之间设计不同的界面耦合形态已被证明是有效改善光催化活性的另一种有效的策略。专利申请号 CN201410534796 公开了一种金属硫化物电极材料, 包含钛金属、及其表面生长的纳米管状二氧化钛并进一步负载的金属硫化物纳米颗粒。其制备的金属硫化物电极具有成本低廉、氢还原催化活性高和环境友好的特点。并且将其直接负载在导电多孔基底上即可形成电极, 不需要对催化剂颗粒进行固定, 可直接应用于氢还原反应。专利申请号 CN201410542132 公开了一种三维二硫化钼/二氧化锡复合纳米材料, 其包含二硫化钼纳米花基底和均匀生长在基底上的二氧化锡纳米棒晶体; 基底由 MoS_2 纳米薄片构成; 基底材料与二氧化锡晶体在界面处形成异质结。具有规模性生长、制备材料低成本低毒性、可重复性高、生长温度低等优点, 在光催化等领域中有着极大应用潜力。

3.3 形貌

MoS_2 纳米片的结构是由范德华力保持在一起的三个堆叠的原子层。DFT 计算和实验表明, MoS_2 纳米片的活性位是暴露边缘上的 S 原子。块状 MoS_2 由于其分层性质, 高表面能和沿着堆叠的原子层的低电导率, 因此严重限制了暴露的活性位。因此, 降低 MoS_2 的厚度是开发基于 MoS_2 纳米片的助催化剂的有效方法。此外, 引入缺陷位点还可以增加 MoS_2 的光催化活性位点。总而言之, 用 MoS_2 调节厚度, 尺寸, 缺陷或孔隙可以通过提供更多的催化活性位点以生产氢来改善光催化性能。专利申请号 201410421129 公开了一种纳米球包围的二硫化钼微米空心球半导体材料, 包括二硫化钼微米级大球和二硫化钼纳米级小球, 小球均匀分散地生长在大球表面; 其中, 大球是空心的薄球壳, 小球是洋葱状, 由一层的球壳嵌套而成, 中心小部分是空心的。纳米球包围的二硫化钼微米球半导体材料的制备方法为仅用一步水热法即制备出两种直径的 MoS_2 球状结构。本发明制备方法具有操作简单, 产物杂质少, 制备成本低等优点。在光催化工业废水和场发射领域有极大发展潜力。专利申请号 CN201310317889 公开了一种三维二硫化钼多壁碳纳米管, 其包括均匀交叉在一起的二硫化钼和多壁碳纳米管, 纳米管表面上覆盖多层二硫化钼纳米层以及纳米突起, 形成三维结构。其利用水热法在多元醇协助下制备得到大面积的复合纳米半导体材料。操作简单、在电化学、光催化性能等领域中有极大应用潜力。

4 结语

在分子水平或原子水平上建立界面键和约束作用可以提出一些通用的工具, 以精确控制和优化活性位点, 以更好地光催化产氢。这将成为开发基于 MoS_2 催化剂用于光催化 H_2 产氢的高活性和稳定性新的有希望的方向。

参考文献:

- [1] 梁子占, 等. 二维 MoS_2 助催化剂在光催化 H_2 生产中的研究进展 [J]. 材料科学技术学报 (英文版), 2020, 56(21): 89-121.
- [2] 蒋丽娟, 等. 二硫化钼制备及应用研究进展 [J]. 中国钨业, 2019, 43(06): 1-6.