文章编号:1001－9731(2019)11－11128－05

水热法合成纳米二硫化钼及其电催化性析氢性能研究*

张浩翔,胡芳仁,郭俊宏

(南京邮电大学 电子与光学工程学院,南京 210023)

摘 要: 二维二硫化钼材料具有良好的电催化析氢性能,然而不同形貌和晶相对二硫化钼电催化性能有极大的影响。分别利用硫代硫酸钠或者硫脲为硫原料,通过简单的水热法成功地合成了 MoS_2 纳米片,然后对所合成的 MoS_2 纳米片进行煅烧处理。利用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman spectrum)、扫描电子显微镜(SEM)分别对水热法合成的 MoS_2 纳米片和煅烧后的 MoS_2 纳米片进行表征,同时,测试水热法合成的 MoS_2 纳米片和煅烧后的 MoS_2 纳米片的电催化析氢性能。实验表明不同硫源和煅烧处理对 MoS_2 纳米片的形貌和析氢性能有一定的影响。以硫代硫酸钠为硫源的 MoS_2 纳米片呈现 2H 型结构,经煅烧后呈现 3R 型结构,具有较大的起始过电位和较大的塔菲尔斜率。而以硫脲为硫源的 MoS_2 纳米片在煅烧前后都是 2H 型,且以硫脲为硫源的 MoS_2 纳米片煅烧后析氢性能优于以硫代硫酸钠为硫源的 MoS_2 纳米片煅烧后的析氢性能,这使其成为用于实际应用的有希望的氢气析出反应(HER)催化剂。

关键词: 水热合成;硫代硫酸钠;煅烧处理;3R 型结构;析氢反应

中图分类号: TQ125.1 **文献标识码:** A DOI:10.3969/j.issn.1001－9731.2019.11.021

0 引 言

氢能是理想、清洁和高效的二次能源[1]。电催化、光电催化分解水是氢气的重要来源之一,而高性能的电催化剂是电解水及光电分解水的核心[2]。目前,广泛应用的水电解催化剂主要采用贵金属 Pt 及其合金作为 HER 催化剂,但是,Pt 基 HER 催化剂的高成本及资源稀缺性严重制约了其作为 HER 催化剂的广泛应用[3]。寻找廉价、高活性、酸稳定的析氢催化剂已经是现在的研究热点。过渡金属二硫属化物层状化合物现在已被考虑用于相当多的应用,包括石油的催化加氢脱硫、电化学储氢和光催化降解等等,这是由于其独特的层状结构和相关的有趣功能特性[4]。作为该族的一员,MoS_2 具有层状填充结构,由单层 Mo 原子夹在两层硫原子之间,呈三角形棱柱排列[5-7]。天然 2H-MoS_2 具有半导体性质,具有可调谐的能带结构(带隙在 1.3～1.9 V 之间)和高电子转移能力,从而被确定为电催化反应的潜在电催化剂和助催化剂。研究表明,MoS_2 的氢键结合的自由能接近于 Pt 的自由能,使 MoS_2 可以成为 Pt 在电催化析氢领域中的潜在低成本和高潜力替代品[8]。

进几年研究发现,自上而下或自下而上的方法均能制备出一定形貌的 MoS_2 材料,如基于苏格兰胶带的微机械剥离、液相剥离、水热合成、化学气相沉积等方法。Lukowski 等[9]通过剥离法,成功得到了析氢性能良好的 2H-MoS_2。Xie 等[10]利用水热法制备出了富缺陷的超薄的纳米片,具有可控的缺陷调控和优异的析氢性能。Wan 等[11]通过简单的化学气相沉积法合成了分形的单层 MoS_2 材料。合成的这种单层的 MoS_2 材料具有很大的拉伸应力和丰富的活性边缘位点,极大的提高了 MoS_2 材料的电化学性能。

在现有的二硫化钼制备手段中,水热法反应环境比较温和,二维二硫化钼产物较多,十分适合用于大量生产具有电化学性能的二硫化钼材料。因此,本文采用水热法制备 MoS_2 纳米片,并将 MoS_2 纳米片进行煅烧处理。然后进行 XRD、SEM、拉曼表征对比,再对水热合成的 MoS_2 纳米片和煅烧后的 MoS_2 纳米片进行电催化析氢性能对比。最后得出以硫脲为硫源的二硫化钼产物在煅烧后的析氢性能最佳,起始电位为 142 mV,塔菲尔斜率为 90 mV/dec。

