

说明书

一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种锂离子电池负极材料的制备，尤其涉及一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法。

背景技术

锂离子电池具有电压高、比能量高、无记忆效应，循环寿命长，无环境污染等特点，是目前使用最广泛的可充电移动电源，至今为止，它已被广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机、电子翻译器等方面。锂离子电池电极材料是目前锂离子电池研究的核心，其中对于负极材料的研究主要集中于以下几个方面：较低的电极电位、较高的比容量及良好的循环稳定性、与电解质形成稳定的 SEI 膜、与电解质和粘合剂等电池组成部分的良好兼容性、较低的生产成本以及安全无污染的环境友好性。商业锂离子电池的负极材料多为石墨材料。石墨具有结晶的层状结构，易于锂离子在其中的嵌入和脱嵌，形成层间化合物 LiC₆，是一种性能稳定的负极材料。但石墨负极理论比容量仅为 372mAh/g，限制了锂离子电池的进一步发展。

MoS₂是六方晶系无机层状化合物，它由 S-Mo-S 单元堆叠形成层状，层内原子之间由稳定的共价键连接，而层与层之间则由较弱的范德华力结合。作为锂离子电池负极材料，MoS₂的理论容量达到 800mAh/g，其特殊的层状结构利于锂离子的嵌入与脱出。然而，由于其本身低的电子/离子电导率及在脱嵌锂过程中严重的体积膨胀使得其循环稳定性极低。此外，在电池反应过程中，MoS₂与 Li⁺发生反应生成了难溶的 Li₂S，Li₂S 又催化了电解液的分解从而形成了厚的聚合物层导致了不可逆的容量损失，这也是其循环稳定性差的原因。

因此，需要研发一种循环稳定性极高、性能好等优点的复合材料。

发明内容

本发明的目的在于提供了一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其能够解决石墨烯易团聚、难分散、很难获得高比表面积的问题，以及解决 MoS₂ 在循环过程中颗粒容易聚集及其在锂脱嵌过程中体积膨胀等问题。

为实现上述目的，本发明提供了如下的技术方案：

一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

1) 制备三维石墨烯；

2) 配制反应溶液：

将钼酸盐、去离子和硫代乙酰胺溶解后形成均匀的反应溶液；

3) 水热反应及退火：

将三维石墨烯浸渍到反应溶液中，将反应溶液进行水热反应；反应结束后，取出三维石墨烯反复漂洗；漂洗后将三维石墨烯放入充满惰性气体保护的環境中，进行退火，得到三维石墨烯表面上均匀负载 MoS₂ 的复合材料。

优选的，所述钼酸盐和去离子水溶液的浓度为 1-5mg/ml，所述硫代乙酰胺和钼酸盐的质量比为=1：1-1：5。

优选的，所述将反应溶液进行水热反应具体是将反应溶液在 200-250℃ 温度下水热反应 20-30h。

优选的，所述退火是在 320-400℃ 温度下退火 1-5h。

优选的，所述钼酸盐为钼酸钠或钼酸铵。

优选的，所述惰性气体为氩气，氮气，或氩气和氮气混合气体。

优选的，所述制备三维石墨烯具体步骤如下：

1) 提供基底；

2) 在保护气和氢气，温度 800 ~ 1300℃ 条件下，去除基底表面氧化物层后再通入碳源气体，2-10 分钟后关闭碳源气体，将得到的样品迅速冷却至室温，关闭保护气和氢气；

3) 在得到的样品的表面涂布上 PMMA，然后将其放入金属刻蚀液中去除金

属基底，再用去离子水漂洗；

4) 将上述样品放入丙酮或甲苯中，去除 PMMA，接着用乙醇、去离子水依次浸泡清洗；

5) 最后将清洗干净的样品进行冷冻干燥，得到结构完整的三维石墨烯。

优选的，所述的碳源气体为甲烷、甲醇、乙醇或乙烷中的一种或多种，所述的保护气为氩气或氦气。

优选的，所述步骤 3) 中金属刻蚀液为 FeCl_3 溶液、过硫酸铵或 HCl 和 H_2O_2 的混合溶液。

优选的，所述步骤 1) 中保护气流速为 300–600 s. c. c. m.，所述的冷却速率为 200–300°C/min。

本发明的有益效果：(1) 本发明中采用的三维石墨烯，其比表面积比二维石墨烯高出几十万倍，用其制备的复合材料， MoS_2 均匀分布于三维石墨烯表面，分散性好，这样既避免了 MoS_2 纳米粒子在循环过程中聚集，也有效防止了石墨烯的重堆积，从而提高了其循环稳定性；(2) 本发明制得的复合材料在首次充放电循环中，库仑效率达到 85% 左右，之后效率稳定在 97% 左右，经过 200 多次循环放电容量没有出现明显下降现象，表现出优良的循环稳定性；(3) 该复合材料即使有大电流条件下充放电，电极仍能保持稳定的循环行为，表现出优异的高倍率性能；(4) 该复合材料制备的锂离子电池充电时间短，放电时间长，在相同电流密度下充放电时间重复性好。

