

MoS₂ 纳米片阵列的制备及其应用现状

王婉秋 岳红彦* 俞泽民 高鑫 王宝 关恩昊 王钊 宋姗姗 张宏杰

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 二硫化钼(MoS₂)纳米片阵列是 MoS₂ 纳米片与基底材料结合形成的一种具有三维结构的纳米材料。该材料具有优异的导电性和良好的稳定性, 广泛应用于析氢反应、超级电容器以及锂离子电池。综述了 MoS₂ 纳米片阵列的主要制备方法, 包括水热(溶剂热)合成法、溶解-生长法、物理气相沉积法, 以及其应用现状。

关键词 二硫化钼纳米阵列, 制备方法, 应用现状

Preparation and application of MoS₂ nanosheet arrays

Wang Wanqiu Yue Hongyan Yu Zemin Gao Xin Wang Bao Guan Enhao
Wang Zhao Song Shanshan Zhang Hongjie

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040)

Abstract MoS₂ nanosheet arrays with three-dimensional structure are nano-materials formed by the combination of MoS₂ nanosheets and substrate material. It has a unique sheet layered structure, excellent electrical conductivity and good stability. It has a wide range of applications in hydrogen evolution reactions, supercapacitors and lithium-ion batteries. In this paper, the main preparation methods of MoS₂ nanosheet arrays, including hydrothermal, physical vapor deposition, dissolution growth, and its application are reviewed.

Key words MoS₂ nanosheet arrays, preparation, application

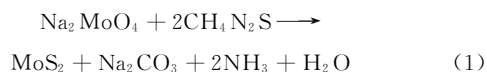
二硫化钼(MoS₂)是与石墨烯结构类似的层状化合物, 具有可调的能带结构和良好的物理化学性质, 如优异的电荷载流迁移率、高杨氏模量和较大的比表面积等^[1-6]。MoS₂独特的性能使其具有巨大的发展潜力, 在析氢反应、超级电容器及锂离子电池中得到了广泛应用^[7-9]。MoS₂纳米结构种类较多, 主要有纳米颗粒、纳米微球、纳米棒、纳米管和纳米片(阵列)等^[10-14]。其中, MoS₂纳米片阵列为三维阵列结构, 具有比表面积大, 导电性、导热性以及稳定性良好等优点^[15]。

目前, 在石墨烯、碳布、碳纳米管以及钛基板上都可以生长 MoS₂ 纳米片阵列^[16-18], 制备方法主要有水热(溶剂热)合成法、溶解-生长法以及物理气相沉积法等^[4, 17, 19]。其中, 水热合成法和溶剂热法因具有操作简单、成本低廉、反应温和等优点成为目前最主要的制备方法^[20-21]。

1 MoS₂ 纳米片阵列的制备方法

1.1 水热(溶剂热)合成法

水热合成法是指在密封的压力容器(反应釜)中, 以水为溶剂, 在高温高压条件下发生化学反应制备纳米材料的方法。采用钼酸钠(Na₂MoO₄)和硫脲作为钼源和硫源, 通过水热合成反应, MoS₂ 纳米片阵列可以直接生长在石墨烯、碳布等基底上。水热反应过程中化学反应方程式如下:



反应方程式中 Na₂MoO₄ 与硫脲的摩尔比为 1:2, 但实际应用中往往添加过量的硫脲。Zhang 等^[1]采用摩尔比为 1:4 的 Na₂MoO₄ 和硫脲, 通过水热合成法制备了垂直生长在石墨烯上的 MoS₂ 纳米片阵列。实验方法如下: 通过微波等离子体化学气相

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LC2015020); 国家留学人员科技活动项目(2015192); 哈尔滨市科技创新人才基金(2016RAQXJ185); 哈尔滨理工大学青年拔尖人才项目(201604)

作者简介: 王婉秋(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料及应用。

联系人: 岳红彦(1978-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为新型能源存储材料和纳米生物传感器。

沉积(MPCVD)法将垂直生长的石墨烯沉积在碳布上,然后配制浓度 0.01mol/L 的 Na₂MoO₄ 和浓度 0.04mol/L 的硫脲,取上述液体 50mL 与沉积在碳布上的石墨烯一同放入反应釜,于 200℃ 水热反应 24h,得到卷曲的 MoS₂ 纳米片阵列。Kong 等^[2]采用摩尔比约 1:5 的 Na₂MoO₄ 和硫脲作为钼源和硫源,通过水热合成法制备了垂直生长在碳布上的 MoS₂ 纳米片阵列。实验方法如下:将 24.2mg Na₂MoO₄ 和 38mg 硫脲溶于 15mL 去离子水中,形成澄清溶液;然后将清洗过的碳布和混合溶液放入反应釜于 220℃ 水热反应 24h,得到 MoS₂ 纳米片阵列。

