

开发与应用

MoS₂ 基复合材料的制备及其在催化、润滑和电化学领域的应用研究进展

关壬铨¹ 翟宏菊^{1,2*} 孙德武² 王 岩¹

(1. 吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 长春 130103;

2. 吉林师范大学化学学院, 四平 136000)

摘 要 MoS₂ 是典型过渡金属硫化物之一, 其带隙能较窄, 在催化、润滑以及电性能方面具有极大的应用前景。MoS₂ 纳米材料具有大的比表面积和良好的吸附性能, 其作为一类良好的有机染料吸附剂, 正受到广泛关注。针对国内外最新研究情况, 综述了 MoS₂ 纳米复合材料的制备方法及其在催化、润滑和电化学领域的最新应用研究进展, 并探讨了未来的发展方向。

关键词 MoS₂, 纳米复合材料, 催化, 电性能

Research progress on synthesis of MoS₂-based complex material and application in catalysis, lubrication and electrochemistry

Guan Renquan¹ Zhai Hongju^{1,2} Sun Dewu² Wang Yan¹

(1. Key Laboratory of Preparation and Applications of Environmental Friendly Materials of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103;

2. College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000)

Abstract MoS₂ is one of the typical layered transition metal sulfur compounds with narrow band gap, which has a great application prospect in the catalysis, lubrication and electrochemistry. MoS₂ nano scale material possesses large specific surface area and good adsorption properties. As a good organic dye adsorbent, nano-sized MoS₂ has attracted more and more attention. Considered of the latest research progress at home and abroad, MoS₂-based nanocomposites and its application in catalysis, lubrication and electrochemistry were reviewed and the future development direction was discussed.

Key words MoS₂, nano composite, catalysis, electrical performance

随着现代工业的不断发展, 水污染问题日趋严重, 开发净化效果好、再生循环利用率高的绿色环保新材料成为研究热点^[1-3]。目前, 去除工业废水中染料最有效且有前景的手段是利用吸附技术, 提高对染料等污染物的吸附效率, 高效纳米吸附剂可作为首选。MoS₂ 纳米片具有大的比表面积, 并且表现出稳定的化学性能, 且其对高温、强酸、强碱的耐受性强, 是很有潜力的新型吸附剂^[1-2]。另外, MoS₂ 纳米片的边缘有大量的高能量悬空键, 且分子内部原子组成的晶胞都是多面体, 吸附能力强, 很适合作为纳米吸附剂^[4]。MoS₂ 纳米片同时具有独特的二

维材料纳米结构, 可应用于下一代纳米电子器件, 其性质可与目前研究较多的石墨烯相媲美, 同时与石墨烯相比, 用其制作晶体管的方法较为简单^[5]。笔者主要介绍了 MoS₂ 基复合结构的常用合成方法, 总结了其在催化、润滑和电化学领域的最新应用进展。

1 MoS₂ 基复合结构的合成方法

1.1 MoS₂ 单体的合成方法

MoS₂ 具有特殊的三明治夹层结构, 其在润滑、催化和电化学等领域表现出了卓越的性能并得到了广泛的应用。常用的 MoS₂ 合成方法有液相法和固

基金项目: 国家自然科学基金(61308095); 吉林师范大学研究生创新项目([2016]研创新 47 号)

作者简介: 关壬铨(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米半导体复合材料的合成及性能研究。

联系人: 翟宏菊。

相法。常见的液相法为水热法,2014 年,Ye 等^[2]采用水热法合成了超薄的 MoS₂ 晶体片,这种晶体片具有良好的光致发光性能和较高的染料废水降解能力。常见的固相法有热分解法、化学气相沉积(CVD)法等,Liu 等^[3]利用热分解法制备出的 MoS₂ 薄膜具有良好的电性能,用该材料制备的晶体管电子迁移率高达 4.7cm²/(V·s)。Liu 等^[6]采用电化学剥离法制备出了单层原子厚度的 MoS₂ 纳米片,剥离出的 MoS₂ 纳米片可以通过多孔膜进行收集。Ling 等^[7]通过 CVD 法制备出了 MoS₂ 纳米片,并探讨了不同促进剂对 MoS₂ 生长形貌的影响。

1.2 MoS₂ 基复合结构的合成方法

尽管合成出的部分 MoS₂ 薄膜具有光致发光性能、电性能好和降解染料废水能力强等优点,但在实际研究中发现其仍然存在导电性差、反应活性位点不足等缺点。通过将 MoS₂ 与贵金属元素复合来构筑异质结构,并对其修饰改性可以增加活性位点数量、加快反应速率、提高导电性。

2017 年,Federico 课题组^[8]将在光照条件下分解水的两种原子薄膜 MoS₂ 和 WS₂ 进行了复合,该复合结构的电流效率达到了单独组分的 10 倍以上。同年,Ding 等^[9]将 MoS₂ 进行官能化修饰改性,利用 CVD 法将巯基官能团结合在 MoS₂ 薄膜的硫空位基面上,将硫醇分子在 MoS₂ 上官能化后,再通过硫退火控制硫空位的数量,实现了对 MoS₂ 官能化程度的有效控制,该课题组增加了 MoS₂ 的发光响应效率和催化析氢活性位点数量,为利用 MoS₂ 表面化学提供了新认识。

