



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112279306 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 202011134054.9

(22) 申请日 2020.10.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112279306 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(73) 专利权人 南京晓庄学院

地址 211171 江苏省南京市江宁区弘景大道3601号

(72) 发明人 陈昌云 刘光祥 颜森林 穆雪琴  
崔雨佳 聂浩楠 徐鼎天

(74) 专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 张洪年

(51) Int.Cl.

C01G 51/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

H01M 4/90 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 201352562 Y, 2009.11.25

CN 103887152 A, 2014.06.25

CN 106944117 A, 2017.07.14

CN 108383149 A, 2018.08.10

CN 105609746 A, 2016.05.25

CN 106040263 A, 2016.10.26

CN 108328647 A, 2018.07.27

WO 2006019008 A1, 2006.02.23

CN 104993016 A, 2015.10.21

CN 103073073 A, 2013.05.01

CN 106517314 A, 2017.03.22

CN 105948139 A, 2016.09.21

CN 109004239 A, 2018.12.14

CN 105940501 A, 2016.09.14

CN 105679544 A, 2016.06.15

Suli Liu et al..Phosphorus-triggered synergy of phase transformation and chalcogenide vacancy migration in cobalt sulfide for an efficient oxygen evolution reaction.《Nanoscale》.2020,

Shuming Dou et al..Large interlayer spacing of few-layered cobalt-tin-based sulfide providing superior sodium storage.《Applied Materials & interfaces》.2020,

Shuming Dou et al..Large interlayer spacing of few-layered cobalt-tin-based sulfide providing superior sodium storage.《Applied Materials & interfaces》.2020,

审查员 唐春梅

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

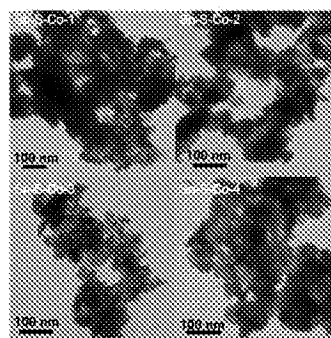
(54) 发明名称

硫化物纳米晶的优化方法和Sn-S-Co纳米晶及其优化产物

(57) 摘要

本发明属于纳米领域,特别是属于纳米材料在可再生能源技术中的应用,更为具体的说是涉及层状硫化物纳米晶的优化方法及优化的Sn-S-Co纳米晶复合材料,通过对硫化物纳米晶进行可控磷化,能够显著改善硫化物纳米晶的晶体形态,从而能够显著提高材料的OER性能,进而提高其作为催化剂在高效催化燃料电池中的OER应用。经检测其性能优异,并优于目前市售的IrO<sub>2</sub>,

对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。



1. 硫化物纳米晶的优化方法,所述硫化物纳米晶为层状纳米晶,其特征在于,所述优化方法是通过对硫化物纳米晶进行可控磷化,具体包括以下步骤:

S1:取干燥的硫化物纳米晶并以十二胺溶液溶解硫化物纳米晶;

S2:将硫化物纳米晶升温至 $230 \pm 5^\circ\text{C}$ ,加入磷化剂,保温,得到含有优化后的硫化物纳米晶的溶液;

Sn-S-Co层状纳米晶是通过以下步骤制备得到的:

A1:将硫脲、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $\text{H}_2\text{O}$ 中;

A2:油浴升温到 $120^\circ\text{C}$ ;

A3:保温反应至有晶膜出现;

A4:取晶膜烘干,得到Sn-S-Co层状纳米晶;

所述磷化剂为三正辛基磷;所述磷化剂的添加量为3-10mL。

2. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,还包括S3,经分散、沉降、分离得到优化后的硫化物纳米晶产物。

3. 根据权利要求2所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,还包括有S4:真空干燥,得到干燥的硫化物纳米晶产物。

4. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,在步骤S1中,先对硫化物纳米晶进行低温烘干后,再溶解。

5. 根据权利要求4所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,所述低温烘干是在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 以下进行烘干。

6. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,步骤S2中将硫化物纳米晶在沙浴中升温。

7. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,步骤S2中匀速升温至 $230 \pm 5^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

8. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,在步骤S2中保温时间为30分钟。

9. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,磷化剂的添加量为5mL。

10. 根据权利要求2所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,所述步骤S3中沉降采用正庚烷和无水乙醇的混合溶液,正庚烷与无水乙醇的混合摩尔比为3:1。

11. 根据权利要求1所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5:0.75:0.25。

12. 根据权利要求4所述的硫化物纳米晶的优化方法,其特征在于,Sn-S-Co层状纳米晶制备中所述烘干为低温烘干,所述低温烘干是在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 以下进行烘干。

## 硫化物纳米晶的优化方法和Sn-S-Co纳米晶及其优化产物

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米领域,特别是属于纳米材料在可再生能源技术中的应用,更为具体的说是涉及硫化物纳米晶的优化方法和Sn-S-Co纳米晶及其优化产物。

### 背景技术

[0002] 在过去的几年中,随着能源危机的加剧,我们迫切的需要新的清洁燃料替代化石燃料。

[0003] 作为一种生产氢燃料的方式,水分解逐渐引起人们的关注。水氧化又称为析氧反应(OER),作为在电催化水裂解过程中一个重要的半反应,在不同储能和转化系统中发生的电化学反应中起着至关重要的作用,复杂的多步质子耦合电子输运过程,如氢氧键的裂解和氢氧键的形成,导致了OER的慢动力学效应。因此,通过制备有效的电催化剂,降低其过电位来加速OER速率和减少能量输入是必不可少的。

[0004] 迄今为止,RuO<sub>2</sub>和IrO<sub>2</sub>等Ru/Ir基材料被认为是最有效、最强大的OER电催化剂。然而贵金属的稀缺性和高成本限制了它们的应用。因此,迫切需要开发一种高效、低成本、高可用性、高耐久性的OER电催化剂来替代贵金属基材料。

[0005] 文献研究表明,金属硫化物作为最重要的层状非贵金属之一,六方晶系SnS<sub>2</sub>由于其丰富,无毒,成本低,稳定性好,已在锂电池,钠离子电池和超级电容器中得到了广泛的研究。

[0006] 层状非贵金属硫化物及其复合材料由于其高电导率,丰富的活性位点和环境友好性而表现出出色的OER活性。层状金属硫化物电催化剂在OER领域中的存在着无限的潜力。

[0007] 因此,在可再生能源技术的发展过程中,开发高效、价廉的合金纳米晶,对于OER的电催化剂具有重要意义。

### 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题之一是对硫化物纳米晶进行优化,提高硫化物纳米晶复合材料作为催化剂用于OER的电催化效率。

[0009] 本发明所要解决的另一问题是提供一种新的具有高电催化效率的硫化物纳米晶复合材料,并对该材料进行优化,使其具有较高的电催化效率。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明公开了一种硫化物纳米晶的优化方法,所述硫化物纳米晶为层状纳米晶,所述优化方法是通过对硫化物纳米晶进行可控磷化,具体包括以下步骤:

[0011] S1:取干燥的硫化物纳米晶溶解,

[0012] S2:将硫化物纳米晶升温至 $230 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,加入磷化剂,保温,得到含有优化后的硫化物纳米晶的溶液。