1 实 验

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 试剂

硫代硫酸钠,$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$,分析纯;硫脲,C_2H_5NS,分析纯;四水合钼酸铵,$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$,分析纯;草酸,$C_2H_2O_4$,分析纯;四丁溴化铵,CTAB;去离子水,以上药品皆购于国药集团化学试剂有限公司。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(61574080、61274121)

收到初稿日期:2019-07-10 收到修改稿日期:2019-09-17 通讯作者:胡芳仁,E-mail:hufr@njupt.edu.cn

作者简介:张浩翔 (1994－),男,江苏丹阳人,硕士,师承胡芳仁教授,从事光电器件研究。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1.2 仪器

X 射线粉末衍射仪,D8 Advance A25,精度为≤0.02°;场发射扫描电子显微镜,含离子溅射仪 E-1010/日立 S4800;透射电子显微镜,日立 HT7700,加速电压为 40 ~ 120 kV;拉曼光谱仪,奥普天成 ATR8100;Parstat 4000 电化学工作站。

1.2 MoS_2 的制备

称取 1.736 g $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$ 和 1.064 g C_2H_5NS,分别溶于 40 mL 去离子水中,得到两份混合溶液 A 和 B。然后将 0.06 g 的 CTAB 和 0.618 g 的草酸分别加入溶液 A 和 B 中,并搅拌 30 min。再将 A、B 两个混合溶液分别倒入 50 mL PPL 内胆高压反应釜中,在 240 ℃下恒温 24 h。而后将样品离心、干燥,最后得到 A,B 两种粉末。在 A、B 中各取一部分在通氩气的情况下 900 ℃煅烧 2 h。最终得到 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-A_1、$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 A_1、C_2H_5NS-B_1、C_2H_5NS-煅烧 B_1 共 4 个样品。

2 材料表征与讨论

2.1 4 个样品的 X 射线(XRD)分析

对 4 个样品分别进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。

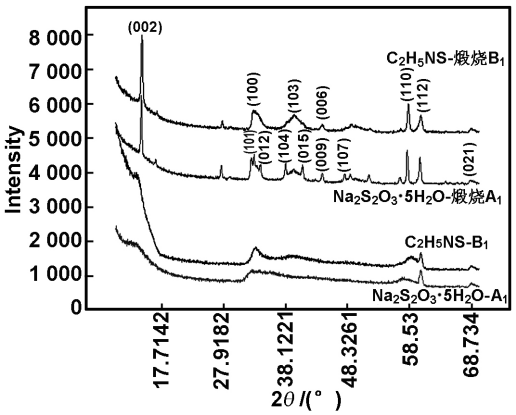


图 1 4 个样品的 XRD 对比图

Fig 1 XRD comparison of four samples

由图 1 可知,$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-A_1 和 C_2H_5NS-B_1 样品的 XRD 图谱在 14.4,32.8 和 58.5°均出现了 3 个特征峰,对应了 2H 型 MoS_2 的(002)、(100)、(110) 3 个特征峰,且两个样品的 XRD 图谱均符合 2H 型 MoS_2 的标准粉末衍射文件(JCPDS 75-1539)。但是 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-A_1 和 C_2H_5NS-B_1 样品的特征峰峰较为宽化,且峰强度不高,说明这两个样品的结晶性不高。然后经过高温煅烧处理后,C_2H_5NS-煅烧 B_1 的 XRD 图谱显示,此样品在(002)晶面生长良好,且峰整体强度增强了,说明样品结晶度提高,而且新增(103)、(006)、(112)峰,表明 C_2H_5NS-煅烧 B_1 样品在煅烧过程中形成良好堆叠的 MoS_2 层状结构[12]。C_2H_5NS-煅烧 B_1 的 XRD 图谱对应 2H 型 MoS_2 的标准粉末衍射文件卡片(JCPDS 73-1508)。$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 A_1 样品是 3R 型 MoS_2,在(002)晶面生长良好,整体峰值有所提高。$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 A_1 的 XRD 图谱对应 3R 型 MoS_2 的标准粉末衍射文件卡片(JCPDS 77-0341),且观察到属于 3R 型 MoS_2 的(101)、(012)、(104)、(105)峰。

