



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107747106 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201710886672.0

(22)申请日 2017.09.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107747106 A

(43)申请公布日 2018.03.02

(73)专利权人 天津大学  
地址 300350 天津市津南区海河教育园雅  
观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 何春年 刁乐晨 赵乃勤 师春生  
刘恩佐 马丽颖 何芳 李家俊

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代  
理事务所 12201  
代理人 程毓英

(51)Int.Cl.  
C25B 1/04(2006.01)  
C25B 11/06(2006.01)

(56)对比文件  
CN 104409706 A,2015.03.11,

CN 106673655 A,2017.05.17,  
CN 105217687 A,2016.01.06,  
CN 104966817 A,2015.10.07,  
CN 104966812 A,2015.10.07,  
shan Zhu.Soluble salt self-assembly-  
assisted synthesis of three-dimensional  
hierarchical porous carbon networks for  
supercapacitors.《Journal of Materials  
chemistry A》.2015,  
Jingwen Zhou.2D Space-confined  
synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> anchored on  
carbon nanosheet for lithium-Ion battery  
anode.《ACS NANO》.2015,  
Jingwen Zhou.2D Space-confined  
synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> anchored on  
carbon nanosheet for lithium-Ion battery  
anode.《ACS NANO》.2015,

审查员 李茂营

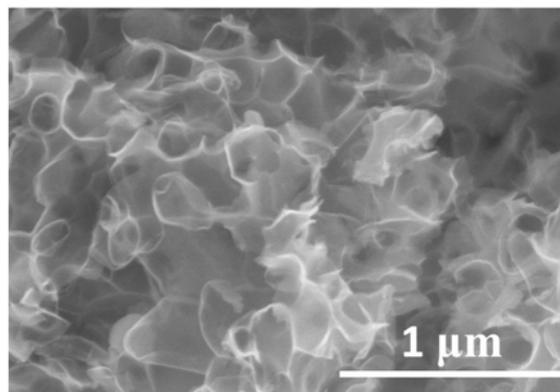
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼  
纳米材料及制备

(57)摘要

本发明涉及一种氮、硫掺杂的三维碳纳米网  
络负载二硫化钼纳米材料,并提供其制备方法和  
应用。该材料为二硫化钼纳米片负载在氮、硫掺  
杂的三维碳纳米网络上,其中二硫化钼纳米片在  
100-300nm,氮、硫掺杂的三维碳厚度为1-10nm,  
三维石墨烯网络半径在10-50 μm,该材料中二硫  
化钼与总碳量的质量百分比为:(0.3-0.8):  
(0.5-0.2)。



1. 一种应用于电催化析氢反应的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料, 该材料为二硫化钼纳米片负载在氮、硫掺杂的三维碳纳米网络上, 其中二硫化钼纳米片在100-300nm, 氮、硫掺杂的三维碳厚度为1-10nm, 三维石墨烯网络半径在10-50 $\mu\text{m}$ , 该材料中二硫化钼与总碳量的质量百分比为: (0.3-0.8) : (0.5-0.2), 此种材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) . 以蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、柠檬酸铵中的一种或几种混合为碳源, 以四水合仲钼酸铵为钼源, 以硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为模板和硫源, 以尿素、三聚氰胺、双氰胺中的一种或几种混合为氮源, 以碳源中的碳与钼源中的钼摩尔比为(20~100) : 1, 以钼源中的钼与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的质量比为1 : (10~100), 以碳源中的碳与氮源中的氮摩尔比为(10~100) : 1计, 将碳源、氮源、钼源和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 加入去离子水中溶解, 搅拌配成溶液, 再超声混合均匀后冷冻, 再进行真空干燥, 得到混合物;

(2) . 将步骤(1)制得的混合物研磨成粉末, 铺于方舟中, 置于管式炉恒温区进行煅烧: 以 $\text{N}_2$ 或Ar的一种或两种作为惰性气体源, 先以流量为200~400ml/min通入惰性气体30-60分钟以排除空气; 再以Ar作为载气, 将载气流量固定为50~200ml/min, 以1~10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温管式炉至650~800 $^\circ\text{C}$ , 保温1-8h进行碳化, 反应结束后冷却至室温, 得到煅烧产物;

