



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106608653 B

(45)授权公告日 2018.10.16

(21)申请号 201510717505.4

(22)申请日 2015.10.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106608653 A

(43)申请公布日 2017.05.03

(73)专利权人 北京纳米能源与系统研究所

地址 100083 北京市海淀区学院路30号天

工大厦C座

(72)发明人 邹德春 王辉 宋卫星 刘桂成

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 邹飞艳 严政

(51)Int.Cl.

C01G 39/06(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 101851006 A,2010.10.06,全文.

CN 104030360 A,2014.09.10,全文.

CN 104692464 A,2015.06.10,全文.

骆浩.“MoS₂及其夹层化合物的制备与性能研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库(电子期刊)工程科技I辑》.2010,(第4期),B020-77正文第17、19、40-45页.

审查员 姚美玉

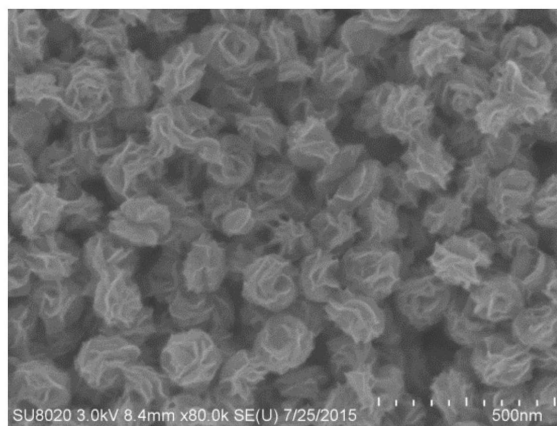
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种单分散球状纳米二硫化钼及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及纳米材料领域,具体提供了一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法、由该方法制得的单分散球状纳米二硫化钼以及由该方法制得的单分散球状纳米二硫化钼的应用。一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法,该方法包括:在水热合成条件下,将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应,对反应所得产物进行洗涤、干燥。本发明所提供的方法所使用的反应物廉价易得、无毒,反应后溶液无毒易处理,由本发明提供的方法制得的单分散球状纳米二硫化钼纯度高,单分散性好。



1. 一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法,其特征在于,该方法包括:在水热合成条件下,将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应,对反应所得产物进行洗涤、干燥,所述硫源为粒径为50nm-10000nm的硫磺,所述无机钼盐与水的质量比为1:(100-190),所述有机添加剂与水的体积比为1:(1-15),所述水热合成条件包括:在密闭条件下进行所述接触反应,反应温度为160-240℃,反应时间为16-27h;且从室温升温至所述反应温度的升温速率不大于5℃/min,所述反应时间不包括升温时间,所述有机添加剂为乙二醇。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述有机添加剂与水的体积比为1:(1-9)。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述无机钼盐选自钼酸钠和/或钼酸铵。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述硫源与水的质量比为1:(150-700)。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述硫源与水的质量比为1:(200-450)。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,反应温度为160-200℃;升温速率为2-4℃/min。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述洗涤为采用无机溶剂和有机溶剂交替离心清洗。

一种单分散球状纳米二硫化钼及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法、由该方法制得的单分散球状纳米二硫化钼以及由该方法制得的单分散球状纳米二硫化钼在太阳能电池、锂离子电池、加氢脱硫和固体润滑剂中的应用。

背景技术

[0002] 能源危机与环境污染是当今人类需要解决的紧迫难题,因此太阳能电池、锂离子电池、光催化降解、脱硫加氢等领域成为全世界关注的热点。过渡金属层状二元化合物二硫化钼(MoS_2)具有很好的光、电、力学、催化等性质;特别是球状纳米二硫化钼,更因为其特殊的结构与较大的比表面积使其在太阳能电池、锂离子电池、光催化降解、脱硫加氢、航空航天等领域有着广阔的应用前景。

