



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112760678 B

(45) 授权公告日 2022.08.02

(21) 申请号 202011559866.8

C25B 1/04 (2021.01)

(22) 申请日 2020.12.25

审查员 方胜凡

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112760678 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(73) 专利权人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

(72) 发明人 熊杰 黄建文 杜新川 郭倚天

李瑶瑶 晏超贻 邬春阳 王显福

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

专利代理师 吴姗霖

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

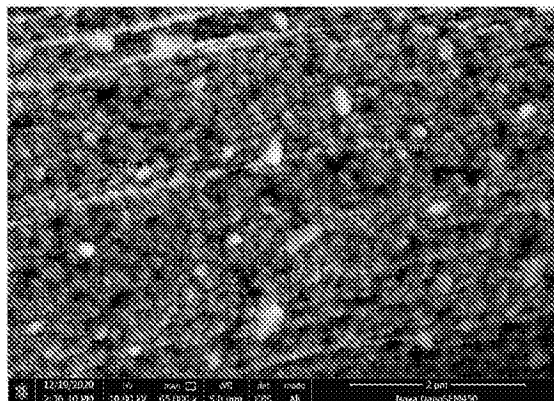
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种铼基硫氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种铼基硫氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用,属于催化材料制备技术领域,具体涉及一种 $\text{ReS}_2\text{-ReO}_3$ 复合纳米材料及其制备方法,以及在电催化析氢反应中的应用。本发明利用氧等离子在 $\text{ReS}_2$ 纳米片阵列表面原位氧化,生成片状 $\text{ReS}_2$ 表面均匀分布的 $\text{ReO}_3$ 颗粒,形成的 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质结构可以为析氢反应提供更多且催化效率更高的活性位点。本发明提供的具有 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质界面的硫氧化物复合纳米材料电极在电解水的阴极析氢反应中表现出高催化活性与持续电解稳定性,且其成本较低,合成工艺简单,易于规模化生产。



1. 一种铼基硫氧化物复合纳米材料,其特征在于,所述纳米材料为 $\text{ReS}_2$ 纳米片和均匀分布在 $\text{ReS}_2$ 纳米片上的 $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒,其中, $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒直径小于200 nm,纳米片状结构的 $\text{ReS}_2$ 提供了丰富的比表面积和良好的电子输运能力,原位构建的 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质结构复合位点起到增强氧催化反应速率作用。

2. 如权利要求1所述的铼基硫氧化物复合纳米材料,其特征在于,所述 $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒为 $\text{ReS}_2$ 片状纳米结构的基础上经氧等离子刻蚀原位生成。

3. 一种铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:将铼源和硫源按照摩尔比为1:(5~10)的比例混合,加入去离子水,超声溶解混合均匀后得到前驱体混合溶液,其中,铼源浓度为10~30 mmol/L;

步骤2:将亲水处理后的导电基底放入步骤1配制好的前驱体混合溶液中,超声处理;

步骤3:将步骤2超声处理后得到的浸有导电基底的前驱体溶液转入水热反应釜中进行水热反应,反应结束后自然降温;

步骤4:取出导电基底,清洗、烘干,即可得到负载 $\text{ReS}_2$ 纳米片的导电基底;

步骤5:将步骤4中得到的负载 $\text{ReS}_2$ 纳米片结构的导电基底进行氧等离子体处理,即可在导电基底上得到铼基硫氧化物复合纳米材料。

4. 如权利要求3所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤1中所述铼源为含 $\text{ReO}_4^-$ 离子的水溶性盐,硫源为含硫原子的小分子还原剂。

5. 如权利要求4所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,所述含 $\text{ReO}_4^-$ 离子的水溶性盐为 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 或 $\text{NaReO}_4$ ;所述含硫原子的小分子还原剂为硫脲或硫代乙酰胺。

6. 如权利要求3所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤2所述导电基底为柔性基底或硬质基底。

7. 如权利要求3所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤3中水热反应的条件为190~220℃,反应时间为18~32 h。

8. 如权利要求3所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤4中清洗具体为用酒精、50%酒精和水洗涤2~3次;烘干条件为:在40~70℃真空下烘干。

9. 如权利要求3所述的铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤5中氧等离子体处理的具体参数条件为:等离子体功率为60~150 W,处理时间1~90 s。

