



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104857976 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510157380. 4

(22) 申请日 2015. 04. 03

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济开发区
白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 章君马 赵丽

(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.

B01J 27/051(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料
及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的制备方法以及将其作为电化学析氢催化剂的应用。本发明主要通过一步水热法合成了三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料,得到的复合材料经过超声分散后,修饰在玻碳电极上,得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料修饰电极。本发明主要应用于电化学析氢,采用线性扫描曲线(极化曲线)检测合成的二硫化钼-石墨烯复合材料的催化活性大小,并用循环伏安曲线对二硫化钼-石墨烯复合材料的稳定性进行了测试。本发明充分利用三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料中二硫化钼纳米花和石墨烯的协同作用,提高了电化学析氢的催化效率,并有效的提高了催化剂的稳定性便于较长时间在酸性环境下的使用。

1. 一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料,其特征在于,所述材料通过以下方法制备得到:

(1) 将 10mg 氧化石墨烯(GO) 均匀分散于 10mL 的 N,N 二甲基甲酰胺(DMF) 中,得到氧化石墨烯悬浮液;

(2) 将 20mg 硫代钼酸胺溶于步骤 1 的氧化石墨烯悬浮液中,得到混合溶液;

(3) 把步骤 2 中得到的混合溶液转移到反应釜中,并在 190℃ 下反应 15h,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 60℃ 下真空干燥 24h,得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料。

2. 一种权利要求 1 所述的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料的应用,其特征在于,该应用为将所述材料应用于制备电极,所述电极的制备方法为: 将 3mg 三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料分散于 1.5mL 去离子水和乙醇的混合溶液中(离子水和乙醇的体积比为 3:1),然后加入 120μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液中,分散均匀后,得到悬浮液;将悬浮液涂在玻碳电极上,自然干燥后得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯修饰的玻碳电极。

一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于清洁可持续新型能源制备应用领域,特别涉及一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料及其应用。

背景技术

[0002] 伴随着世界经济的高速发展,传统能源如石油、天然气等过度消耗以及使用传统能源所引起的环境问题制约着当今社会快速有效的进一步发展。因此找到一种取之不尽用之不竭绿色清洁能源替代传统能源成为解决能源危机的重中之重。氢气作为一种可再生资源具有绿色无污染等特点,因此其可以作为一种理想的新型绿色能源去取代传统的非可再生资源。传统的电化学析氢催化剂包括铂在类的贵金属催化剂,这些催化虽然表现出较为优越的电化学析氢催化活性,但是贵金属催化剂制备成本高、地球储存量少,限制了其进一步发展和实际应用。

[0003] 二硫化钼一种典型的过渡金属硫化物,具有类似于石墨烯的层状结构。近些年来,理论计算和实验结果表明二硫化钼的催化活性中心存在于 002 面上的边缘的活性点上而不是惰性的 002 面本身。与此同时二硫化钼作为一种半导体,具有导电性差特点,使得催化剂界面两相间存在较大的电阻值,从而降低了催化剂本身的催化效率。另一方面,催化剂长期使用过程不可避免的会发生其本身溶解在溶液里面,直接导致催化剂的活性降低,从而不能满足对于催化剂长时间使用的需求,因此提高电化学催化析氢催化剂超短裙稳定性成为了提高催化能力另一面需要考虑的实际问题。二硫化钼-石墨烯复合材料的制备已被报道应用于电化学析氢,超级电容器,锂离子电池等当面。到目前为止,通过一步水热法合成具有三维纳米花结构的二硫化钼纳米片垂直于石墨烯上,并且其 002 面上的晶格间距扩大到 0.85nm 还未曾报道过。

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的化合物。并应用于电化学析氢催化领域。该三维二硫化钼纳米化-石墨烯具有催化剂负载量底、催化活性高、稳定性好等特点。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料及其应用。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料,通过以下方法制备得到:

(1) 将 10mg 氧化石墨烯(GO) 均匀分散于 10mL, N 二甲基甲酰胺(DMF) 中,得到氧化石墨烯悬浮液;

(2) 将 20mg 硫代钼酸胺溶于步骤 1 的氧化石墨烯悬浮液中;

(3) 把步骤 2 中得到的混合溶液转移到反应釜中,并在 190℃ 下反应 15h,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 60℃ 下真空干燥 24h,得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料。

[0007] 一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料的应用,该应用为将所述材料应用于制备电极,所述电极由玻碳电极和涂于玻碳电极上的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料组成。

[0008] 进一步地,所述电极的制备方法为:将 3mg 三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料分散于 1.5mL 去离子水和乙醇的混合溶液中(离子水和乙醇的体积比为 3:1),然后加入 120μL 质量分数为 5wt% 的 Nafion 溶液中,分散均匀后,得到悬浮液;将悬浮液涂在玻碳电极上,自然干燥后得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯修饰的玻碳电极。

[0009] 本发明的有益效果是:本发明通过简单的一步水热法得到了三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料,采用该材料制备的电极可以应用于电化学催化析氢中。在催化活性方面,由于这种三维二硫化钼纳米花片是垂直于石墨烯基底上的,因此及具有催化活性的 002 面上边缘活性中心就更容易和溶液中的氢离子接触。相对于平躺的二硫化钼纳米片降低了电子在二硫化钼层与层之间传输的阻力。另外石墨烯具有较好的电子传导和运输作用,有效的降低了催化剂两相间的电阻。提高了催化活性。在催化稳定性方面,由于 002 面上的层间距的扩大,以及三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料中三维结构的形成有利于减少催化剂在长时间使用过程中体积的改变,因此增强了催化剂的稳定性。

附图说明

[0010] 图 1 是本发明制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物扫描电子显微镜图片(SEM)。

[0011] 图 2 是本发明制备三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物高分辨透射电子显微镜图片(HRTEM)。

[0012] 图 3 是本发明制备三维二硫化钼纳米花-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)。

[0013] 图 4 是本发明制备三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物在 0.5M 硫酸中的稳定性测试曲线(Durability test)。

具体实施方式

[0014] 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。

[0015] 实施例 1:本实施例制备三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料,具体包括以下步骤:

(1)将 10mg 已经制备好的氧化石墨烯粉末(GO)加入到含有 10mL 的 N,N 二甲基甲酰胺试剂瓶中,超声半个小时,使石墨烯均匀分散在 N,N 二甲基甲酰胺(DMF)中,得到氧化石墨烯悬浮液:

(2)用电子天平称取 20mg 硫代钼酸胺,并加入到步骤一中的氧化石墨烯悬浮液中。超声 10 分钟使其溶解;

(3)把步骤 2 中的溶液加入到 25mL 四氟乙烯的反应釜中,并在 190℃ 下反应 15h;

(4) 将步骤 3 中反应得到的黑色产物加入乙醇, 离心洗涤, 每次 8min 重复 5 次, 转速为 8000rpm/min 并在 60℃ 下真空干燥 24h, 得到三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料。

[0016] 图 1 为本发明制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的扫描电子显微镜图 (SEM), 从图中可以看出三维二硫化钼花是由超薄的并且垂直于石墨烯基底上的超薄二硫化钼纳米片自组装而成, 从图 1 中可以看出二硫化钼纳米横向尺寸大小为 100-200nm。图 2 为本发明制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的高分辨透射电子显微镜图 (HRTEM)。从图中可以看出二硫化钼纳米片有较少的层数组成, 其 002 面上的层间距为 0.85nm。二硫化钼作为一种电催化析氢催化剂, 其催化活性中心位于 002 面上的边缘。本发明通过合成一种三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料, 得到了二硫化钼纳米花垂直生长在石墨烯上, 不仅得到了有利于氢离子接触的更多的活性中心, 而且降低了电子在 002 面上层与层之间的传输电阻。三维二硫化钼纳米花形成, 使超薄二硫化钼片之间形成了三维网状结构增强了催化剂的稳定性。另外扩大的 002 面的层间距 (0.85nm) 不仅便于更多的氢离子聚集在活性中心的边缘, 而且有效的降低了催化剂在使用过程中体积改变所造成的影响。因此也提高了催化剂的稳定性。

