



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115159452 A

(43) 申请公布日 2022.10.11

(21) 申请号 202211002905.3

(22) 申请日 2022.08.19

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 吴成章

(74) 专利代理机构 深圳市能闻知识产权代理事

务所(普通合伙) 44717

专利代理师 贺忠涛

(51) Int. Cl.

C01B 3/00 (2006.01)

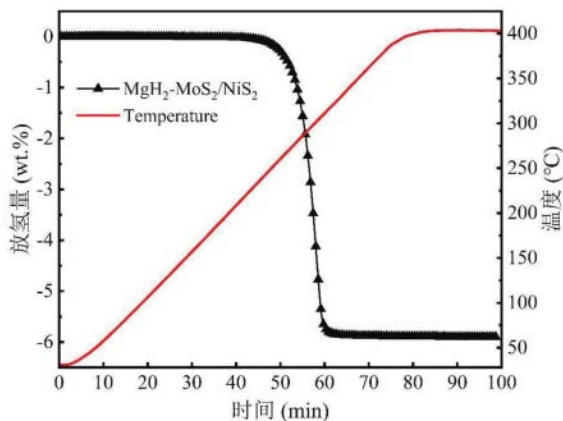
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种双金属硫化物复合镁基储氢材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双金属硫化物 ($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$) 复合镁基储氢材料及其制备方法, 该储氢材料以 MgH_2 作为主要放氢相, 复合双金属硫化物构建具有高动力学性能的镁基复合储氢材料。所述材料由氢化镁和双金属硫化物混合球磨而成; 所述双金属硫化物先通过水热法制备前驱体, 再与镍源混合通过水热法进行制备。其制备方法包括以下步骤: 1. MoS_2 前驱体的制备; 2. $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的制备; 3. MgH_2 与 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的制备。同现有技术相比, 本发明提供了一种双金属硫化物复合镁基储氢材料的制备方法, 该方法显著降低了 MgH_2 的起始脱氢温度, 降至 210°C ; 提升了其放氢速率, 在 300°C 下 500s 内便可以放出 4.5wt.% 的氢。本发明方法操作简单、成本低、合成过程绿色无污染, 具有很强的实用性。



1. 一种双金属硫化物复合镁基储氢材料,其特征在于,由氢化镁和双金属硫化物通过机械球磨制得;所述双金属硫化物为 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$,所述双金属硫化物先通过可溶性钼源水热法制备 MoS_2 前驱体,再与镍源混合通过水热法制备。

2. 一种如权利要求1所述的一种双金属硫化物复合镁基储氢材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A. 制备 MoS_2 材料;

B. 制备 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

C. 制备 MgH_2 与 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

其中,所述制备 MoS_2 材料的步骤包括:

a1. 将四水合七钼酸铵与硫脲按照钼和硫的按原子量之比1:(2~4)分别溶于去离子水中,电磁充分搅拌1~3h至溶解;

a2. 将搅拌得到的硫脲溶液缓慢地加入到四水合七钼酸铵溶液中,继续搅拌30~90min至充分混合,得到均匀的混合溶液;

a3. 在搅拌的状态下采用滴管滴加浓盐酸,同时采用pH计实时测量四水合七钼酸铵与硫脲混合溶液的pH,调节溶液的pH到一定值,迅速将该溶液转移到水热反应釜中,在一定温度下保温一定时长;

a4. 对水热反应后的物质分别采用乙醇和去离子水进行离心洗涤,去除其中的杂质,在50~90℃烘箱中干燥12~36h,得到 MoS_2 材料;

所述制备 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的步骤包括:

b1. 将六水合氯化镍与五水合硫代硫酸钠按照镍和硫按摩尔比1:(2~4)溶于70~140ml去离子水中,电磁充分搅拌1~3h至溶解;

b2. 称量一定量的上述步骤A制备的 MoS_2 样品,加入到六水合氯化镍与五水合硫代硫酸钠的混合溶液中,电磁充分搅拌1~3h至混合均匀;

b3. 将该溶液转移到水热反应釜中,在一定温度下保温既定时长;

b4. 对水热反应后的物质分别采用乙醇和去离子水进行离心洗涤,去除其中的杂质,在50~90℃烘箱中干燥12~36h,得到 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

所述制备 MgH_2 与 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的步骤包括:

将上述步骤B制得的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 以一定质量比与 MgH_2 材料进行均匀混合,在一定条件下用行星式球磨机机械球磨,得到双金属硫化物复合镁基储氢材料。

3. 根据权利要求2所述的一种双金属硫化物复合镁基储氢材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,浓盐酸调节混合溶液pH值至1~3;所述混合溶液在反应釜中反应温度为200~240℃,反应时长为18~30h。