附图说明

图1 为本发明所述制备方法的流程示意图；

图2 为本发明制备的三维石墨烯/ MoS_2 复合材料在扫速 0.5mV/s 下的前三圈循环伏安曲线图；

图3 为本发明制备的三维石墨烯/ MoS_2 复合材料前三圈的充放电曲线图；

图4 为本发明制备的三维石墨烯/ MoS_2 复合材料及对比材料三维石墨烯、

MoS₂材料三者的循环性能对比图及该复合材料的库仑效率曲线图；

图5 为本发明制备的三维石墨烯/MoS₂复合材料不同倍率电流密度的充放电循环曲线图；

图6 为本发明制备的三维石墨烯/MoS₂复合材料在电流密度1A/g时的循环曲线图；

图7 为本发明制备的三维石墨烯/MoS₂复合材料应用在锂离子电池上的充放电循环过程的充放电时间对比图；

图8 为本发明制备的镍网上负载石墨烯的扫描电镜照片。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图和实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明制备的三维石墨烯材料，在结构上不同于二维的石墨烯，它具有三维空心多孔网状结构，网壁为石墨烯，为层状结构的石墨以及多孔的石墨碳泡沫，具有超低密度表面积、高导热、耐高温、耐腐蚀、延展性、柔韧性好等优点，单层透明且质量较高，制备得到的复合材料既避免了 MoS₂纳米粒子在循环过程中聚集，也有效防止了石墨烯的重堆积，从而提高了其循环稳定性。

如图 1 所示，本发明所述的制备方法制备如下：

S101：制备三维石墨烯；

S102：配制反应溶液；

S103：将三维石墨烯浸渍到反应溶液进行水热反应及退火。

具体的本发明可以采用以下实施方式：

实施例 1

1) 制备三维石墨烯：

将镍网（孔径 0.01mm）放置在水平管式炉中，通入氩气（流速 500 s. c. c. m）

和氢气(200 s. c. c. m.)、1000℃条件下, 加热 10 分钟, 去除表面氧化物层后, 再通入甲烷气体(5 s. c. c. m.), 5 分钟后, 关闭甲烷气体, 保持氩气和氢气的流速不变, 将样品以 200℃/min 的速率快速冷却至室温, 关闭氩气和氢气, 制得单层三维石墨烯, 在镍网/石墨烯结构表面涂布上 PMMA; 然后将其放入 HCl 和 H₂O₂ 体积比为 1: 3 的溶液中将金属镍去掉, 用去离子水漂洗一下; 接着将石墨烯/PMMA 样品放入丙酮中, 将 PMMA 去除; 再用乙醇、去离子水依次浸泡清洗 10min; 最后将清洗干净的三维石墨烯进行冷冻干燥, 得到结构完整的三维石墨烯;

2) 配制反应溶液

将 30mg 钼酸钠 (Na₂MoO₄ · 2H₂O) 和 60mg 硫代乙酰胺 (C₂H₅NS) 溶于 30ml 的去离子水中, 形成均匀的反应溶液;

3) 将三维石墨烯浸渍到反应溶液中进行水热反应及退火

将步骤 1) 得到的三维石墨烯浸渍到步骤 2) 得到的反应溶液中, 将溶液移入聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 在 200℃下进行水热反应 28h; 反应结束后, 用蒸馏水和乙醇反复漂洗 3 次, 然后将样品放入充满氩气的环境中 360℃退火 3h; 最终得到三维石墨烯/MoS₂ 复合材料。

实施例 2

1) 制备三维石墨烯

将镍网(孔径 0.01mm)放置在水平管式炉中, 通入氩气(流速 600 s. c. c. m) 和氢气(250 s. c. c. m.)、900℃条件下, 加热 20 分钟, 去除表面氧化物层后, 再通入甲烷气体(10 s. c. c. m.), 5 分钟后, 关闭甲烷气体, 保持氩气和氢气的流速不变, 将样品以 250℃/min 的速率快速冷却至室温, 关闭氩气和氢气, 制得单层三维石墨烯, 在镍网/石墨烯结构表面涂布上 PMMA; 然后将其放入 HCl 和 H₂O₂ 体积比为 1: 3 的溶液中将金属镍去掉, 用去离子水漂洗一下; 接着将石墨烯/PMMA 样品放入丙酮中, 将 PMMA 去除; 再用乙醇、去离子水依次浸泡清洗 10min; 最后将清洗干净的三维石墨烯进行冷冻干燥, 得到结构完整的三维石墨