2.2 4 个样品的拉曼结果分析

为了进一步验证 4 个样品的组成,对此进行了拉曼表征,结果见图 2。图 2(a)为 C_2H_5NS-B_1 和 C_2H_5NS-煅烧 B_1 样品的拉曼图。图 2(b)为 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-A_1 和 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 A_1 样品的拉曼图。

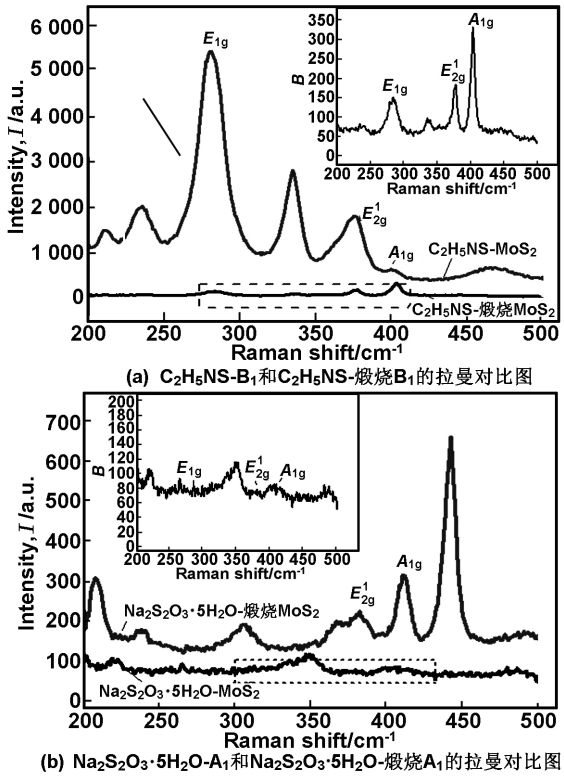


图 2 4 个样品的拉曼对比图

Fig 2 Raman comparison of four samples

图 2(a)表明两个样品在 280,375 和 403 cm^{-1} 都有 3 个特征峰,是二硫化钼的拉曼特征峰(E_{1g}、E^1_{2g}、A_{1g})。图 2(b)表明两个样品在 373 和 401 cm^{-1} 都有两个特征峰(E^1_{2g}、A_{1g}),是二硫化钼的拉曼特征峰。其中,E^1_{2g} 特征峰对应于 Mo 原子和 S 原子在垂直层平面方向的相对振动,A_{1g} 特征峰对应于 Mo 原子和 S 原子在层平面内的振动[13]。研究发现,MoS_2 晶体随着层数的减少而具有 A_{1g} 峰的左移的特点。通过不同方法制备的具有单层或几层特点的 MoS_2 纳米片才在 400 ~407 cm^{-1} 处显示出 A_{1g} 峰。另外,还有些许其它杂峰,可能是生成了其它化合物。由此得出结论,4 个样品均为 MoS_2,在这里分别把它们重新标记为 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-MoS_2、$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 MoS_2、C_2H_5NS-MoS_2、C_2H_5NS-煅烧 MoS_2。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3 4 个样品的形貌(SEM)分析

图 3(a)和(b)分别为 C_2H_5NS-MoS_2 和 C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 两个样品的形貌图。两个样品的形貌均是许多不规则纳米片团聚成的花瓣状,煅烧处理对形貌没有太大影响。图 3(c)是 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-MoS_2 样品,其形貌是团聚现象较严重的球状。图 3(d)和(e)均为 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 MoS_2 样品的形貌图,此样品出现了一些紧密的纳米管,还出现了形貌为三角形和其它一些不规则的小纳米片。这些三角形和其它一些不规则的小纳米片形貌的产生原因是由于小晶粒在锻烧过程中不断扩散到纳米片,纳米片不断长大,晶粒长大、孔隙率减少,最后花瓣结构长成致密的的片状结构[14]。这些准二维结构具有很大的比表面积,有利于材料的电化学应用。

