



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106887347 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(21)申请号 201710171745.8

C08L 79/02(2006.01)

(22)申请日 2017.03.22

C08K 7/00(2006.01)

(71)申请人 浙江大学

C08K 3/04(2006.01)

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

C08K 3/30(2006.01)

C08G 73/02(2006.01)

(72)发明人 张启龙 禹玲 王倩倩 杨辉  
罗忠宽

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公  
司 33212

代理人 周世骏

(51)Int.Cl.

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/48(2013.01)

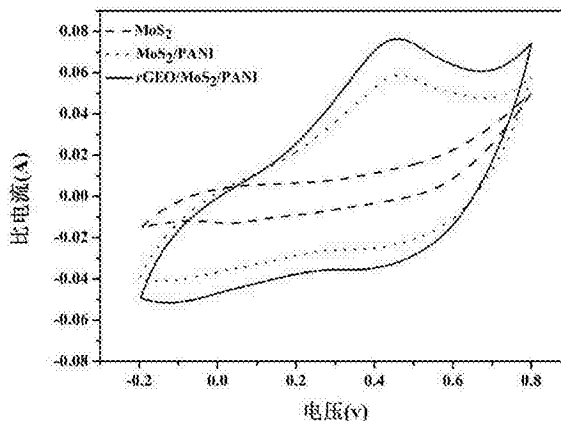
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54)发明名称

石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法

## (57)摘要

本发明涉及材料科学领域,旨在提供一种石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法。包括:将石墨烯分散于去离子水中,然后将三氧化钼与硫氰化钾分散于其中,混合均匀后进行水热反应,沉淀产物洗涤、干燥,得到基体粉末;基体粉末置于稀酸中超声分散,加入苯胺单体和氧化剂搅拌均匀,常温下反应;过滤、洗涤、干燥,得到三元复合电极材料。本发明的制备方法工艺简单、可操作性强,温度合成的条件更为宽裕,对基体材料要求更低,更适用于工业化生产,在超级电容器电极材料的制备中具有广阔的应用前景。能制备出形貌均一、具有良好电化学性能的电极材料,可以同时获得高的双电层电容与赝电容,具有更为优异的循环性能。



1. 一种石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 基体粉末的制备

取适量石墨烯分散于去离子水中,然后将三氧化钼与硫氰化钾按照质量比0.4318:0.728分散于其中,并以磁力搅拌使混合均匀;然后将所得混合溶液移入带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在210℃下反应24小时;反应结束后自然冷却,离心分离得到黑色沉淀产物;沉淀产物依次用乙醇和去离子水洗涤后,在60℃条件下干燥,得到基体粉末;

(2) 常温下原位聚合

取适量基体粉末置于稀酸中超声分散,然后依次加入苯胺单体和氧化剂,搅拌均匀;常温下静置过夜,在基体材料上原位聚合生成聚苯胺;过滤、洗涤反应体系中的固体,在60℃条件下干燥,得到石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述稀酸是浓度为1mol/L的稀盐酸溶液。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中石墨烯与三氧化钼的质量比为0.012~0.024:0.4318。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中基体粉末、苯胺单体和氧化剂的用量关系为:0.04g:1ml:0.1g。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的氧化剂是指碘酸氢钾。

## 石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料科学领域,具体涉及一种超级电容器用石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 发展高性能的能源存储装置是应对当今环境恶化和化石能源枯竭的巨大挑战。超级电容器,又称极端电容器或电化学电容器,分为以碳材料为主的双电层电容与以过渡金属氧化物或硫化物、导电聚合物为主的赝电容(法拉第电容)。其能量密度是传统电容器的几百倍,具有充放电速率快、温度适应范围宽、循环寿命长、无污染等优良特性,因而引起了研究人员的广泛关注。

[0003] 目前,用作超级电容器的电极材料中,以石墨烯为代表性的碳材料具有较高的比表面积和稳定性,在充放电循环中可逆性较高,寿命较长,但制作过程复杂、片层间极易团聚;过渡金属氧化物,可获得比双电层电容更高的赝电容,导电性能优异,具有非常好的应用前景,但价格昂贵,限制了它的商业化发展。而目前新兴的与石墨烯结构类似的过渡金属硫化物,特别是如今研究较多的二硫化钼,虽也具有较高的比表面积与优异的循环稳定性,但导电性能差,同样极易团聚。

[0004] 与前两类相比,导电聚合物如导电性能最好的聚苯胺,同时兼有充放电时间短、成本低等优势,但在多次充放电循环后,循环稳定性以及相关电化学性能都明显降低,且目前合成导电聚合物的方法主要为低温下的原位聚合与电化学沉积,工艺条件较为苛刻,进一步限制了其工业化生产。