通过水热合成法制备 MoS₂ 纳米片阵列时,也可以加入非离子表面活性剂,表面活性剂使 MoS₂ 纳米片更容易生长在基底上。通常用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)和环氧丙烷缩合物(PPG)作为非离子表面活性剂。Wang 等^[3]使用 P123 作为表面活性剂,通过水热合成反应制备了生长在泡沫石墨烯上的交联 MoS₂ 纳米阵列。实验方法如下:将 45mg 硫脲、22.5mg Na₂MoO₄ 和 0.2g P123 加入到 30mL 去离子水中搅拌,然后把混合液体放入反应釜,接着向反应釜中加入一块 4cm×2cm 的泡沫石墨烯,于 200℃ 水热反应 24h,最终得到交联 MoS₂ 纳米片阵列。结果表明,P123 有利于增强泡沫石墨烯对 MoS₂ 纳米片的吸附力。Zhou 等^[16]也在水热合成反应过程中加入表面活性剂 PPG 和 P123 增强钛基板的吸附能力。实验方法如下:将 P123(1g)与 PPG(1g)溶于 60mL 氨水(质量分数为 25%)中,再加入 0.5g Na₂MoO₄ 和 1g 硫脲,搅拌 60min 后转移到 100mL 高压釜中再放入卷筒状钛箔,于 230℃ 水热反应 24h,最终得到垂直生长在 Ti 基底上的 MoS₂ 纳米片阵列。

溶剂热合成法是在水热合成法的基础上发展而来的,原理与水热合成法相同,不同之处在于溶剂为有机溶剂而不是水。溶剂热合成法更适用于容易水解、分解和不稳定的化合物。水和有机溶剂往往混合在一起使用,因此出现了水/溶剂热合成。通常采用三氧化钼(MoO₃)和硫代乙酰胺作为钼源和硫源。因 MoO₃ 的活性较低,所以采用水/溶剂热合成法,使其在较低温度下发生反应。

Yu 等^[15]以 MoO₃ 和硫代乙酰胺作为钼源和硫源,采用水热合成法制备了垂直生长在石墨烯上的 MoS₂ 纳米片阵列。实验方法如下:取 5mL 石墨烯

加入到 15mL 去离子水中超声 30min,然后加入 25mL 无水乙醇和 30mg MoO₃ 以及 35mL 硫代乙酰胺搅拌 1h,放入 50mL 高压釜于 200℃ 水热反应 24h,取出样品进行清洗干燥,最后得到弯曲的 MoS₂ 纳米片阵列。

1.2 溶解-生长法

溶解-生长法是将化学试剂溶解后把基底浸泡在溶液中,基底烘干后再放入高温环境中使其结晶得到纳米材料的方法。用四硫代钼酸铵[(NH₄)₂MoS₄]溶液浸泡基底材料,然后在氢气气氛中进行烧结,在基底上得到垂直生长的 MoS₂ 纳米片阵列。

Wang 等^[4]采用溶解-生长法在碳纤维表面制备了 MoS₂ 纳米阵列。首先取 0.25g (NH₄)₂MoS₄ 与 10mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合后超声 20min,将经过碳化处理的碳纤维在配制好的溶液中浸泡 15min,于 90℃ 真空干燥,浸泡和干燥过程重复多次,最后将碳纤维放入含氢气和氩气的管式炉于 750℃ 进行反应,得到 MoS₂ 纳米阵列。

1.3 物理气相沉积法

物理气相沉积是指将材料源——固体或液体表面汽化成气态原子、分子或部分电离成离子,在基底表面沉积成膜的过程。

Zhang 等^[17]采用磁控溅射系统,以 MoS₂ 作为靶子在碳布上沉积,溅射功率分别为 70, 100, 150W。为保证 MoS₂ 在碳布上沉积的厚度相同,首先将其在硅基体上沉积,时间为 1000s,计算出不同功率的溅射速率后校准溅射时间,最后在碳布上沉积相同质量的 MoS₂。通过一步物理气相沉积法在 MoS₂ 纳米片与碳布之间形成强相互作用,进而制备 MoS₂ 纳米片阵列。