[0013] 进一步优选的是,还包括S3:经分散、沉降、分离得到优化后的硫化物纳米晶产物。

[0014] 更为优选的是,还包括有S4:真空干燥,得到干燥的硫化物纳米晶产物。

- [0015] 作为一种优选的技术方案,在步骤S1中,先对硫化物纳米晶进行低温烘干后,再溶解。
- [0016] 进一步优选的是,所述低温烘干是在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 以下进行烘干。
- [0017] 作为一种优选的技术方案,步骤S2中将硫化物纳米晶在沙浴中升温。
- [0018] 作为优选的技术方案,步骤S2中匀速升温至 $230 \pm 5^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。
- [0019] 进一步优选的是,在步骤S2中保温时间为30分钟。
- [0020] 作为一种优选的技术方案,所述磷化剂为三正辛基膦。
- [0021] 进一步优选的是,所述磷化剂的添加量为3-10mL。更为优选的是,磷化剂的添加量为5mL。
- [0022] 在一个优选的技术方案中,所述步骤S3中沉降采用正庚烷和无水乙醇的混合溶液,正庚烷与无水乙醇的混合摩尔比为3:1。
- [0023] 同时,在本发明中还公开一种新的具有层状结构的硫化物纳米晶复合材料Sn-S-Co,所述Sn-S-Co纳米晶为层状纳米晶体。
- [0024] 同时,本发明还公开了前述Sn-S-Co层状纳米晶的制备方法,包括以下步骤:
- [0025] A1:将硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $\text{H}_2\text{O}$ 中;
- [0026] A2:油浴升温到 $120^\circ\text{C}$ ;
- [0027] A3:保温反应至有晶膜出现;
- [0028] A4:取晶膜烘干,得到Sn-S-Co层状纳米晶。
- [0029] 优选的,所述烘干为低温烘干,所述低温烘干是在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 以下进行烘干。
- [0030] 优选的,所述 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5:0.75:0.25。
- [0031] 进一步,本发明还公开了一种优化的硫化物纳米晶复合材料Sn-S-Co,所述Sn-S-Co纳米晶为多晶面层状纳米晶体。
- [0032] 同时,本发明还进一步公开了所述的具有片状结构的硫化物纳米晶复合材料Sn-S-Co的制备方法,包括Sn-S-Co层状纳米晶的制备和硫化物纳米晶进行可控磷化两个部分,具体包括以下步骤:
- [0033] B1:将硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $\text{H}_2\text{O}$ 中;
- [0034] B2:油浴升温到 $120^\circ\text{C}$ ;
- [0035] B3:保温反应至有晶膜出现;
- [0036] B4:取晶膜烘干,得到Sn-S-Co层状纳米晶;
- [0037] B5:取干燥的Sn-S-Co纳米晶溶解,
- [0038] B6:将Sn-S-Co纳米晶升温至 $230 \pm 5^\circ\text{C}$ ,加入磷化剂,保温,得到含有优化后的Sn-S-Co纳米晶的溶液。
- [0039] 优选的,所述 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为5:0.75:0.25。
- [0040] 进一步优选的,所述B4中烘干为低温烘干,进一步优选的,所述低温烘干优选为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 以下进行烘干。
- [0041] 在一个优选的技术方案中,所述B5步骤中,以十二胺(DDA)溶液溶解硫化物纳米晶。
- [0042] 进一步优选的,步骤B6中将硫化物纳米晶在沙浴中升温。
- [0043] 作为优选的技术方案,步骤B6中匀速升温至 $230 \pm 5^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

- [0044] 进一步优选的是,在步骤B6中保温时间为30分钟。
- [0045] 作为一种优选的技术方案,所述磷化剂为三正辛基膦(TOP)。
- [0046] 进一步优选的是,所述磷化剂的添加量为3-10mL。更为优选的是,磷化剂的添加量为5mL。
- [0047] 进一步优选的,还包括有B7:经分散沉降、离心分离得到产物,真空干燥,得到含有Sn-S-Co纳米片的产物。
- [0048] 进一步优选的是,沉降采用正庚烷和无水乙醇的混合溶液,正庚烷与无水乙醇的混合摩尔比为3:1。
- [0049] 最后,本发明还进一步公开了Sn-S-Co纳米晶在制备燃料电池催化剂中的应用以及优化后的Sn-S-Co纳米晶在制备燃料电池催化剂中的应用。
- [0050] 本发明公开的可控磷化优化方法能够显著改善硫化物纳米晶的晶体形态,从而能够显著提高材料的OER性能,进而提高其作为催化剂在高效催化燃料电池中的OER应用。经检测其性能优异,远优于目前市售的IrO<sub>2</sub>,对于可再生能源技术发展具有重要的指导意义。
- [0051] 同时本发明中所公开的Sn-S-Co合金纳米晶的合成方法简单,只需要通过简单的固液相溶剂热法就可以合成,结合可控磷化进行优化合成后具有较高的OER应用价值。符合工业化生产的要求,适合于批量生产。