[0005] 因而,将碳材料、过渡金属氧化物或硫化物及导电聚合物进行二元或三元复合,利用复合材料的协同效应,发挥各自材料的优势、克服各自的缺陷,成为了目前制备超级电容器电极材料的趋势。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的问题是,克服现有技术中的不足,提供一种石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法。

[0007] 为解决技术问题,本发明所采用的技术方案是:

[0008] 提供一种石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 基体粉末的制备

[0010] 取适量石墨烯分散于去离子水中,然后将三氧化钼与硫氰化钾按照质量比0.4318:0.728分散于其中,并以磁力搅拌使混合均匀;然后将所得混合溶液移入带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在210℃下反应24小时;反应结束后自然冷却,离心分离得到黑色沉淀产物;沉淀产物依次用乙醇和去离子水洗涤后,在60℃条件下干燥,得到基体粉末;

[0011] (2) 常温下原位聚合

[0012] 取适量基体粉末置于稀酸中超声分散,然后依次加入苯胺单体和氧化剂,搅拌均匀;常温下静置过夜,在基体材料上原位聚合生成聚苯胺;过滤、洗涤反应体系中的固体,在60℃条件下干燥,得到石墨烯-二硫化钼-聚苯胺三元复合电极材料。

[0013] 本发明中,所述稀酸是浓度为1mol/L的稀盐酸溶液。

[0014] 本发明中,步骤(1)中所述的石墨烯与三氧化钼的质量比为0.012~0.024:0.4318。

[0015] 本发明中,步骤(2)中基体粉末、苯胺单体和氧化剂的用量关系为:0.04g:1ml:0.1g。

[0016] 本发明中,步骤(2)中所述的氧化剂是指碘酸氢钾。

[0017] 发明原理描述:

[0018] 在基体粉末的制备过程中,以三氧化钼与硫氰化钾制备获得二硫化钼。二硫化钼在结构上与石墨烯有很大的相似性,使得其在作为超级电容器电极材料时为双电荷存储提供了大的比表面积。但二硫化钼导电性较差且极易团聚,因而水热法制得的石墨烯/二硫化钼复合材料不仅可以使产物保持独特的双电层结构,有效缓解了二硫化钼的团聚,也由于还原氧化石墨烯的掺杂提高了石墨烯/二硫化钼作为基体材料时的导电性。

[0019] 本发明通过水热法与常温下原位聚合法相结合的方法,制备出石墨烯/过渡金属硫化物/导电聚合物复合材料,并将其作为一种超级电容器用电极材料,通过这三种材料的协同作用,提升整体材料的电化学性能,从而实现所得电极材料在具有高比容量的同时保持良好的循环稳定性。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0021] 1、本发明的制备方法工艺简单、可操作性强,可在常温下原位聚合合成聚苯胺,并生长于基体材料上,相对于目前广泛采用的冰浴或电化学沉积合成聚苯胺来说,温度合成的条件更为宽裕,对基体材料要求更低,更适用于工业化生产,在超级电容器电极材料的制备中具有广阔的应用前景。

[0022] 2、通过水热法与原位聚合法相结合的方法,能制备出形貌均一、具有良好电化学性能的石墨烯/二硫化钼/聚苯胺复合电极材料,即在制备的高导电性棒状聚苯胺生长于片层状石墨烯/二硫化钼基体上,通过石墨烯/二硫化钼复合材料与聚苯胺的协同作用,合成的三元复合材料可以同时获得高的双电层电容与赝电容。因而,石墨烯/二硫化钼/聚苯胺复合电极材料在提高比容量的同时,也由于基体材料片状的结构优势,具有更为优异的循环性能。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例中所制备的G3粉末的SEM照片。

[0024] 图2为实施例所制备的G3粉末与对比例中所制备产物作为超级电容电极材料时扫速为50mv的CV曲线。

[0025] 图3为实施例所制备的G3粉末与对比例中所制备产物作为超级电容电极材料时在1A/g电流下的恒电流充放电曲线。

[0026] 图4为实施例所制备的G3粉末与对比例中所制备产物作为超级电容电极材料时在1A/g电流下的循环寿命曲线。

## 具体实施方式

[0027] 下面的实施例可以使本专业的专业技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明:

[0028] 下面结合实施例和对比例对本发明作进一步描述。

### [0029] 实施例

[0030] (1) 分别取石墨烯12mg、16mg、20mg、24mg、40mg加入40ml去离子水中超声分散30min,将0.4318g  $\text{MoO}_3$ 与0.728g硫氰化钾加入上述溶液,磁力搅拌20分钟使其均匀分散,将所述溶液移入50ml带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在210℃下反应24小时。

[0031] (2) 反应结束后,离心分离获得黑色沉淀产物,并分别记为M1、M2、M3、M4、M5,并用乙醇和去离子水分别洗涤沉淀产物3次,移入60℃烘箱中干燥,得到基体粉末。

[0032] (3) 分别取上述干燥后的M1、M2、M3、M4、M5基体粉末0.04g,均匀分散于100ml浓度为1mol/L的盐酸溶液中,加入1ml苯胺单体并均匀搅拌15min,之后向所得混合溶液中加入100ml含有0.1g $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 的水溶液,搅拌均匀后静置过夜。

[0033] (4) 将静置过夜的溶液以乙醇和去离子水分别洗涤3次,再次移入60℃烘箱中干燥得到最终的复合材料,并分别记为G1、G2、G3、G4、G5。

[0034] (5) 分别将所得的复合材料与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1混合后涂覆于不锈钢网上,将不锈钢网片移入60℃烘箱中干燥过夜后在室温下采用上海辰华电化学工作站测试其电化学性能,其中,对电极为铂片电极,参比电极为甘汞电极;另取部分制得的复合材料与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1涂覆于不锈钢网上,组装成电池后在室温下采用蓝电测试仪测试其循环性能。测试过程中所用电解液均为1mol/L硫酸溶液。

### [0035] 对比例1

[0036] (1) 将0.4318g  $\text{MoO}_3$ 与0.728g硫氰化钾加入40ml去离子水中,磁力搅拌20分钟使其均匀分散,将所述溶液移入50ml带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在210℃下反应24小时。

[0037] (2) 反应结束后,离心分离获得黑色沉淀产物,记为P1,并用乙醇和去离子水分别洗涤沉淀产物3次,移入60℃烘箱中干燥。

[0038] (3) 将干燥后所得的P1粉末与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1混合后涂覆于不锈钢网上,将不锈钢网片移入60℃烘箱中干燥过夜后在室温下采用上海辰华电化学工作站测试其电化学性能,其中,对电极为铂片电极,参比电极为甘汞电极;另取部分制得的电极材料与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1涂覆于不锈钢网上,组装成电池后在室温下采用蓝电测试仪测试其循环性能。测试过程中所用电解液均为1mol/L硫酸溶液。

### [0039] 对比例2

[0040] (1) 将0.4318g  $\text{MoO}_3$ 与0.728g  $\text{KSCN}$ 加入40ml去离子水中,磁力搅拌20分钟使其均匀分散,将所述溶液移入50ml带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,在210℃下反应24小时。

[0041] (2) 反应结束后,离心分离获得黑色沉淀产物,记为P2,并用乙醇和去离子水分别洗涤沉淀产物3次,移入60℃烘箱中干燥。

[0042] (3) 取上述干燥后的P2粉末0.04g均匀分散于100ml浓度为1mol/L的盐酸溶液中,

加入1ml苯胺单体并均匀搅拌15min,之后向所得混合溶液中加入100ml含有0.1gKH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的水溶液,搅拌均匀后静置过夜。

[0043] (4)将静置过夜的溶液通过乙醇和去离子水分别洗涤3次,再次移入60℃烘箱中干燥得到最终的复合材料。

[0044] (5)将所得的复合材料与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1混合后涂覆于不锈钢网上,将不锈钢网片移入60℃烘箱中干燥过夜后在室温下采用上海辰华电化学工作站测试其电化学性能,其中,对电极为铂片电极,参比电极为甘汞电极;另取部分制得的复合材料与乙炔黑、聚四氟乙烯溶液以质量比8:1:1涂覆于不锈钢网上,组装成电池后在室温下采用蓝电测试仪测试其循环性能。测试过程中所用电解液均为1mol/L硫酸溶液。

[0045] 实施效果

[0046] 图1为实施例中制得G3粉末的SEM照片,可以发现,产物是由棒状聚苯胺在基体材料上生长所构建的三维结构。

[0047] 表1为实施例与对比例中所制备产物作为超级电容电极材料时的电容值,可以发现,石墨烯的引入则使三元复合材料电容明显提高,最高达到产物G3的电容值531F/g,且均高于二硫化钼与聚苯胺二元复合材料的电容值356.33F/g与二硫化钼一元材料的电容值163.14F/g。

