

MoS₂/核桃壳活性炭复合纳米材料的制备 及其电催化析氢性能研究

李凯迪^{1,2} 王思佳² 朱鑫瑞² 袁思杰² 程雪纯² 吴浩然² 高阳光²
徐书珏² 杜记民^{1,2,3,4*}

(1.郑州大学化学分子与工程学院,郑州 450001;2.安阳师范学院化学化工学院,
安阳 455000;3.河南省新型光电功能材料重点实验室,安阳 455000;
4.河南省光电功能材料国际联合实验室,安阳 455000)

摘 要 以钼酸铵为钼源、硫脲为硫源,使用核桃壳活性炭通过水热法成功制备二硫化钼(MoS₂)/核桃壳活性炭复合纳米材料。研究了 MoS₂ 含量对复合纳米材料形貌、尺寸及电化学性能的影响,通过 X 射线粉末衍射仪、冷场发射扫描电子显微镜、比表面积及孔隙度分析仪、线性扫描伏安法对复合纳米材料的结构、形貌、电化学性能进行分析 and 表征。结果表明,MoS₂ 质量分数为 80% 的 MoS₂/核桃壳活性炭复合纳米材料的电催化析氢反应活性最好。

关键词 二硫化钼,活性炭,水热法,负载,电催化析氢反应

Preparation of MoS₂/activated carbon and their efficient hydrogen production

Li Kaidi^{1,2} Wang Sijia² Zhu Xinrui² Yuan Sijie² Cheng Xuechun² Wu Haoran²
Gao Yangguang² Xu Shujue² Du Jimin^{1,2,3,4}

(1.College of Chemistry and Molecular Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001;
2.College of Chemistry & Chemical Engineering,Anyang Normal University,Anyang 455000;
3.Henan Province Key Laboratory of New Opto-electronic Functional Materials,Anyang 455000;
4.International Joint Laboratory of Henan Photoelectric Functional Materials,Anyang 455000)

Abstract The molybdenum disulfide(MoS₂)/walnut-peel-activated carbon nanocomposites were synthesized by a hydrothermal method using ammonium molybdate as the molybdenum source and thiourea as sulfur source.The effects of different quality of MoS₂ loading on the morphology, size and electrochemical properties were studied. Scanning electron microscopy (SEM),X-ray diffraction (XRD) and linear cyclic voltammetry (LSV) were applied to characterize the morphology,structure and electrochemical properties of synthesized materials.The results showed that 80% (weight ratio) MoS₂/walnut-shell-activated carbon nanocomposites had the best performance of electrochemical hydrogen evolution reaction.

Key words molybdenum disulfide, activated carbon, hydrothermal method, load, electrochemical hydrogen evolution reaction

随着能源危机的日益加剧,寻找和开发替代化石燃料的新能源刻不容缓^[1]。在所有可替代能源中,氢气具有最高能量密度和可再生的优点而备受研究人员的关注。电解水产生氢气是应用最为广泛的一种制氢方法,因此电催化析氢反应催化剂的研

究备受青睐。具有最小超电势的铂被认为是电解水制氢的最典型的催化剂,但是其应用受到价格昂贵、资源稀缺的限制^[2]。为此,研究人员对非贵金属替代物,如镍合金、金属硫化物等进行了深入的研究^[3]。近年来,学者对六面体堆积的层状结构的二

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21273010)

作者简介:李凯迪(1994-),男,硕士研究生,从事碳基复合材料合成及电催化性能研究。

联系人:杜记民(1975-),男,教授,硕士生导师,主要从事纳米材料的合成及光电催化性能研究工作。

硫化钼(MoS_2)进行了广泛研究。由于 MoS_2 的析氢催化活性高、稳定性好,所以被视为电解水制氢的高效且低成本的理想材料^[4]。 MoS_2 被用作电催化析氢催化剂的研究可追溯到 20 世纪 70 年代,由于体积较小的 MoS_2 催化活性差,因此其研究进展缓慢。研究发现,纳米结构会使 MoS_2 的电催化析氢反应活性明显增强,但是纯 MoS_2 纳米片导电性较差,且易聚合和堆积,导致其催化性能差^[5]。活性炭材料具有优异的导电性,在合成 MoS_2 的过程中加入炭材料可以提高导电性,从而提高 MoS_2 的电催化析氢反应活性。本研究以钼酸铵为钼源、硫脲为硫源,利用核桃壳活性炭制备了 3 种不同含量的 MoS_2 /核桃壳活性炭复合纳米材料(简称 MoS_2 复合纳米材料),研究了复合纳米材料的电催化析氢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(相对分子质量 46.07),分析纯;钼酸铵(相对分子质量 1235.86),分析纯;硫脲(相对分子质量 76.12),分析纯;硫酸(相对分子质量 98.08),分析纯;铁氰化钾(相对分子质量 329.24),分析纯;氯化钾(相对分子质量 74.55),分析纯。所有试剂均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