#### 附图说明

- [0052] 图1为本发明合成的Sn-S-Co-1、Sn-S-Co-2、Sn-S-Co-3和Sn-S-Co-4的TEM图;
- [0053] 图2为本发明合成的Sn-S-Co-1、Sn-S-Co-2、Sn-S-Co-3和Sn-S-Co-4的XRD图;
- [0054] 图3为本发明合成的Sn-S-Co复合材料的OER测试的线性扫描伏安图;
- [0055] 图4为本发明合成的Sn-S-Co复合材料的OER测试的双电容测试图;
- [0056] 图5为本发明合成的Sn-S-Co复合材料的OER测试的阻抗图。

#### 具体实施方式

- [0057] 为了更好的理解本发明,下面我们结合具体的实施例对本发明进行进一步的阐述。
- [0058] 实施例1
- [0059] 将硫脲(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于H<sub>2</sub>O中,油浴升温到120℃,至有晶膜出现,放于烘箱中,低于50℃烘干。得到Sn-S-Co-0。
- [0060] 实施例2
- [0061] 按照实施例1中的方法得到Sn-S-Co-0,然后溶于十二胺(DDA)溶液中,沙浴升温至230℃,加入TOP 3~10mL并保温30min得到含Sn-S-Co的产物,反应结束。待沙浴自然冷却至48℃,加入适量正庚烷和无水乙醇分散,离心分离固体。将固体洗涤后得到黑色产物,在真空干燥箱里真空干燥过夜后,用于分析表征。
- [0062] 在本实施例中,分别将不同TOP加入量的产品标记为不同编号。
- [0063] 其中:
- [0064] 当TOP加入量为3mL时,产物标记为Sn-S-Co-1;
- [0065] 当TOP加入量为5mL时,产物标记为Sn-S-Co-2;

[0066] 当TOP加入量为8mL时,产物标记为Sn-S-Co-3;

[0067] 当TOP加入量为10mL时,产物标记为Sn-S-Co-4。

[0068] 将得到的产物采用透射电子显微镜(TEM)和X射线单晶衍射(XRD)测试进行表征分析,结果如图1、图2所示。

[0069] 根据图1,我们看到Sn-S-Co复合材料为二维层状纳米结构,通过透射电子显微镜能够看到经过磷化剂优化后的Sn-S-Co纳米晶体衍射投影颜色变浅,说明其具有更薄的结构趋势。同时根据TEM图中的晶体形态,我们能够看到经过优化后的纳米晶体其分散性更优。

[0070] 同时,根据图2可以看到,随着磷化剂的加入,衍射峰的数量增多,峰宽变窄,峰高增强,从而说明样品表面形成的晶面增加了,我们知道规则的晶体结构有助于反应过程中电子的传输,因此优化后的纳米晶结构晶面增多,整体结构更加规则,具有更好的催化性能。

[0071] 实施例3

[0072] 在三电极体系中通过循环伏安法和极化曲线法,测试样品的电化学性质,具体过程如下:

[0073] 电化学实验在AUTOLAB-PGSTAT302N型电化学工作站上进行,采用标准的三电极测试体系,相应的工作电极为本文所获取的样品修饰的玻碳电极,对电极为铂片,参比电极为汞/氧化汞银(Hg/HgO)。本文中所有的电势均相对于Hg/HgO。电解液为0.1mol/L的KOH溶液。所有电化学测试均在25℃下进行。每次实验时,所有的修饰电极均在0.1mol/L KOH溶液中进行测试。

[0074] 样品修饰电极的制备方法如下:

[0075] (1) 样品溶液配制:称取5mg Sn-S-Co复合材料样品于离心管中,加入250微升乙醇,50微升1%Nafion,超声分散,加入700微升去离子水,超声分散。