[0017] 实施例 2, 本实施例采用实施例 1 制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料制备玻碳电极, 具体为: 将 3mg 干燥后的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合材料加入到 1.5mL 体积比为 (3:1) 的去离子水-乙醇混合液中, 并加入 120 μ L 质量分数为 5wt%Nafion 溶液中, 超声半个小时后得到悬浮液。然后用移液枪量取悬浮液 5 μ L 的悬浮液滴涂在玻碳电极上, 自然干燥后得到二硫化钼-石墨烯修饰的玻碳电极。

[0018] 实施例 3: 将实施例 2 制备的电极应用于电化学析氢, 具体为:

将三维二硫化钼纳米花-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 $SCE=RHE+0.267V$ 。图 3 为本发明制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的极化曲线 (Polarization curves), 从图中可以看出当过电位为 250mV 时, 电流密度达到了 43mA/cm², 换算成质量电流密度为 304A/g。图 4 为本发明制备的三维二硫化钼纳米花-石墨烯复合物的稳定性测试曲线 (Durability test), 从图中可以看出循环 2000 次后, 其在过电位为 250mV 的电流密度几乎没有改变。表现出了较高的稳定性。

[0019] 本发明方法制备的三维二硫化钼-石墨烯复合物制备方法简单, 重复性高, 可操作性强。作为一种新型的电化学析氢催化剂, 表现出了极高的质量电流密度, 催化稳定性。相对于传统的二硫化钼/石墨烯复合物。其偏置电位为仅 103mV。