10. 如权利要求1所述的铼基硫氧化物复合纳米材料作为电解水阴极材料的电化应用。

## 一种铼基硫氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化材料制备技术领域,具体涉及一种 $\text{ReS}_2$ - $\text{ReO}_3$ 复合纳米材料及其制备方法,以及在电催化析氢反应中的应用。

### 背景技术

[0002] 氢燃料电池产业的发展使得绿色高产制氢成为上游重点产业,匹配光电、风电等可再生能源系统的电解水制氢技术为高效低成本的规模化制氢提供了一种相当可行的方案。电解水制氢技术的关键技术瓶颈在于高活性高稳定性的电催化剂,包括阴极析氢催化剂和阳极析氧催化剂。传统析氢催化剂以铂贵金属基材料为主,成本高昂,为平衡成本、性能之间的关系,开发新型非贵金属基催化剂对技术进步与应用具有重要意义。

[0003] 以 $\text{MoS}_2$ 为代表的二维材料凭借独特的二维片状结构为新型催化剂的热门材料。然而大部分二维材料大面积的平面位点活性太差,为增加活性位点,进一步提高二维材料的性能,研究人员采用多种技术方案。例如:Zhou等(ACS Nano 2018,12,4486-4493)报道了一种富含缺陷的 $\text{ReS}_2$ 催化剂,通过缺陷对催化位点电子态的调控在147mV实现了 $10\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度;Meng等(Nano Energy 2019,61,611-616)报道了一种Co掺杂的三维结构 $\text{MoS}_2$ 石墨烯复合材料,在三维结构和电子作用下在143mV实现了 $10\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度;通过类似的方法Gao等通过将 $\text{ReS}_2$ 和石墨烯复合,在250mV过电位下实现了 $5.2\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度(Rare Met. 2018,12,1014-1020);Bolar等( Appl. Catal. B: Environ. 2019,254,432-442)报道了一种V掺杂的 $\text{MoS}_2$ 粉末用于电催化析氢,在194mV实现了 $10\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度;Wang等(Small 2020,16,1905738)报道了一种O和P共掺的 $\text{MoS}_2$ 纳米片材料,在约240mV实现了 $10\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度。

[0004] 尽管研究人员做了很多努力且取得很大进步,但是材料活性仍不能满足更高效的使用要求。

### 发明内容

[0005] 针对背景技术所存在的问题,本发明的目的在于提供一种铼基硫氧化物复合纳米材料及其制备方法。本发明利用氧等离子在 $\text{ReS}_2$ 纳米片阵列表面原位氧化,在片状 $\text{ReS}_2$ 表面生成均匀分布的 $\text{ReO}_3$ 颗粒,形成的 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质结构可以为析氢反应提供更多且催化效率更高的活性位点。本发明提供的具有 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质界面的硫氧化物复合纳米材料电极在电解水的阴极析氢反应中表现出高催化活性与持续电解稳定性,且其成本较低,合成工艺简单,易于规模化生产。

[0006] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种铼基硫氧化物复合纳米材料,其特征在于,所述纳米材料为 $\text{ReS}_2$ 纳米片和均匀分布在 $\text{ReS}_2$ 纳米片上的 $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒,其中, $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒直径小于200nm,纳米片状结构的 $\text{ReS}_2$ 提供了丰富的比表面积和良好的电子运输能力,原位构建的 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 异质结构复合位点起到增强氧催化反应速率作用。

[0008] 进一步地,所述 $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒为 $\text{ReS}_2$ 片状纳米结构的基础上经氧等离子刻蚀原位生成。

[0009] 一种铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤1:将铼源和硫源按照摩尔比为1:(5~10)的比例混合,加入去离子水,超声溶解混合均匀后得到前驱体混合溶液,其中,铼源浓度为10~30mmol/L;

[0011] 步骤2:将亲水处理后的导电基底放入步骤1配制好的前驱体混合溶液中,超声10~15min,让溶液完全浸润导电基底表面;

[0012] 步骤3:将步骤2得到的浸有导电基底的前驱体溶液转入水热反应釜中进行水热反应,反应结束后自然降温;

[0013] 步骤4:取出导电基底,清洗、烘干,即可得到负载 $\text{ReS}_2$ 纳米片的导电基底;