2 MoS₂ 纳米片阵列的应用

2.1 在析氢反应中的应用

目前,最有效的析氢反应催化材料为铂类金属,但成本过高和资源稀缺限制了其发展和使用,MoS₂ 纳米片阵列具有复杂的分层结构、高活性边缘结构且成本较低,有望代替铂类金属应用于析氢反应。

Yan 等^[21]以碳布为基底,将 30mg (NH₄)₂MoS₄、10mL DMF 以及 5mL 去离子水放入 25mL 反应釜,通过溶剂热法于 200℃ 反应 12h。样品经洗涤和干燥后于 350℃ 退火 2h,最终得到垂直生长在碳布上的呈弯曲状 MoS₂ 纳米片阵列。结果表明,制备的 MoS₂ 纳米片阵列具有高活性边缘结构,不但可

以快速释放小气泡,而且工作区域也很大,可作为析氢反应中高活性的电极材料。此外,其三维结构也表现出电化学耐久性。

Zhang 等^[1]以含有石墨烯的碳布为基底,将 0.01mol/L Na_2MoO_4 、0.04mol/L 硫脲放入 50mL 反应釜,于 200℃ 水热反应 24h;自然冷却到室温后,用去离子水和乙醇超声清洗,于 80℃ 干燥 12h,最终得到卷曲的垂直生长在含石墨烯碳布上的纳米片阵列。结果表明,通过两步法制备的纳米片阵列具有优异的电催化性能,起始电势为 50mV,在电流密度为 10mA/cm² 条件下,过电势为 78mV,塔菲尔斜率为 53mV/dec,而且在酸性条件下也有优异的循环稳定性。

2.2 在超级电容器中的应用

Wang 等^[20]采用水热合成法制备了生长在钛基底的 MoS_2 纳米片阵列。实验方法如下:将 1.36mL 去离子水、1.5mmol 二水钼酸钠、18mmol 硫脲混合后超声 1h,然后在反应釜中放入 1cm×4cm 钛基板,将混合溶液移入反应釜于 180℃ 水热反应 12h,自然冷却后用乙醇和去离子水洗涤,于 80℃ 干燥 12h,得到 MoS_2 纳米片阵列。用 MoS_2 纳米片阵列作为超级电容器电极,在放电电流密度为 1A/g 时,比电容达到 133F/g;在功率密度为 0.53kW/kg 时,能量密度达 11.11Wh/kg,且循环 1000 次容量损失只有 7%。

Yang 等^[18]采用水热合成法制备了生长在碳纳米管上的 MoS_2 纳米片阵列。实验方法如下:将经过酸(30mg)处理的碳纳米管溶于 36mL(0.05mol/L)葡萄糖,然后加入 0.2g 硝酸镍、0.17g Na_2MoO_4 、0.3g 硫脲搅拌 1h,接着放入反应釜于 200℃ 水热反应 24h,取出样品进行清洗、真空冷冻干燥,得到 MoS_2 纳米片阵列。将该材料作为超级电容器电极,在电流密度为 0.5A/g 时,比电容为 108F/g,能量密度为 40Wh/kg,且循环 10000 次电容量几乎稳定在 100%。

2.3 在锂离子电池中的应用

MoS_2 纳米片阵列结构稳定且不相相互聚集,电解液可以在纳米片和纳米片之间流动,增强了电子在电极和电流收集器之间的传导,增加了有效区域的接触。Zhou 等^[16]使用水热合成法制备了生长在钛基底的 MoS_2 纳米片阵列。实验方法如下:分别使用 P123 和 PPG 作为表面活性剂,加入 60mL 氨水(质量分数为 25%)、0.5g Na_2MoO_4 、1g 硫脲搅拌 60min,将混合溶液移入 100mL 高压釜,放入卷

筒状钛箔,于 230℃ 水热反应 24h,得到 MoS_2 纳米片阵列。所制 MoS_2 纳米片阵列作为锂离子电池电极,在电流密度为 1A/g 时,经过 600 次循环放电容量仍高达 1189mAh/g。

Wang 等^[19]以洋葱状的碳为基底,采用水热合成法制备了生长在碳基基底的 MoS_2 纳米片阵列。实验方法如下:将 220mg $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 与 10mg 洋葱状的碳混合,加入 30mL DMF 混合均匀后放入 50mL 反应釜于 200℃ 水热反应 10h,冷却后进行清洗和干燥,在氩气保护下 500℃ 热处理 2h,得到 MoS_2 纳米片阵列。该材料作为锂离子电池电极,在电流密度为 50mA/g 时,经过 60 次循环电容量为 823mAh/g,库伦效率为 71.1%。