[0076] (2) 磨电极:每次实验前,磨前先用湿润的擦镜纸轻轻擦拭玻碳电极,稍后用去离子水冲洗干净。将氧化铝抛光粉加在麂皮上,滴加去离子水,少量润湿,分散。将电极竖立在麂皮上,握住使其在麂皮水平研磨,直至表面光亮(移动方向呈画“0”或“8”字型,使电极表面均匀磨平)。

[0077] (3) 将磨好的电极冲洗,去除表面颗粒,分别依次用水—乙醇—水超声清洗约30s至氧化铝粉完全清除即可,用水冲净,氮气吹干。然后检测电极,应使扫描氧化还原峰位差 $\Delta V < 80\text{mV}$ ,若不符合,重新操作直至电极合格。

[0078] (4) 滴样:样品(5mg/mL)超声分散后,在干燥电极上滴加10微升样品溶液,放入电化学专用烘箱烘干取出。

[0079] OER测试前,先向溶液中通入高纯 $\text{O}_2$  30min,以除去溶液中溶解的其它气体,并在实验过程中继续通 $\text{O}_2$ 以保持溶液的 $\text{O}_2$ 氛围。LSV也是在 $\text{O}_2$ 氛围中进行。

[0080] Sn-S-Co纳米片复合材料的线性扫描伏安测试图如图3所示,图3表明可控磷化后,Sn-S-Co纳米片的OER性能有较为明显的提升,并且本发明获得的复合材料在OER中的催化活性皆优于商业的 $\text{IrO}_2$ 催化剂,且经过可控磷化优化后具有更高的催化活性。

[0081] Sn-S-Co纳米片复合材料的双电层电容测试及活性面积计算结果如图4所示,图4包括了不同扫速下( $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 至 $15\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )各个样品的双电层电容测试图,纵坐标为电流密

度,可简单从纵坐标分辨,产物Sn-S-Co-2在单位电压范围内,能够测试到较大的电流密度。由双电层电容图计算所得活性面积显示,产物Sn-S-Co-2的活性面积计算结果最大,为 $186\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此结果与线性扫描伏安测试结果相符。

[0082] Sn-S-Co纳米片复合材料的阻抗测试结果如图5所示,阻抗图谱形成的圆半径越小,表明该样品的阻抗越小,电子运动越快,反应越快。图5表明了Sn-S-Co磷化以后阻抗比未磷化的样品阻抗小,可以确认磷化确实有助于样品对于OER测试中性能的提升。

