



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105576216 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201610128883. 3

(22) 申请日 2016. 03. 07

(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

(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.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/587(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料的制备方法以及将其作为电化学析氢催化剂的应用。主要通过一步水热法合成了 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料, 经过超声分散后, 修饰在玻碳电极上, 得到 α -硫化镍 / 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 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料的催化活性大小, 并用循环伏安曲线对 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料的稳定性进行了测试。本发明充分利用 α -硫化镍 / 石墨烯复合材料中 α -硫化镍纳米粒子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, 便于其较长时间在碱性环境下的使用。

1. 一种 α -硫化镍/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)将氧化石墨烯分散于乙二醇与水的混合溶液中,超声获得浓度为6~10mg/mL的氧化石墨烯溶液,然后向氧化石墨烯溶液中加入氯化镍、硫脲,超声分散均匀,获得混合溶液。

(2)将步骤(1)中的混合溶液转移到反应釜中,在180℃-220℃下进行水热反应得到产物,将产物离心后,用去离子水多次洗涤,干燥,获得 α -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)中乙二醇与水的体积比为2:0.75~1.5。

3.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的氧化石墨烯与氯化镍的质量比为0.8~7:50,氯化镍与硫脲的质量比为1:1~5。

4.根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述氧化石墨烯与氯化镍的质量比为4.5:50,氯化镍与硫脲的质量比为1:5。

5.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中反应釜的反应时间为16~20h。

6.一种权利要求1所述方法制备的 α -硫化镍/石墨烯复合材料的应用,其特征在于,所述应用为:将 α -硫化镍/石墨烯复合材料应用于电催化析氢。

一种 α -硫化镍/石墨烯复合材料的制备方法及其应用

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 α -硫化镍/石墨烯复合材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 能源是现代经济的重要支撑,是人类社会生存和发展的重要基础,对经济、社会发展起着不可或缺的重要推动作用。随着中国经济的快速发展和人口的迅速增长,对能源的需求量越来越大,能源消耗大幅增加、传统能源资源日益减少同时所引起的生态环境恶化问题日益凸显。氢气具有资源丰富、热值高、燃烧过程和产物无污染并且易储存和运输等特点,被认为是最有可能替代化石燃料的新能源载体。电催化析氢是产氢的方法之一,传统的电催化析氢催化剂大多为铂之类的贵金属,虽然表现出较为优越的电催化析氢活性,但是贵金属催化剂制备成本高、地球储量少,限制了其进一步发展和实际应用。

[0003] 硫化镍一种金属硫化物,因其较低的析氢过电位而成为制氢的研究热点, α -硫化镍相比 β -硫化镍具有较好的导电性和其他优良的物理特性,使其在碱性条件下具有较高的催化析氢性能,但在长时间的电催化应用过程中,材料形貌与结构会发生破坏,降低其催化的稳定性,不利于长时间的应用。

[0004] 石墨烯是典型的二维材料,由于石墨烯具有很高的比表面积、超强的力学性能、高的导电和导热等优异性能,可以作为许多纳米材料的载体。因此,本发明使用石墨烯和硫化镍的复合纳米结构材料作为电极,石墨烯优良的导电性和稳定性,不仅有利于加速复合材料电极反应过程中的电子传递,减小界面电荷转移电阻,而且有效增强材料在循环过程中的形貌与结构稳定性,从而大大提升其电化学性能。

[0005] 在NiS及其复合材料制备方面,人们进行了不同的探究工作。Yung-Eun Sung等人以乙酰丙酮镍,十二硫醇,油酰胺为原料,通保护气体下高温反应得到NiS纳米粒子(Nanoscale, 2015, 7, 5157-5163)。此方法使用大量的有机试剂,本身价格昂贵外在后处理过程中不宜去除而易影响材料本身的性能。Nguyen Van Hieu等人通过两步法,以先制备的Ni(OH)₂为原料在H₂S气氛下得到 α -硫化镍纳米片(Materials Letters 161(2015)282-285),不仅制备方法复杂且使用较危险的气体作为前驱体,不适用较大规模的制备及应用。

