



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106622295 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201611219601.7

(22)申请日 2016.12.26

(71)申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民  
北路2999号

(72)发明人 刘天西 张祎 樊玮

(74)专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务  
所 31233

代理人 黄志达 魏峯

(51)Int.Cl.

*B01J 27/043*(2006.01)

*G25B 1/02*(2006.01)

*G25B 11/06*(2006.01)

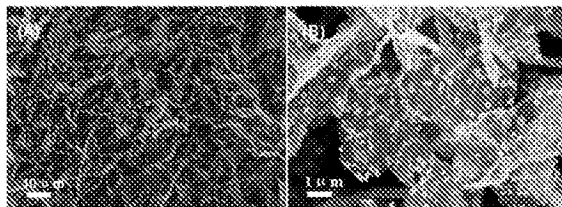
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### (54)发明名称

一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合  
气凝胶及其制备方法和应用

### (57)摘要

本发明涉及一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯  
纳米带复合气凝胶及其制备方法和应用,所述气  
凝胶由石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶上原位  
生长二硫化钴颗粒而得。制备方法包括冷冻干燥  
冰模板法和溶剂热法。本发明所制备的石墨烯-  
石墨烯纳米带气凝胶具有较大的比表面积、优异  
的导电性、稳定的化学性质、良好的力学性质等  
优点,是一种高性能的电催化材料。



1. 一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶,其特征在于:由石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶上原位生长二硫化钴颗粒而得。

2. 一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,包括:

(1) 将石墨烯纳米带分散液和氧化石墨烯分散液按质量比2:1~1:2搅拌混合,形成均一分散液,然后进行冷冻干燥,得到石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶;

(2) 将钴盐和硫盐溶于溶剂中,得到均一的盐溶液;将盐溶液与上述石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶,进行溶剂热反应,即得二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶。

3. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的氧化石墨烯分散液浓度为2-5mg/mL。

4. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的石墨烯纳米带分散液浓度为2-5mg/mL。

5. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的钴盐为氯化亚钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或几种;钴盐在盐溶液中的浓度为2~20mg/mL。

6. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的硫盐为硫脲、硫代乙酰胺、硫化钠中的一种或几种;硫盐在盐溶液中的浓度为3~35mg/mL。

7. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的溶剂为水或N,N-二甲基甲酰胺。

8. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与钴盐的质量比为1:1.5-2。

9. 根据权利要求2所述的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的溶剂热反应温度为150~200℃,反应时间为10~24h。

10. 一种如权利要求1所述的二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的应用,其特征在于:应用于电催化。

## 一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于过渡金属硫化物-碳材料领域,特别涉及一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着能源消耗量的增大,清洁和可再生能源的迫切需求推动着人们对于氢能的探索。可持续制氢是未来氢经济的重要条件,而且电解水被认为是最有未来的制氢技术。通常的电极材料为贵金属材料,如铂,价格较贵。而高活性的非贵金属及其化合物,由于其成本低、效率高的优势被广泛关注。

[0003] 石墨烯是单片层的石墨,由 $sp^2$ 碳原子六方排列而成,拥有较高的内部载流子迁移率,良好的热导率,高比表面积,和优异的力学强度,因此在许多方面都有广阔的应用前景。但实际应用中,由于石墨烯片层间很强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,片层易重新堆叠形成类石墨的结构,使石墨烯优异的性能无法得到充分利用。石墨烯纳米带是准一维碳基纳米材料,它具有优异的物理化学性能,其特殊的边缘效应使得其具有比石墨烯、碳纳米管更加灵活可调的性质。将二者相结合制备石墨烯-石墨烯气凝胶复合气凝胶,形成具有高比表面积的三维多孔网络结构,从而有效抑制石墨烯片层和石墨烯纳米带之间的相互堆叠,有利于电子的传输和离子的迁移。

[0004] 黄铁矿相过渡金属硫化物( $MX_2$ ,  $M=Fe, Co, Ni$ ,  $X=S, Se$ )由于其在酸性和碱性条件下都体现出电化学活性引起广泛关注。其中,与其它半导体黄铁矿相物质(二硫化镍和二硫化铁)相比,二硫化钴的导电性更优,因而成为良好的析氢催化剂材料。但是,纯二硫化钴尽管具有低电阻率、好的催化活性和化学稳定性,但易发生自团聚,活性位点无法充分暴露,影响其催化特性和能量存储的循环稳定性。而石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶具有具有优异导电性、高孔隙率、高比表面积和良好稳定性,是一种优秀的基体材料,将两种物质进行复合,可以达到二者性能良好结合的目的,最终提高催化效率。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶及其制备方法和应用,该气凝胶具有较大的比表面积、优异的导电性、稳定的化学性质、良好的力学性质等优点,是一种高性能的电催化材料。