[0003] 目前,制备球状纳米二硫化钼的主要方法包括水热法(溶剂热法)和液相沉淀法。这两种方法反应条件相对温和、可操作性强。通过对不同原料的配比、反应温度、反应时间等条件的控制,能够制得不同形貌的纳米二硫化钼。但是,这两种方法普遍存在的问题是:反应温度高,反应所需控制因素比较多;为了得到粒径较小的二硫化钼颗粒,所使用的反应物有一定毒性,大规模生产时易对环境造成损害;而使用较为常见的钼酸钠/钼酸铵、硫脲/硫代乙酰胺等反应物在酸性或碱性条件下得到的二硫化钼产物,粒径往往过大,不能充分发挥纳米二硫化钼的特性。此外,水热法(溶剂热法)制备的纳米二硫化钼往往含有一定量杂质,很难将其彻底除去,严重影响了纳米二硫化钼的性能。

[0004] 综上所述,尽管现有技术能够制得球状纳米二硫化钼,但是制备工艺复杂,所使用的反应物有毒性,并且所制得的球状纳米二硫化钼分散性差,含有一定量的不易除去的杂质,严重影响了球状纳米二硫化钼的性能。

发明内容

[0005] 针对现有技术制备球状纳米二硫化钼所使用反应物有一定毒性、制得的球状纳米二硫化钼分散性差、含有一定量杂质的缺陷,本发明提供一种新的单分散球状纳米二硫化钼的制备方法及由该方法制得的单分散球状纳米二硫化钼。由本发明提供的方法制得的单分散球状纳米二硫化钼纯度高,单分散性好。

[0006] 本发明提供一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法,该方法包括:在水热合成条件下,将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应,对反应所得产物进行洗涤、干燥。

[0007] 本发明还提供了一种由上述方法制得的单分散球状纳米二硫化钼。

[0008] 另外,本发明提供了由上述方法制得的单分散球状纳米二硫化钼在太阳能电池、锂离子电池、加氢脱硫和固体润滑剂中的应用。

[0009] 与现有技术相比,本发明提供的方法具有如下优点:

[0010] 1、本发明所提供的方法工艺简单,易操作;

[0011] 2、本发明所提供的方法重现性好;

- [0012] 3、本发明所提供的方法所使用的反应物廉价易得、无毒，反应后溶液无毒易处理；
- [0013] 4、本发明所提供的方法反应条件温和，可以在较低温度下进行；
- [0014] 5、采用本发明提供的方法制得的球状纳米二硫化钼不含有其他杂质，纯度高，并且单分散性好。
- [0015] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

- [0016] 附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：
- [0017] 图1是实施例1所制得球状纳米二硫化钼的扫描电镜图，放大倍数为60K；
- [0018] 图2是实施例1所制得球状纳米二硫化钼的扫描电镜图，放大倍数为15K；
- [0019] 图3是实施例1所制得球状纳米二硫化钼的X射线衍射图谱。

具体实施方式

- [0020] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。
- [0021] 本发明提供了一种单分散球状纳米二硫化钼的制备方法，该方法包括：在水热合成条件下，将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应，对反应所得产物进行洗涤、干燥。
- [0022] 本发明的发明人通过研究发现在水热合成条件下，将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应，能够制得单分散性好，纯度高的单分散球状纳米二硫化钼。与现有技术相比，本发明在采用无毒、易得的反应物的条件下，取得了更好的技术效果。
- [0023] 本发明中，所述采用本发明提供的方法制得的球状纳米二硫化钼的单分散性好是指采用本发明提供的方法不仅有效抑制了球状纳米二硫化钼颗粒的团聚，并且实现了球状纳米二硫化钼粒径的均匀分布。
- [0024] 在本发明中无机钼盐为钼源，有机添加剂在反应过程中作为分散剂，可以起到抑制纳米颗粒团聚的作用。
- [0025] 在本发明中，对于无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触的方式和顺序没有特别的限制。
- [0026] 根据本发明，优选地，所述将无机钼盐、有机添加剂、硫源和水接触反应的实施方式为将无机钼盐与水混合均匀后，向其中依次加入有机添加剂和硫源，在水热合成条件下反应。采用这种优选的方式更有利于有机添加剂发挥分散剂的作用，制得单分散性更好的球状纳米二硫化钼。
- [0027] 根据本发明，优选地，所述硫源包括粒径为20nm-20000nm的硫磺，优选地，所述硫磺的粒径为50nm-10000nm。采用这种优选的硫磺的粒径使得制得的球状纳米二硫化钼单分散效果更好。
- [0028] 根据本发明的方法，优选以硫源的总重量计，硫磺的含量为60重量%以上，优选为80-100重量%。
- [0029] 根据本发明，优选地，所述有机添加剂与水的体积比为1: (1-15)，优选为1: (1-9)。采用这种优选的比例，能够制得单分散性更好的球状纳米二硫化钼。