3 结语

综上所述, MoS_2 纳米片阵列同时具有 MoS_2 纳米片的特性和基底材料的优点,其三维结构提供了大的比表面积和良好的稳定性,克服了传统纳米材料容易团聚的缺点,基底材料提高了其导电性,使其在析氢反应、超级电容器、锂离子电池中得到广泛应用。相信随着研究的深入, MoS_2 纳米片阵列的应用领域将更加广阔。

参考文献

- [1] Zhang Z, Li W, Yuen M F, et al. Hierarchical composite structure of few-layers MoS_2 nanosheets supported by vertical graphene on carbon cloth for high-performance hydrogen evolution reaction[J]. Nano Energy, 2015, 18: 196-204.
- [2] Kong Q, Wang X, Tang A, et al. Three-dimensional hierarchical MoS_2 nanosheet arrays/carbon cloth as flexible electrodes for high-performance hydrogen evolution reaction[J]. Materials Letters, 2016, 177: 139-142.
- [3] Wang J, Liu J, Chao D, et al. Self-assembly of honeycomb-like MoS_2 nanoarchitectures anchored into graphene foam for enhanced lithium-ion storage[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 7162-7169.
- [4] Wang C, Wan W, Huang Y, et al. Hierarchical MoS_2 nanosheet/active carbon fiber cloth as a binder-free and free-standing anode for lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6: 5351-5358.
- [5] Kong D, Cheng C, Wang Y, et al. Fe_3O_4 quantum dot decorated MoS_2 nanosheet arrays on graphite paper as free-standing sodium-ion battery anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 9122-9131.
- [6] Ouyang Q, Yu H, Zhang K, et al. Saturable absorption and the changeover from saturable absorption to reverse saturable absorption of MoS_2 nanoflake array films[J]. Journal of Materi-

- als Chemistry C, 2014, 2: 6319.
- [7] Lee J H, Jang W S, Han S W, et al. Efficient hydrogen evolution by mechanically strained MoS₂ nanosheets[J]. Langmuir, 2014, 30: 9866-9873.
- [8] Lee S, Kim Y K, Hong J Y, et al. Electro-response of MoS₂ nanosheets-based smart fluid with tailorable electrical conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 24221-24229.
- [9] Liu N, Kim P, Kim J H, et al. Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation[J]. ACS Nano, 2014, 8: 6902-6910.
- [10] Guo B, Yu K, Li H, et al. Hollow structured micro/nano MoS₂ spheres for high electrocatalytic activity hydrogen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 5517-5525.
- [11] Baghban N, Yilmaz E, Soylak M. Nanodiamond/MoS₂ nanorod composite as a novel sorbent for fast and effective vortex-assisted micro solid phase extraction of lead (II) and copper (II) for their flame atomic absorption spectrometric detection[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 234: 260-267.
- [12] Khan I. Shape effects of MoS₂ nanoparticles on MHD slip flow of molybdenum disulphide nanofluid in a porous medium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 233: 442-451.
- [13] Li Q, Newberg J T, Walter E C, et al. Polycrystalline molybdenum disulfide (2H-MoS₂) nano- and microribbons by electrochemical/ chemical synthesis[J]. Nano Letters, 2004, 4: 277-281.
- [14] Yin D, Wu M, Yang Y, et al. Chiral vectors-tunable electronic property of MoS₂ nanotubes[J]. Physica E, 2016, 83: 232-237.
- [15] Yu H, Ma C, Ge B, et al. Three-dimensional hierarchical architectures constructed by graphene/MoS₂ nanoflake arrays and their rapid charging/discharging properties as lithium-ion battery anodes[J]. Chemistry, 2013, 19: 5818-5823.
- [16] Zhou Y, Liu Y, Zhao W, et al. Growth of vertically aligned MoS₂ nanosheets on Ti substrate through self-supported bonding interface for high-performance lithium-ion batteries: a general approach[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 5932-5941.
- [17] Zhang X, Zhang Y, Yu B B, et al. Physical vapor deposition of amorphous MoS₂ nanosheet arrays on carbon cloth for highly reproducible large-area electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 19277-19281.
- [18] Yang X, Zhao L, Lian J. Arrays of hierarchical nickel sulfides/MoS₂ nanosheets supported on carbon nanotubes backbone as advanced anode materials for asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2017, 343: 373-382.
- [19] Wang Y, Xing G, Han Z J, et al. Pre-lithiation of onion-like carbon/MoS₂ nano-urchin anodes for high-performance rechargeable lithium ion batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6: 8884-8890.
- [20] Wang L, Ma Y, Yang M, et al. Titanium plate supported MoS₂ nanosheet arrays for supercapacitor application[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1466-1471.
- [21] Yan Y, Xia B, Li N, et al. Vertically oriented MoS₂ and WS₂ nanosheets directly grown on carbon cloth as efficient and stable 3-dimensional hydrogen-evolving cathodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3: 131-135.