[0006] 本发明的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶,由石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶上原位生长二硫化钴颗粒而得。

[0007] 本发明的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的制备方法,包括:

[0008] (1) 将石墨烯纳米带分散液和氧化石墨烯分散液按质量比2:1~1:2搅拌混合,形成均一分散液,然后进行冷冻干燥,得到石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶;

[0009] (2) 将钴盐和硫盐溶于溶剂中,得到均一的盐溶液;将盐溶液与上述石墨烯-石墨

烯纳米带复合气凝胶,进行溶剂热反应,即得二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶。

[0010] 所述步骤(1)中的氧化石墨烯分散液浓度为2-5mg/mL。

[0011] 所述步骤(1)中的石墨烯纳米带分散液浓度为2-5mg/mL。

[0012] 所述步骤(2)中的钴盐为氯化亚钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或几种;钴盐在盐溶液中的浓度为2~20mg/mL。

[0013] 所述步骤(2)中的硫盐为硫脲、硫代乙酰胺、硫化钠中的一种或几种;硫盐在盐溶液中的浓度为3~35mg/mL。

[0014] 所述步骤(2)中的溶剂为水或N,N-二甲基甲酰胺。

[0015] 所述步骤(2)中的石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与钴盐的质量比为1:1.5-2。

[0016] 所述步骤(2)中的溶剂热反应温度为150~200℃,反应时间为10~24h。

[0017] 本发明的一种二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶的应用,应用于电催化。

[0018] 有益效果

[0019] (1) 本发明制备过程简单,环保,易于操作,是一种有效快捷的制备方法。

[0020] (2) 本发明将二维的石墨烯与准一维的石墨烯纳米带复合制备得到复合气凝胶材料,使得高导电性、高比表面积的石墨烯与具有独特长径比与边缘结构的石墨烯纳米带相互连接贯穿,增大了复合材料的比表面积,有效构筑了多级结构。

[0021] (3) 以复合气凝胶材料为基底,通过一步溶剂热原位生长二硫化钴颗粒,有效地抑制了二硫化钴的团聚,并成功构筑了具有多级结构和催化活性位点的复合材料。

[0022] (4) 本发明所制备的二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料,可用作析氢、氧还原催化剂材料,是一种理想的高性能电催化材料。

## 附图说明

[0023] 图1是实施例1的二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料的SEM图;其中,(A)为石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶;(B)为二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料。

[0024] 图2是实施例1的二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料的XRD图;

[0025] 图3是二硫化钴/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料的电化学析氢性能图;其中,(A)为实施例1的材料在酸性电解质下线性扫描伏安曲线(LSV),(B)为实施例1的材料在酸性电解质下Tafel曲线,(C)为实施例4的材料在碱性电解质下线性扫描伏安曲线(LSV),(D)实施例4的材料在碱性电解质下Tafel曲线,(E)为实施例1-4的材料在酸性电解质下线性扫描伏安曲线(LSV),(F)为实施例1-4的材料在碱性电解质下线性扫描伏安曲线(LSV)。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0027] 实施例1

[0028] (1) 将氧化石墨分散于去离子水中, 超声得到4mg/mL的稳定分散的氧化石墨烯分散液;

[0029] (2) 将石墨烯纳米带分散在水中, 得到4mg/mL的均匀石墨烯纳米带分散液;

[0030] (3) 将步骤(1)和步骤(2)所得溶液分别按体积比1:1, 1:2, 2:1比例混合均匀;

[0031] (4) 将步骤(3)所得到的混合液置于液氮冷冻, 再放入冷冻干燥机中干燥, 得到氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶;

[0032] (5) 将79mg氯化亚钴和127mg硫脲溶于36mL去离子水中, 超声5min, 制备得到均一的盐溶液;

[0033] (6) 将制备得到的盐溶液与步骤(4)得到的不同比例的氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶混合(氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与氯化亚钴的质量比为1:2), 放入Teflon水热反应釜中, 在200℃条件下反应12h, 待自然降温后, 取出产物, 并用去离子水反复清洗多次并干燥, 制备得到二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料, 分别记为G/GNR@CoS<sub>2</sub>-2、G/GNR2@CoS<sub>2</sub>-2、G2/GNR@CoS<sub>2</sub>-2。