烯；

2) 配制反应溶液

将 30mg 钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 90mg 硫代乙酰胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) 溶于 30ml 的去离子水中，形成均匀的反应溶液；

3) 将三维石墨烯浸渍到反应溶液中进行水热反应及退火

将步骤 1) 得到的三维石墨烯浸渍到步骤 2) 得到的反应溶液中，将溶液移入聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中，在 200°C 下进行水热反应 26h；反应结束后，用蒸馏水和乙醇反复漂洗 5 次，然后将样品放入充满氩气的环境中 350°C 退火 4h；最终得到三维石墨烯/ MoS_2 复合材料。

实施例 3

1) 制备三维石墨烯

将镍网（孔径 0.1mm）放置在水平管式炉中，通入氩气（流速 300 s. c. c. m）和氢气（100 s. c. c. m.）、 800°C 条件下，加热 10 分钟，去除表面氧化物层后，再通入乙烷气体（1 s. c. c. m.），10 分钟后，关闭乙烷气体，保持氩气和氢气的流速不变，将样品以 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快速冷却至室温，关闭氩气和氢气，制得单层三维石墨烯，在镍网/石墨烯结构表面涂布上 PMMA；然后将其放入 HCl 和 H_2O_2 体积比为 1: 3 的溶液中将金属镍去掉，用去离子水漂洗一下；接着将石墨烯/PMMA 样品放入丙酮中，将 PMMA 去除；再用乙醇、去离子水依次浸泡清洗 10min；最后将清洗干净的三维石墨烯进行冷冻干燥，得到结构完整的三维石墨烯；

2) 配制反应溶液

将 40mg 钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 60mg 硫代乙酰胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) 溶于 20ml 的去离子水中，形成均匀的反应溶液；

3) 将三维石墨烯浸渍到反应溶液中进行水热反应及退火

将步骤 1) 得到的三维石墨烯浸渍到步骤 2) 得到的反应溶液中，将溶液移入聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中，在 230°C 下进行水热反应 23；反应结束

后，用蒸馏水和乙醇反复漂洗 4 次，然后将样品放入充满氩气的环境中 380℃退火 1h；最终得到三维石墨烯/MoS₂ 复合材料。

对比例 1

实施例 1 中步骤 1) 制备得到三维石墨烯为对比例 1 材料。

对比例 2

将 30mg 钼酸钠和 60mg 硫代乙酰胺溶解于 20ml 去离子水中，得到均匀混合的透明溶液，然后将溶液移入聚四氟乙烯内胆的反应釜中，在 200℃下进行水热反应 28h；反应结束后，样品用蒸馏水和乙醇漂洗 3 次，在 60℃下真空干燥 8h，得到的二硫化钼为对比例 2 材料。

循环对比试验：

如图 2 的循环伏安图所示，对本发明制备的三维石墨烯/ MoS₂ 复合材料的储锂电化学性能进行循环伏安和前三圈充放电测试。可以看到第一次阴极扫描过程中出现 0.45V 和 0.95V 两个还原峰，在随后的阳极扫描过程中 1.7V 出现一个较小的氧化峰，在 2.35V 出现显著的氧化峰；在第二和第三圈的阴极扫描中，在 1V 和 1.82V 出现两个还原峰。如图 3 可以看出，本发明制备的三维石墨烯/ MoS₂ 复合材料的首次放电比容量是 630mAh/g，充电比容量是 539 mAh/g，库仑效率达到 85.56%；

如图 4 所示，改变锂离子电池负极材料，将对比例 1、2 得到的材料和本发明实施例 1 得到的材料作为锂离子电池负极材料，对比三者充放循环稳定性，如图可知，对比例 1 的三维石墨烯循环稳定性好，但比容量低（只有 200mAh/g 左右）；对比例 2 的 MoS₂ 首次放电比电容较高，但循环稳定性差，经过 100 次循环，容量从 1000mAh/g 左右降到 200mAh/g 左右；本发明实施例 1 的三维石墨烯/ 复合材料首次充放电效率达到 85%，且其循环稳定性能优异，经过 100 次循环，容量保持率达到 97%。

如图 5 所示，本发明制备的三维石墨烯/MoS₂ 复合材料具有良好的倍率性能，在不同电流密度下经过 60 多圈循环后，在 1000mA/g 的电流密度下仍能保持 400

多 mAh/g 的容量且循环过程不衰减。当电流密度从 1000mA/g 恢复到 100mA/g 时，三维石墨烯/ MoS₂的可逆容量几乎能迅速恢复到初始 100mA/g 循环时的容量值，并在后来的循环测试中容量没有衰减，维持在 800mAh/g 左右。