[0014] 步骤5:将步骤4中得到的负载 $\text{ReS}_2$ 纳米片结构的导电基底进行氧等离子体处理,即可在导电基底上得到铼基硫氧化物复合纳米材料。

[0015] 进一步地,步骤1中所述铼源为含 $\text{ReO}_4^-$ 离子的水溶性盐,优选为 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 、 $\text{NaReO}_4$ 等,硫源为硫脲、硫代乙酰胺等含硫原子的小分子还原剂。

[0016] 进一步地,步骤2所述导电基底为碳布等柔性基底或FTO等硬质基底。

[0017] 进一步地,步骤3中水热反应的条件为190~220℃,反应时间为18~32h。

[0018] 进一步地,步骤4中清洗具体用酒精、50%酒精和水洗涤2~3次;烘干条件为:在40~70℃真空下烘干,除去吸附的水、乙醇及硫源小分子。

[0019] 进一步地,步骤5中氧等离子体处理的具体参数条件为:等离子体功率为60~150W,处理时间1~90s。

[0020] 本发明还提供了上述铼基硫氧化物复合纳米材料作为电解水阴极材料的电化应用。

[0021] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0022] 1.本发明提供了一种铼基硫氧化物复合纳米材料,该材料中的 $\text{ReS}_2$ 与 $\text{ReO}_3$ 构成复合纳米界面,这种界面引入了新的活性位点并增强其催化活性;片状生长的 $\text{ReS}_2$ 提供了丰富的比表面积,为复合纳米界面的形成提供了更多的反应位点。

[0023] 2.本发明提供了一种铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法,通过调节原位氧等离子氧化反应的时间来调控 $\text{ReO}_3$ 的生成量,从而获得具有合理复合结构的纳米铼基硫氧化物。

[0024] 3.本发明提供的负载有铼基硫氧化物复合纳米材料的电极在析氢反应中表现出很高的催化性能,电化学测试结果证实铼基硫氧化物复合纳米材料电极在酸性(0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )条件下仅需121mV过电位就能产生 $10\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度,通过原位氧等离子处理其塔菲尔斜率达到 $107\text{mV dec}^{-1}$ 证明合理设计的复合结构对催化活性的提升作用,证明合理设计的复合结构对催化活性具有明显的提升作用。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1、实施例2、实施例3得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的X射线衍射分析图谱。

[0026] 图2为本发明实施例4得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的扫描电子显微镜图。

[0027] 图3为本发明实施例1、实施例2、实施例3得到的铼基硫氧化物复合纳米材料在0.5M  $H_2SO_4$ 中的析氢反应电化学性能表征图；

[0028] 其中，(a)为不同氧等离子体处理下的铼基硫氧化物复合纳米材料极化曲线对比图；(b)为相对应的塔菲尔斜率图。

### 具体实施方式

[0029] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面结合实施方式和附图，对本发明作进一步地详细描述。

[0030] 一种铼基硫氧化物复合纳米材料，其特征在于，所述纳米材料为 $ReS_2$ 纳米片和均匀分布在 $ReS_2$ 纳米片上的 $ReO_3$ 纳米颗粒，其中， $ReO_3$ 纳米颗粒直径小于200nm，纳米片状结构的 $ReS_2$ 提供了丰富的比表面积和良好的电子输运能力，原位构建的 $ReS_2/ReO_3$ 异质结构复合位点起到增强氧催化反应速率作用。

[0031] 实施例1

[0032] 一种铼基硫氧化物复合纳米材料的制备方法，包括以下步骤：

[0033] 步骤1：将 $NH_4ReO_4$ 和硫脲按照摩尔比为1:10的比例混合，加入去离子水，超声溶解混合均匀后得到前驱体混合溶液，其中Re源的浓度为20mmol/L；

[0034] 步骤2：将亲水处理后的碳布基底放入步骤1配制好的前驱体混合溶液中，超声15min，让溶液完全浸润导电基底表面；

[0035] 步骤3：将步骤2得到的浸有导电基底的前驱体溶液放入水热反应釜中，在200℃下反应26h，反应结束后自然降温；

[0036] 步骤4：取出水热反应后的碳布，先后使用酒精、50%酒精和水洗涤3次，然后将碳布在60℃真空下烘干10h，得到负载 $ReS_2$ 纳米片的碳布；

[0037] 步骤5：将步骤4中得到的负载 $ReS_2$ 纳米片的碳布进行氧等离子体处理，等离子体功率为100W，处理时间10s，即可在碳布上得到所需的铼基硫氧化物复合纳米材料。

