

MoS₂ 协同过渡金属 Co 增强催化产氢性能

郑 波, 陈文书, 顾佳俊

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 当今社会, 能源危机与环境污染问题亟需解决, 清洁环保且具有高能量密度的氢能被视为理想的能量载体。电催化分解水是一种有效且可持续的制氢方法。廉价且高效 MoS₂ 作为极具前景的产氢催化剂被广泛研究, 其在酸性溶液中的催化效率已通过多种工艺优化, 然而其在碱性溶液中催化性能并没有得到有效提升。首先通过水热法合成了多孔的 MoS₂ 纳米片, 然后提供了一种廉价便捷的电镀法, 成功在 MoS₂ 表面复合 Co 等金属纳米颗粒, 优化了 MoS₂ 在碱性溶液中的催化效率。实验表明 Co-MoS₂ 在 1 mol/L KOH 中, 在 10 mA · cm⁻² 的电流密度下过电势仅为 186 mV, Tafel 斜率为 81 mV · dev⁻¹, 大幅优于纯 MoS₂ 的催化性能, 且表现出较好的稳定性。同时, Co-MoS₂ 也表现出更好的催化析氧性能, 在 10 mA · cm⁻² 的电流密度下过电势由 460 降至 360 mV, 这意味着 Co-MoS₂ 可进一步用于催化全水解反应。

关键词: MoS₂; 协同作用; 催化产氢 (HER); 催化析氧 (OER); 纳米工程

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0106-04

Synergistic Function between Cobalt and MoS₂ for Electrocatalytic Hydrogen Evaluation

ZHENG Bo, CHEN Wenshu, GU Jiajun

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Nowadays, the energy crisis and environmental problems are increasingly severe, and it's urgent to find a renewable clean energy source. With its high energy density and environmentally friendly advantages, hydrogen is regarded as an ideal energy carrier. One of the scalable and sustainable method, hydrogen evolution reaction, meets the future energy demands. As a promising hydrogen evolution catalysis, MoS₂ has been widely studied, several methods has largely improved its function in acid electrolytes, however, its function in alkaline electrolytes hasn't been effectively promoted yet. In this article, the porous 2D MoS₂ is synthesized by hydrothermal method, then a low-cost simple electroplating method for Metal-MoS₂ nanocomposites fabrication is provided. Experiments reveal that Co-MoS₂ has a superior catalytic performance with small Tafel slope (81 mV · dev⁻¹) and long term of stability. In 1 mol/L KOH, the overpotential is as low as 186 mV at a current density of 10 mA · cm⁻². Also, Co-MoS₂ performs better oxygen evolution reaction property, the overpotential is declined to 360, compared with 460 mV of the pristine MoS₂, which means Co-MoS₂ is prospecting for efficient whole cell water splitting reaction.

Key words: MoS₂; synergistic function; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction; nano engineering

1 前 言

因其高能量密度和清洁环保等特性, 氢能被视为可取代化石燃料的未来能源之一^[1-3], 而电催化水分解

(HER) 是一种极具前景的产氢方法^[1]。目前金属铂 (Pt) 被视为最高效且稳定的电解水催化剂, 但 Pt 十分昂贵, 且在碱性溶液中的催化效率较低^[4], 而目前商用电解液主要是碱性溶液^[5]。因此, 寻找廉价高效且适用于碱性溶液的电催化剂是重要方向^[1]。

二维材料二硫化钼 (MoS₂) 因其元素储量丰富、电化性性质稳定、催化效率较高等特性^[1, 6], 被视为极具前景的电解水催化剂^[7-9]。目前普遍认为 MoS₂ 的催化活性位源于其未饱和的 S-Mo 层片边缘^[10, 11], 因此研究者们采用了一系列工艺使 MoS₂ 暴露更多的活性位点并调控活

收稿日期: 2018-10-12 修回日期: 2018-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51672175)

第一作者: 郑 波, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 顾佳俊, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gujiajun@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.04

性位吸附能,以增强 MoS₂的催化效率^[9],如合成双螺旋二十四面体介孔 MoS₂^[12]、增加缺陷浓度^[13, 14]、嵌锂诱导相变^[15]、金属元素掺杂^[16, 17]、基底法^[2, 18]等。然而, MoS₂在碱性溶液中的催化效率依然没有取得显著提升。最近 Cheng 等用化学沉积的方法将金属铈纳米颗粒附着在 MoS₂表面,显著增强了其 HER 性能^[19],同时广泛报道证明金属纳米颗粒与二维材料的协同作用可以增强催化性能^[20-23]。然而,这种化学沉积的方法只适用于一部分贵金属,并不具有通用性^[19]。