电子天平(FA2104 型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Ultima III 型),日本理学公司;冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日立 8010 型),日本日立公司;比表面积及孔隙度分析仪(BET, GEMINI VII 2390 型),美国麦克公司;电化学工作站(CHI660E 型),上海辰华仪器有限公司;X 射线能谱仪(EDS, XFlash 6/30 型),德国布鲁克公司。

1.2 核桃壳活性炭的制备

用蒸馏水冲洗核桃壳除去表面灰尘,自然风干后 120℃ 烘干至恒重。将干燥的核桃壳放入内衬为聚四氟乙烯的高温反应釜,加入 20mL 浓度为 2mol/L 的 KOH 溶液,250℃ 恒温反应 20h。冷却至室温后,样品用蒸馏水洗涤至中性,置于真空干燥箱内 60℃ 干燥 24h。把样品放入瓷舟,置于管式炉通氮气碳化,碳化温度为 700℃,碳化时间为 2h。取出样品冷却至室温,经过研磨得到黑色核桃壳活性炭粉末^[6]。

1.3 MoS_2 复合纳米材料的制备

称取 0.11000g 核桃壳活性炭粉末,称取

0.1765g 钼酸铵、0.4567g 硫脲置于烧杯中,加入 30mL 蒸馏水,超声 30min。将混合液体转移到内衬为聚四氟乙烯的高温反应釜,230℃ 恒温反应 20h,制备出 MoS_2 含量为 160%(wt,质量分数,下同)的 MoS_2 /核桃壳活性炭复合纳米材料,样品记作 160% MoS_2 复合纳米材料。保持其他条件不变,通过改变钼酸铵和硫脲的投加量(Mo 原子与 S 原子摩尔比为 1:6)制备出 MoS_2 含量不同的 MoS_2 复合纳米材料。称取 0.0883g 钼酸铵、0.2286g 硫脲,制备的样品记为 80% MoS_2 复合纳米材料。称取 0.0353g 钼酸铵、0.0914g 硫脲,制备的样品记为 32% MoS_2 复合纳米材料。

将上述 MoS_2 复合纳米材料用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,离心分离后置于真空干燥箱内 60℃ 干燥 20h,得到 MoS_2 含量不同的复合纳米材料。纯 MoS_2 的制备方法与上述方法类似,不加核桃壳活性炭。

1.4 电化学性能测试

1.4.1 工作电极的制备

用容量瓶配制 0.15mol/L 氯化钾溶液和 0.01mol/L 铁氰化钾溶液的混合溶液作为电极标准溶液,配制 0.5mol/L 硫酸溶液作为待测溶液。

将 7.5mg 复合纳米材料样品分散在混合溶液(混合溶液由 750 μL 去离子水和 170 μL 无水乙醇组成)中超声处理 30min,然后加入 80 μL 质量分数为 0.05%的 Nafion 溶液粘接剂,继续超声 30min,使得样品充分混合,随后取 10 μL 混合溶液滴涂在经过抛光的玻碳电极表面,烘干后即可得到工作电极。

玻碳电极抛光的具体方法:首先在毛毡布上对电极进行抛光(抛光液为 Al_2O_3 溶液),随后对电极进行测试。测试时采用三电极体系,以饱和甘汞(SCE)为参比电极,铂片为对电极,电解液为含有 0.15mol/L 氯化钾和 0.01mol/L 铁氰化钾的混合溶液,使用循环伏安法(CV)测试,扫描速度为 50mV/s。当所得 CV 曲线中的氧化峰与还原峰所在位置的电压值之差小于 90mV 时,证明玻碳电极抛光合格(90mV 接近于该条件下纯玻碳物质的氧化峰与还原峰所在位置之差的理论值,表明玻碳电极表面的杂质基本被除去),若测试结果大于 90mV 则继续抛光直至测试合格,抛光完成后用去离子水和乙醇冲洗玻碳电极表面,烘干备用。