(3) . 收集步骤(2)制得的煅烧产物, 研细, 水洗至煅烧产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止, 在温度为60~120 $^\circ\text{C}$ 下烘干, 得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

## 氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料及制备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 纳米材料的制备方法与应用,属于电催化析氢材料领域。

### 背景技术

[0002] 随着环境与能源问题的日益突出,人们急需寻求可再生的能量来源和能量载体。 $\text{H}_2$ 是一种含量丰富并且可再生的清洁能源,可以用作能量载体来代替化石燃料。产生 $\text{H}_2$ 的方法有甲烷气重整、光催化解水、电催化解水等方法。电催化水分解产生 $\text{H}_2$ 是一种最高效、最清洁的大规模生产 $\text{H}_2$ 的方法,因此人们广泛的研究高效的电催化剂。目前,效率最高的电催化剂是Pt,但是由于Pt价格昂贵而且储量有限,因此限制了其在工业中的大规模应用。寻找一种便宜而且地球储量充足的电催化剂势在必行。

[0003] 其中, $\text{MoS}_2$ 作为一种高效而且稳定的HER电催化而被广泛的研究。但是 $\text{MoS}_2$ 的本身导电性较差,不利于其催化性能发挥。目前主要的解决办法有两个:一是将2H相的 $\text{MoS}_2$ 通过正丁基锂的插层反应变成1T相的 $\text{MoS}_2$ ;二是将 $\text{MoS}_2$ 与碳材料复合,从而提高其导电性和电催化析氢性能。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料的制备与应用。该材料由二硫化钼片层负载到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络上,其制备方法过程简单,可量产,该材料作为电催化析氢反应催化剂具有良好的性能,应用前景广阔。本发明的技术方案通过以下步骤实现,

[0005] 一种氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料,其特征在于,该材料为二硫化钼纳米片负载在氮、硫掺杂的三维碳纳米网络上,其中二硫化钼纳米片在100-300nm,氮、硫掺杂的三维碳厚度为1-10nm,三维石墨烯网络半径在10-50 $\mu\text{m}$ ,该材料中二硫化钼与总碳量的质量百分比为:(0.3-0.8):(0.5-0.2)。

[0006] 所述结构的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1).以蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、柠檬酸铵中的一种或几种混合为碳源,以四水合钼酸铵为钼源,以硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )为模板和硫源,以尿素、三聚氰胺、双氰胺中的一种或几种混合为氮源,以碳源中的碳与钼源中的钼摩尔比为(20~100):1,以钼源中的钼与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的质量比为1:(10~100),以碳源中的碳与氮源中的氮摩尔比为(10~100):1计,将碳源、氮源、钼源和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 加入去离子水中溶解,搅拌配成溶液,再超声混合均匀后冷冻,再进行真空干燥,得到混合物;

[0008] (2).将步骤(1)制得的混合物研磨成粉末,铺于方舟中,置于管式炉恒温区进行煅烧:以 $\text{N}_2$ 或Ar的一种或两种作为惰性气体源,先以流量为200~400ml/min通入惰性气体30-60分钟以排除空气;再以Ar作为载气,将载气流量固定为50~200ml/min,以1~10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的

升温速度升温管式炉至650~800℃,保温1-8h进行碳化,反应结束后冷却至室温,得到煅烧产物;

[0009] (3).收集步骤(2)制得的煅烧产物,研细,水洗至煅烧产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止,在温度为60~120℃下烘干,得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

[0010] 该氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料应用于电催化析氢反应。

[0011] 本发明利用改进的冷冻干燥——模板热解法,制备出片层极薄,且自组装成氮、硫掺杂的三维碳纳米网络,同时在其表面负载有二维 $\text{MoS}_2$ 纳米片。这种材料在结构上实现了二维和三维的复合,从而提高了催化剂的导电性。具有以下优点:本发明利用廉价易得的原料制备氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料,成本低廉,反应过程简单、可控性强,二硫化钼分散性较好。该材料结构均一,形貌优良、性能优异,同时氮、硫掺杂也增加了碳材料表面的活性位点,用于电催化析氢反应具有很好的性能。

### 附图说明

[0012] 图1为本发明实施例1得到的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料的SEM照片。从该图明显看出氮、硫掺杂的三维碳网络形貌。