[0038] 本实施例制备得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的X射线衍射XRD表征图如图1所示，负载有铼基硫氧化物复合纳米材料的碳布电极在0.5M  $H_2SO_4$ 中的析氢反应电化学性能测试曲线如图3所示。

[0039] 实施例2

[0040] 按照实施例1的步骤制备铼基硫氧化物复合纳米材料，仅将步骤5中的氧等离子体处理时间调整为5s，其他步骤不变。

[0041] 本实施例得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的X射线衍射XRD表征图如图1所示，负载有铼基硫氧化物复合纳米材料的碳布电极在0.5M  $H_2SO_4$ 中的析氢反应电化学性能测试曲线如图3所示。

[0042] 实施例3

[0043] 按照实施例1的步骤制备铼基硫氧化物复合纳米材料，仅将步骤5中的氧等离子体处理时间调整为30s，其他步骤不变。

[0044] 本实施例3得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的X射线衍射XRD表征图如图1所示，负载有铼基硫氧化物复合纳米材料的碳布电极在0.5M  $H_2SO_4$ 中的析氢反应电化学性能测试曲线如图3所示。

[0045] 实施例4

[0046] 按照实施例1的步骤制备铼基硫氧化物复合纳米材料, 仅将步骤5中的氧等离子体处理时间调整为20s, 其他步骤不变。

[0047] 本实施例得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的电子显微镜SEM图片如图2所示。

[0048] 图1是实施例1、实施例2和实施例3得到的不同氧等离子体处理时间的铼基硫氧化物复合纳米材料的XRD衍射图谱, 图中 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ -5表示等离子处理时间为5s;  $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ -10表示等离子处理时间为10s;  $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ -30表示等离子处理时间为30s。从图中可知, 随着氧等离子体处理时间的延长,  $\text{ReO}_3$ 的衍射峰增强, 说明 $\text{ReO}_3$ 的生成量随等离子体处理时间增加逐渐增大, 生成的硫氧化物复合界面位点逐渐增加, 但是在更长处理时间下, 随着表面 $\text{ReO}_3$ 颗粒的增加, 等离子体可能对生成的颗粒产生刻蚀作用。图2是实施例4得到的铼基硫氧化物复合纳米材料的电子显微镜SEM图片, 从图可看出片状生长的纳米 $\text{ReS}_2$ 均匀生长在碳布基底表面, 经过氧等离子体处理后在 $\text{ReS}_2$ 纳米片阵列间生成了尺寸约为100nm的 $\text{ReO}_3$ 纳米颗粒。图3(a)是实施例1、实施例2和实施例3得到的不同等离子体处理时间的铼基硫氧化物复合纳米材料电极的极化曲线对比; 图3(b)相对应的塔菲尔斜率。从极化曲线的图中可以看出, 负载 $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ -10复合纳米材料的碳布电极在析氢反应时具有 $107\text{mV dec}^{-1}$ 的塔菲尔斜率, 并仅需最低121mV过电势就能达到 $10\text{mA cm}^{-2}$ 以上的电流密度, 说明相比于单一的 $\text{ReS}_2$ ,  $\text{ReS}_2/\text{ReO}_3$ 复合材料具有更好的催化活性, 这表明简单快捷的氧等离子体制备铼基硫氧化物复合纳米材料电极方法具有很好的可应用性。

[0049] 以上所述, 仅为本发明的具体实施方式, 本说明书中所公开的任一特征, 除非特别叙述, 均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换; 所公开的所有特征、或所有方法或过程中的步骤, 除了互相排斥的特征和/或步骤以外, 均可以任何方式组合。

