

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720141150130

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于二硫化钼和硫化镍的纳米复合材料的
制备及其应用研究

Preparation and application of nanocomposites based on
molybdenum disulfide and nickel sulfide

谢海涛

指导教师姓名: 熊 晓 鹏 教 授

专业名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予时间: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 4 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 过渡金属硫化物.....	1
1.2.1 二硫化钼 (MoS ₂)	1
1.2.2 硫化镍 (Ni ₃ S ₂)	3
1.3 过渡金属硫化物复合材料.....	4
1.3.1 过渡金属硫化物/无机复合材料	4
1.3.2 过渡金属硫化物/聚合物复合材料	5
1.3.3 过渡金属硫化物/碳基复合材料	7
1.4 过渡金属硫化物复合材料的制备方法.....	7
1.4.1 物理法	8
1.机械粉碎法.....	8
2.液相剥离法.....	9
1.4.2 化学法	10
1.化学气相沉积法.....	10
2.电化学法.....	11
3.水/溶剂热法	11
1.5 过渡金属硫化物复合材料的应用.....	12
1.5.1 电催化	13
1.5.2 锂离子电池和超级电容器	13
1.5.3 废水处理	14
1.5.4 生物医药	14
1.6 本课题研究意义及内容.....	15
1.6.1 研究意义	15
1.6.2 研究内容	16
参考文献	18
第二章 多孔 MoS ₂ -rGO 复合材料的制备及对刚果红的高效特异性吸附研究.....	27

2.1 引言	27
2.2 实验部分	28
2.2.1 原料和试剂	28
2.2.2 氧化石墨烯（GO）的制备	28
2.2.3 MoS ₂ -rGO 纳米复合材料的制备	29
2.2.4 MoS ₂ -rGO 纳米复合材料的表征	29
2.2.5 所合成材料的染料吸附实验	29
2.3 结果与讨论	30
2.3.1 MoS ₂ -rGO 纳米复合材料的微结构	30
2.3.2 MoS ₂ -rGO 纳米复合材料的表面积	35
2.3.3 吸附动力学	35
2.3.4 吸附热力学	38
2.3.5 pH 影响	42
2.3.6 选择性吸附	43
2.4 本章小结	45
参考文献	47
第三章 一步法制备多孔 TiO₂/MoS₂/rGO 复合材料及其用于罗丹明 B 的光催化降解研究	52
3.1 引言	52
3.2 实验部分	53
3.2.1 原料和试剂	53
3.2.2 氧化石墨烯（GO）的制备	53
3.2.3 TiO ₂ /MoS ₂ /rGO 复合材料的一步法合成	53
3.2.4 复合材料的结构表征	54
3.2.5 TiO ₂ /MoS ₂ /rGO 复合材料的光催化降解实验	54
3.3 结果与讨论	55
3.3.1 复合材料的微观结构	55
3.3.2 复合材料的组成	57
3.3.3 复合材料的光催化性能	59
3.3.4 光催化机理分析	61
3.4 本章小结	64

参考文献	65
第四章 泡沫镍上聚吡咯 (Ppy) /硫化镍 (Ni_3S_2) 核-壳纳米结构材料的制备及在超级电容器中的应用研究	69
4.1 引言	69
4.2 实验部分	70
4.2.1 原料和试剂	70
4.2.2 $\text{Ni}_3\text{S}_2@$ Ni foam 的制备	70
4.2.3 Ppy/ $\text{Ni}_3\text{S}_2@$ Ni foam 的制备	70
4.2.4 材料表征	71
4.2.5 电化学测试	71
4.3 结果与讨论	72
4.3.1 材料的微结构	72
4.3.2 电沉积时间的影响	76
4.3.3 材料的电化学性能	77
4.4 本章小结	83
参考文献	84
全文结论	88
攻读硕士学位期间获得的成果及参与的项目	90
致谢	91