收稿日期: 2017-07-10

修稿日期: 2018-08-08

日本: 金属有机框架修饰电解质有效抑制锂枝晶

近日, 日本国立产业技术综合研究所 Haoshen Zhou 教授研究团队设计合成了一种全新的金属有机框架材料 (MOF) 电解质, 能在大电流下有效地抑制锂枝晶的生长, 大幅增强了电池循环寿命。

研究人员首先将适量的金属有机框架材料 (MOF) HKUST-1 引入到浓度为 1mol/L 的双三氟甲基磺酰亚胺锂的二甲醚 (LiTFSI/DME) 电解质中, 形成 MOF 修饰的复合电解质。离子导电率测试结果显示, 相比无 MOF 修饰的电解质, MOF 修饰电解质具备了更高的锂离子 (Li⁺) 迁移率和更低的阴离子 TFSI 迁移率, 意味着 MOF 电解质能够实现对电解质中阴阳离子传输的有效调控, 即相对于阴阳离子在普通无 MOF 修饰的电解质里的无序传输并造成不均匀的锂沉积, MOF 材料独特的有序多孔结构可以提供高效的离子通道, 选择性地减缓 TFSI 阴离子在其中的通过, 从而达到均匀的锂离子传输效果, 实现均相的锂沉积, 以抑制非均匀锂枝晶的形成。

通过分子动力学模拟研究显示, 在无 MOF 修饰的电解质中, 由于溶剂化过程, TFSI 阴离子的均方位移比溶剂化的 Li⁺ 离子更快, 这容易引起 Li⁺ 非均衡沉积; 而在 MOF 基电解质中, MOF 孔道会延缓 TFSI 阴离子在其中的通过, 使得 Li⁺ 离子的均方位移扩散得更快。上述结果证实了 MOF 结构可以通过对 TFSI 阴离子的有效调控来实现均匀的 Li⁺ 离子传输, 从而实现均匀的锂沉积, 抑制非均匀的锂枝晶的形成。随后将制备的电解质用于组装以锂

金属为电极的对称电池, 并测试了相应电化学性能。在 5mA/cm²、10mA/cm² 和 10mA/cm² 大电流密度情况下进行充放电测试, 其相对应的放电比能量密度依次为 2.5mAh/cm²、5mAh/cm² 和 10mAh/cm², 且经过 800 多小时循环电池未出现明显短路迹象, 展现出优异的高倍率性能和循环稳定性。相反, 使用无 MOF 电解质的对称电池在类似测试条件下, 经过 120h 后电池便出现短路。通过扫描电镜对充放电后的锂电极进行表征, 结果显示无 MOF 修饰的电解质电池锂负极表面生长有大量长达 10μm 的锂枝晶且刺穿隔膜造成短路; 相反, 采用 MOF 基电解质电池锂负极表面依旧光滑如初, 即无明显锂枝晶形成, 证实了 MOF 的引入确实有效地抑制了锂枝晶的形成。

最后研究人员将 MOF 基电解质、锂负极与钛酸锂正极组装成标准的纽扣电池并进行测试, 在高达 7mA/cm² 放电电流密度下, 电池获得了 135mAh/g 放电比容量, 且循环 2000 次后, 容量基本无衰减 (每次循环的容量损失率低至 0.0025%)。而非 MOF 电解质电池经过 600 次循环后容量便大幅衰减一半以上。

该项研究设计开发了全新的 MOF 修饰的电解液, 利用 MOF 特有的有序多孔特性有效地调控了阴阳离子迁移, 实现了均相的锂沉积有效地抑制锂枝晶生长, 大幅增强锂金属电池的循环寿命, 不仅为锂金属电池性能改进提供了新方向, 这一 MOF 电解质概念还可以拓展应用到其他电解液的锂金属电池, 如锂硫电池、锂空气电池等。(新型)