[0006] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种形貌可控的 α 相的硫化镍与石墨烯复合材料,将其第一次应用于电催化析氢领域并表现出良好的催化析氢性能。该 α -硫化镍/石墨烯复合材料具有制备方法简单、可操作性强、催化活性高、稳定性好等特点

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 α -硫化镍/石墨烯复合材料的制备方法及其应用。

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

[0009] (1)将氧化石墨烯分散于乙二醇与水的混合溶液中,超声获得浓度为6~10mg/mL的氧化石墨烯溶液,然后向氧化石墨烯溶液中加入氯化镍、硫脲,超声分散均匀,获得混合溶液。

[0010] (2)将步骤(1)中的混合溶液转移到反应釜中,在180℃-220℃下进行水热反应得到产物,将产物离心后,用去离子水多次洗涤,干燥,获得 α -硫化镍/石墨烯复合材料。

[0011] 进一步地,步骤(1)中乙二醇与水的体积比为2:0.75~1.5。

[0012] 进一步地,步骤(1)中的氧化石墨烯与氯化镍的质量比为0.8~7:50,氯化镍与硫脲的质量比为1:1~5。

[0013] 进一步地,所述氧化石墨烯与氯化镍的质量比为4.5:50,氯化镍与硫脲的质量比为1:5。

[0014] 进一步地,步骤(2)中反应釜的反应时间为16~20h。

[0015] 一种 α -硫化镍/石墨烯复合材料的应用,所述应用为:将 α -硫化镍/石墨烯复合材料应用于电催化析氢。

[0016] 本发明以石墨烯为基底,获得 α -硫化镍/石墨烯复合材料,其中 α -硫化镍纳米粒子均匀分布在石墨烯表面。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,使氯化镍具有良好的分散性,同时,使得氯化镍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,将氯化镍置换成具有催化性质的硫化镍,而不破坏镍离子与石墨烯之间的结合作用,保证硫化镍与石墨烯之间的导电作用,形成结构均匀的 α -硫化镍/石墨烯复合材料。该材料通过引入石墨烯,提高了硫化镍的电子转移能力,具有较好的导电性和稳定性,有效减小了其作为催化剂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,使 α -硫化镍/石墨烯复合材料较单独的硫化镍材料催化性能增强,为新型催化析氢电极材料的发展提供研究基础。

[0017] 本发明的 α -硫化镍/石墨烯复合材料电极第一次应用于电化学催化析氢中,具有高的催化析氢性能和优异的循环稳定性。

附图说明

[0018] 图1是本发明制备的 α -硫化镍/石墨烯复合材料扫描电子显微镜图(SEM)。

[0019] 图2是本发明制备 α -硫化镍/石墨烯复合材料透射电子显微镜图(TEM)。

[0020] 图3是本发明制备 α -硫化镍/石墨烯复合材料高分辨透射电子显微镜图(HRTEM)。

[0021] 图4是本发明制备的 α -硫化镍/石墨烯复合材料拉曼光谱图(Raman)。

[0022] 图5是本发明制备 α -硫化镍/石墨烯复合材料在0.5M KOH中电化学析氢的极化曲线(Polarization curves)。

[0023] 图6是本发明制备 α -硫化镍/石墨烯复合材料在0.5M KOH中的稳定性测试曲线(Durability test)。

具体实施方式

[0024] 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。

[0025] 实施例1:本实施例制备 α -硫化镍/石墨烯复合材料,具体包括以下步骤:

[0026] (1)将不同体积(0.1、0.5、0.75mL)浓度为9mg/mL的氧化石墨烯溶液(GO)加入到含有15mL乙二醇(EG)和水混合溶液(乙二醇与水的体积比为2:1)中的试剂瓶中,超声半个小时,使石墨烯均匀分散在混合溶液中,得到氧化石墨烯悬浮液。

[0027] (2)用电子天平分别称取50mg氯化镍,250mg硫脲,一并加入到步骤(1)中的氧化石墨烯悬浮液中,超声20分钟得到均匀的混合溶液。

[0028] (3)把步骤(2)中的混合溶液加入到25mL聚四氟乙烯的反应釜中,并在200℃下反应18h。

[0029] (4)将步骤(3)中反应得到的黑色产物中加入乙醇,在转速为8000rpm/min,每次10min,重复5次下离心洗涤,并在60℃下真空干燥24h,得到 α -硫化镍/石墨烯复合材。