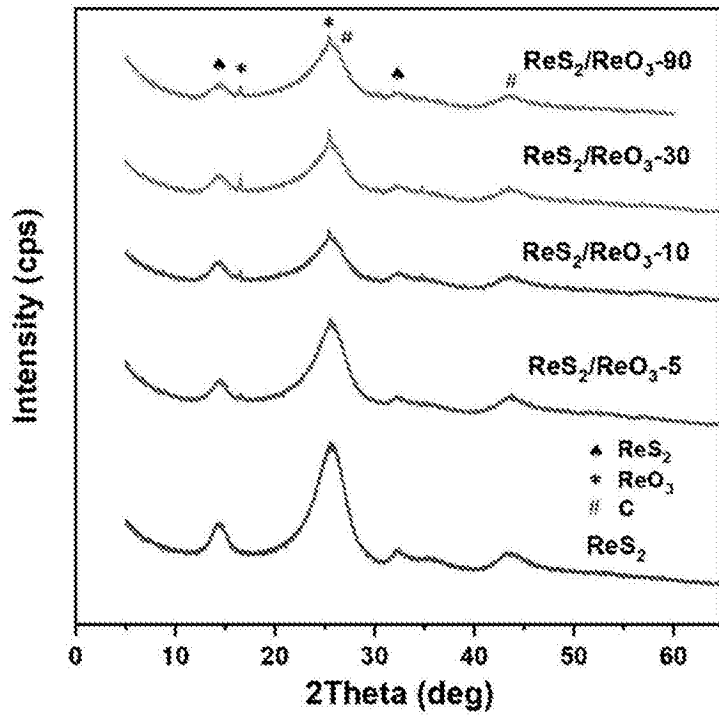


图1

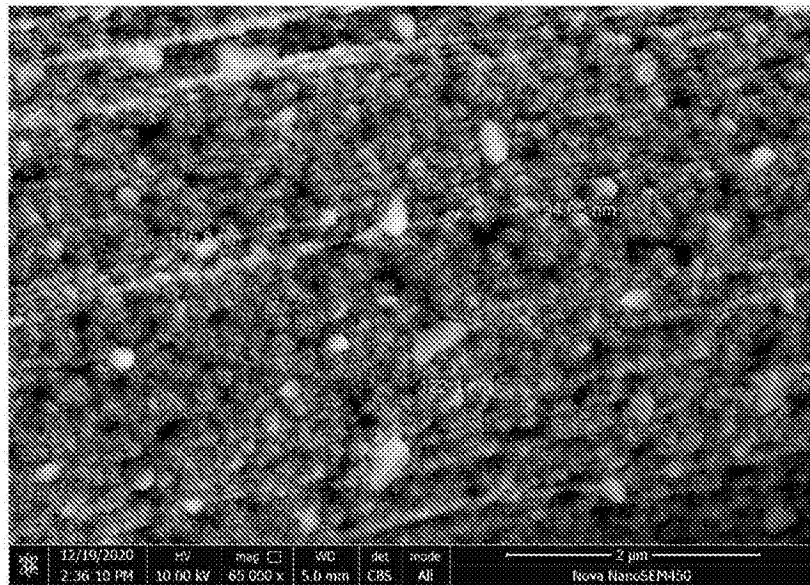


图2

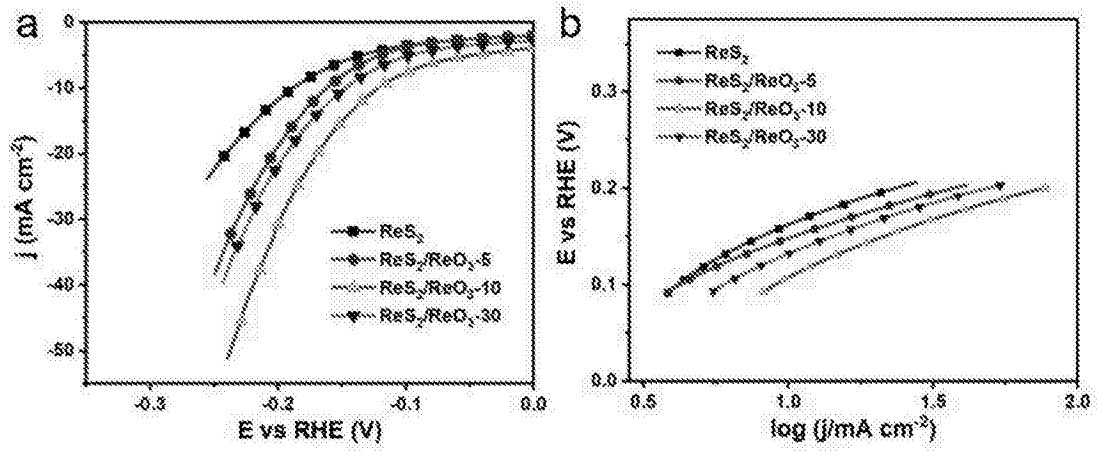


图3