



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105688941 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201610020477.5

C25B 11/06(2006.01)

(22)申请日 2016.01.13

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105688941 A

CN 101658792 A,2010.03.03,
CN 103011292 A,2013.04.03,
US 7125820 B2,2006.10.24,
CN 103060839 A,2013.04.24,

(43)申请公布日 2016.06.22

Jiabin Cui et al.Near-Infrared
Plasmonic-Enhanced Solar Energy Harvest
for Highly Efficient Photocatalytic
Reactions.《Nano Letters》.2015,第15卷
Jiabin Cui et al..Highly Efficient
Photothermal Semiconductor Nanocomposites
for Photothermal Imaging of Latent
Fingerprints.《Analytical Chemistry》.2015,
第87卷

(73)专利权人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15
号北京化工大学

(72)发明人 汪乐余 郭冲 徐骏

(74)专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理
有限责任公司 11108

代理人 张洪年

审查员 李延

(51)Int.Cl.

B01J 27/051(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

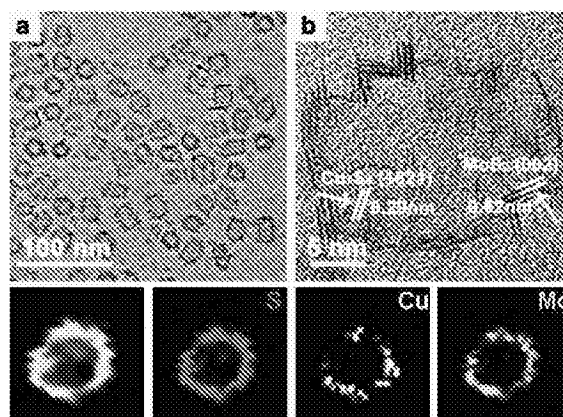
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54)发明名称

一种Cu₇S₄@MoS₂异质纳米骨架材料及其催化
电解水制氢的应用

(57)摘要

本发明公开了一种Cu₇S₄@MoS₂异质纳米骨架材料及其催化电解水制氢的应用。本发明采用热分解前驱体的方法,以Cu₇S₄为支撑骨架,通过MoS₂刻蚀得到了表面富含活性边缘位点、具有极高活性和稳定性的超小的环形的Cu₇S₄@MoS₂异质纳米框结构,除去其表面配体后和C粉混合,然后涂覆在电极上应用于催化电解水制氢。作为一种非贵金属催化剂,由于其具有很好的结晶性且富含MoS₂活性边缘位点,能降低水中氢气的析出电位,可以替代铂成为有效的电催化析氢材料,当电流密度达到10mA/cm²和200mA/cm²的时候,过电势仅分别为133mV和206mV,在报道过的MoS₂纳米催化剂中展现出最高活性和高稳定性。由于溶剂热法可以进行合理的扩展,本发明为大量发展其它的非贵金属硫化物催化剂开辟了新的道路。



1. 一种 $\text{Cu}_7\text{S}_4@\text{MoS}_2$ 异质纳米骨架材料的制备方法,其特征在于,其具体步骤如下:
 - a. 将4-6ml油胺和4-6ml十八烯搅拌混合,然后加入0.1-0.5mmol的Cu的前驱体和20-140mg的S的前驱体,在190-210℃保持10-20min后,继续加热到260-310℃时加入0.2-1mmol的Mo的前驱体和0.4-2mmol的S的前驱体,在275-300℃保持5-30min;
 - b. 反应自然冷却后,取出反应液5000-15000转/分离心5-20min,将沉淀分散在正己烷中。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的Cu的前驱体选自氯化铜、乙酰丙酮铜、硝酸铜。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的Mo的前驱体选自: $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MoCl_5 。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的S的前驱体选自:十二硫醇,S粉,N,N-二丁基二硫代甲酸。
5. 根据权利要求1所述的制备方法制备得到的 $\text{Cu}_7\text{S}_4@\text{MoS}_2$ 异质纳米骨架材料催化电解水制氢的应用。

