



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105655140 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201610128453. 1

H01M 4/36(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 03. 07

H01M 10/0525(2010. 01)

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发区
白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 赵丽 章君马 吴化平
尹知沁

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

H01G 11/24(2013. 01)

H01G 11/30(2013. 01)

H01G 11/86(2013. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种片状二硫化钼 / 硫化镍—石墨烯复合材
料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种可以大量制备片状二硫化钼 / 硫化镍—石墨烯复合材料的新方法。复合材料的具体制备方法如下:1) 先用化学方法将石墨制备成氧化石墨烯,分散在去离子水里;2) 将商业购买的钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 溶解在去离子水里;3) 向步骤2) 中加入一定量的乙二醇 (EG), 超声;4) 将步骤3) 得到的悬浮液转入水热反应中密封,通过一步水热法得到反应产物,自然冷却至室温,并用无水乙醇多次离心洗涤,干燥。本发明合成的片状二硫化钼 / 硫化镍—石墨烯复合材料制备方法简单,可作为新型能源如超级电容器,锂离子电池,催化析氢等的电极材料。

1. 一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:
 - (1)将制备好的的氧化石墨烯(GO)均匀分散于一定量的去离子水中,得到氧化石墨烯悬浮液;
 - (2)称取一定量的钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硫脲($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)加入步骤(1)中的氧化石墨烯悬浮液中,超声得到混合溶液;
 - (3)向步骤(2)中得到的混合溶液中加入一定量的乙二醇(EG),将混合溶液转移到反应釜中,并在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 下水热反应,得到黑色产物。
 - (4)将步骤(3)中反应得到的黑色产物用乙醇清洗后,并在 80°C 下真空干燥,得到片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的氧化石墨烯以石墨为原料,利用改进的Hummers法制得。
3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的氧化石墨烯的质量浓度为 $5\sim 10\text{mg/ml}$ 。
4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的钼酸钠与氯化镍的质量比为 $2:1\sim 4$,钼酸钠与硫脲的质量比为 $2:2\sim 6$,钼酸钠与氧化石墨烯的质量比为 $200:5\sim 10$ 。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中加入乙二醇与混合溶液的体积比为 $1\sim 4:1$ 。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中水热时间为 $10\sim 15\text{h}$ 。
7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述比例关系为:钼酸钠与氯化镍的质量比为 $2:1$,钼酸钠与硫脲的质量比为 $2:5$,钼酸钠与氧化石墨烯的质量比为 $200:9$ 。

一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明无机复合材料的制备领域,具体涉及一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯作为一种典型的二维纳米材料,具有众多独特的物理和化学性质。近期研究表明石墨烯具有较大的比表面积,出众的力学性能和机械性能,极好的导热和导电性能。最近人们通过把无机纳米材料的前驱体和石墨烯混合反应得到了分散性较好的无机—石墨烯复合材料,并广泛应用于能源,生物以及医药领域。

[0003] 二硫化钼作为一种典型的过度金属硫化物,具有类似于石墨烯的二维层状结构,其层与层之间具有较弱的范德瓦耳斯力。二硫化钼作为一种传统的润滑剂具有较低的摩擦系数。近些年来,由于其材料本身具有较小的表面吉布斯自由能,二硫化钼被越来越多的应用于酸性条件下的催化析氢,但是其在碱性条件下催化活性和稳定性都大大降低,并且其作为一种典型的半导体,其导电性差,因此二硫化钼本身不是一种理想的电极材料。

[0004] 硫化镍作为一种较好的储能材料,具有较高的电容,可以用来制备超级电容器和锂离子电池。但是在长时间充放电过程中,由于其体积的变化,导致了其电容的迅速衰减。不利于其长时间的使用。因此限制了硫化镍作为电极材料的进一步发展和商业化应用。

