



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108658059 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201810407429.0

C01G 41/02 (2006.01)

(22) 申请日 2018.05.02

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106311223 A, 2017.01.11

申请公布号 CN 108658059 A

CN 101857221 A, 2010.10.13

(43) 申请公布日 2018.10.16

Jong Min Won et al.. Electrochemical properties of W03-reduced graphene oxide composite powders prepared by one-pot spray pyrolysis process.《Journal of Alloys and Compounds》.2016,第688卷第647-653页.

(73) 专利权人 南昌大学

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号

Pengqi Chen et al.. A novel approach to synthesize the amorphous carbon-coated W03 with defects and excellent photocatalytic properties.《Materials and Design》.2016,第106卷第22-29页.

(72) 发明人 陈伟凡 徐强 许云鹏 尧牡丹

王立中 柳丽芸 方晓辰

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115

代理人 施秀瑾

审查员 林丹丹

(51) Int. Cl.

C01B 32/184 (2017.01)

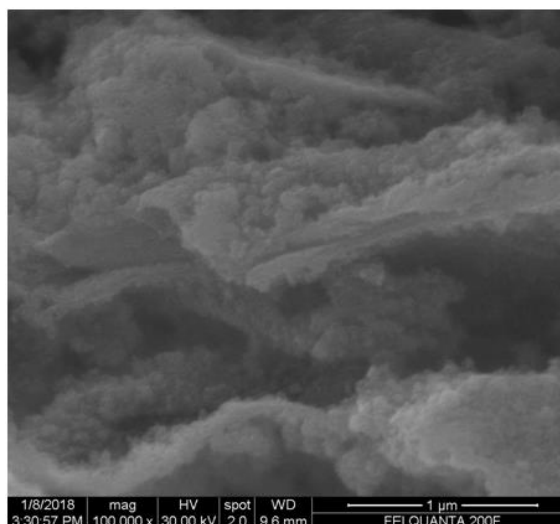
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备方法

(57) 摘要

一种三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备方法,包括以下步骤:根据目标产物的制备量及其中三氧化钨的含量,称取相应量的钨酸铵与适量的硝酸铵和有机燃料,溶于少量水中,加入相应体积的浓度为0.5~5g/L的氧化石墨烯水溶胶中,经搅拌超声得到均匀的混合分散液;(2)将步骤(1)得到的分散液加热浓缩至粘稠,放入温度为300~900℃的加热炉内引燃,燃烧完成后,得到固体产物,即得三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物。本发明合成温度低、时间短、设备简单、成本低廉、高效率、高产率、易于工业化制备。



1. 一种三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备方法,其特征是包括以下步骤:

(1) 根据三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备量及其中三氧化钨的含量,称取相应量的钨酸铵与适量的硝酸铵和有机燃料,溶于少量水中,加入相应体积的浓度为0.5~5g/L的氧化石墨烯水溶胶中,搅拌超声得到均匀的混合分散液;

(2) 将步骤(1)得到的分散液加热浓缩至粘稠,放入温度为300~900℃的炉内加热引燃,燃烧完成后得到三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是步骤(1)中所述的钨酸铵为偏钨酸铵或仲钨酸铵中的一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是步骤(1)中所述硝酸铵的摩尔数为钨酸铵中钨元素摩尔数的1~8倍。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是步骤(1)中所述的有机燃料为甘氨酸、尿素或乙二醇中的一种或两种以上,所加有机燃料的摩尔数为硝酸铵摩尔数的0.1~5倍。

一种三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料合成技术领域,涉及碳基纳米复合材料制备的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯(Graphene,简称 GN)具有导电性好、比表面积大、导热性高、机械强度、弹性优异及化学性质稳定等特殊性能,已大量应用于传感器、生物探测、储能、催化等各个领域。目前,对石墨烯进行掺杂或原位复合,制备功能化石墨烯是现在广泛关注的热点。对于化学掺杂来讲,N原子由于具有与C原子近似的原子半径,可以作为电子供体以取代的方式对石墨烯进行掺杂,生成的氮掺杂石墨烯在电子设备、光伏产业和传感器等方向表现出较纯石墨烯更多优异的性能。三氧化钨(WO_3)是一种n型宽禁带半导体氧化物,价格低廉、易制备、性能稳定、无毒、无害,在光电化学领域得到了广泛应用。 WO_3 与石墨烯复合有助于扩大其比表面积,增大接触面积,从而提高其化学活性,在气体探测、光探测、催化和能源储存等领域展示了广阔的应用前景。

