



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115608380 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202210770109.8

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.30

C01B 3/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115608380 A

(56) 对比文件

CN 110743601 A, 2020.02.04

CN 109482201 A, 2019.03.19

(43) 申请公布日 2023.01.17

Yanli Chen, et al. One-step

(73) 专利权人 北京科技大学顺德研究生院

construction of S-scheme heterojunctions

地址 528300 广东省佛山市顺德区大良致

of N-doped MoS<sub>2</sub> and S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for

慧路2号

enhanced photocatalytic hydrogen

(72) 发明人 董文钧 王星 李宝珍 周冬雪

evolution. Chemical Engineering

薛祥东

Journal. 2020, 第404卷第1-9页.

(74) 专利代理机构 杭州君锐知产专利代理事务

审查员 叶金胜

所(普通合伙) 33443

专利代理师 黄欢娣

(51) Int. Cl.

B01J 27/047 (2006.01)

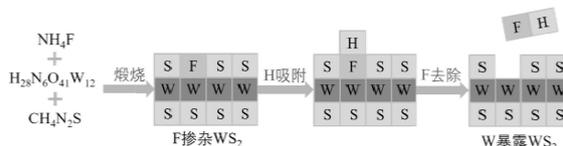
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法,该方法采用氟掺杂诱导金属暴露的策略,具体先通过一步煅烧得到氟掺杂的硫化物,再利用酸溶液中氢离子与氟的强键合力,去除掺杂的氟原子并暴露出内层的金属原子。通过调控氟掺杂的量,有效调控过渡金属硫化物材料表面金属暴露的比例,制备一系列金属暴露的过渡金属硫化物材料。本发明所实的制备方法、工艺简单、反应条件温和;原料及设备廉价易得,成本低;合成时间短、效率高,适合规模化生产。



1. 一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 将固体氟化物、过渡金属源和硫脲混合物进行研磨,然后于氩气气氛中600~900℃煅烧2~4h,得到氟掺杂过渡金属硫化物;所述混合物中,固体氟化物:过渡金属源的质量比为1:10~1:100;

(2) 将步骤(1)所得氟掺杂过渡金属硫化物冷却、研磨,然后放置在酸溶液中,用光催化并搅拌,得到夹层金属暴露的过渡金属硫化物;所述酸溶液为5~15vol%乳酸溶液;光的波长 $\lambda$ 范围为200~800nm;

(3) 将步骤(2)所得夹层金属暴露的过渡金属硫化物用去离子水洗涤、干燥,制得夹层金属暴露的过渡金属硫化物材料。

2. 根据权利要求1所述的一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法,其特征在于:所述混合物中,过渡金属源:硫脲的摩尔比为1:2~1:6。

3. 根据权利要求1所述的一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法,其特征在于:煅烧的升温速率为1~10℃/min。

## 一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及析氢材料制备技术领域,特别是一种高析氢活性的夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 过度使用不可再生的化石燃料,会导致全球气候异常变化、环境污染、全球能源短缺等诸多问题。因此,可替代清洁和可再生能源发展的紧迫性前所未有。光催化析氢技术是利用半导体光催化剂将太阳能转化为可储存和可运输的氢能,被认为是解决全球能源和环境危机的重要方式。在析氢反应中,吸附能是评价和预测反应效率的关键参数。理论上,由于吉布斯自由能( $\Delta GH^*$ )约等于零,铂族金属表现出优异的析氢效率。因此,寻找低成本的一类铂催化剂一直是光催化析氢领域研究的热点。普通金属(W、Mo、Ni等)的氢吸附能表明,强金属-氢键(例如 $\Delta GH^*W = -0.4\text{kJ/mol}$ 、 $\Delta GH^*Mo = -0.2\text{kJ/mol}$ )会阻碍氢从活性位的释放。但在非贵金属的无机化合物中,金属-氢键的强度可以被改善,从而达到类似于Pt的氢吸附能 $\Delta GH^*$ 。