一种Cu₇S₄@MoS₂异质纳米骨架材料及其催化电解水制氢的应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,特别涉及一种具有极高催化析氢活性的Cu₇S₄@MoS₂纳米异质结构骨架材料,可以应用于催化电解水产氢。

背景技术

[0002] 作为电解水的基本步骤的析氢反应在实际运用中需要有效和低成本催化剂达到快速的动力学过程。一直以来,Pt被认为是活性最好的电解水析氢催化剂,然而它的低含量和昂贵的价格限制了它的大范围应用。作为一个很有前景的低廉的替代Pt的析氢催化剂,纳米结构的MoS₂得到了广泛研究。迄今为止,很多研究者通过大量的实验和计算证实了层状的MoS₂的催化活性位于它的边缘位点,而位于边缘的不饱和S原子在催化析氢反应中起到了重要作用。正是基于这个原因,研究者尝试了各种方法去提高纳米MoS₂暴露的活性位点数目。

[0003] 近来由于无定形的MoS₂包含很多的活性不饱和S原子,能够有效催化析氢反应,因此吸引了科学家的关注。然而,无定形的S原子具有很差的结晶性,导致了它在酸中具有相对高的溶解性和差的电化学稳定性,从而限制了它的实际应用。因此,为了同时达到高的析氢活性和长时间稳定性,发展一个既有丰富的活性边缘位点又具有很高的结晶性的MoS₂纳米催化剂是一个行之有效的方法。

发明内容

[0004] 本发明为满足能源工业领域的需求,特别设计一种具有极高催化产氢活性和稳定性的超小的圆环形Cu₇S₄@MoS₂异质纳米框结构,可以应用于催化电解水制氢。

[0005] 本发明采用热分解前驱体的方法,以Cu₇S₄为支撑骨架,通过MoS₂刻蚀得到了表面富含活性边缘位点、具有极高活性和稳定性的超小的环形的Cu₇S₄@MoS₂异质纳米框结构,除去其表面配体后和C粉混合,然后涂覆在电极上应用于催化电解水制氢。

[0006] 本发明所述的Cu₇S₄@MoS₂异质纳米骨架材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0007] a. 将4-6ml油胺和4-6ml十八烯搅拌混合,然后加入0.1-0.5mmol的Cu的前驱体和20-140mg的S的前驱体,在190-210℃保持10-20min后,继续加热到260-310℃时加入0.2-1mmol的Mo的前驱体和0.4-2mmol的S的前驱体,在275-300℃保持5-30min;

[0008] b. 反应自然冷却后,取出反应液5000-15000转/分离心5-20min,将沉淀分散在正己烷中;

[0009] c. 将1-10mg的C粉分散到正己烷中,然后加入到步骤b的分散液中,超声30-90min后,5000-15000转/分离心5-20min,得到负载在C粉上的纳米晶;

[0010] d. 将负载在C粉上的纳米晶分散到20-50mL的醋酸中,40-80℃下搅拌10-20h除去表面配体,5000-15000转/分离心5-20min,得到Cu₇S₄@MoS₂异质纳米骨架材料,将其分散到水和异丙醇的混合溶剂中。

[0011] 所述的Cu的前驱体选自氯化铜、乙酰丙酮铜、硝酸铜。

[0012] 所述的Mo的前驱体选自： $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MoCl_5 。

[0013] 所述的S的前驱体选自：十二硫醇，S粉，N,N-二丁基二硫代甲酸。

[0014] 将上述制备得到的 $\text{Cu}_7\text{S}_4@MoS_2$ 异质纳米骨架材料应用于催化电解水制氢。具体反应条件：步骤b得到的分散液中加入全氟磺酸溶液，然后涂覆在玻碳电极上，干燥后作为工作电极，在0.5M的 H_2SO_4 溶液中，氮气保护条件下，以玻碳棒作为对电极，饱和甘汞为参比电极，以三电极体系进行催化电解水制氢反应。