如图 6 所示，本发明制备的三维石墨烯/ MoS₂复合材料在电流密度 1A/g 时经过 200 多次充放电循环，比容量没有衰减，表现出优异的循环稳定性。

如图 7 所示，制备的三维石墨烯/ MoS₂复合材料应用在锂离子电池上的充放电循环过程的充放电时间，在不同电流密度下充电时间都很短，从十几到几十分钟，而放电时间在高倍率电流密度下比容量较低放电时间较短，在低倍率电流密度下比容量较高放电时间较长达到 200 多分钟，同时在循环过程不断变换电流密度，在相同的电流密度下充电、放电时间都表现很好的一致性，说明三维石墨烯/ MoS₂复合材料的循环稳定性好。

由此可见，本发明制备的三维石墨烯/ MoS₂复合材料具有更高的可逆容量，更好的循环稳定性和倍率性能。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

1) 制备三维石墨烯；

2) 配制反应溶液：

将钼酸盐、去离子水和硫代乙酰胺溶解后形成均匀的反应溶液；

3) 水热反应及退火：

将三维石墨烯浸渍到反应溶液中，将反应溶液进行水热反应；反应结束后，取出三维石墨烯反复漂洗；漂洗后将三维石墨烯放入充满惰性气体保护的環境中，进行退火，得到三维石墨烯表面上均匀负载 MoS₂的复合材料。

2、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述钼酸盐和去离子水溶液的浓度为 1-5mg/ml，所述硫代乙酰胺和钼酸盐的质量比为 1：1-1：5。

3、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于：所述将反应溶液进行水热反应具体是将反应溶液在 200-250℃温度下水热反应 20-30h。

4、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于：所述退火是在 320-400℃温度下退火 1-5h。

5、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于：所述钼酸盐为钼酸钠或钼酸铵。

6、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于：所述惰性气体为氩气，氮气，或氩气和氮气混合气体。

7、根据权利要求 1 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述制备三维石墨烯具体步骤如下：

1) 提供基底；

2) 在保护气和氢气，温度 800~1300℃条件下，去除基底表面氧化物层后

再通入碳源气体，2-10 分钟后关闭碳源气体，将得到的样品迅速冷却至室温，关闭保护气和氢气；

3) 在得到的样品的表面涂布上 PMMA，然后将其放入金属刻蚀液中去除金属基底，再用去离子水漂洗；

4) 将上述样品放入丙酮或甲苯中，去除 PMMA，接着用乙醇、去离子水依次浸泡清洗；

5) 最后将清洗干净的样品进行冷冻干燥，得到结构完整的三维石墨烯。

8、根据权利要求 7 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述的碳源气体为甲烷、甲醇、乙醇或乙烷中的一种或多种，所述的保护气为氩气或氦气。

9、根据权利要求 7 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 3) 中金属刻蚀液为 FeCl₃ 溶液、过硫酸铵或 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液。

10、根据权利要求 7 所述的三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 1) 中保护气流速为 300-600s. c. m.，所述的冷却速率为 200-300°C/min。

说 明 书 摘 要

本发明公开了一种三维石墨烯/MoS₂复合材料的制备方法，所述方法包括步骤：1) 制备三维石墨烯；2) 配制反应溶液：配置钼酸盐和去离子溶液，然后再往溶液中加入硫代乙酰胺，充分溶解后形成均匀的反应溶液；3) 水热反应及退火：将三维石墨烯浸渍到反应溶液中，将反应溶液进行水热反应；反应结束后，取出三维石墨烯反复漂洗；漂洗后将三维石墨烯放入充满惰性气体保护的環境中，进行退火，得到三维石墨烯表面上均匀负载 MoS₂的复合材料。本发明中采用的三维石墨烯，其比表面积比二维石墨烯高出几十万倍，用其制备的复合材料，MoS₂均匀分布于三维石墨烯表面，分散性好，既避免了 MoS₂纳米粒子在循环过程中聚集，也有效防止石墨烯的重堆积，提高了循环稳定性。