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Transition metal sulfides	1
1.2.1 Molybdenum disulfide (MoS ₂).....	1
1.2.2 Nickle sulfide (Ni ₃ S ₂)	3
1.3 Transition metal sulfide composites	4
1.3.1 Transition metal sulfide/inorganic composites.....	4
1.3.2 Transition metal sulfide/polymer composites.....	5
1.3.3 Transition metal sulfide/carbon-based composites.....	7
1.4 Preparation methods for transition metal sulfide composites	7
1.4.1 Physical methods	8
1. Mechanical attrition method	8
2. Liquid exfoliation method.....	9
1.4.2 Chemical methods	10
1. Chemical vapor deposition (CVD) method	10
2. Electrochemical method.....	11
3. Hydro/Solvo-thermal method	11
1.5 Application for transition metal sulfide composites	12
1.5.1 Electrocatalysis.....	13
1.5.2 Li-ion batteries and supercapacitors	13
1.5.3 Wastewater treatment	14
1.5.4 Biomedicine.....	14
1.6 Research significance and major contents	15
1.6.1 Research significance	15
1.6.2 Research contents	16
References	18
Chapter II Preparation of a porous MoS₂-rGO composite and study on its high adsorption capacity for fast and preferential adsorption towards Congo red	27
2.1 Introduction	27
2.2 Experiment	28

厦门大学博硕士学位论文摘要库

2.2.1 Materials and reagents	28
2.2.2 Preparation of graphene oxide (GO)	28
2.2.3 Preparation of MoS ₂ -rGO nanocomposite.....	28
2.2.4 Characterization of MoS ₂ -rGO nanocomposite.....	29
2.2.5 Dye adsorption of the nanocomposite	29
2.3 Results and discussion.....	30
2.3.1 Microstructure of MoS ₂ -rGO nanocomposite	30
2.3.2 Surface area of MoS ₂ -rGO nanocomposite	35
2.3.3 Adsorption kinetics.....	35
2.3.4 Adsorption thermodynamics.....	38
2.3.5 The influence of pH.....	42
2.3.6 Selective adsorption.....	43
2.4 Conclusion.....	45
References	47
Chapter III Fabrication of porous TiO₂/MoS₂/rGO composites by one-step method and their application research on photocatalytic degradation towards Rhodamine B	52
3.1 Introduction	52
3.2 Experiment.....	53
3.2.1 Materials and reagents	53
3.2.2 Preparation of graphene oxide (GO)	53
3.2.3 One-step synthesis of TiO ₂ /MoS ₂ /rGO nanocomposite	53
3.2.4 Characterization of TiO ₂ /MoS ₂ /rGO nanocomposite	54
3.2.5 Photocatalytic degradation of TiO ₂ /MoS ₂ /rGO nanocomposite.....	54
3.3 Results and discussion.....	55
3.3.1 Microstructure of the composite.....	55
3.3.2 Composition of the composite.....	57
3.3.3 Photocatalytic degradation performance of the composite.....	59
3.3.4 Research on the mechanism of photocatalytic degradation.....	61
3.4 Conclusion	64
References	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Chapter IV A Polypyrrole (Ppy)/ Nickel sulfide (Ni₃S₂) composite with core-shell nanostructures on a nickel foam for supercapacitor device application.....	69
4.1 Introduction	69
4.2 Experiment.....	70
4.2.1 Materials and reagents	70
4.2.2 Preparation of Ni ₃ S ₂ @Ni foam.....	70
4.2.3 Preparation of Ppy/Ni ₃ S ₂ @Ni foam	70
4.2.4 Characterization of the nanocomposite materials.....	71
4.2.5 Electrochemical tests	71
4.3 Results and discussion.....	72
4.3.1 Microstructure of the materials.....	72
4.3.2 Influence of the electrodeposition time	76
4.3.3 Electrochemical performance of the materials	77
4.4 Conclusion.....	83
References	84
Conclusion	88
Publications and engagement programmes in the master degree period	90
Acknowledgements	91

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

快速经济发展时代下的能源危机和生态环境污染问题已经逐渐呈现蔓延之势,而通过先进的方法开发以及制备出合适的能源替代材料 and 环境治理材料能够妥善地处理好这些全球性问题,并带动全社会的可持续发展。其中,过渡金属硫化物由于原料来源丰富和低生产成本,同时兼具良好的物理化学性质,成为各国学者重点关注的材料之一,其应用研究范围已经涵盖污水净化、电池、电容器、电子设备、电催化等众多能源和环境领域。在此基础上采用适当的方法将过渡金属硫化物与其他性能出众的材料以一定的方式结合制备成复合材料,通过组分间相互作用及其协同效应实现性能上的大幅度提升,从而可满足实际生产生活的需求。目前,已经有多种制备过渡金属硫化物复合材料的方法的报道,其中水热法具有易调控、产物纯度高等诸多优点。由此,本文主要使用水热合成法分别得到了 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2/\text{rGO}$ 、 $\text{Ppy}/\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Ni foam}$ 这几种基于二硫化钼和硫化镍的过渡金属硫化物纳米复合材料,采用先进的方法表征其结构和性能,并研究它们在吸附、光催化降解和超级电容器相关方面的应用潜力。具体研究工作如下:

多孔 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 复合材料的制备及对刚果红的高效特异性吸附研究

采用水热法在无表面活性剂的情况下成功制备了多孔的 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 复合材料,并使用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 和 X 射线衍射 (XRD) 对材料的微观结构和组成进行了表征。结果显示, $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 呈现出花状微球结构,直径为 300 nm 左右,由石墨烯片层和 MoS_2 片层堆积而成,且二者均匀分布。氮气吸附-脱附测试得到的材料的比表面积为 $44.4 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 35 nm。同时,将所合成的 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 材料作为吸附剂用于对有机染料刚果红的吸附实验。该复合材料对刚果红具有快速吸附特点,并且在 pH 为 3 时的达到 440.9 mg/g 的最大吸附量。运用多种模型来深入研究和分析吸附过程的动力学和热力学,结果表明吸附过程的动力学与 Lagergren 准一级动力学模型更加匹配, $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 对刚果红的吸附符合 Langmuir 单层吸附理论。此外,对复合材料的带电情况做了相关测试以探究 pH 对吸附量的影响。根据测试结果, $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 复合材料与刚果红间的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用对吸附起到了关键性作用。最后通过考察合成的吸附剂对其它几种阴离子染料的吸附性能以及在混合染料条件下的材料的选择性吸附行为,发现 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 对刚果红展现出特异

性吸附特性，从而在对刚果红的清除和富集有潜在应用。

一步法制备多孔 TiO₂/MoS₂/rGO 复合材料及其用于对罗丹明 B 的光催化降解研究

通过水热法合成了 TiO₂ 纳米颗粒修饰的 MoS₂/rGO 片状多孔结构材料，并通过调节 TiO₂ 的添加量，得到了多组不同配比的 TiO₂/MoS₂/rGO 多孔复合材料。SEM 结果显示，在实验范围内，TiO₂ 均匀分散，同时复合材料保持了均匀的片状多孔结构。随后，将所得的 TiO₂/MoS₂/rGO 多孔复合材料用作对有机染料罗丹明 B 的光催化降解，发现其相对于 MoS₂/rGO 在紫外光下对罗丹明 B 的降解效果有明显增强，其中 TiO₂/MoS₂/rGO-4 在 240 min 后的染料降解率为 90.5%，优于 MoS₂/rGO 的 45.1%。另外采用了准一级动力学模型对催化反应过程中的动力学进行了模拟，并通过紫外可见光漫反射和荧光光谱对降解活性物质的产生和淬灭做了探究，发现材料的光吸收利用率随着 TiO₂ 含量的上升而增大，同时电子-空穴的再结合能力也与 TiO₂ 的含量成正相关，说明影响光催化性能中的这两个因素中，光吸收利用率的影响占主导作用，并提出了可能的光催化降解机理。

泡沫镍上聚吡咯 (Ppy) /硫化镍 (Ni₃S₂) 核壳纳米结构材料的制备及在超级电容器中的应用研究

通过使用水热法和电化学沉积结合的方法，在泡沫镍基板上制得了聚吡咯 (Ppy) /硫化镍 (Ni₃S₂) 核壳纳米结构材料，并将其用于无粘结剂的单片超电容电极材料。电镜图结果证实，Ni₃S₂ 针棒状核层直径为 200 nm 左右，聚吡咯壳层厚度大约为 300 nm。随后改变恒电位沉积时间得到了一系列 Ppy/Ni₃S₂@Ni foam 复合材料，并发现沉积时间的延长使得聚吡咯的含量增加，从而致使壳层之间的相互粘连形成致密层，从而改变了上述的核壳结构。此外，采用循环伏安、恒电流充放电、电化学阻抗等相关电性能测试研究了所得 Ppy/Ni₃S₂@Ni foam 核壳纳米结构的电化学性能，结果显示，沉积时间为 50s 时得到的 Ppy/Ni₃S₂@Ni foam 电极的面积比电容是 Ni₃S₂@Ni foam 电极的 5 倍以上，不仅如此，这种特殊的结构在降低各界面间的电阻同时还保持了结构的稳定性，使得材料在 500 次充放电后的电容保有率为 93.6%。

关键词： 二硫化钼；硫化镍；复合材料；水热法；吸附；光降解；超电容

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库