[0034] 在电化学测试中, 采用三电极测试系统, 以所制备的杂化材料修饰的玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 石墨棒为对电极, 酸性电解液为0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 碱性电解液为1M KOH。在测试前, 预先将电解液通氮气30min。采用线性扫描伏安法研究本发明中所制备的杂化材料的电催化析氢反应活性。

[0035] 使用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、电化学工作站来表征本发明所获得的二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料的结构形貌和用作析氢催化电极的电化学性能, 其结果如下:

[0036] ①SEM测试结果表明: 所制备的二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料有多级孔洞结构, 石墨烯片层与石墨烯纳米带共同构筑成三位网络的骨架结构, 石墨烯纳米带贯穿于石墨烯片层之间。而且在层面上有明确的馒头状CoS<sub>2</sub>存在, 每个层片平面上均有分布, 充分利用了复合气凝胶材料的高比表面积和高导电性, 有效的抑制了二硫化钼自身的团聚, 使其电化学活性位点得到充分暴露。参见图1。

[0037] ②XRD测试结果表明: 所制备的二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料在2θ=28.4°, 32.8°, 36.7°, 40.4°, 46.9°和55.5°左右分别出现明显的衍射峰, 分别对应立方相二硫化钼的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)晶面(JCPDS No. 41-1471), 证明二硫化钼很好的负载在石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶上。参见图2。

[0038] ③电化学测试表明, 所制备的二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料在酸性和碱性电解质下, 均具有优异的电化学催化析氢性能。在酸性电解质条件下, 参见图3(E), 本实施例具有更优异的电化学催化析氢性能, 由图3(B)可知, 其Tafel斜率为62mV dec<sup>-1</sup>, 远优于纯二硫化钼的性能。

[0039] 实施例2

[0040] (1) 将氧化石墨分散于去离子水中, 超声得到4mg/mL的稳定分散的氧化石墨烯分散液;

[0041] (2) 将石墨烯纳米带分散在水中, 得到4mg/mL的均匀石墨烯纳米带分散液;

[0042] (3) 将步骤(1)和步骤(2)所得溶液分别按体积比1:1, 1:2, 2:1比例混合均匀;

[0043] (4) 将步骤(3)所得到的混合液置于液氮冷冻, 再放入冷冻干燥机中干燥, 得到氧

化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶；

[0044] (5) 将40mg氯化亚钴和64mg硫脲溶于36mL去离子水中,超声5min,制备得到均一的盐溶液；

[0045] (6) 将制备得到的盐溶液与步骤(4)得到的不同比例的氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶混合(氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与氯化亚钴的质量比为1:2),放入Teflon水热反应釜中,在200℃条件下反应12h,待自然降温后,取出产物,并用去离子水反复清洗多次并干燥,制备得到二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料,分别记为G/GNR@CoS<sub>2</sub>-1、G/GNR2@CoS<sub>2</sub>-1、G2/GNR@CoS<sub>2</sub>-1。

[0046] 实施例3

[0047] (1) 将氧化石墨分散于去离子水中,超声得到4mg/mL的稳定分散的氧化石墨烯分散液；

[0048] (2) 将石墨烯纳米带分散在水中,得到4mg/mL的均匀石墨烯纳米带分散液；

[0049] (3) 将步骤(1)和步骤(2)所得溶液分别按体积比1:1,1:2,2:1比例混合均匀；

[0050] (4) 将步骤(3)所得到的混合液置于液氮冷冻,再放入冷冻干燥机中干燥,得到氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶；

[0051] (5) 将158mg氯化亚钴和254mg硫脲溶于36mL去离子水中,超声5min,制备得到均一的盐溶液；

[0052] (6) 将制备得到的盐溶液与步骤(4)得到的不同比例的氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶混合(氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与氯化亚钴的质量比为1:2),放入Teflon水热反应釜中,在200℃条件下反应12h,待自然降温后,取出产物,并用去离子水反复清洗多次并干燥,制备得到二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料,分别记为G/GNR@CoS<sub>2</sub>-3、G/GNR2@CoS<sub>2</sub>-3、G2/GNR@CoS<sub>2</sub>-3。

[0053] 实施例4

[0054] (1) 将氧化石墨分散于去离子水中,超声得到4mg/mL的稳定分散的氧化石墨烯分散液；

[0055] (2) 将石墨烯纳米带分散在水中,得到4mg/mL的均匀石墨烯纳米带分散液；

[0056] (3) 将步骤(1)和步骤(2)所得溶液分别按体积比1:1,1:2,2:1比例混合均匀；

[0057] (4) 将步骤(3)所得到的混合液置于液氮冷冻,再放入冷冻干燥机中干燥,得到氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶；