Ran 等^[10]通过超声波和接枝的方法制备出了硅烷化 MoS₂ 石墨烯纳米片,其具有明显的雷达波吸收特征,该材料可作为广泛的吸收性能材料,在复合物质量分数为 18% 时,2.5mm 厚度的材料就可以使雷达波的最大反射损耗达到 49.7dB,这项研究为 MoS₂ 应用于军事及隐身伪装技术提供了基础。

2 MoS₂ 基复合结构的应用

2.1 催化领域

过渡金属硫化物在电催化析氢领域越来越受到关注,其中最具代表性的金属硫化物就是 MoS₂。初期,MoS₂ 作为催化剂被用于降低天然气与石油中的硫含量^[11],1977 年,Tributsch 等^[12]发现其具有电催化活性,经过 40 多年的发展,人们发现若解决了活性位点数目少及传导率低等问题,MoS₂ 就可能成为 Pt、Pd 等贵金属的替代品,成为新的电催化析氢催化剂^[13-14]。

一般认为,2D-MoS₂ 的边缘位置是具有催化活性的,但其基面是惰性的,因此激活基面是提高该材料活性的有效策略。Wang 等^[15]首次提出了通过氮、氟共掺杂利用协同效应来激活惰性基底面,该课题组制备的 NF-MoS₂ 催化剂表现出了极高的催化活性,这项研究为利用化学掺杂来实现协同效应进而提高催化活性开辟了新思路。Qiao 等^[16]利用贵金属修饰 MoS₂ 纳米片(MoS₂ NSs)作为催化剂将对硝基苯酚(*p*-NP)还原为氨基苯酚(*p*-AP),通过贵金属修饰 MoS₂ 纳米片可以进一步提高其催化性能,其中 Pd/MoS₂ 纳米片具有最高的催化活性,其表观速率常数可以达到 0.35min⁻¹。

2.2 润滑领域

在现代工业社会中,各种类型的汽车、机械设备的润滑应用越来越多,润滑油所扮演的润滑、辅助冷却等角色也越来越重要^[17]。传统的润滑油一般是石油分馏的产物,在使用后不能再回收利用,对环境造成了较大的污染^[18]。纳米 MoS₂ 具有一定的润滑作用,前期研究发现,其润滑性能与其微粒的形态、尺寸有着密切的联系^[19],并且使用过的润滑剂中 MoS₂ 成分可被提取再应用于催化等其他领域。此外,对 MoS₂ 进行修饰改性,可进一步增强其润滑效果。

Su 等^[20]利用水热法在氧化铝陶瓷中原位合成了 MoS₂,制备出 MoS₂ 自润滑复合材料。该复合材料具有优良的自润滑性能,在高真空环境下具有很低的摩擦系数和磨损率,该研究结果为利用温度敏感固体润滑剂来制备自润滑陶瓷复合材料提供了新途径。John 等^[21]对两种不同结构的 MoS₂ 薄膜的氧化和摩擦性能进行了系统研究,证明了微观结构片状固体润滑剂 MoS₂ 的摩擦学行为,即使在高温条件下极氧环境中,MoS₂ 依然能够保持规则的排序。

2.3 电化学领域

人类在利用石油、煤等不可再生能源的同时也造成了许多严峻的环境问题,能源危机已经成为 21 世纪最突出的问题,严重制约着人类社会的发展。电能作为重要的二次能源已经得到了广泛的利用,开发出电能利用效率更高的材料尤为重要。Jin 等^[22]通过控制金属-绝缘体转变,成功将单层 MoS₂ 用作光电流开关。Foad 等^[23]通过连续溶剂交换法控制 MoS₂ 片的尺寸和厚度制作光电晶体管,他们发现以 *N*-甲基吡咯烷酮作溶剂时,可以有效控制纳米片的厚度,而采用 *N,N*-二甲基甲酰胺作溶剂,能更好控制纳米片尺寸,该课题组制作的光敏三极管在 523nm 波长下流动性可达 2.1cm²/(V·s)。

硫因具有较高的理论电容量和较低的成本,是

新一代锂离子电池正极材料的热门选择,然而硫易溶解为电解质限制了锂硫电池的实际应用。Tang等^[24]通过将硫颗粒密封,在一定程度上解决了这一问题,由MoS₂封装的硫球制成的复合电极具有优异的电化学性能,其初始电容量就达到了1660mAh/g,并且循环寿命能够超过1000次。Wang等^[25]合成了尺寸达到数百纳米的MoS₂固体气泡并在其表面包裹了碳膜,这种薄层碳与周围较宽的碳基体之间实现了无缝焊接,该结构可以有效避免活性物质剥落和导电网络断裂。这种MoS₂/C复合材料可以通过自硫化、自碳化与多金属氧酸盐复合,其储锂性能优于大多数MoS₂基阳极甚至MoS₂超薄纳米片,储锂量可达1500~2000mAh/g,即使经过700次循环,依然能达到1000mAh/g,以上两项研究成果有望应用于新型锂电池的研究。