- [0030] 根据本发明,优选地,所述有机添加剂选自有机醇中的一种或多种。
- [0031] 所述有机醇优选为二元以上的多元醇,更进一步优选为碳原子数2-6的二元以上的多元醇,如乙二醇、丙三醇和丁二醇中的一种或多种,特别优选为乙二醇。
- [0032] 根据本发明,优选地,所述无机钼盐与水的质量比为1:(100-300),优选为1:(100-190)。
- [0033] 在本发明中,所述无机钼盐可以是钼盐也可以是钼酸盐。
- [0034] 根据本发明,优选地,所述无机钼盐选自钼酸钠和/或钼酸铵。
- [0035] 根据本发明,优选地,所述硫源与水的质量比为1:(150-700),优选为1:(200-450)。
- [0036] 和现有技术相比,本发明提供的方法使用的反应物无毒、易得,并且在水热合成过程中不需要加入酸和碱。整个反应过程工艺简单,并且不会有杂质产生,保证了产品的纯度。
- [0037] 根据本发明,优选地,所述水热合成条件包括:在密闭条件下进行所述接触反应,优选地,所述接触反应在高压水热反应釜中进行。
- [0038] 在本发明中,优选地,所述接触反应在高压水热反应釜中的聚四氟乙烯内衬中进行,聚四氟乙烯能够避免反应时高压水热反应釜中金属离子参与反应产生污染,同时聚四氟乙烯也可以起到密封的作用。
- [0039] 根据本发明,优选反应温度为160-240℃,进一步优选为160-200℃。
- [0040] 根据本发明,优选反应时间为16-27h。
- [0041] 在本发明中,从室温升温至所述反应温度的升温速率优选不大于5℃/min,进一步优选为2-4℃/min。
- [0042] 在本发明中,优选所述反应时间不包括升温时间。
- [0043] 根据本发明,优选地,水热反应完成后,冷却至室温后,对反应得到的产物进行洗涤。
- [0044] 所述洗涤为本领域常规洗涤方法,可以采用无机溶剂和有机溶剂交替离心清洗,去除产物中残余的有机和无机原料。
- [0045] 所述无机溶剂可以采用离子水或清水,所述有机溶剂可以采用无水乙醇。
- [0046] 在本发明中,对所述干燥没有特别的限制,可以为本领域常用的任何干燥方法,可以自然干燥得到单分散球状纳米二氧化钼,也可以在40-60℃真空下进行干燥,优选在真空下进行干燥。采用这种优选方式更有利于得到单分散球状纳米二硫化钼。
- [0047] 本发明提供了由上述制备方法制得的单分散球状纳米二硫化钼。
- [0048] 本发明还提供了上述单分散球状纳米二硫化钼在太阳能电池、锂离子电池、加氢脱硫和固体润滑剂中的应用。
- [0049] 本发明提供的球状纳米二硫化钼单分散性好,纯度高,所使用原料无毒、易得,制备工艺简单,可以广泛应用于太阳能电池、锂离子电池、加氢脱硫和固体润滑剂等技术领域。
- [0050] 以下通过具体实施例详细说明本发明的实施过程和所产生的有益效果,旨在帮助读者更清楚地了解本发明的精神实质所在,但不能对本发明的实施范围构成任何限定。
- [0051] 以下实施例和对比例中扫描电镜照片采用日立SU8020型扫描电子显微镜获得,X