1.4.2 线性扫描伏安法测试

线性扫描伏安法(LSV)测试条件:电压扫描范

围 $-0.6 \sim 0.2\text{V}$, 线性扫描速度 5mV/s , 在 CHI660E 型电化学工作站平台上利用三电极体系测试, 以 SCE 为参比电极, 以铂片为对电极, 所用电解液为 0.5mol/L 硫酸溶液, 测试之前电解液通氮气 30min 排除溶液中的溶解氧。

1.4.3 塔菲尔曲线测试

塔菲尔曲线测试条件与 LSV 测试条件相同。

1.4.4 循环稳定性测试

使用 CV 测试样品循环前后的极化曲线考察其循环稳定性。CV 测试条件: 电压扫描范围 $-0.6 \sim 0.2\text{V}$, 线性扫描速度 5mV/s , 扫描圈数为 1000, 在 CHI660E 型电化学工作站平台上利用三电极体系测试, 以 SCE 为参比电极, 以铂片为对电极, 所用电解液为 0.5mol/L 硫酸溶液^[6-8]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯 MoS₂、纯核桃壳活性炭及 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料的 XRD 谱图。从图可以看出, 衍射角 $2\theta = 14.3^\circ$ 、 33.4° 和 60.1° 附近的衍射峰分别对应 (002)、(101)、(008) 晶面, 符合 MoS₂ 的 PDF 标准卡片 (JCPDS, No. 06-0097), 说明有 MoS₂ 生成。从这些特征峰中可知 MoS₂ 峰形很强, 说明其结晶度好。大部分 MoS₂ 为晶体状态且衍射峰的半峰宽较小, 衍射峰比较尖锐, 没有出现杂峰, 说明合成的 MoS₂ 纯度较高。在衍射角 $2\theta = 30.4^\circ$ 、 31.5° 、 33.1° 、 38.4° 附近出现衍射峰, 衍射峰特征符合碳的 PDF 标准卡片 (JCPDS, No. 46-0943), 这意味着 MoS₂ 成功地负载到核桃壳活性炭上。仔细观察谱图, 发现 MoS₂ 的衍射峰强度随着核桃壳活性炭含量的增加而减弱, 随着 MoS₂ 含量的增加, 核桃壳活性炭的衍射峰强度也逐渐减弱, 这是因为

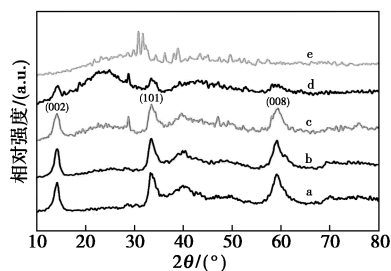


图 1 纯 MoS₂、纯核桃壳活性炭及 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料的 XRD 谱图

[(a) 纯 MoS₂; (b) 160% MoS₂ 复合纳米材料; (c) 80% MoS₂ 复合纳米材料; (d) 32% MoS₂ 复合纳米材料; (e) 纯核桃壳活性炭]

MoS₂ 掺杂量的增加使核桃壳活性炭的连续性遭到破坏。

2.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 为纯 MoS₂ 及 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料的 SEM 图。从图可以看出, 合成的 MoS₂ 为片状结构, 且是由许多纳米片组成的花瓣状。MoS₂ 的花瓣状形貌并不随核桃壳活性炭含量的增加而变化。但是, 随着核桃壳活性炭含量的减少, 纳米片出现团聚现象。可观测到纳米片的尺寸在 $100 \sim 200\text{nm}$, 纳米片的边缘有卷曲现象, 且纳米片边缘的厚度要略厚于纳米片本身。纯 MoS₂ 团聚现象较明显, 分散性较差, 但随着 MoS₂ 含量的减少其分散性变好。