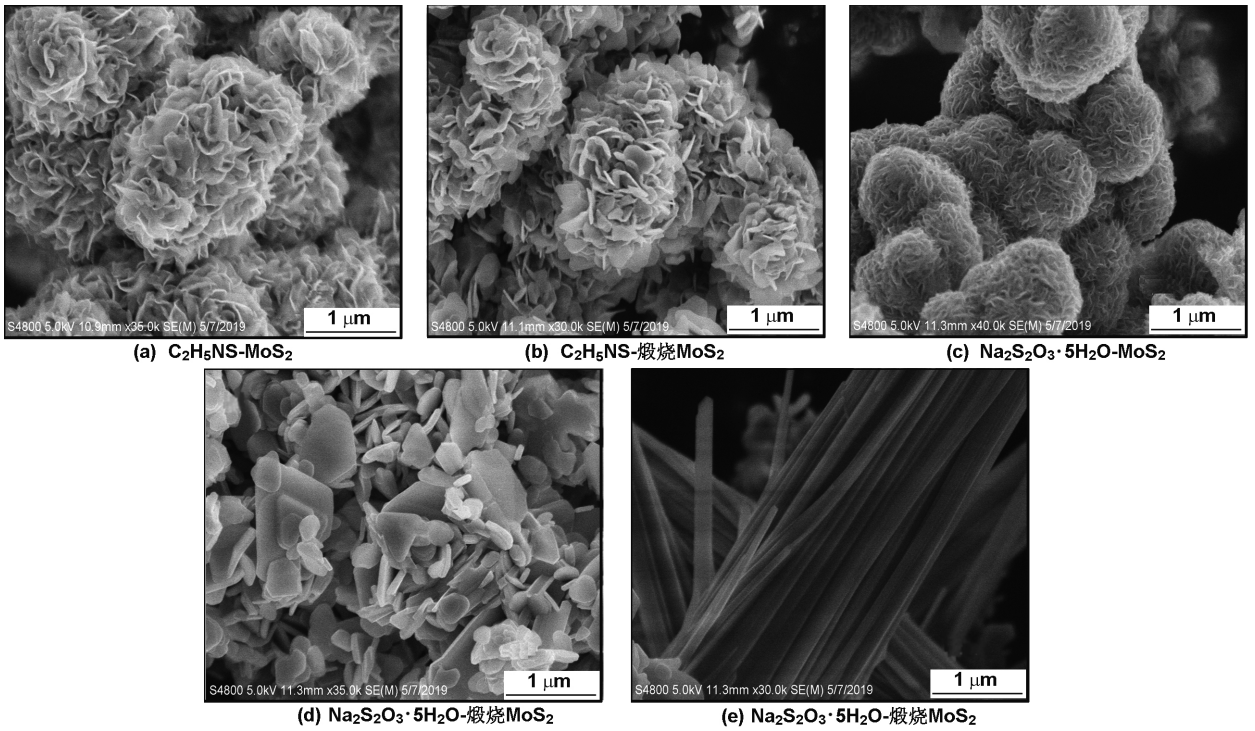


图 3 4 种产物的 SEM 图

Fig 3 SEM images of four products

2.4 4 个样品的电催化性能

图 4 是 4 个样品的线性扫描伏安法(LSV)曲线和塔菲尔曲线。除了具有良好的锂离子储存性能外,MoS_2 还因其良好析氢性能而引起广泛研究。

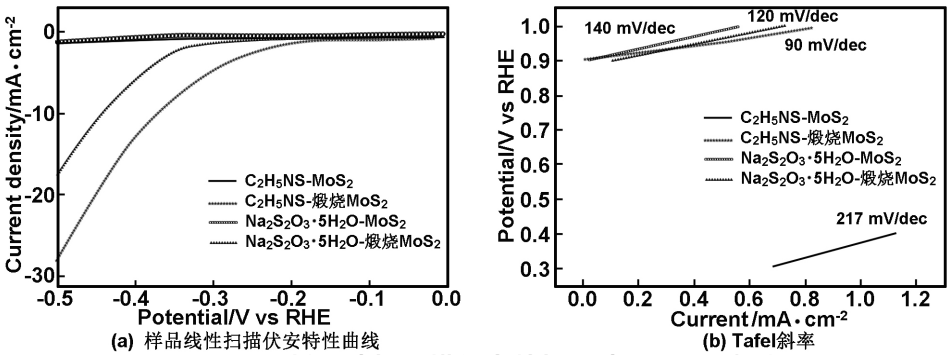


图 4 4 个样品线性扫描伏安特性曲线和 Tafel 斜率

Fig 4 The linear sweep volt-ampere characteristic curve and Tafel slope of four samples