[0013] 图2为本发明实施例1得到的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料的TEM照片。从该图明显看出从该图明显看出二硫化钼纳米片(黑色)分散在氮、硫掺杂的三维碳网络基体上。

[0014] 图3为本发明实施例1得到的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料的XRD图谱。

[0015] 图4为本发明实施例1得到的氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料作为电催化析氢反应催化剂的LSV图谱。

### 具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明的具体内容具体说明如下:

[0017] 实施例1:

[0018] 称取3.8g柠檬酸、0.24g三聚氰胺、0.25g四水合仲钼酸铵和2.8g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,将混合物溶于50ml的去离子水中,以搅拌速度300r/min的磁力搅拌器,搅拌溶解配成溶液,然后再以功率为400W的超声器超声15min,混合均匀置于冷柜冷冻,待溶液全部结冰后置于冷冻干燥机于-50℃进行真空干燥,得到混合物。研磨混合物,取10g的混合粉末置于方舟中,将方舟放入管式炉中,通入200ml/min的Ar惰性气体30min排除空气,再以200ml/min的Ar为载气、并以10℃/min的升温速度升温至温度750℃,保温2h进行碳化反应,反应结束后在Ar气氛保护下冷却至室温,得到煅烧产物。收集煅烧产物,研细,水洗至产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止,在80℃下烘干,得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

[0019] 取所制得的材料5mg分散于5%的Nafion溶液50 $\mu\text{L}$ 、异丙醇950 $\mu\text{L}$ 组成的混合溶液中,取5 $\mu\text{L}$ 滴于玻碳电极上自然干燥。以0.5M的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为电解液,以石墨棒作为对电极,Ag/AgCl电极作为参比电极,其在5mV/s的扫速下由0mV扫到-500mV,如图4所示,在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下过电位为228mV。

[0020] 实施例2:

[0021] 称取3.8g柠檬酸、0.24g三聚氰胺、0.25g四水合仲钼酸铵和2.8g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，将混合物溶于50ml的去离子水中，以搅拌速度300r/min的磁力搅拌器，搅拌溶解配成溶液，然后再以功率为400W的超声器超声15min，混合均匀置于冷柜冷冻，待溶液全部结冰后置于冷冻干燥机于 $-50^\circ\text{C}$ 进行真空干燥，得到混合物。研磨混合物，取10g的混合粉末置于方舟中，将方舟放入管式炉中，通入200ml/min的Ar惰性气体30min排除空气，再以200ml/min的Ar为载气、并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至温度 $700^\circ\text{C}$ ，保温2h进行碳化反应，反应结束后在Ar气氛保护下冷却至室温，得到煅烧产物。收集煅烧产物，研细，水洗至产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止，在 $80^\circ\text{C}$ 下烘干，得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

[0022] 实施例3：

[0023] 称取3.8g柠檬酸、0.24g三聚氰胺、0.5g四水合仲钼酸铵和2.8g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，将混合物溶于50ml的去离子水中，以搅拌速度300r/min的磁力搅拌器，搅拌溶解配成溶液，然后再以功率为400W的超声器超声15min，混合均匀置于冷柜冷冻，待溶液全部结冰后置于冷冻干燥机于 $-50^\circ\text{C}$ 进行真空干燥，得到混合物。研磨混合物，取10g的混合粉末置于方舟中，将方舟放入管式炉中，通入200ml/min的Ar惰性气体30min排除空气，再以200ml/min的Ar为载气、并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至温度 $750^\circ\text{C}$ ，保温2h进行碳化反应，反应结束后在Ar气氛保护下冷却至室温，得到煅烧产物。收集煅烧产物，研细，水洗至产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止，在 $80^\circ\text{C}$ 下烘干，得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