[0003] 二维过渡金属硫化物(TMDs)由于廉价易得,化学稳定性高,良好的导电性等优点被广泛研究应用于光催化析氢领域。然而面内惰性和正负电荷中心重合使得TMDs的析氢活性位点少,光生电荷复合率高。目前的研究表明,TMDs的催化活性起源于其边缘的硫原子。实际上,具有高稳定性和高活性的金属原子被设置在TMDs的惰性基面上。两层硫原子夹着一层W原子,就像“三明治”一样,导致金属元素无法参与催化反应,限制了该材料在析氢反应中的实际应用。利用材料表面空位调制局域电子结构,并暴露内部高活性金属原子,能够有效激活TMDs基面活性,显著提高光催化析氢效率。

[0004] 传统表面结构调控方法(如溶剂热生长,等离子轰击,化学蚀刻)受能量输入高和加工动力学不可控的限制,在处理后的催化剂中不可避免地会形成孔洞、裂纹等多维度的大缺陷,很难进行精确的内层原子暴露调制。而且使用附加模板/表面活性剂的方式,会不可避免地引入杂质,阻碍表面活性位点,降低表面相关反应的催化活性。另外,因为晶体生长的不确定性,材料中原子暴露的含量往往也不可控,少量的原子暴露量能够作为活性位点有效促进,而大量的原子暴露量则会作为电荷捕获中心,阻碍电荷参与表面反应。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种夹层金属暴露的过渡金属硫化物的制备方法,使TMDs“三明治”夹层中高稳定性和高活性的金属原子得到少量、有调控的暴露,从而在不影响材料结构的同时,能够有效参与到析氢反应的催化中。

[0006] 本发明的目的是通过一种氟掺杂诱导金属暴露的技术方案来实现的,利用氟原子与氢的强结合能(298.15K,结合能 $F-H = 680\text{kJ/mol}$ ),通过将氟掺杂TMDs材料放置在酸溶液中,进行光催化反应,使得氢离子夺走氟元素,在原子尺寸上去除表面硫原子并暴露下层的金属活性位点,具体的,本发明包括以下步骤:

- [0007] (1) 将固体氟化物、过渡金属源和硫脲混合物进行研磨,然后于氩气气氛中600~900℃煅烧2~4h,得到氟掺杂过渡金属硫化物;
- [0008] (2) 将步骤(1)所得氟掺杂过渡金属硫化物冷却、研磨,然后放置在酸溶液中,用光催化并搅拌,得到夹层金属暴露的过渡金属硫化物;
- [0009] (3) 将步骤(2)所得夹层金属暴露的过渡金属硫化物用去离子水洗涤、干燥,制得夹层金属暴露的过渡金属硫化物材料。
- [0010] 进一步的,所述混合物中,氟化物:过渡金属源的质量比为1:10~1:100。
- [0011] 进一步的,所述混合物中,过渡金属源:硫脲的摩尔比为1:2~1:6。
- [0012] 进一步的,煅烧的升温速率为1~10℃/min。
- [0013] 进一步的,酸溶液为5~15vol%乳酸。
- [0014] 进一步的,光的波长 $\lambda$ 范围为200~800nm。
- [0015] 本发明的有益效果是:
- [0016] 本方法使得TMDs材料在原子尺寸上形成缺陷,避免大缺陷对TMDs结构的破坏;
- [0017] 通过改变氟的掺杂量能够实现材料表面金属暴露量的调控,条件温和;
- [0018] 应用本发明的方法能够快速、稳定地得到硫空位的TMDs材料,同时成本低、操作简单、重复性高。

#### 附图说明

- [0019] 图1是本发明氟掺杂诱导金属暴露方法的制备原理示意图;
- [0020] 图2是本发明制备的钨金属暴露的WS<sub>2</sub>的扫描电子显微镜SEM图片。
- [0021] 图3是本发明制备的钨金属暴露的WS<sub>2</sub>的电子顺磁共振波谱EPR图片。
- [0022] 图4是本发明制备的不同钨金属暴露量的WS<sub>2</sub>的产氢性能图。

#### 具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明。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。

##### [0024] 实施例1

[0025] 一种氟掺杂诱导金属暴露的方法,制备钨金属暴露的WS<sub>2</sub>,该方法原理如图1,具体步骤为:

[0026] 将三份0.25g的H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O分别与0.015g、0.025g和0.035g的NH<sub>4</sub>F混合,在玛瑙研钵中研磨10min,然后,分别向所得混合物中添加1.52g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S,再将新的混合物在Ar中以10℃/min的速率加热至900℃,在900℃下煅烧3h以获得一系列不同掺杂比例F掺杂的WS<sub>2</sub>。

[0027] 将F掺杂WS<sub>2</sub>粉末分散到含有2mL乳酸和18mL去离子水的酸溶液中,再使用带有紫外线截止滤光片( $\lambda \geq 420\text{nm}$ )的300W氙灯照射样品30min,保持搅拌以去除F元素。

[0028] 将具有钨金属暴露的WS<sub>2</sub>样品在60℃下干燥然后收集。

[0029] 对步骤(3)收集得到的钨金属暴露的WS<sub>2</sub>进行扫描电镜(SEM)和电子顺磁共振

(EPR)表征,得到图2和图3。从图3可见,在 $g=2.009$ 时检测到W-S悬挂键的特征峰,且钨金属暴露量随着F原子掺杂浓度的增加而变化,证明氟掺杂诱导金属暴露的方法对材料钨金属暴露量的可调控性。

[0030] 采用步骤(3)收集得到的钨金属暴露的WS<sub>2</sub>进行产氢实验,结果如图4,可见5%的暴露量的WS<sub>2</sub>具有最佳的产氢性能。

[0031] 实施例2

[0032] 一种氟掺杂诱导金属暴露的方法,制备钼金属暴露的MoS<sub>2</sub>,具体步骤为:

[0033] (1)将0.25g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>混合0.025g的NH<sub>4</sub>F,并在玛瑙研钵中研磨10min,然后,向混合物中添加1.52g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S,再将混合物在Ar中以10°C/min的速率加热至900°C,然后在900°C下煅烧3h以获得一系列不同掺杂比例F掺杂的MoS<sub>2</sub>。

[0034] (2)将F掺杂的MoS<sub>2</sub>粉末分散到含有2mL乳酸和18mL去离子水的酸溶液中,再使用带有紫外线截止滤光片( $\lambda \geq 420\text{nm}$ )的300W氙灯照射样品30min,并保持搅拌以去除F元素。

[0035] (3)将具有钼金属暴露的MoS<sub>2</sub>样品在60°C下干燥以收集。

[0036] 实施例3

[0037] 一种氟掺杂诱导金属暴露的方法,制备铬金属暴露的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,具体步骤为:

[0038] (1)将0.25g H<sub>8</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>混合0.025g的NH<sub>4</sub>F,并在玛瑙研钵中研磨10min,然后,向混合物中添加1.52g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S,并将混合物在Ar中以10°C/min的速率加热至900°C,然后在900°C下煅烧3h以获得一系列不同掺杂比例F掺杂的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。

[0039] (2)将F掺杂的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>粉末分散到含有2mL乳酸和18mL去离子水的酸溶液中,再使用带有紫外线截止滤光片( $\lambda \geq 420\text{nm}$ )的300W氙灯照射样品30min,并保持搅拌以去除F元素。

[0040] (3)将具有铬金属暴露的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>在60°C下干燥以收集。