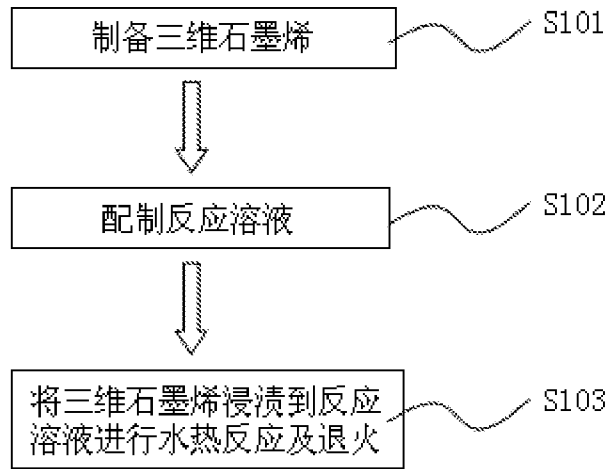


图 1

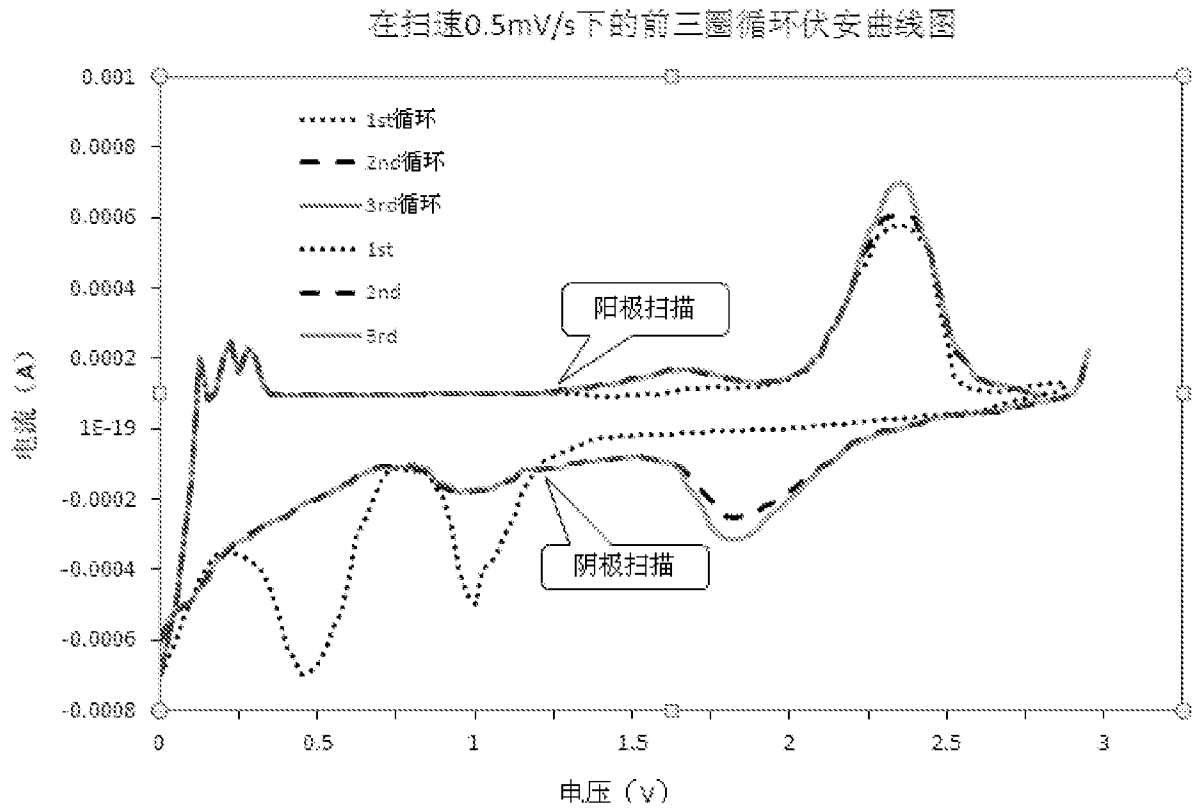


图 2

第1-3圈的充放电曲线图