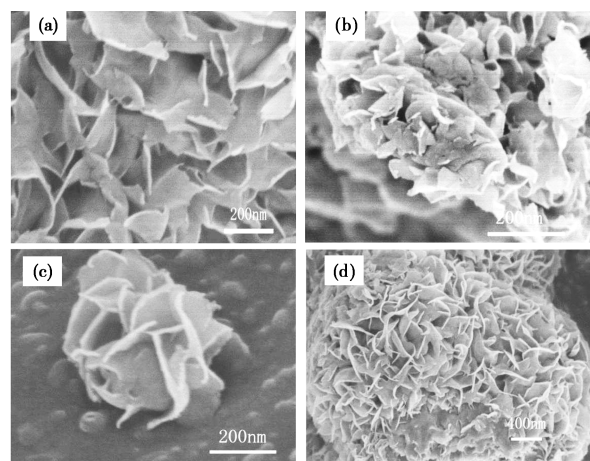


图 2 纯 MoS₂ 及 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料的 SEM 图

[(a) 160% MoS₂ 复合纳米材料; (b) 80% MoS₂ 复合纳米材料; (c) 32% MoS₂ 复合纳米材料; (d) 纯 MoS₂]

图 3 为 32% MoS₂ 复合纳米材料样品的元素

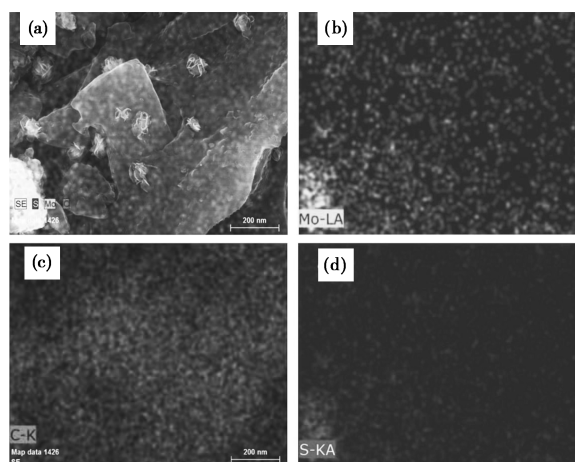


图 3 32% MoS₂ 复合纳米材料样品的元素分布图

[(a) 不同元素的分布图; (b) Mo 元素分布图; (c) C 元素分布图; (d) S 元素分布图]

分布图。从图可以清晰地看出,样品中含有 C、Mo、S 元素,并且元素均匀分布在样品上。通过 EDS 检测,可以确定 32% MoS₂ 复合纳米材料的组成成分,进一步证明了成功合成 MoS₂ 复合纳米材料。

2.3 BET 分析

图 4 为 160% MoS₂ 复合纳米材料样品的典型 N₂ 吸附-脱附等温线,插图为其孔径分布曲线。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类可知,该复合纳米材料样品的等温线呈 IV 型,符合介孔材料特性吸附特征,表明该样品中存在大量均匀的介孔结构。在相对压力(p/p_0)<0.45 时,N₂ 的吸附量与分压大致成线性关系,吸附为单层吸附;当相对压力(p/p_0)为 0.9 左右时,N₂ 吸附量急增,在吸附等温线上出现一个突跃,吸附为多层吸附,原因可能是在较高压力下发生了毛细管凝聚^[9]。160% MoS₂ 复合纳米材料样品的比表面积为 10.06m²/g,孔径主要集中在 10~26nm(见插图)。

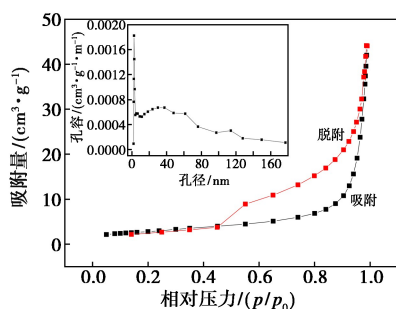


图 4 160% MoS₂ 复合纳米材料样品的典型 N₂ 吸附-脱附等温线

2.4 电化学性能分析

在电压扫描范围为-0.6~0.2V,线性扫描速度为 5mV/s,电解质为 0.5mol/L 氮气饱和的硫酸溶液条件下,测试材料的 LSV 曲线,考察其电化学性能。图 5 为 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料及纯 MoS₂ 的 LSV 曲线图。从图可以看出,在 3 种复合材料中,80% MoS₂ 复合纳米材料具有最好的电催化析氢活性(相同电流密度下过电势越小电催化析氢性能越好);当电流密度为 10mA/cm² 时,32%、80%、160% MoS₂ 复合纳米材料和纯 MoS₂ 的过电势分别为 155,149,188,291mV。除此之外还可以看出,32%、80%和 160% MoS₂ 复合纳米材料的催化活性都比纯 MoS₂ 电催化析氢性能好,这说明将 MoS₂ 负载到核桃壳活性炭材料上可以提高其催化活性,同时 80% MoS₂ 复合纳米材料催化性能优于 32% MoS₂ 复合纳米材料,但是 160% MoS₂ 复合纳米材料比 32%、80% MoS₂ 复合纳米材料催化性