[0003] 目前,各种合成石墨烯负载三氧化钨纳米复合材料的方法根据三氧化钨是否在石墨烯上原位生成可以分为两类:原位合成技术和异位合成技术,其中水/溶剂热法是合成硫化物石墨烯基复合纳米材料应用最广泛的一种原位合成技术。氧化石墨烯(Graphene Oxide,简称 GO)由于含有含氧官能团,能均匀分散在水中,且容易大量合成,成为最常用的原料,如Fang Fang等以 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 为钨源,草酸为沉淀剂,硫酸铵为形貌改进剂,在180 °C下水热处理24 h,洗涤干燥后再在800 °C氩气气氛下处理2h,合成三氧化钨/石墨烯复合物(Fang Fang, Xinyuan Gu, Feilong Wu, et al. Journal of Power Sources, 2016, 320, 231-238);Jie Lian 等以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为钨源,NaCl为形貌改进剂,加入GO分散液中,2 M的盐酸将PH调至2,在180 °C下水热处理24 h,经离心洗涤干燥后,得到三氧化钨/石墨烯复合物(Jie Lian, Mingpeng Yu, Hongtao Sun, et al. Materials Letters, 2013, 108, 29-32);Kyung-Won Park等先将一定量的GO超声分散在5 M 的盐酸中,再加入 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 超声溶解,在140 °C下水热处理6 h,洗涤干燥后,再经过450 °C高温煅烧2 h,得到三氧化钨/石墨烯复合物(Kyung-Won Park, Da-Mi Kim, Si-Jin Kim, et al. Electrochimica Acta, 2015, 163, 132-139)。水/溶剂热法合成三氧化钨/石墨烯复合纳米材料的特点是合成步骤少、无需另加还原剂,但是合成需要高压且时间较长。异位合成技术在合成三氧化钨/石墨烯复合纳米材料方面也有不少报道,其主要包括负载三氧化钨纳米粒子分散液和GO/GN分散液的预先制备以及二者混合还原两个步骤。Gang Gu等首先用 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 HBF_4 为原料120 °C下水热处理10 h,洗涤干燥后得到三氧化钨纳米片,再将三氧化钨纳米片加入到GO分散液中,搅拌几个小时,真空抽滤,再在600 °C氩气气氛下处理2 h,得到三氧化钨/石墨烯复合物(Gang Gu, Fanyan Zeng, Yufei Ren, et al. Electrochimica Acta, 2016, 190, 964-971);II-Doo Kim等首先用静电纺丝法得到钨前驱体/PVP复合纤维,再在500 °C高温处理1 h得到三氧化钨纳米线,将其超声分散在酒精中,再将三氧化钨的酒精分散液与石墨烯的丙酮分散液混合,经过滤洗涤干燥后,得到三氧

化钨/石墨烯复合物(II-Doo Kim, Seon-Jin Choi, Chanyong Choi, et al. Sci Rep., 2015, 5, 8067-8072); Peng Cui等首先用水热法制备三氧化钨纳米棒,将其分散在去离子水中,将GO超声分散在酒精溶液中,再将两种分散液混合,在150 W的氙灯下照射4 h,离心干燥后得到三氧化钨/石墨烯复合物(Peng Cui, Minjie Zhou, Jianhui Yan, et al. Materials Letters, 2012, 89, 258-261)。综上所述,合成三氧化钨/石墨烯复合纳米材料尽管已取得巨大的进展,但是无论是原位合成技术,还是异位合成技术,都涉及洗涤、过滤和干燥等步骤,普遍存在合成步骤多、时间长、固液分离困难、间歇性操作、产量低等诸多问题,严重阻碍了三氧化钨/石墨烯复合纳米材料的商业化合成。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有合成技术的缺陷,提供一种制备三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合纳米材料的新方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0006] 本发明所述的一种三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备方法,包括以下步骤。

[0007] (1)根据三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物的制备量及其中三氧化钨的含量,称取相应量的钨酸铵与适量的硝酸铵和有机燃料,溶于少量水中,加入相应体积的浓度为0.5~5g/L的氧化石墨烯水溶胶中,搅拌超声得到均匀的混合分散液。