4. 根据权利要求2所述的一种双金属硫化物复合镁基储氢材料的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,加入 MoS_2 的Mo与六水合氯化镍中的Ni质量比为(1~4):(4~1);所述混合溶液在反应釜中反应温度为100~180℃,反应时长为18~30h。

5. 根据权利要求2所述的一种双金属硫化物复合镁基储氢材料的制备方法,其特征在于,所述步骤C中,双金属硫化物材料占复合材料总质量的3~7wt.%;所述球磨条件中球料比为(30~40):1,球磨转速为300~500rpm/min,球磨氢压为5~15bar,球磨时间为3~6h。

一种双金属硫化物复合镁基储氢材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于清洁能源材料技术领域,具体涉及一种双金属硫化物复合镁基储氢材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统化石燃料的燃烧导致了严重的环境污染,也使得能源危机成为当今世界发展的关键问题。开发清洁、可持续发展的新能源材料已经迫在眉睫。在新能源材料中氢能由于具有燃烧热值高、资源丰富和绿色无污染等优点受到越来越多的关注。氢的制取和储存技术已经成为氢能高效开发和利用所需要解决的核心问题。氢的储存方法主要有高压气态储氢、液态储氢和固态储氢技术。高压气态储氢和液态储氢由于安全性差和成本较高等缺点不适合大规模应用,而固态储氢技术由于具有储氢密度大、安全性高和便于运输等优点而倍加关注。

[0003] 在固态储氢材料中,镁基储氢材料(MgH_2)因为资源丰富、成本低和储氢容量较高(7.6wt.%)等优点成为一种极具潜力的新能源材料。但是,由于其吸放氢速率较慢,起始脱氢温度较高($>400^\circ C$)等缺点阻碍了其实际应用。目前对 MgH_2 改性的方法主要有合金化、纳米化和催化剂的掺杂等方法。其中,催化剂的掺杂对于提高 MgH_2 的吸/放氢动力学速率具有极佳的效果,同时通过机械球磨的方法将催化剂和 MgH_2 掺杂制备复合材料操作简单,实用性强,能够显著的增强 MgH_2 的吸/放氢动力学。Yi Jia等人将 MoS_2 与 MgH_2 通过机械球磨制备出复合材料,发现掺杂了 MoS_2 的复合材料与未掺杂的样品相比在 $300^\circ C$ 下其放氢速率提高了6倍,这说明掺杂了 MoS_2 以后其动力学性能得到了显著提高。而Peng Wang等人将 NiS_2 掺杂到 MgH_2 中通过机械球磨制备了复合材料,发现其起始脱氢温度降低到了 $230^\circ C$,相比纯 MgH_2 起始脱氢温度降低了 $170^\circ C$,这极大的推进了其实际应用的进程。实验证明上述两种硫化物都表现出了良好的催化活性,并且其制备简单,反应参数易于调控等优点,因此在改善镁基储氢材料的性能方面受到广泛关注。特别的,双金属硫化物掺杂因其具有的双催化作用而表现出了更好的性能。这些双硫化物通过与镁基储氢材料发生反应生成催化相来改善其性能。通过上面的分析可以得出,双金属硫化物掺杂对改善 MgH_2 的起始脱氢温度,吸/放氢动力学方面具有重要的作用。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明针对 MgH_2 吸/放氢速率缓慢,起始脱氢温度较高等问题,提出了用双金属硫化物(MoS_2/NiS_2)掺杂对 MgH_2 的性能进行改善,该储氢材料由 MgH_2 与 MoS_2/NiS_2 通过机械球磨法复合制备,制备工艺简单、制备过程绿色无污染、成本低、反应条件易调控。通过 MgH_2 与双金属硫化物(MoS_2/NiS_2)之间的反应生成催化相,使得 MgH_2 的起始脱氢温度降低,吸/放氢动力学得到很大程度的改善。

[0005] 技术方案:为达到上述发明创造目的,本发明提供了一种双金属硫化物(MoS_2/NiS_2)复合镁基储氢材料的制备方法,其特征在于具有如下步骤:

[0006] A. 制备 MoS_2 材料;

[0007] B. 制备 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

[0008] C. 制备 MgH_2 与 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

[0009] 其中,所述制备 MoS_2 材料的步骤包括:

[0010] a1. 将四水合七钼酸铵与硫脲按照钼和硫的按原子量之比1:(2~4)分别溶于去离子水中,电磁充分搅拌1~3h至溶解;

[0011] a2. 将搅拌得到的硫脲溶液缓慢地加入到四水合七钼酸铵溶液中,继续搅拌30~90min至充分混合,得到均匀的混合溶液;