[0030] 图1、2分别为本发明制备的 α -硫化镍/石墨烯复合物(0.5mL的氧化石墨烯所得到的产物)的扫描电子显微镜图(SEM)和透射电子显微镜图(HRTEM),从图中可以看出 α -硫化镍纳米粒子均匀的分布在石墨烯片上,粒子的横向尺寸大小约为80nm。

[0031] 图3是本发明制备的 α -硫化镍/石墨烯复合物(0.5mL的氧化石墨烯所得到的产物)高分辨透射电子显微镜图,图中的晶格条纹间距为0.296nm,对应于硫化镍的(100)面,与先前报告的 α -硫化镍相对应,说明成功合成了 α -硫化镍纳米粒子。

[0032] 图4是本发明制备的 α -硫化镍/石墨烯复合物(0.5mL的氧化石墨烯所得到的产物)拉曼光谱图(Raman)。从图中可看出在1335 cm^{-1} 和1585 cm^{-1} 处的两个衍射峰分别为氧化石墨烯的特征D峰和G峰。 α -硫化镍/石墨烯复合物的 I_D/I_G 为1.23,相比氧化石墨烯的0.98大大增加,说明通过水热反应氧化石墨烯成功还原为石墨烯。

[0033] 电负性的石墨烯与带正电的镍离子静电吸附,以石墨烯薄片为基底,硫化镍纳米粒子均匀分布其表面,有效防止了纳米粒子的团簇而加大了与电解液的接触,同时石墨烯良好的导电性,加速了电子的转移。 α -硫化镍/石墨烯复合材料中 α -硫化镍纳米粒子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,便于其较长时间在碱性环境下的使用。

[0034] 实施例2,本实施例采用实施例1不同体积的氧化石墨烯制备得到的3个 α -硫化镍/石墨烯复合材料制备玻碳电极,具体为:将5mg干燥后的 α -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80 μL 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5 μL 的悬浮液滴涂在玻碳电极上,自然干燥后得到 α -硫化镍/石墨烯的玻碳电极。

[0035] 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:

[0036] 将 α -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1M KOH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 $\text{SCE}=\text{RHE}+1.08\text{V}$ 。图5为为本发明制备的 α -硫化镍/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192mV时,电流密度达到了10 mA/cm^2 。且当氧化石墨烯与氯化镍的质量比为4.5:50时,制备得到的复合材料相比于其它两个材料具有更好的催化析氢特性。将加入0.5mL的氧化石墨烯所得到的产物进行稳定性测试,如图6所示,从图中可以看出循环1000次后, α -硫化镍/石墨烯复合物的催化活性只有少量的降低,表现出了较高的稳定性。

[0037] 本发明方法制备的形貌可控的 α -硫化镍/石墨烯复合材料制备方法简单,重复性高,可操作性强。作为一种新型的电化学析氢催化剂,表现出了优良的催化活性,相对于传统的硫化镍/石墨烯复合物,其偏置电位为仅91mV,交换电流密度高达 $0.126\text{mA}/\text{cm}^2$,为新型催化析氢电极材料的发展提供研究基础。