[0008] (2)将步骤(1)得到的分散液加热浓缩至粘稠,放入温度为300~900℃的炉内加热引燃,燃烧完成后得到的固体产物,即为三氧化钨/氮掺杂石墨烯复合物。

[0009] 本发明步骤(1)中所述的钨酸铵为偏钨酸铵或仲钨酸铵中的一种或两种。

[0010] 本发明步骤(1)中所述硝酸铵的摩尔数为钨酸铵中钨元素摩尔数的1~8倍。

[0011] 本发明步骤(1)中所述的有机燃料为甘氨酸、尿素或乙二醇中的一种或两种以上,所加有机燃料的摩尔数为硝酸铵摩尔数的0.1~5倍。

[0012] 本发明的主要特点是:(1)产物中三氧化钨为纳米颗粒、大小均匀且在石墨烯上分散性好;(2)本发明通过简单快捷的燃烧法将三氧化钨均匀分散于氮掺杂石墨烯中,具有设备要求低,简单快捷,合成产率高,生产成本低廉,绿色环保的特点,非常适合于工业化生产。

附图说明

[0013] 图1为实施例1样品的XRD图谱,如图所示,图谱中的特征衍射峰与 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (JCDPS-35-0270)的相吻合。

[0014] 图2 为实施例1样品的扫描电镜照片,如图所示,三氧化钨纳米颗粒状均匀地分散在石墨烯上。

[0015] 图3 为实施例2样品的扫描电镜照片,如图所示,三氧化钨纳米颗粒状均匀地分散在石墨烯上。

[0016] 图4 为对比例样品的扫描电镜照片,如图所示,氮掺杂石墨烯为片状。

[0017] 图5 为对比例样品的XRD图谱, 如图所示,图谱上的特征衍射峰与石墨烯(JCDPS-41-1487)的吻合。

[0018] 图6为对比例样品的氮元素分布分析,如图所示,氮元素在石墨烯上分布均匀,得

到产物是氮化石墨烯。

具体实施方式

[0019] 本发明将通过以下实施例和对比例作进一步说明。

[0020] 实施例1。

[0021] 称取3.048 g偏钨酸铵、2.88 g硝铵和1.125 g甘氨酸,溶于少量水中,其中加入20 mL浓度为4 g/L的G0分散液,搅拌均匀并超声分散30 min后,得到均匀的分散液,加热浓缩至粘稠,放入温度为500 °C的马弗炉内引燃,燃烧完成后,冷却至室温,收集固体产物,即得最终产物。

[0022] 实施例2。

[0023] 称取3.048 g偏钨酸铵、2.88 g硝铵和0.9 g尿素,溶于少量水中,其中加入120 mL浓度为4 g/L的G0分散液,搅拌均匀并超声分散30 min后,得到均匀的分散液,加热浓缩至粘稠,放入温度为500 °C的马弗炉内引燃,燃烧完成后,冷却至室温,收集固体产物,即得最终产物。

[0024] 对比例。

[0025] 称取2.88 g硝铵和1.125 g甘氨酸,溶于少量水中,其中加入80 mL浓度为4 g/L的G0分散液,搅拌均匀并超声分散30 min后,得到均匀的分散液,加热浓缩至粘稠,放入温度为500 °C的马弗炉内引燃,燃烧完成后,冷却至室温,收集固体产物,即得最终产物氮化石墨烯。