因此,本研究使用一种便捷的电镀方法在 MoS₂表面形成金属纳米颗粒,这种方法不仅适用于几乎所有过渡金属,且可以通过控制电镀时间和电流调控金属含量。然后比较和分析了不同金属-MoS₂(标记为 *M*-MoS₂)的催化产氢性能,并进一步研究了 Co-MoS₂的催化析氧性能及其产氢稳定性。

2 实验

2.1 合成 MoS₂/CFC

取 36 mg 三氧化钼、42 mg 硫代乙酰胺和 360 mg 尿素溶于 30 mL 乙醇,搅拌 30 min,加入反应釜。然后取一片 2 cm×3 cm 的碳布(carbon fiber cloth, CFC)在乙醇和丙酮混合溶液中超声 30 min 以增加其亲水性,用去离子水洗净后加入反应釜中。200 °C 反应 12 h,冷却后取出碳布用去离子水洗 5 次,用红外灯烘干。

2.2 合成 Co-MoS₂

以单质 Co 为负极, MoS₂/CFC 为正极,在 0.05 mol/L CoCl₂ 电解液中,100 pA 电流下持续放电 1 min。其他 *M*-MoS₂的制备方法类似,以相应金属单质为负极,电解液分别是 0.05 mol/L 的 FeCl₂、NiSO₄、CuSO₄、AgNO₃ 和 0.001 mol/L 的 HAuCl₄、KPtCl₂。

2.3 表征与电化学测试

SEM 照片和 EDS 元素分析在 HITACHI S-4800 完成,TEM 照片由 JOEL JEM-2100F(200 kV)得到。电化学测试在电化学工作站(Biologic VMP3)进行,以 1 mol/L KOH 为电解液,石墨棒(99.9995%, Alfa Aesar)为对电极, Hg/HgO 为参比电极。极化曲线在 2 mV/s 的扫描速率下测得,循环伏安(CV)曲线测试条件是 100 mV/s 的扫描速率、电压窗口为 0~ -0.6 V(相对于标准氢电极),恒流稳定性曲线在 100 mA·cm⁻² 电流密度下测试 100 h 得到。

3 结果与讨论

3.1 复合 Co-MoS₂的制备与表征

以三氧化钼为原料, CFC 为模板,用水热法合成了纳米片状 MoS₂,使其均匀负载在 CFC 上(标记为 MoS₂/CFC)。然后以单质 Co 为负极, MoS₂/CFC 为正极,在 0.05 mol/L CoCl₂ 电解液中,100 pA 电流下持续放电 1 min。通过简单的电镀法,即可使 Co 纳米颗粒良好地附着于 MoS₂的表面。合成流程图如图 1a 所示。

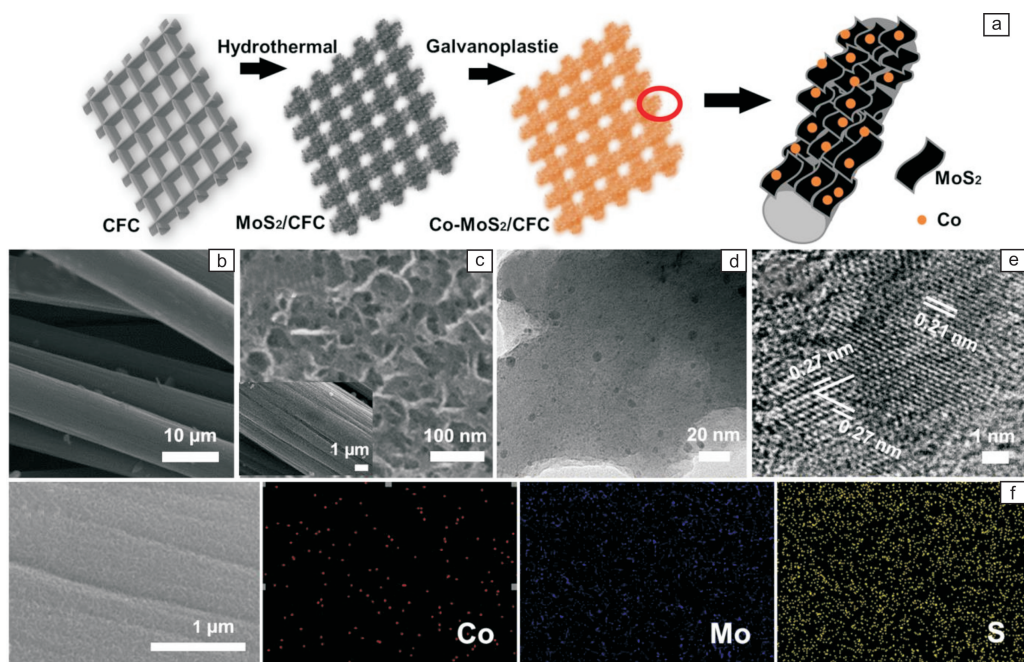


图1 Co-MoS₂/CFC 的合成流程图(a); CFC(b)与 MoS₂/CFC(c)的 SEM 照片; Co-MoS₂的 TEM 照片(d)与 HRTEM 照片(e); Co-MoS₂的 SEM 照片以及 EDS 分析结果(f)