[0024] 实施例4：

[0025] 称取3.8g柠檬酸、0.24g三聚氰胺、0.5g四水合仲钼酸铵和2.8g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，将混合物溶于50ml的去离子水中，以搅拌速度300r/min的磁力搅拌器，搅拌溶解配成溶液，然后再以功率为400W的超声器超声15min，混合均匀置于冷柜冷冻，待溶液全部结冰后置于冷冻干燥机于 $-50^\circ\text{C}$ 进行真空干燥，得到混合物。研磨混合物，取10g的混合粉末置于方舟中，将方舟放入管式炉中，通入200ml/min的Ar惰性气体30min排除空气，再以200ml/min的Ar为载气、并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至温度 $800^\circ\text{C}$ ，保温1h进行碳化反应，反应结束后在Ar气氛保护下冷却至室温，得到煅烧产物。收集煅烧产物，研细，水洗至产物中没有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为止，在 $80^\circ\text{C}$ 下烘干，得到氮、硫掺杂的三维碳纳米网络负载二硫化钼纳米材料。

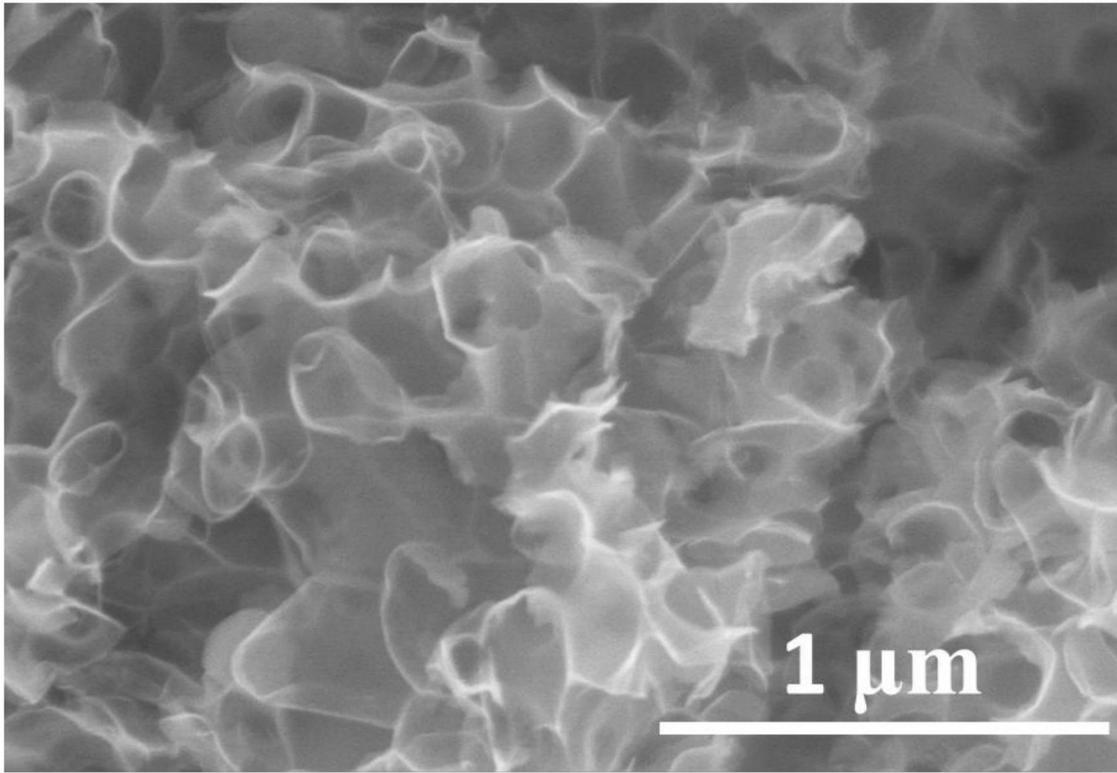


图1

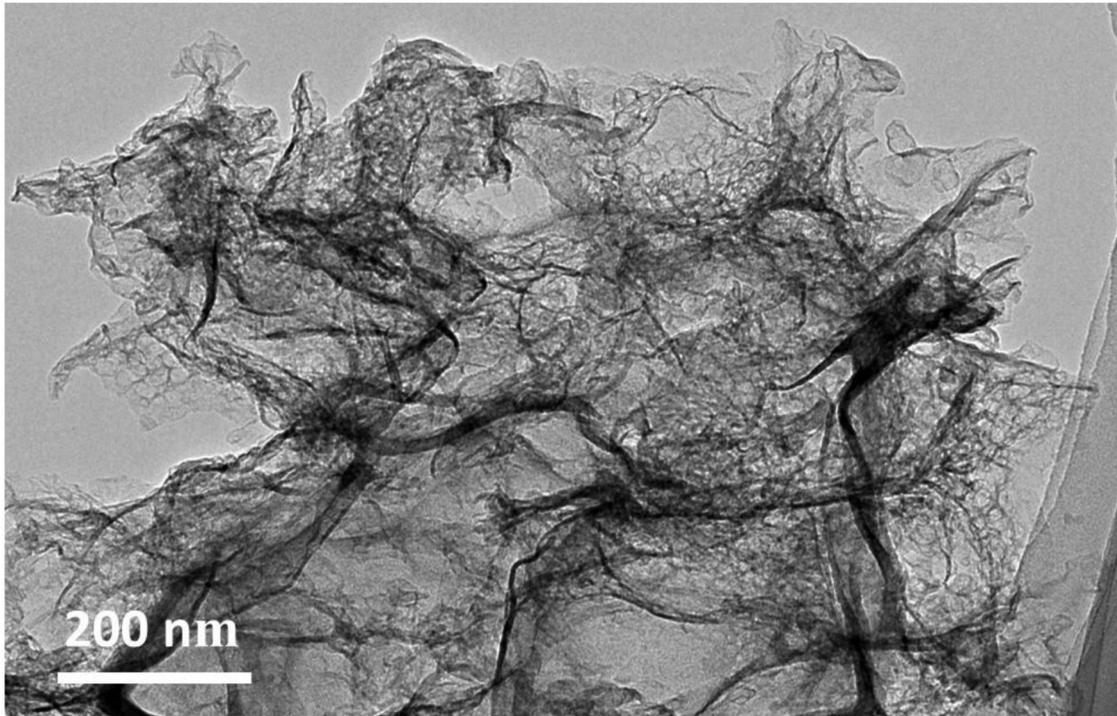


图2

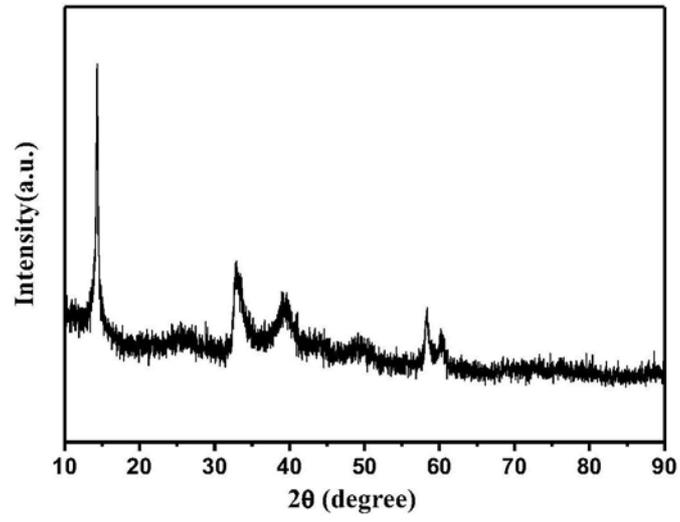


图3

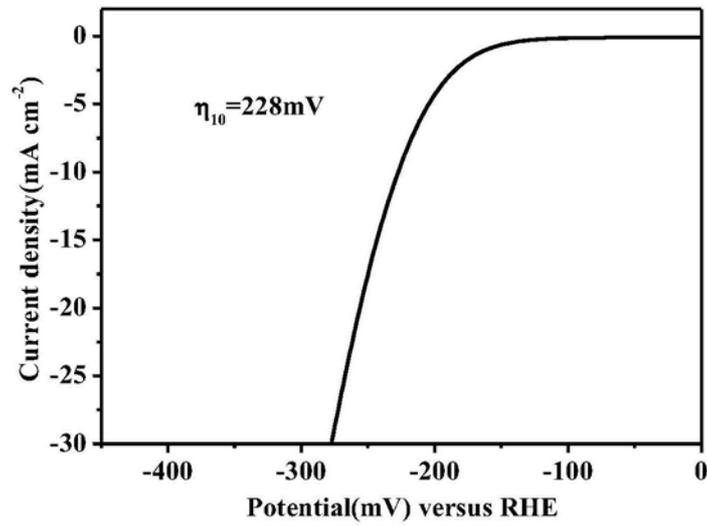


图4