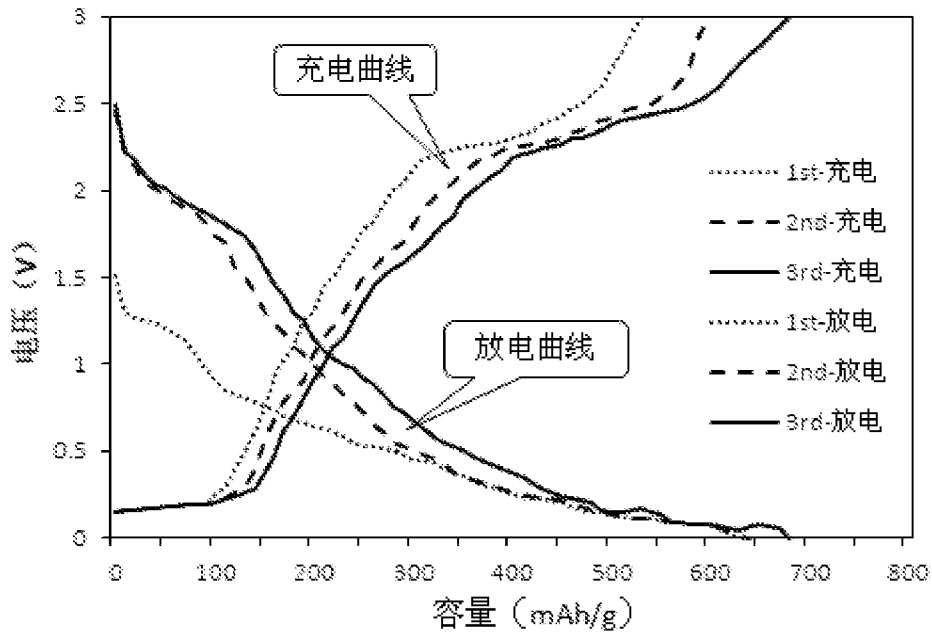


图 3

不同材料循环曲线图及库仑效率

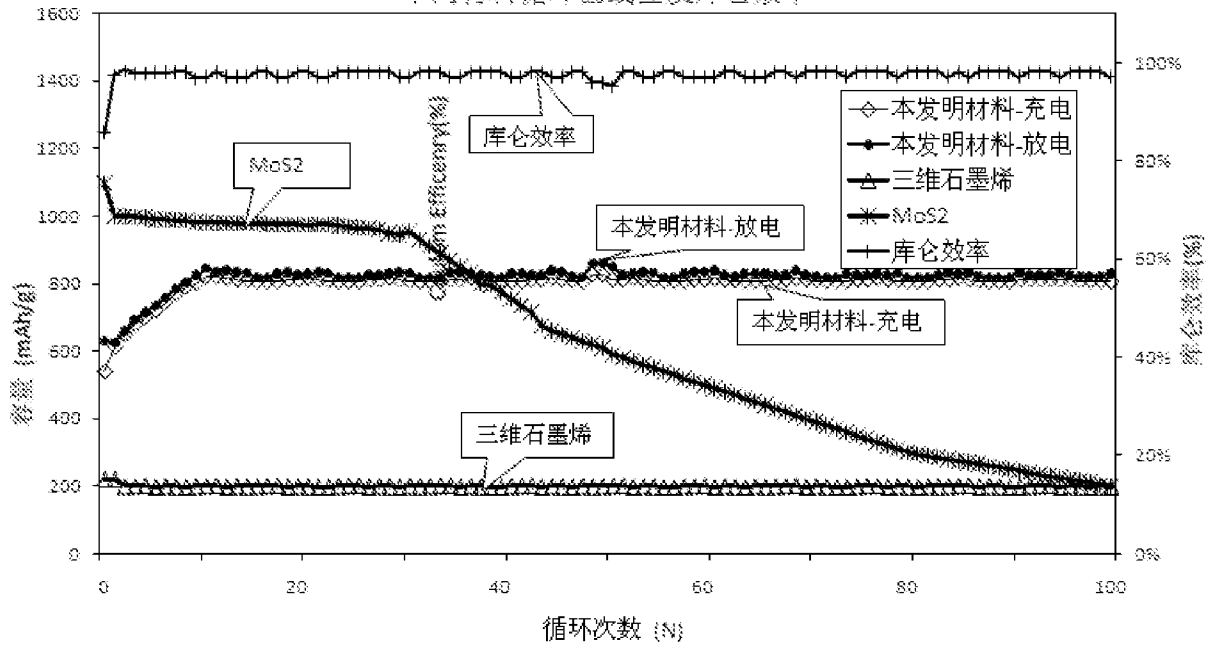


图 4