3 展望

作为一类新型材料,MoS₂单体具有许多优异的性能,但依然存在反应位点不足等缺点。MoS₂复合结构的构筑,成功解决了MoS₂单体所存在的缺陷,增大了其在催化、润滑和电化学等领域的应用空间。近年来,随着对MoS₂复合结构研究的深入,发现其是一类非常具有潜力的新型材料。在今后的研究中,可尝试将其与多种材料复合,研究复合对其各种性能的改善,特别是在电性能方面的优势,使其成为可能会广泛应用的新型锂电池材料。随着对MoS₂及其复合结构研究的逐渐深入,MoS₂基复合材料有望在其他领域发挥作用。

参考文献

[1] Chhowalla M, Shin H, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nat Chem, 2013, 5(4): 263-275.

[2] Ye L, Xu H, Zhang D, et al. Synthesis of bilayer MoS₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity[J]. Mater Res Bull, 2014, 55(7): 221-228.

[3] Liu K, Zhang W, Lee Y, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates[J]. Nano Lett, 2012, 12(3): 1538-1544.

[4] 尤胜胜. MoS₂基纳米复合材料的制备及其吸附性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.

[5] 袁文明. 新颖半导体二硫化钼[J]. 半导体材料, 2013, 38(3): 212-215.

[6] Liu N, Kim P, Kim J, et al. Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 6902-6910.

[7] Ling X, Lee Y, Lin Y, et al. Role of the seeding promoter in MoS₂ growth by chemical vapor deposition[J]. Nano Letter,

2014, 14(2): 464-472.

[8] Federico M, Maria S, Chiara G, et al. MoS₂/WS₂ Heterojunction for photoelectrochemical water oxidation[J]. ACS Catal, 2017, 7(8): 4990-4998.

[9] Ding Q, Kyle J, Zhao Y, et al. Basal-plane ligand functionalization on semiconducting 2H-MoS₂ monolayers[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(14): 12734-12742.

[10] Ran J, Shen L, Zhong L, et al. Synthesis of silanized MoS₂/reduced graphene oxide for strong radar wave absorption[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(38): 10667-10677.

[11] Pecoraro T, Chianelli R. Hydrodesulfurization catalysis by transition-metal sulfides[J]. J Catalysis, 1981, 67(2): 430-445.

[12] Tributsch H, Bennett J. Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals[J]. J Electroanal Chem, 1977, 81(1): 97-111.

[13] Zhao Y, Kuai L, Liu Y, et al. Well-constructed single-layer molybdenum disulfide nanorose cross-linked by three dimensional-reduced graphene oxide network for superior water splitting and lithium storage property[J]. Sci Rep, 2015, 5: 8722-8722.

[14] Wu Z, Fang B, Wang Z, et al. MoS₂ nanosheets: a designed structure with high active site density for the hydrogen evolution reaction[J]. ACS Catal, 2013, 3(9): 2101-2107.

[15] Wang Y, Liu S, Hao X, et al. Fluorine- and nitrogen-codoped MoS₂ with a catalytically active basal plane[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(33): 27715-27719.

[16] Qiao X, Zhang Z, Tian F, et al. Enhanced catalytic reduction of *p*-nitrophenol on ultrathin MoS₂ nanosheets decorated with noble metal nanoparticles[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(6): 3538-3547.

[17] 王德岩, 徐连芸, 常明华. 绿色润滑剂的去、现在和将来[J]. 润滑油, 2005, 20(4): 6-11.

[18] 朱立业, 陈立功, 杨俊. 绿色润滑剂的生态研究概况与进展[J]. 润滑油, 2008, 23(4): 7-11.

[19] 胡坤宏, 赵娉芳, 蔡永槐. 一种二硫化钼/绢云母复合材料及其制备方法: CN, 102627992A[P]. 2012-08-08.

[20] Su Y, Zhang Y, Song J, et al. Novel approach to the fabrication of an alumina-MoS₂ self-lubricating composite via the in situ synthesis of nanosized MoS₂[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(36): 30263-30266.

[21] John F, Mark A, Henry S, et al. Impact of microstructure on MoS₂ oxidation and friction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(33): 28019-28026.

[22] Jin H, Hamza Z, Hyun K, et al. Photocurrent switching of monolayer MoS₂ using a metal-insulator transition[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 673-678.

[23] Foad G, Shams M. Sequential solvent exchange method for controlled exfoliation of MoS₂ suitable for phototransistor fabrication[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(45): 31179-31191.

[24] Tang W, Chen Z, Tian B, et al. In situ observation and electrochemical study of encapsulated sulfur nanoparticles by MoS₂ flakes[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(29): 10133-10141.

[25] Wang P, Tian J, Hu J, et al. Supernormal conversion anode consisting of high-density MoS₂ bubbles wrapped in thin carbon network by self-sulfuration of polyoxometalate complex[J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 7390-7400.