[0083] 以上所述是本发明的具体实施方式。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

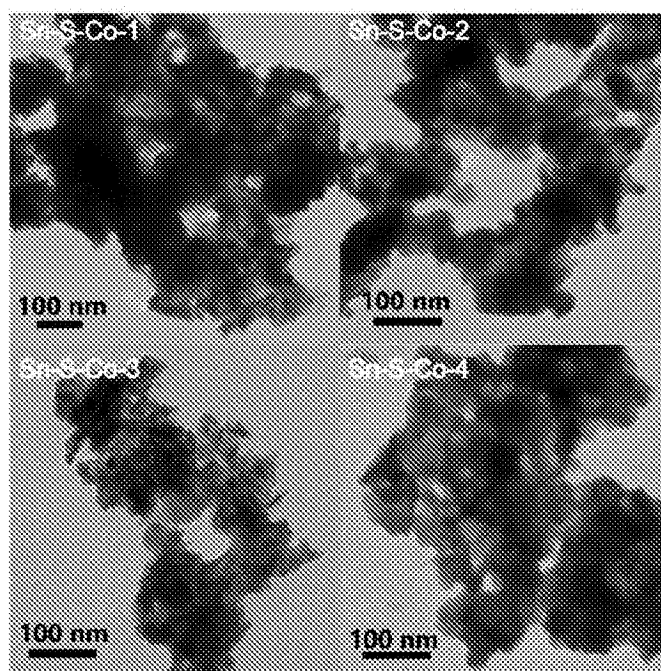


图1

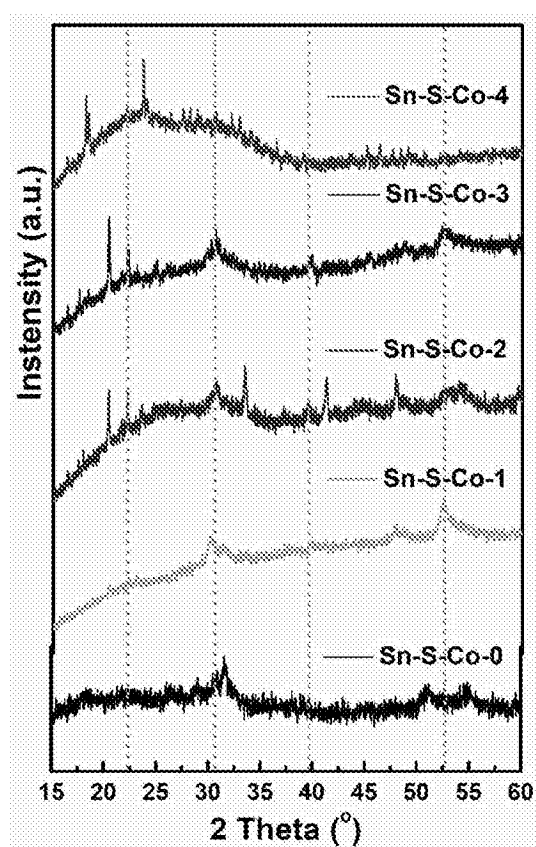