不同倍率下的充放电循环曲线图

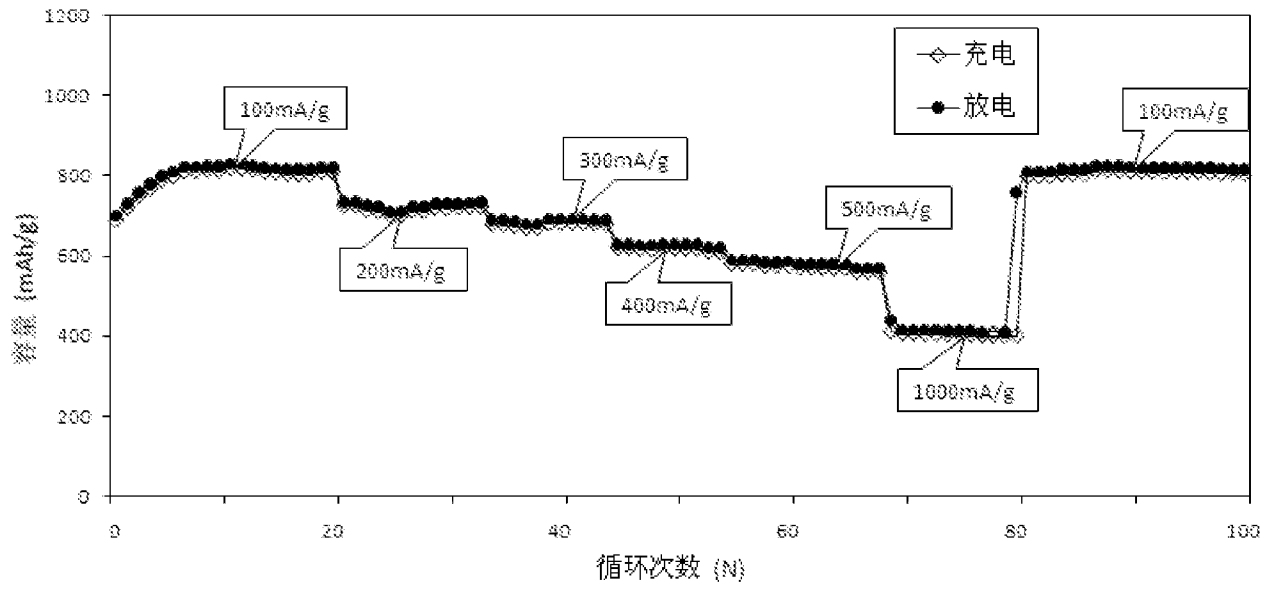


图 5

在电流密度1A/g时的循环曲线图

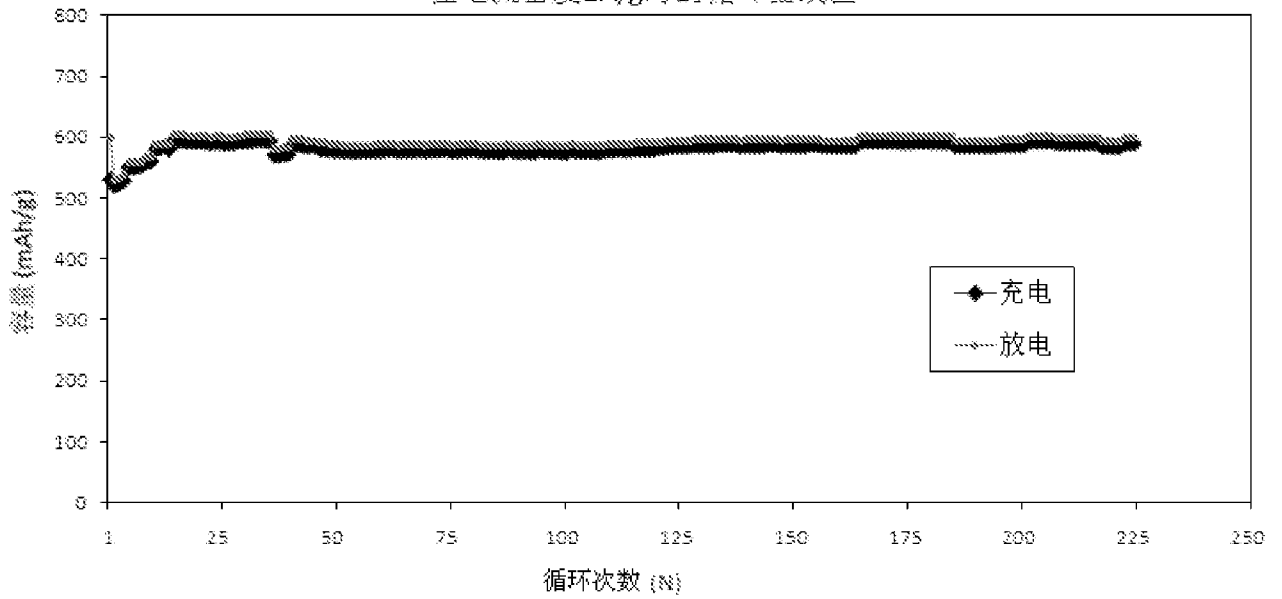