[0005] 由于石墨烯具有良好的稳定性和导电性,可以作为许多纳米材料的载体。通过一步水热法形成片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料。通过二硫化钼、硫化镍和石墨烯的协同作用,有效克服了单一材料的有限性,提高了复合材料稳定性、使用条件,增加了复合材料的应用范围。

[0006] 最近人们通过不同方法制备出不同形貌的二硫化钼/硫化镍的复合材料。但是一步水热法片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料制备方法还未曾报道过。本发明针对现有技术的不足,提供一种简单的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法,步骤如下;

[0009] (1)将制备好的氧化石墨烯(GO)均匀分散于一定量的去离子水中,得到氧化石墨烯悬浮液;

[0010] (2)称取一定量的钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硫脲($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)加入步骤(1)中的氧化石墨烯悬浮液中,超声得到混合溶液;

[0011] (3)向步骤(2)中得到的混合溶液中加入一定量的乙二醇(EG),将混合溶液转移到反应釜中,并在160~200℃下水热反应,得到黑色产物。

[0012] (4)将步骤(3)中反应得到的黑色产物用乙醇清洗后,并在80℃下真空干燥,得到片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料。

[0013] 进一步地,步骤(1)中的氧化石墨烯以石墨为原料,利用改进的Hummers法制得。

[0014] 进一步地,步骤(1)中的氧化石墨烯的质量浓度为5~10mg/ml。

[0015] 进一步地,步骤(2)中的钼酸钠与氯化镍的质量比为2:1~4,钼酸钠与硫脲的质量比为2:2~6,钼酸钠与氧化石墨烯的质量比为200:5~10。优选地,钼酸钠与氯化镍的质量比为2:1,钼酸钠与硫脲的质量比为2:5,钼酸钠与氧化石墨烯的质量比为200:9。

[0016] 进一步地,步骤(3)中加入乙二醇与混合溶液的体积比为1~4:1。

[0017] 进一步地,步骤(3)中水热时间为10~15h。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] (1)本发明采用一步水热法制备出了片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料,具有制备方法简单、成本低、产量高、适于工业化生产等特点。

[0020] (2)本发明的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料,通过二硫化钼、硫化镍和石墨烯之间的相互协同作用使其成为一种潜在的锂离子电池、超级电容器和催化析氢的电极材料。

附图说明

[0021] 图1是本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物扫描电子显微镜图(SEM)。

[0022] 图2是本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物透射电子显微镜图(TEM)。

[0023] 图3是是本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物高分辨透射电子显微镜图(HRTEM)。

[0024] 图4是本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物X射线电子衍射图片(XRD)。

[0025] 图5是本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物在0.5M硫酸溶液中电化学析氢的极化曲线(Polarization curves)。

具体实施方式

[0026] 本发明以石墨烯为基底,获得一种片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料,其中二硫化钼/硫化镍纳米片垂直且均匀的分布在石墨烯表面。本发明采用一步法制备,使得未被还原的氧化石墨烯能通过其表面的大量负电荷与官能团,强烈吸附带正电荷的镍离子、钼离子,使氯化镍和钼酸钠具有良好的分散性,同时,使得氯化镍、钼酸钠与氧化石墨烯表面具有较强的化学键作用力和静电力;吸附的同时采用硫脲对氧化石墨烯进行还原,且提供S源,分别将氯化镍、钼酸钠置换成具有催化性能的硫化镍和二硫化钼,而不破坏镍、钼离子与石墨烯之间的结合作用,保证了与石墨烯之间的导电作用,形成结构均匀的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料。该材料通过引入石墨烯,提高了复合材料的电子转移能力,具有较好的导电性和稳定性,有效减小了其作为电极材料时的界面电荷的转移电阻和在长时间使用过程中形貌和结构的改变,增加材料使用寿命。下面结合实施例对本发明作

进一步说明本发明的技术解决方案,这些实施例不能理解为是对技术解决方案的限制。

[0027] 实施例1:片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1)将0.5ml已经制备好的氧化石墨烯悬浮液(9mg/mL)加入到含有4.5mL去离子水的试剂瓶中,超声半个小时,使氧化石墨烯均匀分散。