图 4(a)显示了在 4 个样品的析氢反应极化曲线。$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-MoS_2 和 C_2H_5NS-MoS_2 样品均表现出很高的析氢反应起始过电位(327,325 mV),均表现出相当差的 HER 活性[15]。而 C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 样品的起始过电位为 142 mV,$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$-煅烧 MoS_2 的起始电位为 243 mV,这表明煅烧处理对提高催化活性有显著作用[16]。塔菲尔斜率也是评价电催化剂优劣的固有性质,如图 4(b)所示,4 个样品的 Tafel 斜率(217,90,140 和 120 mV/dec)。随着过电位的增大,C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 样品的电流密度增加的越快,会容易的达到更快的析氢反应速率,较小的塔菲尔斜率,表明 C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 具有优越的催化性能[17-18]。

3 结 论

通过添加四丁基溴化铵作为添加剂,草酸为还原

(c) 1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂,以四水合钼酸铵,硫脲,硫代硫酸钠为原料,用水热法成功合成了 MoS_2 纳米片。此外,还在水热合成的基础上通过煅烧处理提高了 MoS_2 纳米片的结晶度,$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$-煅烧 MoS_2 样品还产生了一种致密扁平的纳米片和纳米管。而且,煅烧处理提高了 MoS_2 纳米片的的析氢性能,$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$-煅烧 MoS_2 的析氢性能比 C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 稍差,C_2H_5NS-煅烧 MoS_2 样品的起始过电位只有 142 mV,塔菲尔斜率为 90 mV/dec ,有希望成为实际应用的氢气析出反应催化剂。

参考文献:

[1] Wang D Z, Pan Z, Wu Z Z, et al. Hydrothermal synthesis of MoS_2 nanoflowers as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts[J]. Journal of Power Sources, 2014, 264:229-234.

[2] Sun Jiaojiao, Guo Wenfeng, Tang Yongfu, et al. Hydrothermal synthesis of nanoflower-like MoS_2 and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J].China Sciencepaper,2017,12(12):1396-1398(in Chinese).
孙娇娇,郭文锋,唐永福,等. 纳米花状 MoS_2 的水热法合成及其电催化析氢性能[J].中国科技论文,2017,12(12):1396-1398.

[3] Vikraman D, Akbar K, Hussaind S,et al. Direct synthesis of thickness-tunable MoS_2 quantum dot thin layers: optical, structural and electrical properties and their application to hydrogen evolution [J]. Nano Energy, 2017, 35:101-114.

[4] Song H J, You S S, Jia X H. Synthesis of fungus-like MoS_2 nanosheets with ultrafast adsorption capacities toward organic dyes[J].Applied Physics A, 2015,121(2): 541-548.

[5] Zhang Y X, Kuwahara Y, Mori K, et al.Defect engineering of MoS_2 and its impacts on electrocatalytic and photocatalytic behavior in hydrogen evolution reactions[J].ACES,2019,14(2):278-285.

[6] Chua X J, Tan S M, Chia X,et al.The origin of MoS_2 significantly influences its performance for the hydrogen evolution reaction due to differences in phase purity[J]. ChemPubSoc Europe,2017,23(13):3169-3177.

[7] Patel R, Im H, Kim H B,et al.In-situ hydrothermal synthesis of a MoS_2 nanosheet electrode for electrochemical energy storage applications[J]. Journal of the Korean Physical Society,2016,68(11):1341-1346.

[8] Zhu W D,Chi M Q,Gao M,et al.Controlled synthesis of titanium dioxide/molybdenum disulfide core-shell hybrid nanofibers with enhanced peroxidase-like activity for colorimetric detection of glutathione[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2018,528:410-418.

[9] Lukowski M A,Daniel A S, Menuf F, et al.Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS_2 nanoshects[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013,135(28):10274-10277.

[10] Xie J F,Zhang H,Li S,et al.Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J].Materials Views, 2013,25(40):5807-5813.