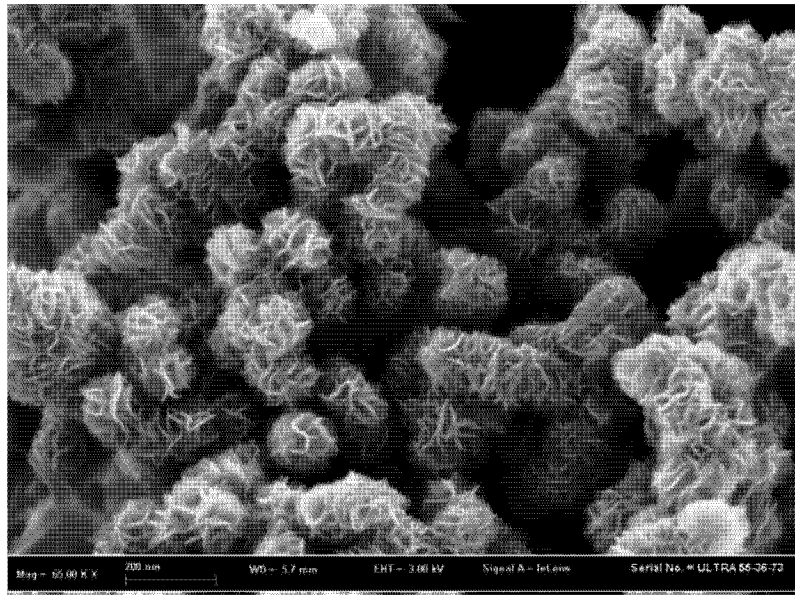


图 1

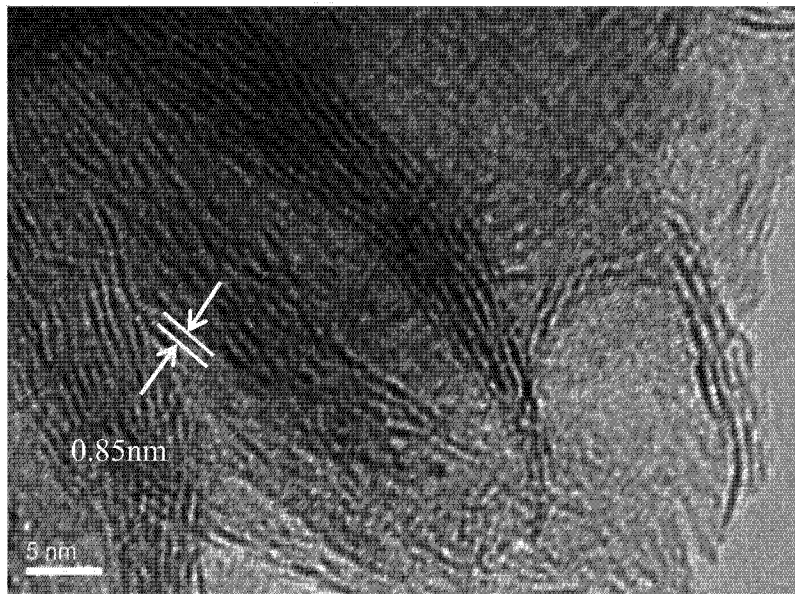


图 2

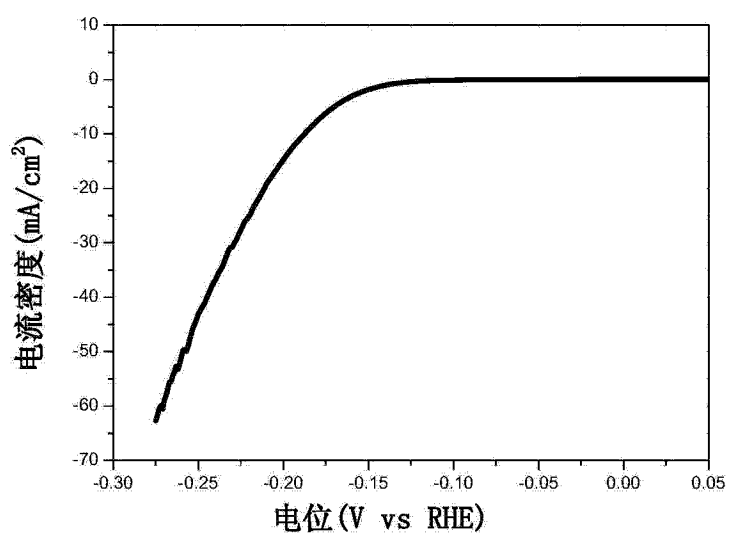


图 3

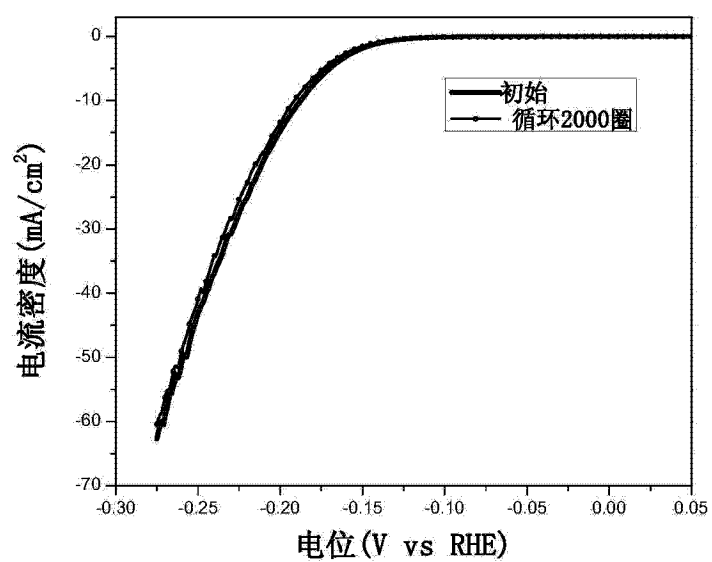


图 4