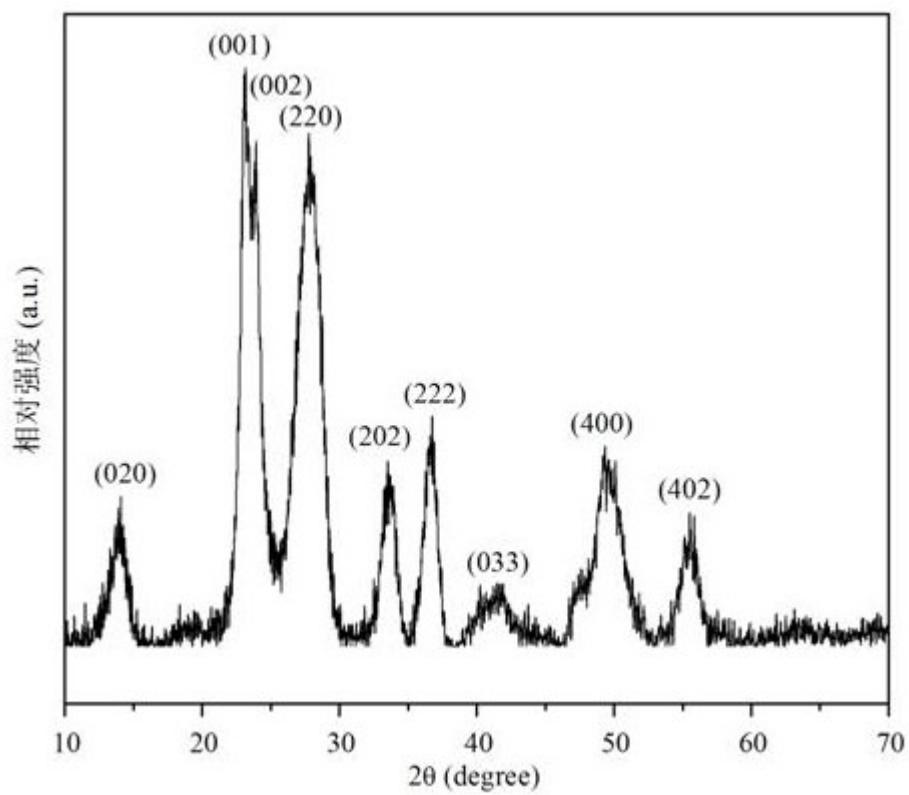


图1

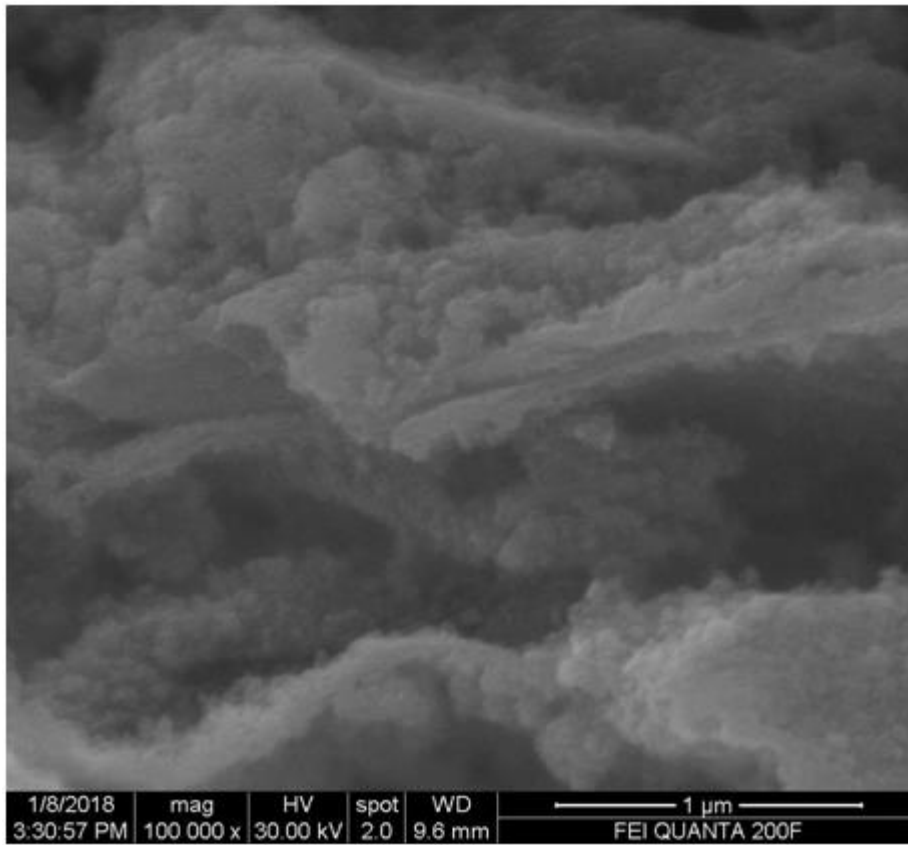


图2