[11] Wan Y, Zhang Z, Xu X, et al. Engineering active edge sites of fractal-shaped single-layer MoS_2 catalysts for high-efficiency hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2018.51:786-792.

[12] Wang Y, Li X, Wang C. Synthesis and characterization of MoS_2 nanocomposites by a high pressure hydrothermal method[J]. Journal of Non-oxide Classes, 2017, 9(2):47-54.

[13] Korn T,Heydrich S, Hirmer M, et al. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS_2[J]. Applied Physics Letters,2011,99(10):1-3.

[14] Geng X M, Sun W W, Wu W,et al.Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction[J].Nature Communications,2016, 7:10672-10679.

[15] Wang X W, Zhang Z A,Chen Y Q,et al. Morphology-controlled synthesis of MoS_2 nanostructures with different lithium storage properties[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,600:84-90.

[16] Tong S S, Ma S H, Su Y C,et al.Molybdenum disulfide nanoflakes covered carbonized catkin microtube hybrids as superior catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J].ACS Publication ,2018,6(9):11255-11264.

[17] Guo B J,Yu K,Li H L,et al.Hollow structured micro/nano MoS_2 spheres for high electrocatalytic activity hydrogen evolution reaction[J]. ACS Publication, 2016, 8(8):5517-5525.

[18] Ding Q, Song B, Xu P, et al. Efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen generation using MoS_2 and related compounds[J].Chem,2016,1(5):699-726.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Hydrothermal synthesis of nanometer molybdenum disulfide and its electrocatalytic hydrogen evolution properties

ZHANG Haoxing, HU Fangren, GUO Junhong

(School of Electronics and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: The two-dimensional molybdenum disulfide material has good electrocatalytic hydrogen evolution performance. However, different morphologies and crystals have a great influence on the electrocatalytic performance of molybdenum disulfide. In this paper, sodium thiosulfate or thiourea was used as the sulfur raw material, and the MoS_2 nanosheets were successfully synthesized by simple hydrothermal method. And then the synthesized MoS_2 nanosheets were calcined. X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman spectrum) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the hydrothermally synthesized MoS_2 nanosheets and the calcined MoS_2 nanosheets. At the same time, the electrocatalytic hydrogen evolution performance of MoS_2 nanosheets and calcined MoS_2 nanosheets was tested. Experiments show that different sulfur sources and calcination treatment had certain effects on the morphology and hydrogen evolution performance of MoS_2 nanosheets. The MoS_2 nanosheets with sodium thiosulfate as the sulfur source exhibited a 2H structure and a 3R structure after calcination, which had a large initial overpotential and a large Tafel slope. The MoS_2 nanosheets with thiourea as the sulfur source were both 2H before and after calcination, and the hydrogen evolution performance of MoS_2 nanosheets with thiourea as the sulfur source was better than that of MoS_2 nanosheets with sodium thiosulfate as the sulfur source. The hydrogen evolution performance made it a promising hydrogen evolution reaction (HER) catalyst for practical applications.

Key words: **hydrothermal synthesis; sodium thiosulfate; calcination treatment; 3R-type structure; hydrogen evolution reaction**

(**上接第** 11127 **页**)

Study on influence factors of strength for hollow glass microspheres prepared by waste glass

DUAN Ting[1], LI Yang[2], LIU Xiangfeng[1], CHANG Shibo[1], LI Yajie[1], LIU Kele[1], WANG Xiuhui[1], YANG Jinlong[1,3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
2. Hebei Y&L BANGDA New Material CO.LTD., Handan 056000, China;
3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: As a new type of spherical glass functional material, hollow glass microspheres have broad application potential in many fields. In this paper, three kinds of hollow microspheres were obtained by spray drying-flame sintering method using waste flat glass as raw material and their corresponding strength were 5.34, 7.50 and 6.26 MPa, respectively. The physical and chemical properties, morphology, size and structure of the microspheres were analysed. It was found that the chemical compositions, particle size distribution and sintering temperatures of the microspheres had different effects on the strength of the microspheres. When sintering temperature was 900 ℃ and magnesium sulphate was added, the true density and the compressive strength of hollow glass microspheres were 0.94 g/cm^3 and 8.03 MPa, respectively.

Key words: **hollow glass microspheres; compressive strength; spray drying process; waste glass**

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net