[0029] (2)用电子天平称取100mg钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、50mg氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、250mg硫脲($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)加入到步骤(1)中氧化石墨烯悬浮液中,超声10min,使其溶解;

[0030] (3)向步骤(2)中加入10mL乙二醇(EG),并再次超声10min;

[0031] (4)把步骤(3)中的溶液加入到25mL聚四氟乙烯的反应釜中,并在200℃下反应18h;

[0032] (5)将步骤4中反应得到的黑色产物加入乙醇,离心洗涤,每次8min,重复4次,转速为8500rpm/min,并在60℃下真空干燥24h,得到片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料。

[0033] 图1为本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物的扫描电子显微镜图(SEM),从图中可以看出二硫化钼/硫化镍纳米片垂直生长在石墨烯纳米片上,纳米片的尺寸大小为50-100nm。

[0034] 图2为本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物的透射电子显微镜图(TEM)。从图中可以看出二硫化钼/硫化镍的纳米片均匀分散在石墨烯纳米片上。

[0035] 图3为本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物的透射电子显微镜图(HRTEM)。从图中可以看出二硫化钼的(002)面上的层间距为0.9nm,二硫化钼纳米片由较少的层数构成。同时氧化石墨烯经过水热过程后,变为还原石墨烯,其(002)面上的层间距为0.35nm,同样可以观察到硫化镍的(100)面和(101)面上的层间距分别为0.296nm和0.259nm。

[0036] 图4为本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物的X射线电子衍射图(XRD)。图中黑色、红色、蓝色分别对应了还原石墨烯(rGO)、硫化镍(NiS)和二硫化钼的特征峰,证明了该复合材料的合成。

[0037] 实施例2:本实施例采用实施例1制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料制备玻碳电极。

[0038] 具体为:将5mg干燥后的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合材料加入到1mL体积比为(3:1)的去离子水—乙醇混合液中,并加入80uL质量分数为5wt%Nafion溶液中,超声半个小时后得到悬浮液,然后用移液枪量取5uL的悬浮液滴涂在玻碳电极上,自然干燥后得到片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物修饰的玻碳电极。

[0039] 实施例3:将实施例2制备的电极应用于电化学析氢。

[0040] 具体为:将片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物修饰的玻碳电极(GCE)为工作电极(WE)、饱和甘汞电极为参比电极(RE)、铂丝为对电极(CE)组成三电极体系,以0.5M硫酸为电解液。在进行电化学测试前,通入饱和氮气,除去溶液中的氧气。并对电极进行校准正SCE=RHE+0.272V。图5为为本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物的极化曲线(Polarization curves),从图中可以看出相比未加石墨烯的二硫化钼/硫化镍复合物,片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物表现出相同电压下更大的电流,具有更优良的析氢性能。