能差,这说明在一定范围内随着负载量的增加复合纳米材料的催化性能会有所增强,但是负载量过多复合纳米材料的催化性能反而有所下降。

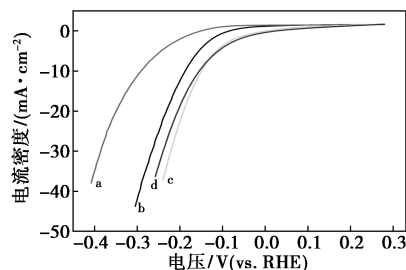


图 5 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料及纯 MoS₂ 的 LSV 曲线图

(a:160% MoS₂ 复合纳米材料;b:80% MoS₂ 复合纳米材料;c:32% MoS₂ 复合纳米材料;d:纯 MoS₂)

在电压扫描范围-0.6~0.2V、扫描速率 5mV/s 条件下,测试材料的塔菲尔曲线,进一步考察其电化学性能。图 6 为 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料、纯核桃壳活性炭及纯 MoS₂ 的塔菲尔曲线图。根据塔菲尔方程 $\eta = a + b \lg |j|$,其中 η 为过电位,mV; b 为塔菲尔斜率,mV/dec; j 为电流密度,mA/cm²; a 为电流密度为 1mA/cm² 时的电位(塔菲尔曲线与过电位纵轴的截距),mV。拟合塔菲尔曲线的线性部分可以得到塔菲尔斜率。塔菲尔斜率是电催化析氢材料的内在特性,由析氢反应中速率最慢的步骤所决定,斜率越小意味着析氢反应的动力学越快^[10]。从图可以看出,80% MoS₂ 复合纳米材料的塔菲尔斜率为 79mV/dec,比其他复合材料的斜率小,说明随着过电位的增大其电流密度增加的越快,其析氢催化速率越高。

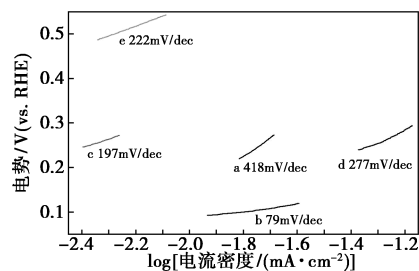


图 6 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料、纯核桃壳活性炭及纯 MoS₂ 的塔菲尔曲线图

(a:160% MoS₂ 复合纳米材料;b:80% MoS₂ 复合纳米材料;c:32% MoS₂ 复合纳米材料;d:纯核桃壳活性炭;e:纯 MoS₂)

循环稳定性是催化剂析氢性能的另一个重要指标。使用 CV 测试 80% MoS₂ 复合纳米材料样品循环 1000 次前后的极化曲线(见图 7),通过对比循环前后的极化曲线考察样品的稳定性。从图可以看

出,循环前后样品的极化曲线相差并不大。当电流密度为 10mA/cm² 时,循环 1000 次后样品的电势比循环之前增加了 9mV,说明制备的复合纳米材料具有优异的循环稳定性。

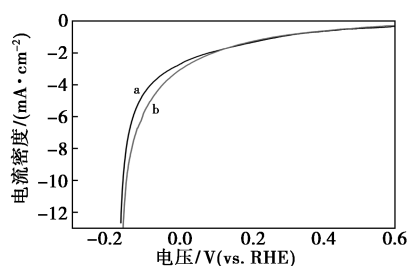


图7 80% MoS₂ 复合纳米材料样品循环前后的极化曲线图

(a:循环 1000 圈之后;b:循环之前)

3 结论

(1)使用核桃壳活性炭,以钼酸铵为钼源、硫脲为硫源,通过水热法成功合成花瓣状 MoS₂ 复合纳米材料。

(2)对 MoS₂ 含量不同的复合纳米材料进行测试,发现 MoS₂ 含量为 80% 时,复合纳米材料的电催化析氢反应活性最好,当电流密度为 10mA/cm² 时,其过电势为 149mV,塔菲尔斜率为 79mV/dec,均低于纯 MoS₂ 和其他含量的复合纳米材料。