图 6

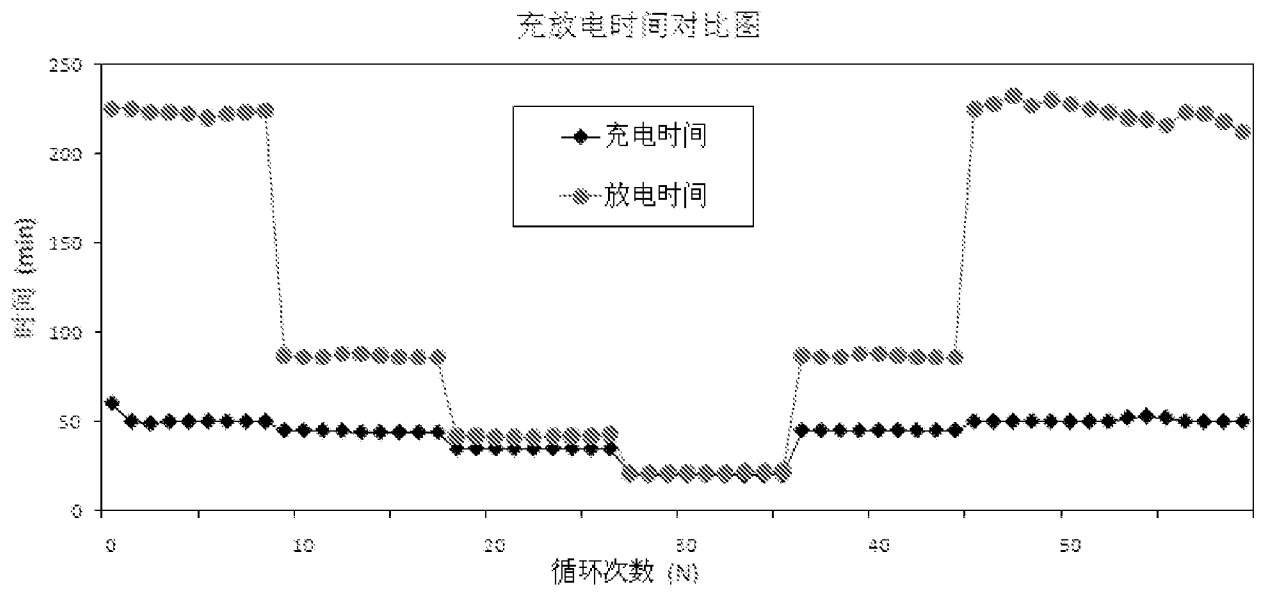


图 7

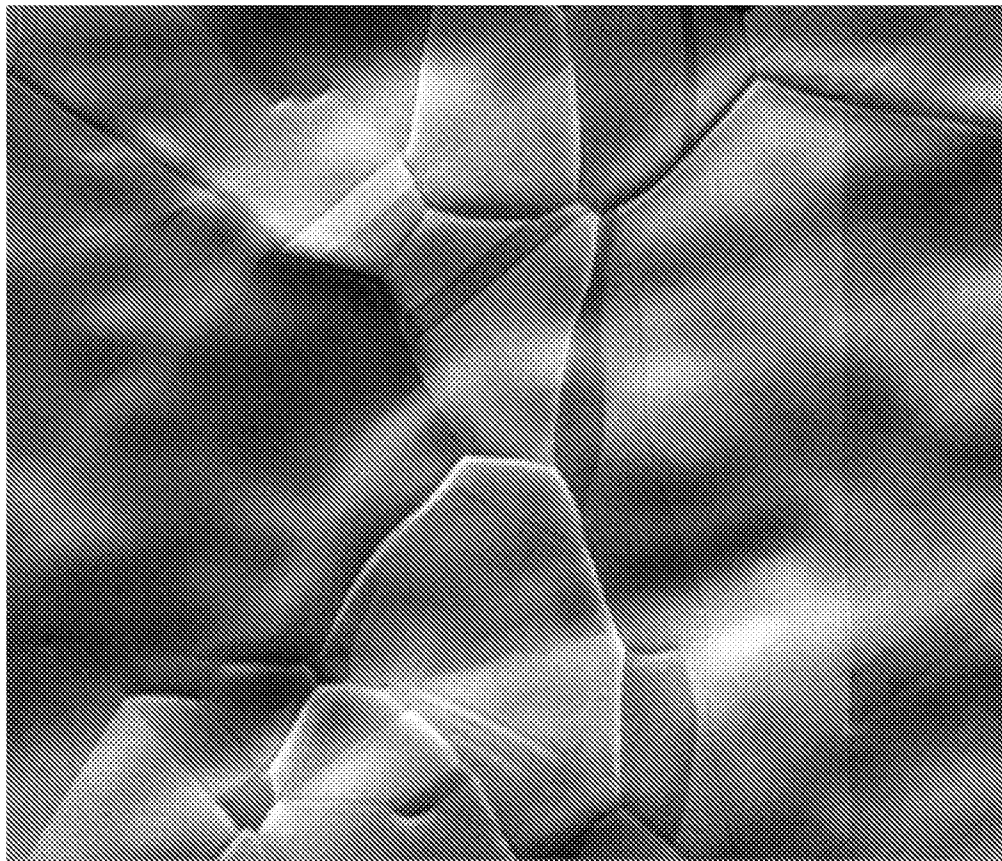


图 8