[0041] 本发明制备的片状二硫化钼/硫化镍—石墨烯复合物制作方法简单,经济成本低,

可操作性强,相对于传统的方法合成步骤简单,可用于大量生成。

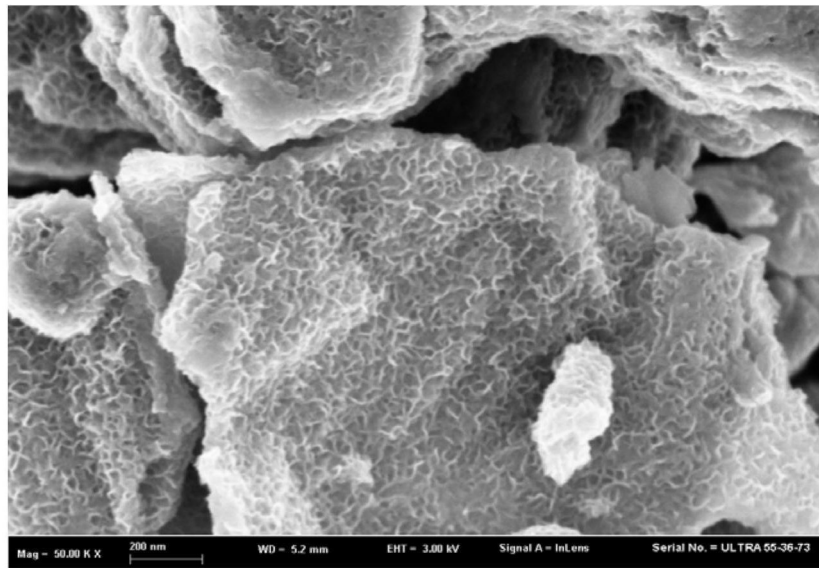


图1

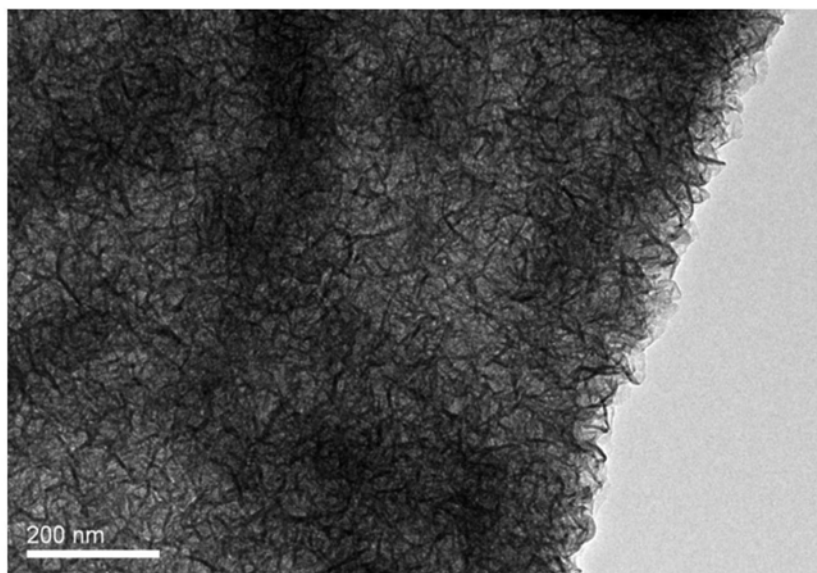