[0012] a3. 在搅拌的状态下采用滴管滴加浓盐酸,同时采用pH计实时测量四水合七钼酸铵与硫脲混合溶液的pH,调节溶液的pH到一定值。迅速将该溶液转移到水热反应釜中,在一定温度下保温一定时长;

[0013] a4. 对水热反应后的物质分别采用乙醇和去离子水进行离心洗涤,去除其中的杂质,在50~90℃烘箱中干燥12~36h,得到 MoS_2 材料;

[0014] 所述制备 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的步骤包括:

[0015] b1. 将六水合氯化镍与五水合硫代硫酸钠按照镍和硫按摩尔比1:(2~4)溶于70~140ml去离子水中,电磁充分搅拌1~3h至溶解;

[0016] b2. 称量一定量的上述步骤A制备的 MoS_2 样品,加入到六水合氯化镍与五水合硫代硫酸钠的混合溶液中,电磁充分搅拌1~3h至混合均匀;

[0017] b3. 将该溶液转移到水热反应釜中,在一定温度下保温既定时长;

[0018] b4. 对水热反应后的物质分别采用乙醇和去离子水进行离心洗涤,去除其中的杂质,在50~90℃烘箱中干燥12~36h,得到 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料;

[0019] 所述制备 MgH_2 与 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的步骤包括:

[0020] 将上述步骤B制得的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 以一定质量比与 MgH_2 材料进行均匀混合,在一定条件下用行星式球磨机机械球磨,得到双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)复合镁基储氢材料。

[0021] 优选的,步骤A中,浓盐酸调节混合溶液pH值至1~3;所述混合溶液在反应釜中反应温度为200~240℃,反应时长为18~30h。

[0022] 优选的,步骤B中,加入 MoS_2 的Mo与六水合氯化镍中的Ni质量比为(1~4):(4~1);所述混合溶液在反应釜中反应温度为100~180℃,反应时长为18~30h。

[0023] 优选的,步骤C中,双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)材料占复合材料总质量的3~10wt.%;所述球磨条件中球料比为(30~40):1,球磨转速为300~500rpm/min,球磨氢压为5~15bar,球磨时间为3~6h。

[0024] 有益效果:与现有技术相比较,本发明的技术方案有如下显著优点:

[0025] 1. 该储氢材料为双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)复合 MgH_2 ,制备工艺简单、制备过程无污染、原料成本低、反应条件易调控。

[0026] 2. 机械球磨过程均匀的将双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)与 MgH_2 复合在一起,引入了活性催化作用,这显著的降低了 MgH_2 的放氢温度该方法显著,降至210℃;提升了其放氢速率,在300℃下500s内便可以放出4.5wt.%的氢,双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)中的双催化作用大幅提高了 MgH_2 的实用性。

附图说明

[0027] 图1为一个较佳实施例制备的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的X射线衍射图。

[0028] 图2为一个较佳实施例制备的双金属硫化物 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合 MgH_2 的程序升温脱附图。

[0029] 图3为一个较佳实施例制备的双金属硫化物 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合 MgH_2 在 300°C 的等温放氢曲线。

具体实施方式

[0030] 以下参考说明书附图介绍本发明的多个优选实施例,使其技术内容更加清楚和便于理解。本发明可以通过许多不同形式的实施例来得以体现,本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例。

[0031] 一种制备上述双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)复合镁基储氢材料的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 步骤A:1.12g的四水合七钼酸铵和1.92g硫脲分别溶于35mL的去离子水中,电磁搅拌1h,然后将硫脲溶液缓慢的加入到四水合七钼酸铵溶液中,再搅拌30min。得到均匀混合的溶液后,通过滴管滴加浓盐酸,pH计实时测量溶液的pH值,使其为2,然后迅速将其转移到水热反应釜中,在 220°C 下保温24h。反应结束后自然冷却到室温,用乙醇和去离子水分别离心洗涤三次,即可得到 MoS_2 材料。

[0033] 步骤B:0.581g的六水合氯化镍和0.607g五水合硫代硫酸钠溶于70mL的去离子水中,电磁搅拌1h。称量上述(1)制备的 MoS_2 的样品200mg,加入到六水合氯化镍与五水合硫代硫酸钠的混合溶液中,电磁搅拌1h;将其转移到水热反应釜中,在 140°C 下保温24h。反应结束后自然冷却到室温,用乙醇和去离子水分别离心洗涤三次,得到二硫化钼/二硫化镍的复合材料(表示为 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)。

[0034] 步骤C:将制备好的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 材料放到手套箱中,称量25mg的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 的样品,475mg的 MgH_2 ,装入到250mL的不锈钢球磨罐中均匀混合。球磨罐进行抽真空、充1.0MPa氢气反复操作各三次。将球磨罐放入新星式球磨机中球磨5h,球磨过程中球磨10min休息5min,直到球磨时间达到5h,球料比为35:1,球磨转速为400rpm/min。最终得到双金属硫化物 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合镁基储氢材料。