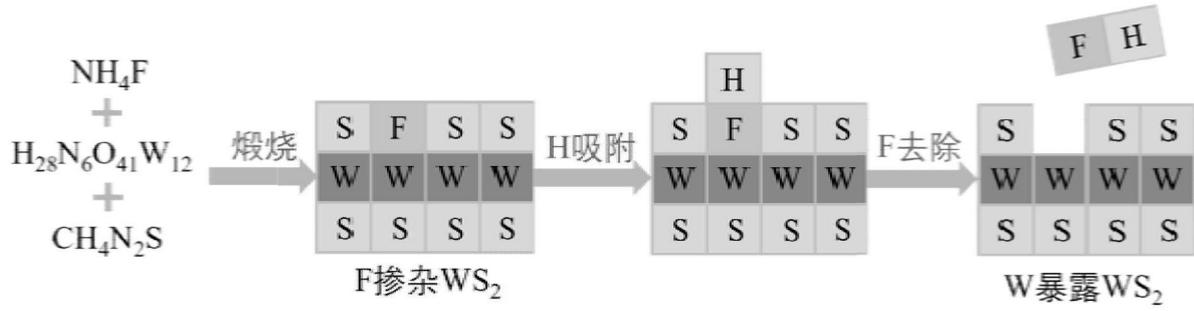


图1

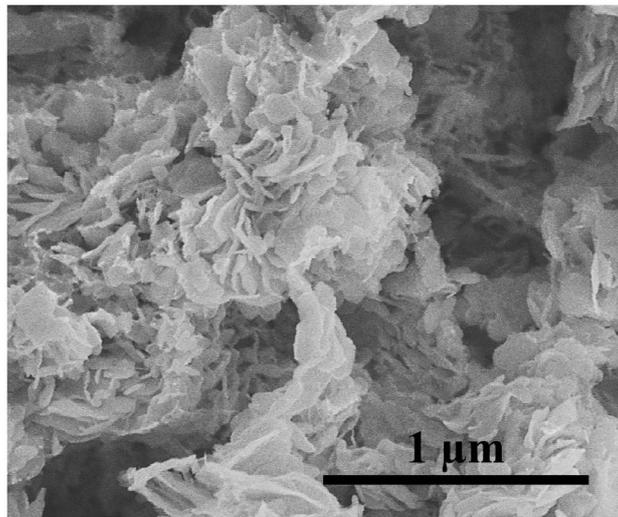


图2

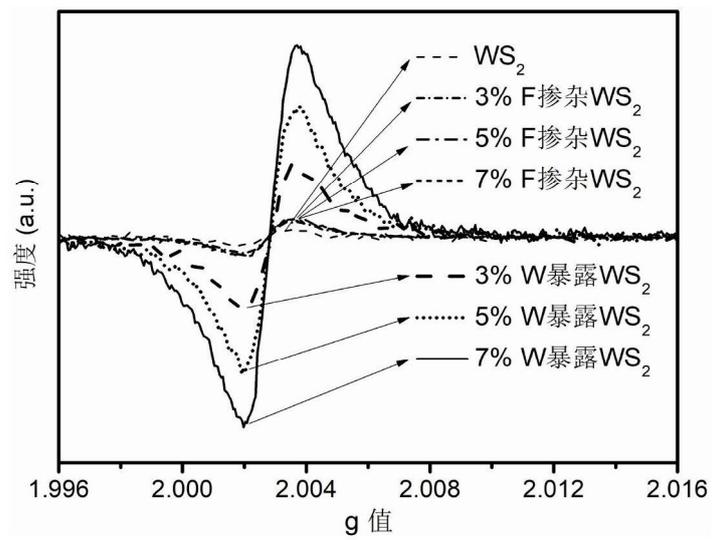


图3

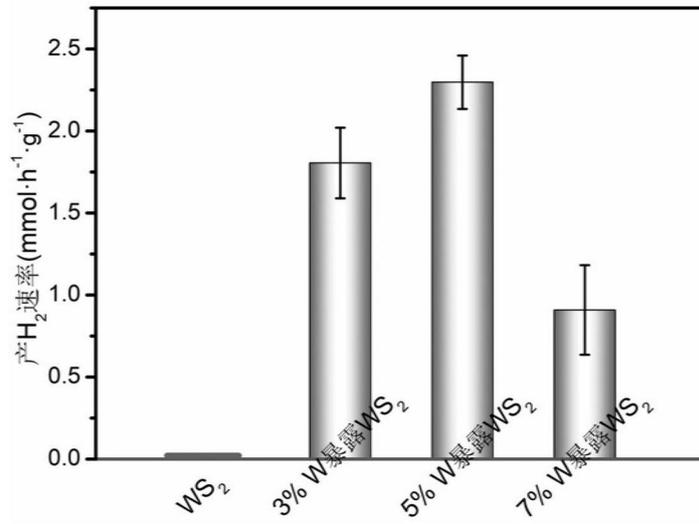


图4