射线衍射图谱采用荷兰帕纳科公司PANalytical得到。

[0052] 实施例1

[0053] (1) 称取0.42g钼酸钠置于100mL的高压水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,并添加60mL的去离子水,搅拌均匀;

[0054] (2) 向步骤(1)所得溶液中添加乙二醇,搅拌均匀,乙二醇加入量使得,乙二醇与步骤(1)所述去离子水的体积比为1:1;

[0055] (3) 向步骤(2)所得溶液中添加0.16g粒径为50nm的硫磺粉,搅拌均匀;

[0056] (4) 将高压水热反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱内,反应原料进行水热合成反应,反应温度为160℃,升温速率为3℃/min,反应时间为27h;

[0057] (5) 反应结束后,待步骤(4)所得溶液自然冷却后,使用去离子水和无水乙醇对该溶液交替洗涤3次;

[0058] (6) 将步骤(5)得到的产物在真空条件下40℃干燥6h,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0059] 图1为本实施例制得的单分散球状纳米二硫化钼的放大倍数为60K的扫描电镜图,图2为本实施例制得的单分散球状纳米二硫化钼的放大倍数为15K的扫描电镜图,从图1和图2中可以看到大量均一的球状纳米二硫化钼,并且球状纳米二硫化钼分布均匀,本发明制备的球状纳米二硫化钼具有较好的单分散性。图3为本实施例制得的单分散球状纳米二硫化钼的X射线衍射图谱,从图3可以看出,采用本发明提供的方法制得的球状纳米二硫化钼没有其他杂质的衍射峰,证明采用本发明提供的方法制得的球状纳米二硫化钼纯度高。

[0060] 实施例2

[0061] (1) 称取0.56g钼酸钠置于100mL的高压水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,并添加60mL的去离子水,搅拌均匀;

[0062] (2) 向步骤(1)所得溶液中添加乙二醇,搅拌均匀,乙二醇加入量使得,乙二醇与步骤(1)所述去离子水的体积比为1:5;

[0063] (3) 向步骤(2)所得溶液中添加0.30g粒径为500nm的硫磺粉,搅拌均匀;

[0064] (4) 将高压水热反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱内,反应原料进行水热合成反应,反应温度为180℃,升温速率为2℃/min,反应时间为24h;

[0065] (5) 反应结束后,待步骤(4)所得溶液自然冷却后,使用去离子水和无水乙醇对该溶液交替洗涤3次;

[0066] (6) 将步骤(5)得到的产物在真空条件下50℃干燥8h,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0067] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度均与实施例1制得的球状纳米二硫化钼相当。

[0068] 实施例3

[0069] (1) 称取0.32g钼酸铵置于100mL的高压水热反应釜聚四氟乙烯内衬中,并添加60mL的去离子水,搅拌均匀;

[0070] (2) 向步骤(1)所得溶液中添加乙二醇,搅拌均匀,乙二醇加入量使得,乙二醇与步骤(1)所述去离子水的体积比为1:9;

[0071] (3) 向步骤(2)所得溶液中添加0.14g粒径为10000nm的硫磺粉,搅拌均匀;

[0072] (4) 将高压水热反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱内,反应原料进行水热合成反应,反应温度为200℃,升温速率为4℃/min,反应时间为16h;

[0073] (5) 反应结束后,待步骤(4)所得溶液自然冷却后,使用去离子水和无水乙醇对该溶液交替洗涤3次;