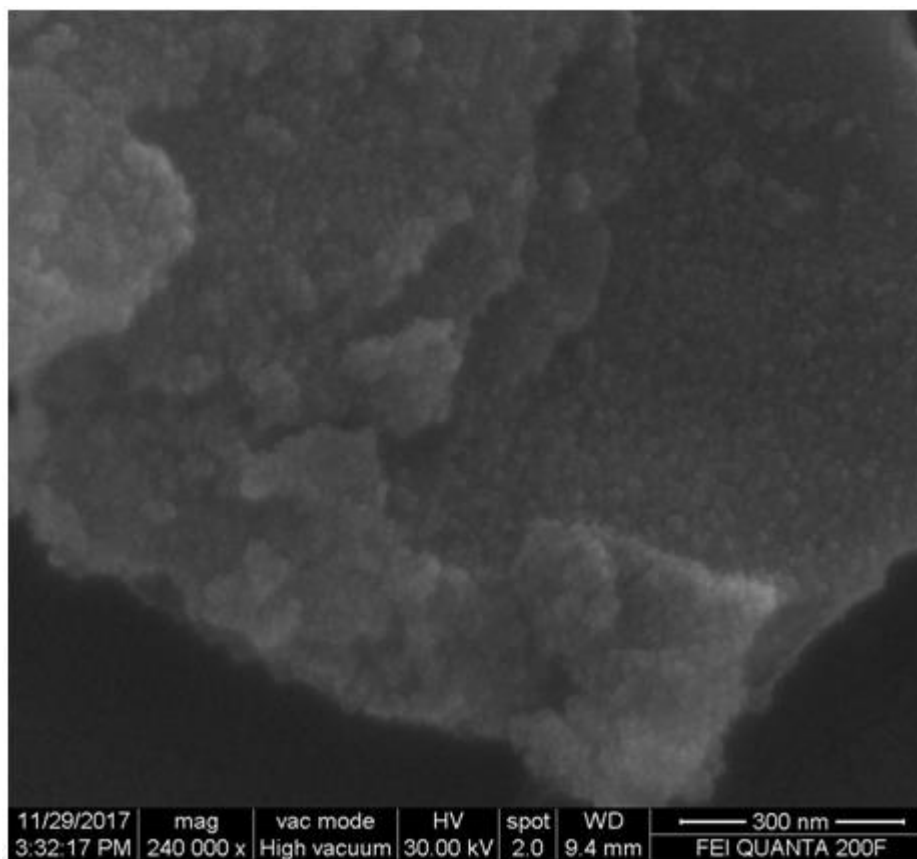


图3

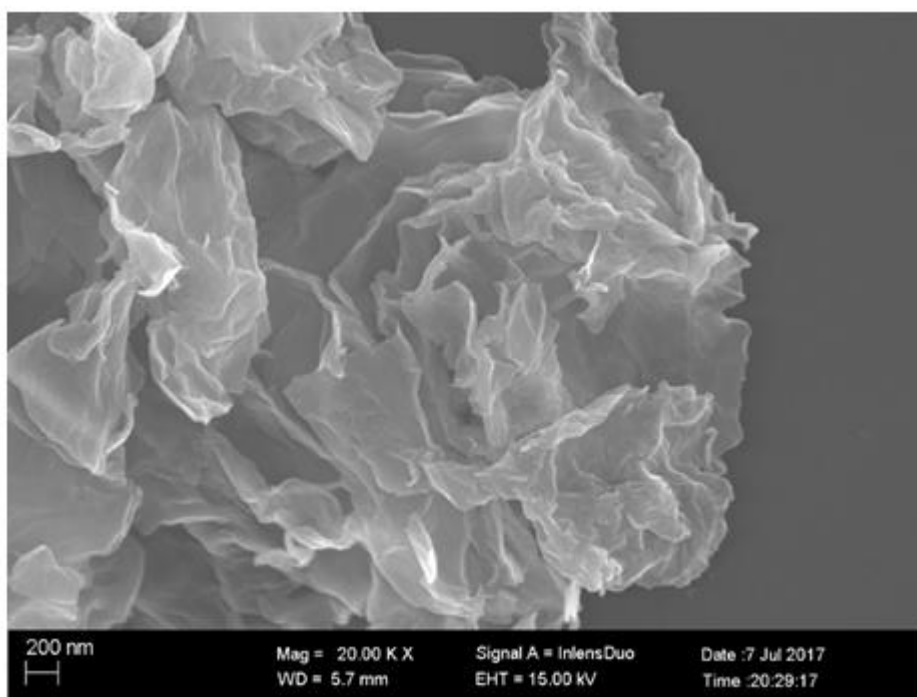


图4