图2



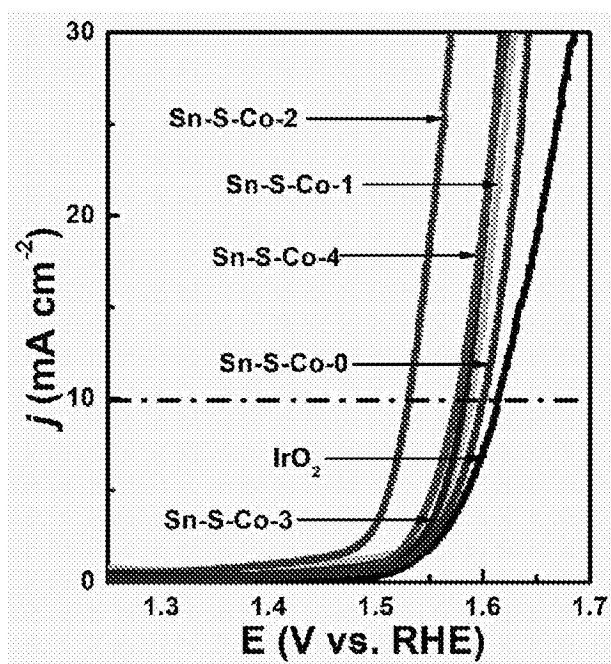


图3

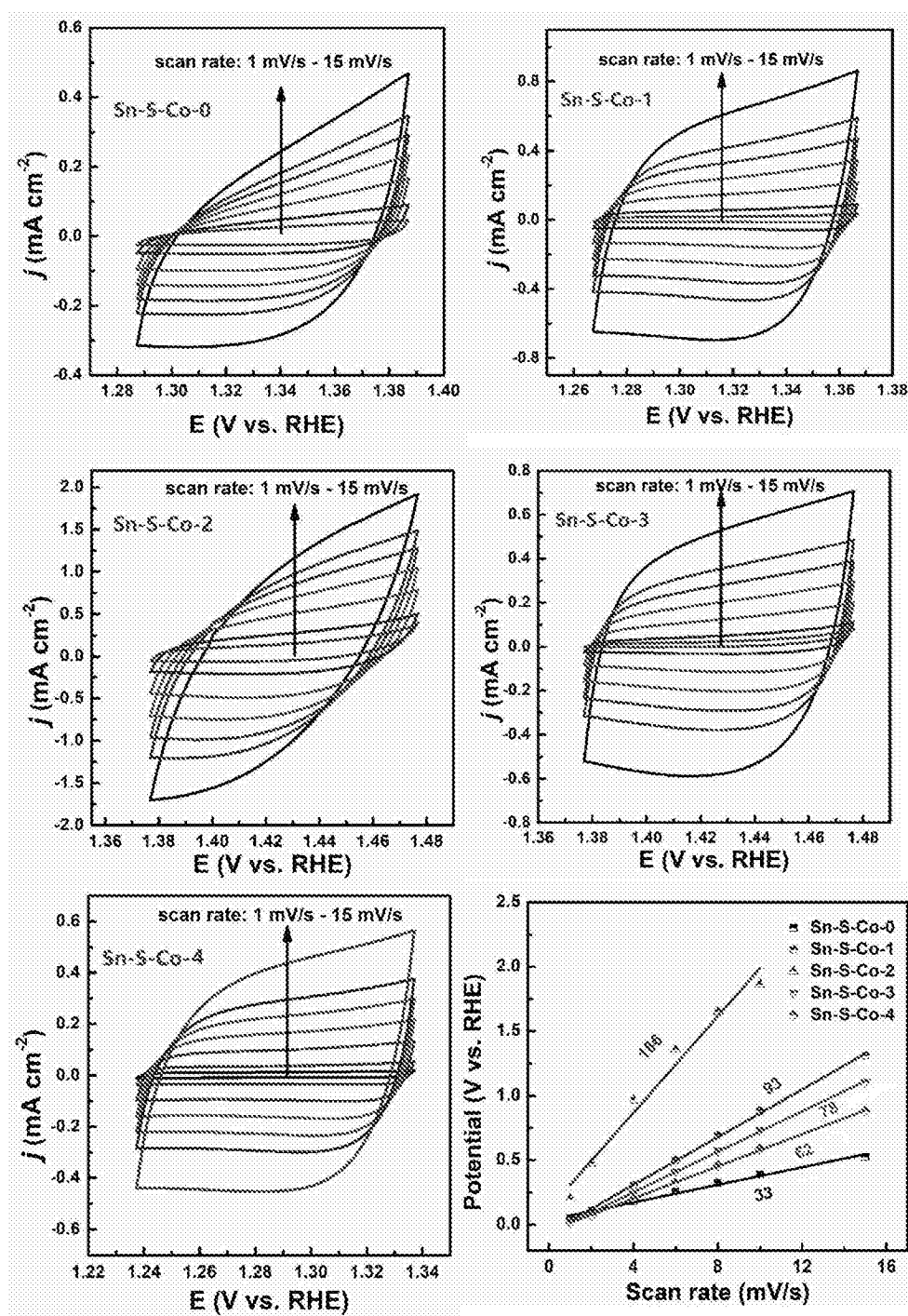


图4

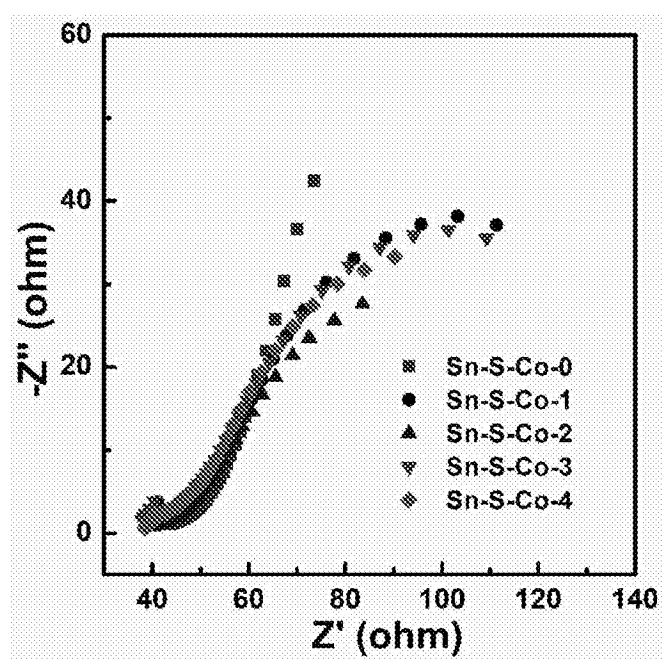


图5