[0074] (6) 将步骤(5)得到的产物在真空条件下60℃干燥7h,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0075] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度均与实施例1制得的球状纳米二硫化钼相当。

[0076] 实施例4

[0077] 按照实施例3的方法,不同的是将钼酸铵、硫磺粉、乙二醇和水一步混合,具体为:

[0078] (1) 将0.32g钼酸铵、0.14g粒径为10000nm的硫磺粉、6.7mL乙二醇和60mL去离子水于100mL高压水热反应釜聚四氟乙烯内衬中混合,搅拌均匀;

[0079] (2) 将高压水热反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱内,反应原料进行水热合成反应,反应温度为200℃,升温速率为4℃/min,反应时间为16h;

[0080] (3) 反应结束后,待步骤(2)所得溶液自然冷却后,使用去离子水和无水乙醇对该溶液交替洗涤3次;

[0081] (4) 将步骤(3)得到的产物在真空条件下60℃干燥7h,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0082] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度略差于实施例1制得的球状纳米二硫化钼。

[0083] 实施例5

[0084] 按照实施例1的方法,不同的是,使用的硫磺的粒径为20000nm,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0085] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度差于实施例1制得的球状纳米二硫化钼。

[0086] 实施例6

[0087] 按照实施例1的方法,不同的是,步骤(2)所述乙二醇与步骤(1)所述去离子水的体积比为1:15,得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0088] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度差于实施例1制得的球状纳米二硫化钼。

[0089] 实施例7

[0090] 按照实施例1的方法,不同的是,所使用的有机添加剂为丁二醇(用丁二醇代替乙二醇),得到单分散球状纳米二硫化钼。

[0091] 本实施例制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度差于实施例1制得的球状纳米二硫化钼。

[0092] 上述实施例中制得的球状纳米二硫化钼的单分散性和纯度均优于现有技术所提供的球状纳米二硫化钼。本发明提供的方法使用的反应物廉价易得、无毒,反应后溶液无毒易处理,制得的球状纳米二硫化钼不含有其他杂质,纯度高并且单分散性好。上述结果充分表明,本发明所提供的方法具有现有其他方法所不可比拟的优越性。

[0093] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0094] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0095] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