[0048] 图2~图4示出了实施例中制得G3与对比例所制备的产物作为超级电容器电极材料时的电化学性能。图2为50mv扫速下的cv曲线,除明显观察到的氧化还原峰外,可以看出,二硫化钼与聚苯胺复合后,制得的复合材料的电容明显增加,而加入石墨烯后,三元复合材料电化学性能进一步增加,且与图3即恒电流充放电曲线刚好对应。图4则展示出在1A/g电流下产物作为电极材料时的循环寿命曲线,纯二硫化钼在循环1000次后可以稳定的保持为原电容的93.16%,随着聚苯胺的聚合,对比例2制得的聚苯胺/二硫化钼复合材料可以保持在原电容的87.88%,而实施例制得的石墨烯/二硫化钼/聚苯胺复合材料G3则可以保持在原电容的91.4%。

[0049] 表1为实施例与对比例中所制备产物作为超级电容电极材料时的电容值。

[0050]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
编号	G1	G2	G3	G4	G5	P1	P2
电容 (F/g)	407	450.33	531	430.67	374.67	356.33	163.14

[0051] 需要说明的是,上述实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

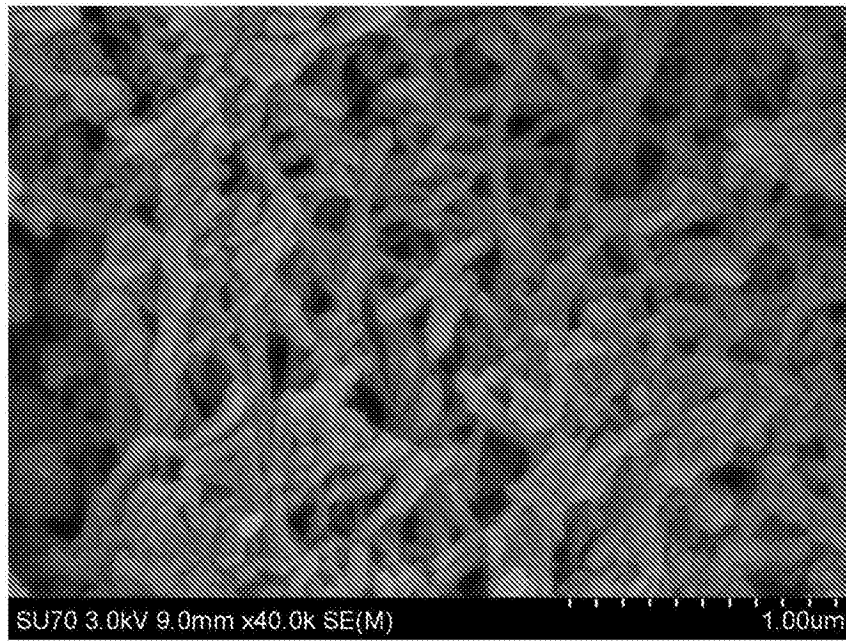


图1

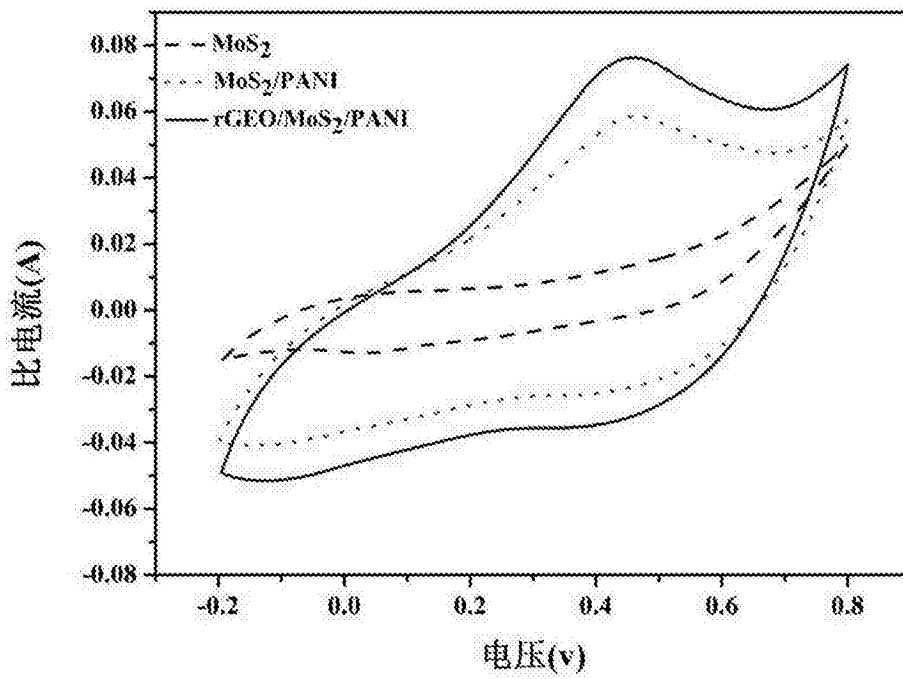


图2

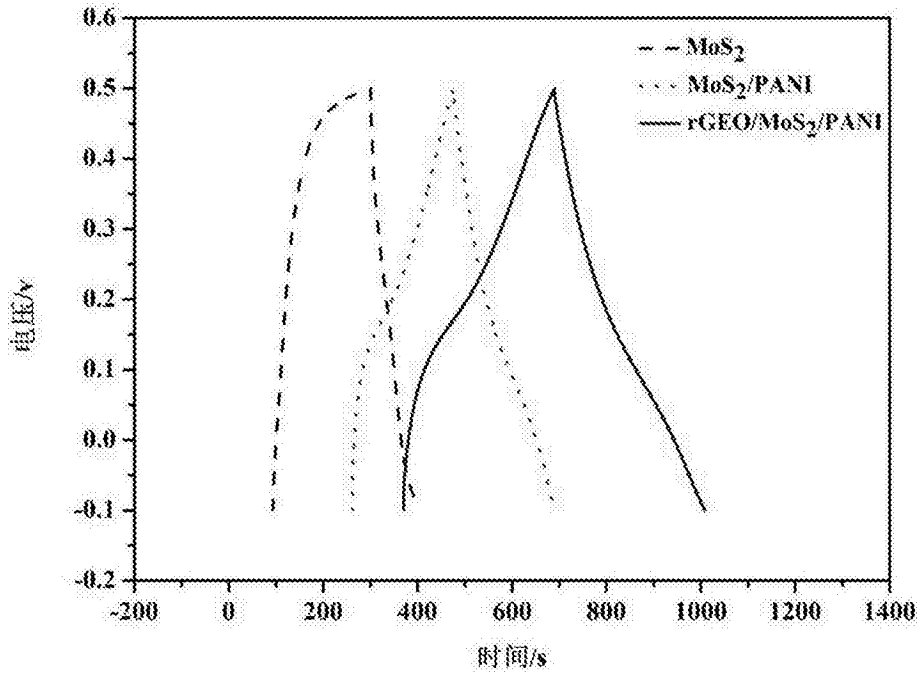


图3

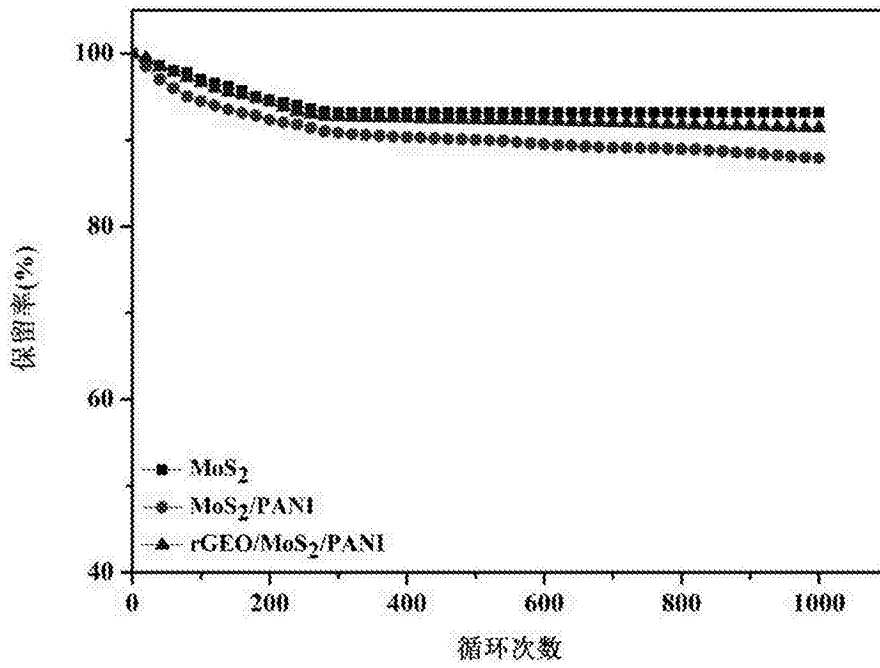


图4