[0035] 对本发明附图的解释说明

[0036] 为了证明上述步骤合成的物质是 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料,对其进行XRD测试。测试结果如图1所示,可以看出 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料的衍射峰与 MoS_2 和 NiS_2 的标准数据吻合良好,纯度高,结晶度高,说明制备得到了纯的 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 复合材料。

[0037] 为了从热力学性能角度证明双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)复合镁基储氢材料的技术效果,对其进行了程序升温脱附测试,测试结果如图2,可以看出双金属硫化物 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 极大的降低起始脱氢温度到 210°C 。

[0038] 为了从动力学性能角度证明双金属硫化物($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$)复合镁基储氢材料的技术效果,对其在 300°C 进行了等温放氢测试,测试结果如图3,可以看出,在 300°C 下500s内便可以放出4.5wt.%的氢。

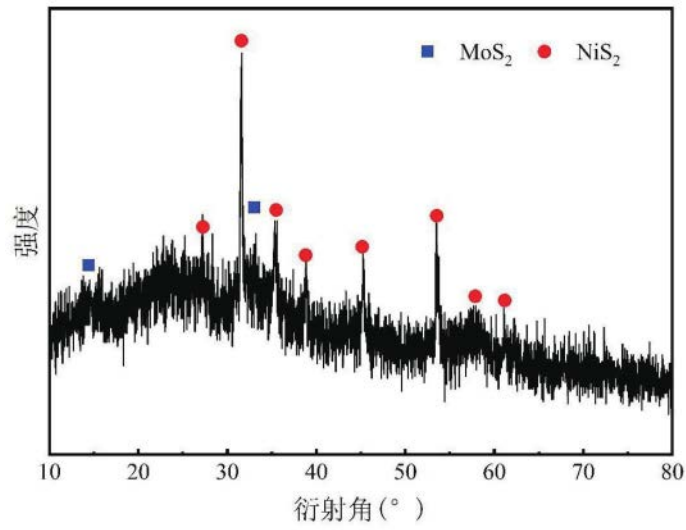


图1

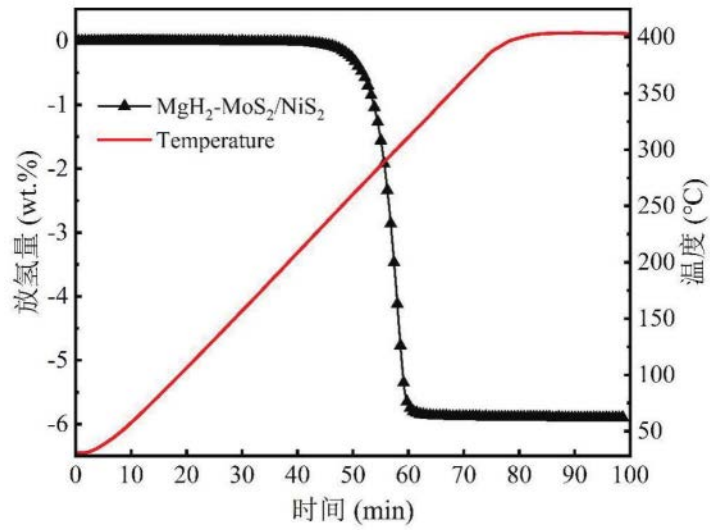


图2

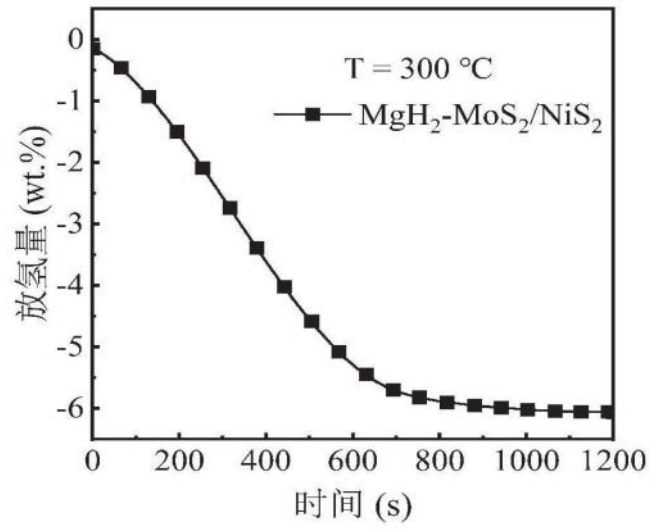


图3