[0015] 本发明的有益效果：本发明公开了一种简单的方法得到具有环状的 $\text{Cu}_7\text{S}_4@MoS_2$ 异质纳米骨架材料。作为一种非贵金属催化剂，由于其具有很好的结晶性且富含 MoS_2 活性边缘位点，能降低水中氢气的析出电位，可以替代铂成为有效的电催化析氢材料，当电流密度达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的时候，过电势仅分别为133mV和206mV，在报道过的 MoS_2 纳米催化剂中展现出最高活性和高稳定性。由于溶剂热法可以进行合理的扩展，本发明为大量发展其它的非贵金属硫化物催化剂开辟了新的道路。

附图说明

[0016] 图1： $\text{Cu}_7\text{S}_4@MoS_2$ 异质纳米骨架材料的电镜图、高分辨电镜图和相应的元素面扫面图片。

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] a. 将6ml油胺(OAM)、4ml十八烯(ODE)搅拌混合，加入0.1mmol的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和20mg N,N-二丁基-二硫代甲酸，在190℃下保持15min，以合成得到的 Cu_7S_4 纳米颗粒为骨架，继续加热在300℃时注射0.2mmol的 MoCl_5 和0.4mmol的S粉，恒温在300℃，保持20min；

[0019] b. 反应自然冷却后，取出反应液离心(12000转/分)10min，保留沉淀用正己烷溶解收集；

[0020] c. 将4mg的C粉分散到正己烷中，然后加入到步骤b的分散液中，超声80min后，离心(12000 转/分)10min得负载在C粉上的纳米晶；

[0021] d. 将负载在C粉上的纳米晶分散到40mL的醋酸中，70℃下搅拌15h除去表面配体，离心(12000转/分)15min，得到 $\text{Cu}_7\text{S}_4@MoS_2$ 异质纳米骨架材料，将其重新分散到1000uL 体积比为1:1的水和异丙醇的混合溶剂中。

[0022] 将上述制备得到的 $\text{Cu}_7\text{S}_4@MoS_2$ 异质纳米骨架材料应用于催化电解水制氢。具体反应条件：步骤b得到的分散液中加入30uL的5wt%全氟磺酸溶液，然后取其中87uL涂覆在玻碳电极(电极直径为3mm)上，干燥后作为工作电极，在0.5M H_2SO_4 溶液中，并持续通 N_2 的条件下，以玻碳棒作为对电极，饱和甘汞为参比电极，在0--0.7v的电位条件下测试其线性伏安曲线(LSV)，利用i-t曲线测试它的稳定性。

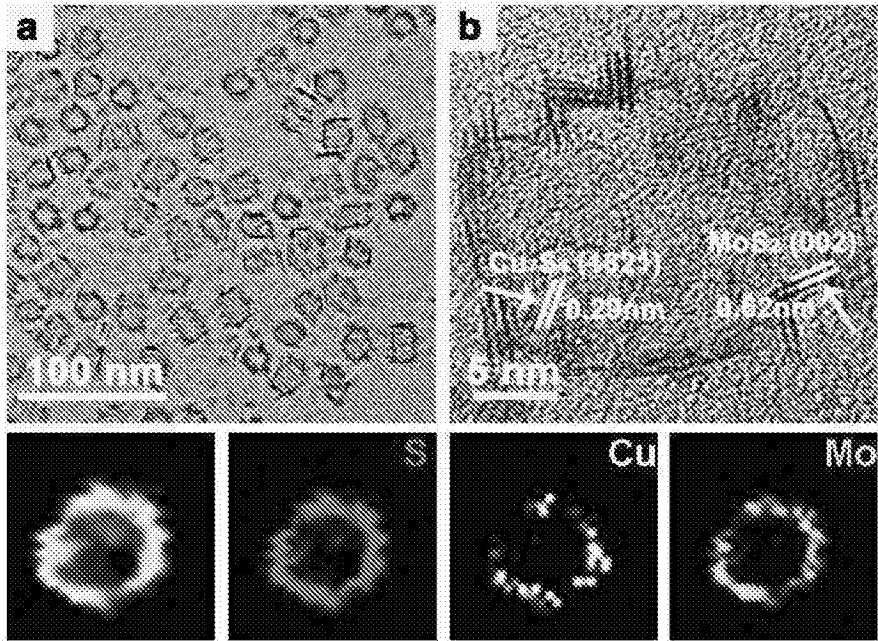


图1