参考文献

- [1] Ye Gonglan, Gong Yongji, Lin Junhao, et al. Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction[J]. Nano Lett, 2016, 16(2): 1097-1098.
- [2] Tang Chaoyun, Wang Wei, Sun Aokui, et al. Sulfur-decorated molybdenum carbide catalysts for enhanced hydrogen evolution[J]. ACS Catal, 2015, 5(11): 6956-6957.
- [3] Daniel Escalera-Lopez, Niu Yubiao, Yin Jinlong, et al. Enhancement of the hydrogen evolution reaction from Ni-MoS₂ hybrid nanoclusters[J]. ACS Catal, 2016, 6(9): 6008-6009.
- [4] Joon Y K, Hwang Jeonghyun, Brian Calderon, et al. Electrical characteristics of multilayer MoS₂ FET's with MoS₂/graphene heterojunction contacts[J]. Nano Lett, 2014, 14(8): 4511-4516.
- [5] 刘云,杨晴.二硫化钼/碳复合纳米材料的制备及其电催化析氢性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2016.
- [6] 周丕严,钱庆荣.H₃PO₄、KOH 活化法桐壳基活性炭的制备及其吸附性能的研究[D].福州:福建师范大学,2007.
- [7] 黄昊,宋文波.功能化石墨烯及二硫化钼纳米片的设计合成及电化学研究[D].长春:吉林大学,2016.
- [8] 牛丽静,曾宪文.二硫化钼复合材料的制备及其电催化析氢性能的研究[D].秦皇岛:燕山大学,2016.
- [9] 杜记民,王志勇,陈慧娟.溶剂热法合成纳米 TiO₂ 的结构及光催化性能[J].河北师范大学学报:自然科学版,2014, 38(6): 597-600.
- [10] 马清璇,郭志岩.纳米二硫化钼的制备及电催化析氢性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2016.

收稿日期:2017-11-03

修稿日期:2018-12-15

(上接第 70 页)

- [3] Khan U, Kim T H, Ryu H, et al. Graphene tribotronics for electronic skin and touch screen applications[J]. Adv Mater, 2017, 29(1): 1521-4095.
- [4] 黄乐,张志勇,彭练矛.高性能石墨烯霍尔传感器[J].物理学报,2017,66(21): 1-18.
- [5] 周晓航,方鲲,李玫.石墨烯及其应用技术上的研究开发[J].新材料产业,2015(2): 66-72.
- [6] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications[J]. Chem Rev, 2016, 116(9): 5464-5519.
- [7] Poorali M S, Bagheri-Mohagheghi M M. Comparison of chemical and physical reduction methods to prepare layered graphene by graphene oxide: optimization of the structural properties and tuning of energy band gap[J]. Mater Electron, 2016, 27(1): 260-271.
- [8] Wang H, Maiyalagan T, Wang Xin, et al. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(5): 781-794.
- [9] Fathy M, Gomaa A, Taher F A, et al. Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production[J]. Mater Sci, 2016, 51(12): 5664-567.
- [10] Ding H, Zhang S, Chen Jitao, et al. Reduction of graphene oxide

at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell[J]. Thin Solid Films, 2015, 584: 29-36.

- [11] Zhang J, Yang H, Shen G, et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid[J]. Chem Commun, 2010, 46(7): 1112-1114.
- [12] 刘锡德,丁楠,刘旭焱,等.氧化还原法制备石墨烯及其表征[J].南阳师范学院学报,2015,14(9): 23-26.
- [13] Zhu P, Shen M, Xiao S H, et al. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(3): 498-502.
- [14] 谢宇琪.石墨烯还原方式对其结构及电学性能的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [15] 张佳利.化学还原氧化石墨烯及其衍生物的制备、性质和应用研究[D].上海:上海交通大学微纳科学技术研究院,2011.
- [16] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy[J]. Nano Lett, 2012, 12(8): 3925-3930.
- [17] 陈皮伟.氧化还原法制备石墨烯的研究[D].南昌:南昌大学,2014.
- [18] Park M H, Kim T H, Yang C W. Thickness contrast of few-layered graphene in SEM[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(11/12): 1538-1541.

收稿日期:2017-11-14

修稿日期:2019-01-02