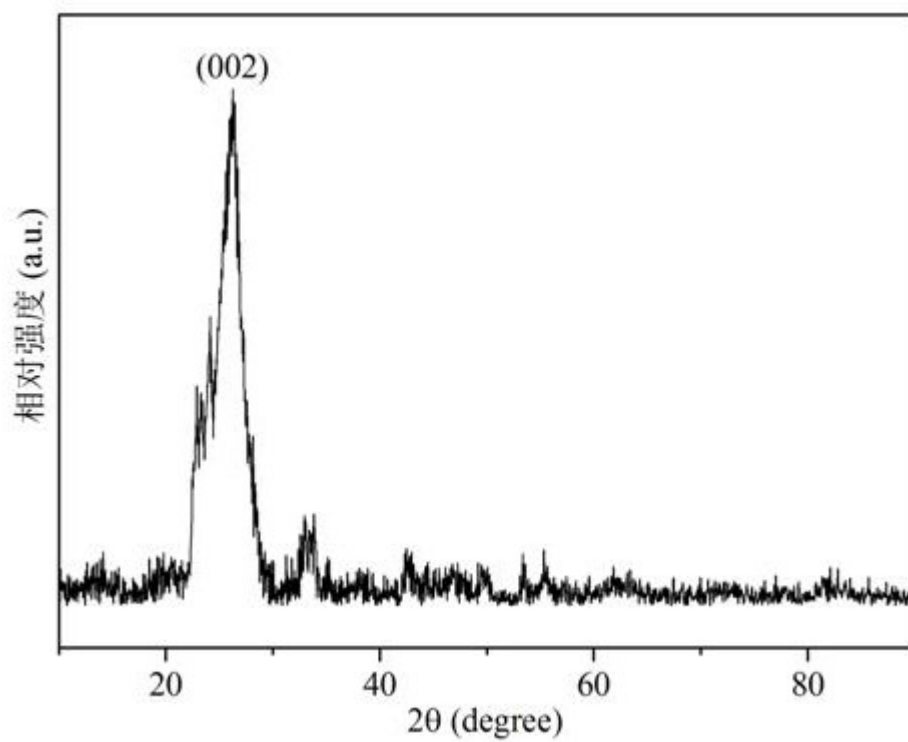


图5

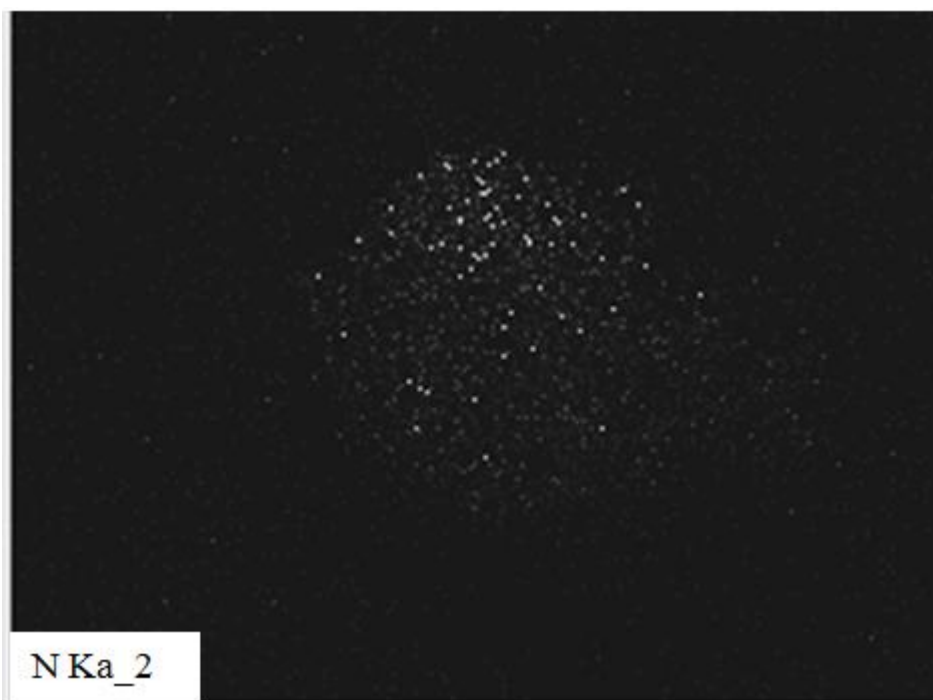


图6