[0058] (5) 将60mg氯化亚钴和96mg硫脲溶于36mL去离子水中,超声5min,制备得到均一的盐溶液；

[0059] (6) 将制备得到的盐溶液与步骤(4)得到的不同比例的氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶混合(氧化石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶与氯化亚钴的质量比为1:2),放入Teflon水热反应釜中,在200℃条件下反应12h,待自然降温后,取出产物,并用去离子水反复清洗多次并干燥,制备得到二硫化钼/石墨烯-石墨烯纳米带复合气凝胶材料,分别记为G/GNR@CoS<sub>2</sub>-4、G/GNR2@CoS<sub>2</sub>-4、G2/GNR@CoS<sub>2</sub>-4。在碱性电解质条件下,参见图3(F),本实施例具有更优异的电化学催化析氢性能,由图3(D)可知,其Tafel斜率为87mV dec<sup>-1</sup>,远优于纯二硫化钼的性能。

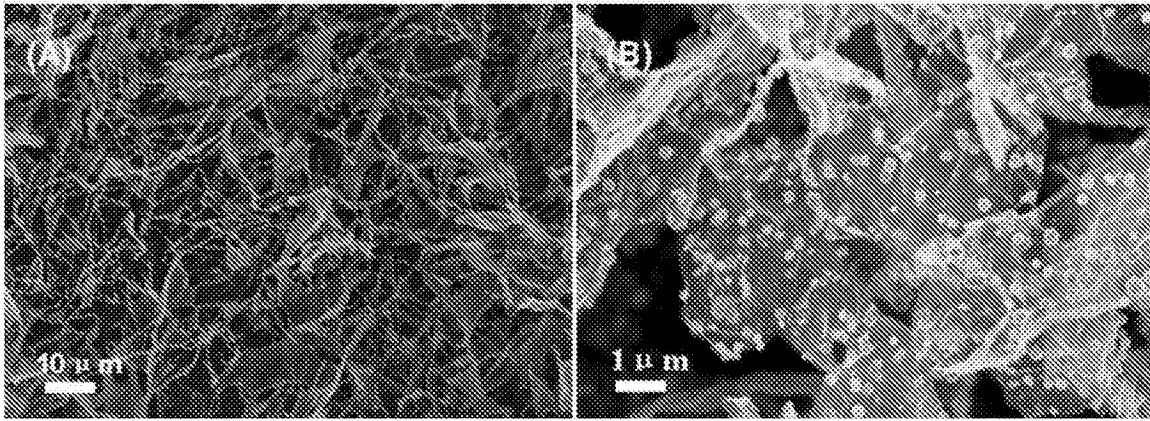


图1

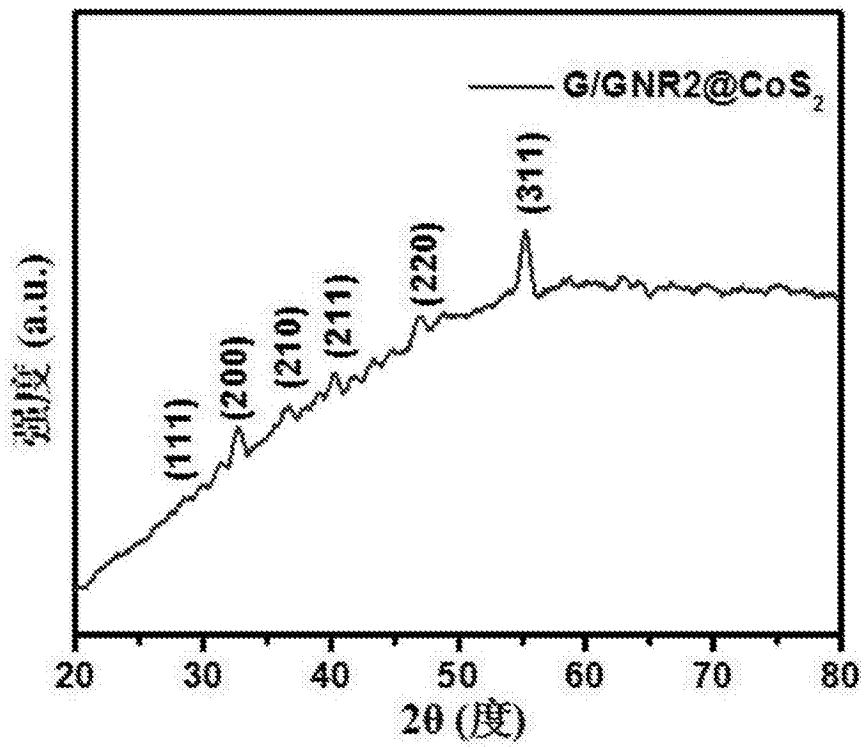


图2

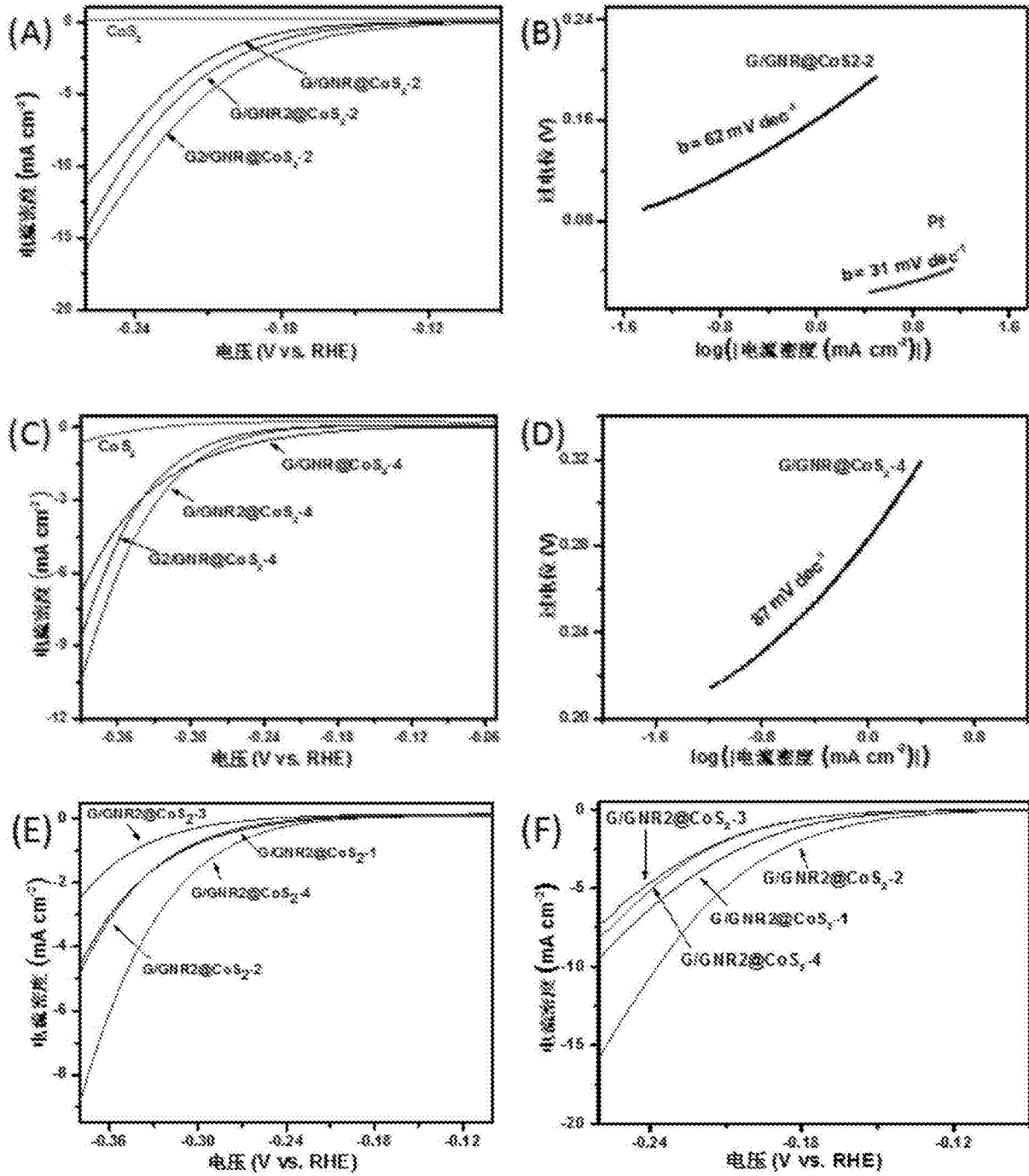


图3