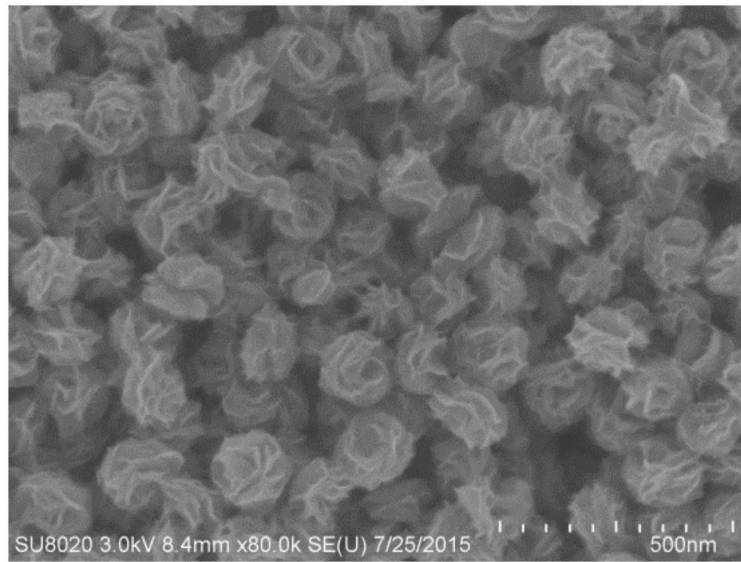


图1

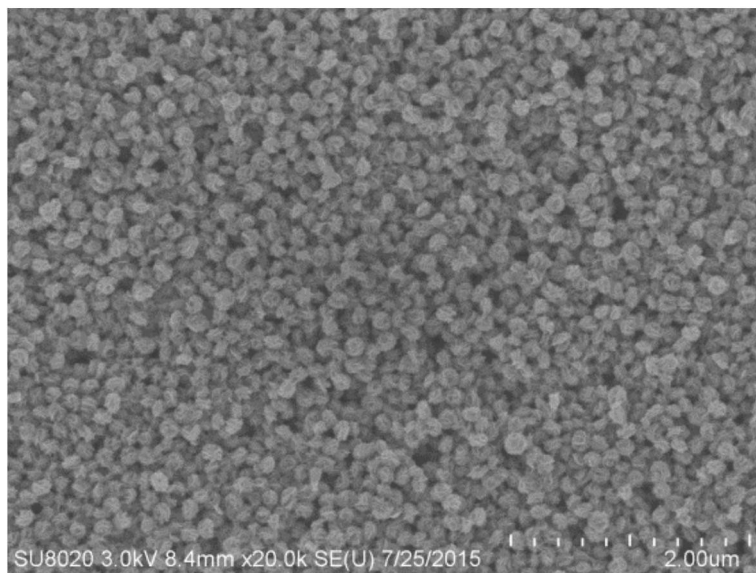


图2

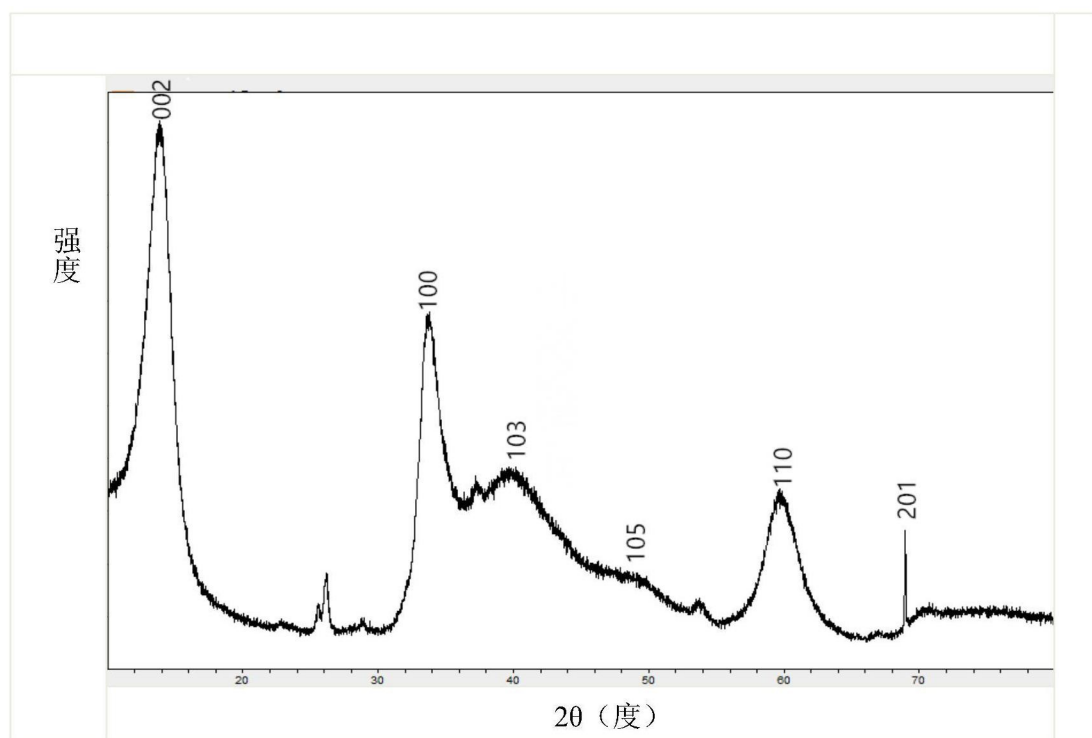


图3