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication of Co-MoS₂/CFC (a); SEM images of CFC (b) and MoS₂/CFC (c); TEM (d) and HRTEM (e) images of Co-MoS₂; SEM image and EDS mapping of Co-MoS₂(f)

图 1b 是 CFC 的 SEM 照片, 水热法制得的 MoS_2 /CFC 的 SEM 照片如图 1c 所示, 从图中可见 MoS_2 均一地生长在 CFC 上, 其平均厚度在 5 nm 以下, 因此制备的 MoS_2 拥有较大的比表面积, 这意味着有更多的活性位点和更好的 HER 性能^[24]。图 1d 是 MoS_2 /CFC 电镀后的 TEM 照片, 可以看到 MoS_2 的表面负载了许多直径约为 5 nm 的颗粒, 初步判断为金属 Co。为了更好地理解 MoS_2 和 Co 的晶体结构, 采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析了一个纳米颗粒及其周边的表面形貌(图 1e)。纳米颗粒的点阵间隔为 0.21 nm, 与 Co 的 $\{111\}$ 面对应, 而其周边的晶体结构则完全不同, 六边形结构和 0.27 nm 的晶面间距与 2H 相 MoS_2 吻合。因此, 可以确定 Co 纳米颗粒成功生长在了 MoS_2 的表面。在此基础上, EDS 分析结果再次证明了 Co 元素的存在(图 1f)。

3.2 电化学性能

本工作首先通过电镀方法在 MoS_2 表面分别电镀了 Ag、Cu、Pt、Fe、Au、Ni、Co 等金属, 随后采用三电极系统测试, 在 1 mol/L KOH 中测量其线性扫描伏安(LSV)曲线, 如图 2a 所示。与金属复合之后, MoS_2 的 HER 性能均有一定程度的提升, 尤其是 Co- MoS_2 与 Ni- MoS_2 , 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电势分别是 186 和 191 mV, 与原本 MoS_2 的 301 mV 相比有了显著优化。

为证明 M- MoS_2 的性能提升源于金属与 MoS_2 的协同作用, 本研究比较了 CFC、 MoS_2 、Co 和 Co- MoS_2 的催化性能, 如图 2b 所示。CFC 的催化作用可以忽略不计, MoS_2 、Co 和 Co- MoS_2 在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电势分别为 425, 395, 273 mV, Co- MoS_2 表现出最强的催化作用。值得注意的是, 当过电势大于 445 mV 时, Co- MoS_2 表现出比商用 Pt-C 更好的催化性能。同时, 图 2c 显示, Co- MoS_2 的 Tafel 斜率为 $81 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 小于 Co 的 $94 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 和 MoS_2 的 $98 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 意味着 Co- MoS_2 有更大的催化产氢作用^[25]。我们认为 Co- MoS_2 催化产氢性能的提升得益于 Co 的水裂解作用。Luo 等用水热法将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 插入嵌锂剥离后的 MoS_2 层间, 揭示了 Co 元素在碱性溶液中裂解水的作用^[26]。本研究中电镀在 MoS_2 表面的单质 Co 纳米颗粒应同样具有裂解水的能力, 断裂 H—O 键后再将氢离子传递给 MoS_2 , 氢离子得电子后结合生成氢气。

进而研究了 Co- MoS_2 的催化析氧(OER)作用, 图 2d 比较了 MoS_2 和 Co- MoS_2 在 1 mol/L KOH 中的极化曲线, 显示复合 Co 之后的 MoS_2 析氧能力有了显著提升, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电势由 460 mV 降低至 360 mV, 这意味着 Co- MoS_2 可以用于全水解催化反应^[27]。