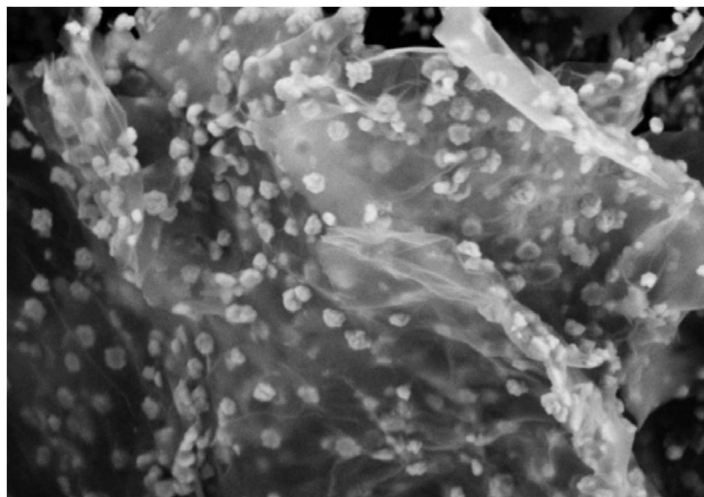


图1

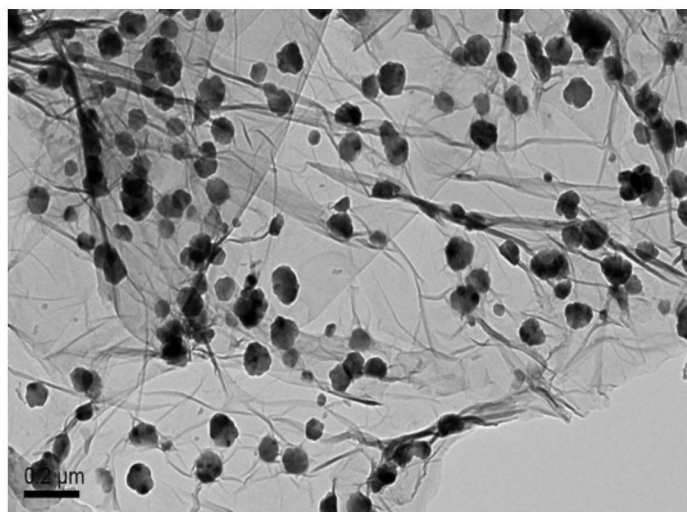


图2

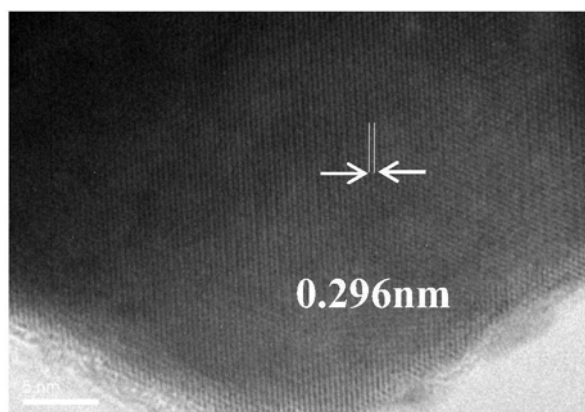


图3