图2

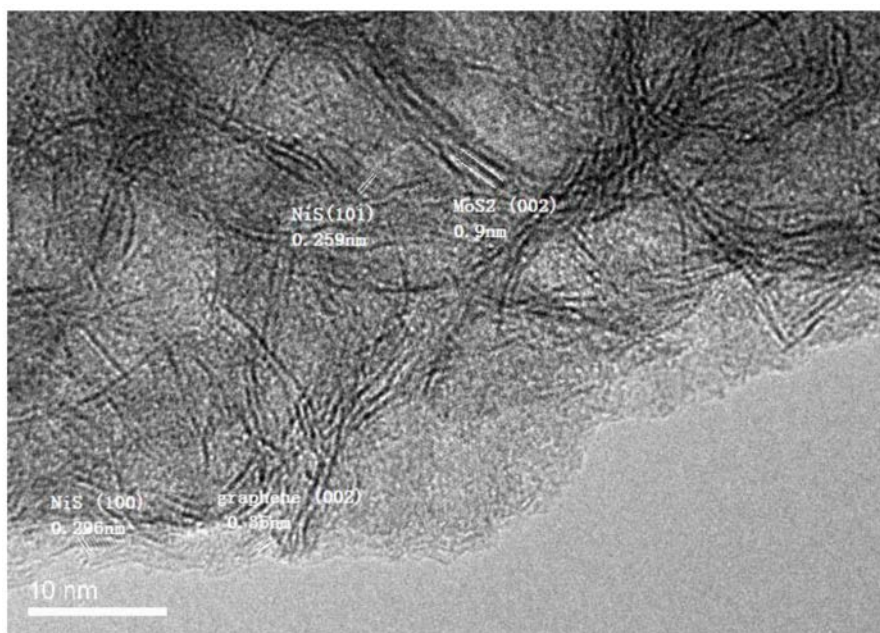


图3

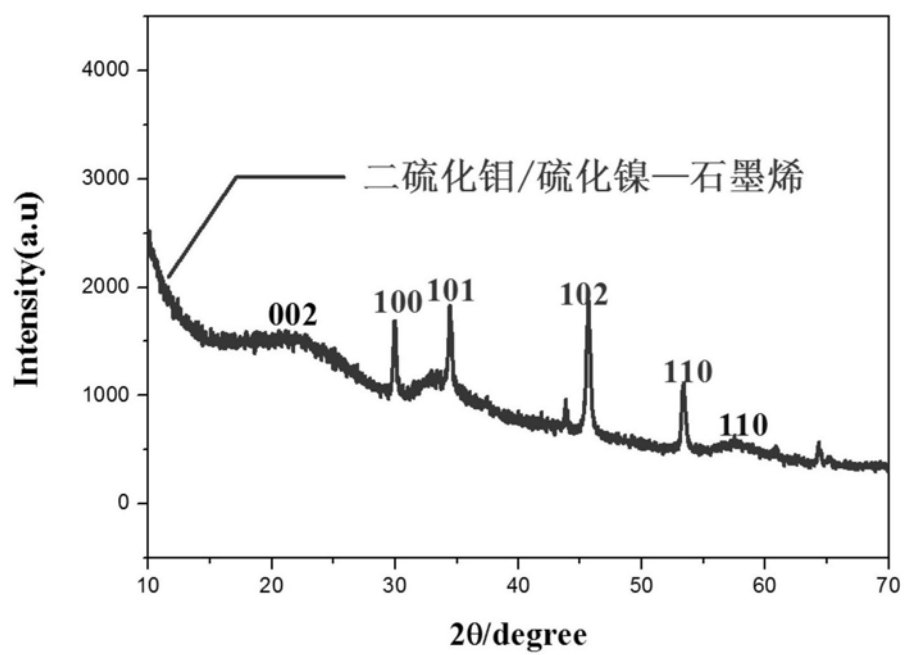


图4

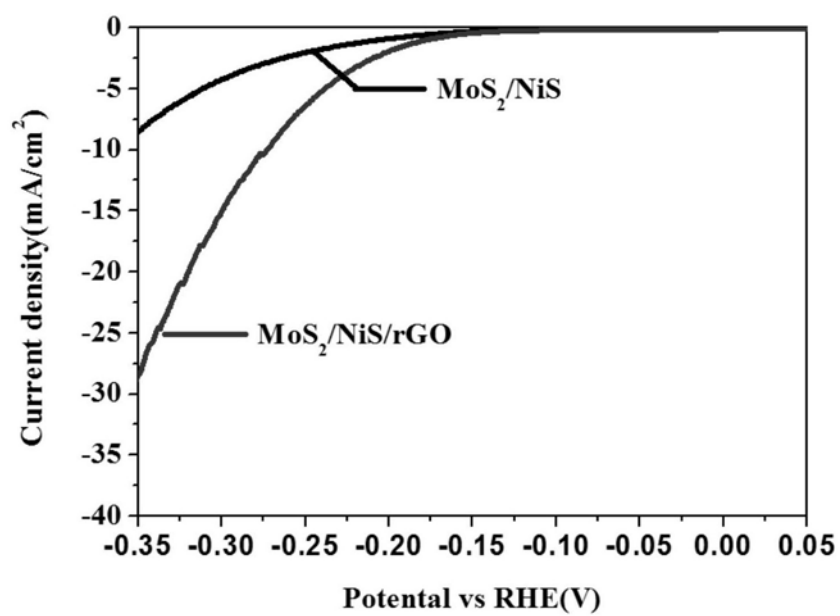


图5