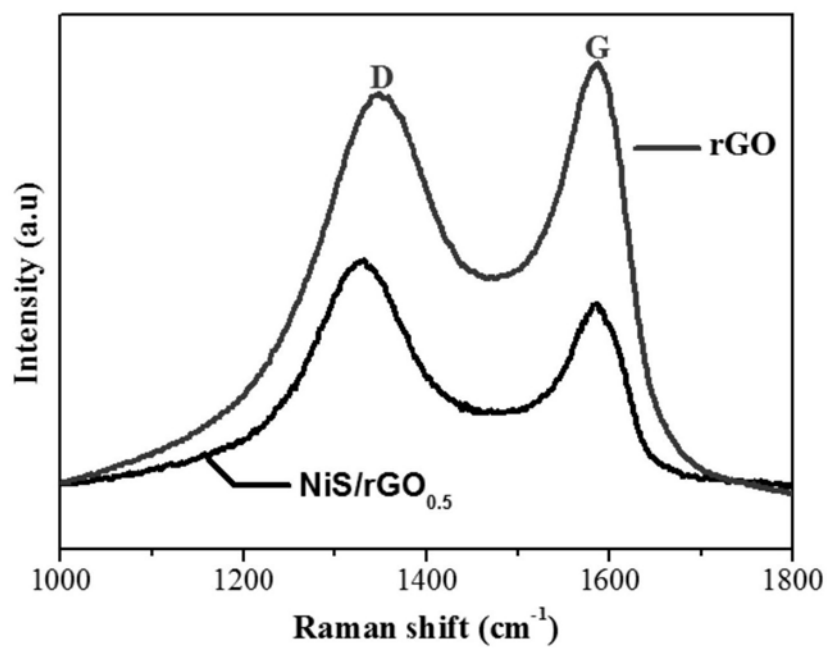


图4

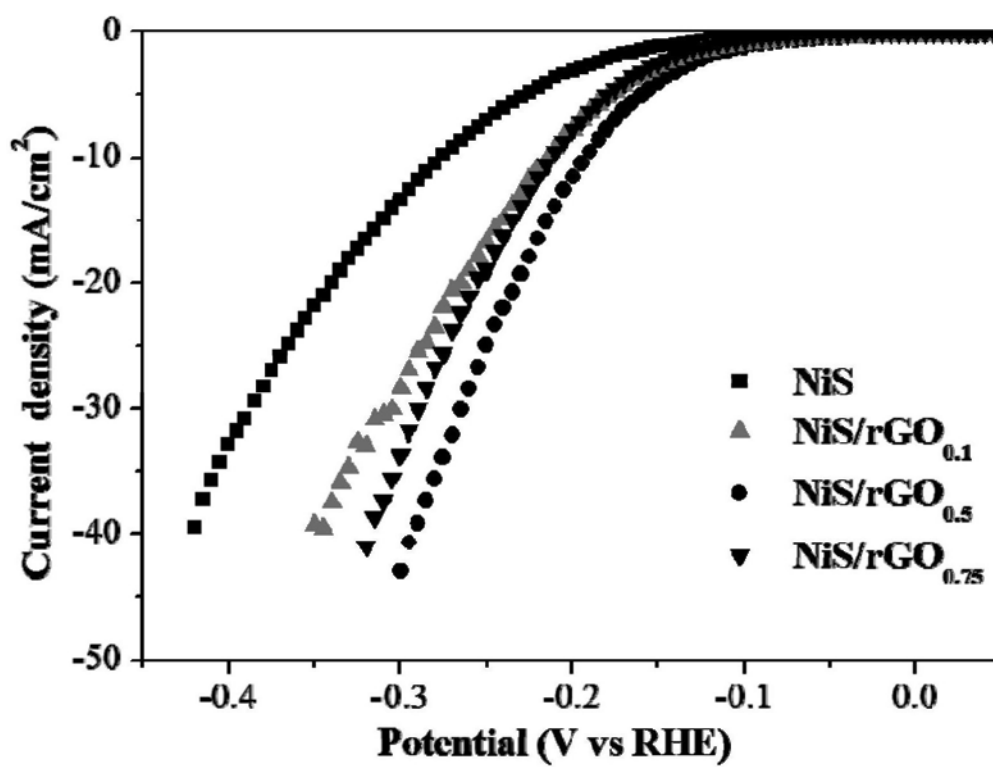


图5

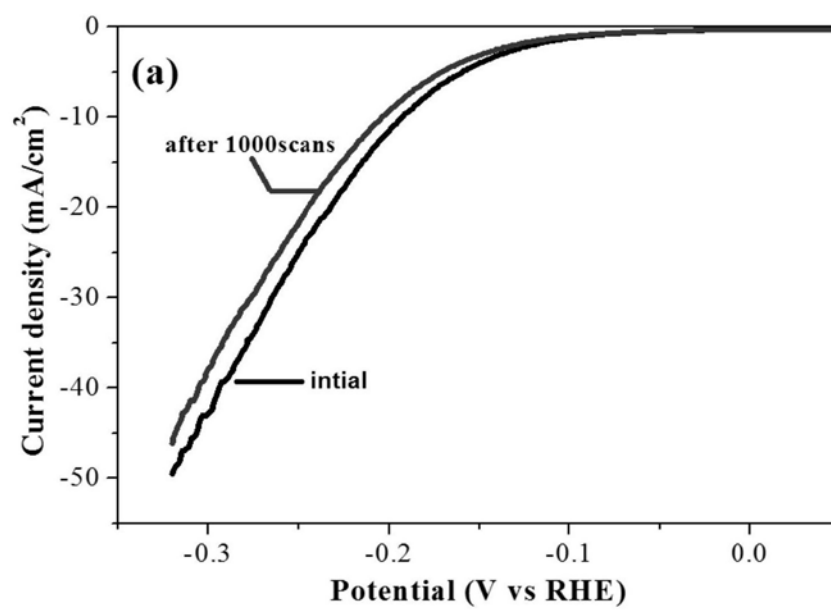


图6