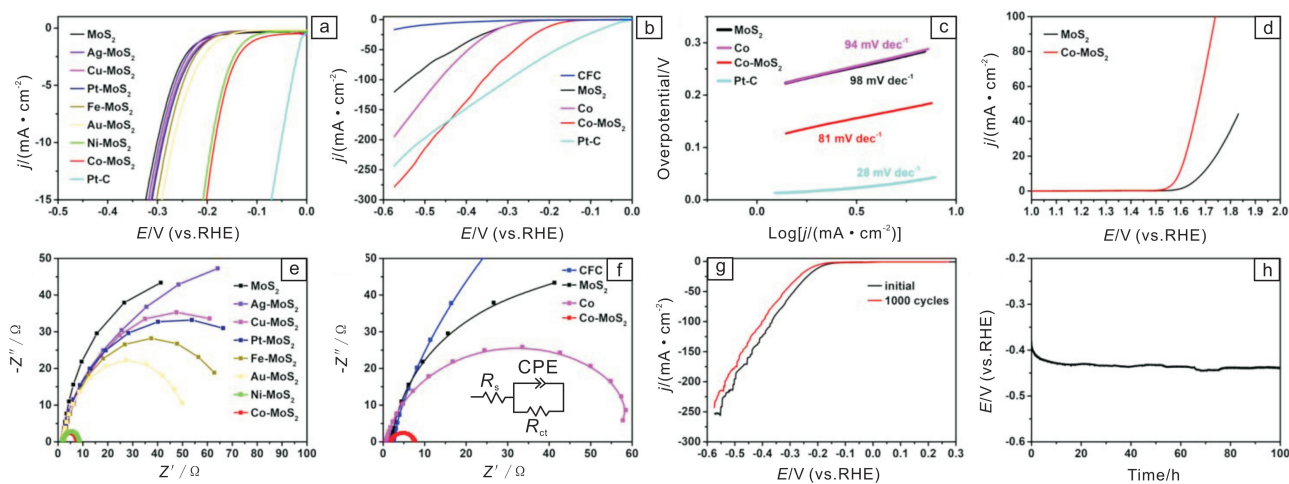


图 2 电化学性能表征, 电解液均为 1 mol/L KOH: (a) 几种 M- MoS_2 复合材料与商用 Pt-C 的 LSV 曲线比较; CFC、 MoS_2 、Co、Co- MoS_2 和商用 Pt-C 的 LSV 曲线(b) 与 Tafel 曲线(c) 比较; (d) MoS_2 与 Co- MoS_2 的 OER 极化曲线比较; (e) M- MoS_2 在 300 mV 过电势下的阻抗谱图; (f) CFC、 MoS_2 、Co、Co- MoS_2 在 300 mV 过电势下的阻抗谱图; (g) Co- MoS_2 在伏安循环 1000 圈前后的 LSV 曲线; (h) Co- MoS_2 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒流电流密度下的电压-时间曲线

Fig. 2 Electrochemical performance in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves of several metal- MoS_2 composites and commercial Pt-C catalyst; LSV curves (b) and Tafel plots (c) of CFC, MoS_2 , Co, Co- MoS_2 and commercial Pt-C; (d) OER polarization curves of MoS_2 and Co- MoS_2 ; Nyquist plots of M- MoS_2 (e) and CFC, MoS_2 , Co, Co- MoS_2 (f) measured at an overpotential of 300 mV; (g) LSV curves before and after 1000 CV cycles; (h) E-t curve of Co- MoS_2 under $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 100 h

本工作进一步通过阻抗测试研究了 Co-MoS₂ 电极反应的电荷传输动力学,如图 2e 和 2f 所示。等效电路模型如图 2f 中电路图所示, R_s 指溶液电阻, R_{ct} 指电荷转移电阻。根据阻抗谱, Co-MoS₂ 和 Ni-MoS₂ 的 R_{ct} 远小于其他催化剂,表明 Co-MoS₂ 转移电子给质子的能力强,催化活性高,HER 动力学速度快,与 LSV 曲线的结果对应良好。

稳定性也是考量催化剂的一个重要因素。本研究中, Co-MoS₂ 在 1 mol/L KOH 中的催化稳定性通过 1000 次伏安循环测试验证,图 2g 显示其催化性能只有微小的减弱,200 mA · cm⁻² 电流下过电势仅增加了 6%。同时,其恒流稳定性也得到验证,在 100 mA · cm⁻² 的电流密度下连续作用 100 h 后,过电势没有明显变化(图 2h)。

4 结 语

本文采用一种便捷的电镀方法分别成功制备了多种金属颗粒复合的 MoS₂, 其中,成本低廉的 Co-MoS₂ 表现出优异的催化产氢性能和相对良好的稳定性,在 10 和 50 mA · cm⁻² 时过电势仅为 186 和 273 mV,同时 Tafel 斜率低至 81 mV · dev⁻¹。本研究提供的二维材料与金属颗粒复合的制备方法可以推广至其他纳米材料和金属复合中,相信这种策略可以为制备更加优异的催化剂提供思路和帮助。

参考文献 References

[1] Zhang J, Wang T, Liu P, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2016, 9(9): 2789–2793.

[2] Li Y, Wang H, Xie L, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2011, 133(19): 7296–7299.

[3] Zhao X, Ma X, Lu Q, *et al. Electrochimica Acta* [J], 2017, 249: 72–78.

[4] Yu X, Zhao J, Zheng L R, *et al. ACS Energy Letters* [J], 2018, 3(1): 237–244.

[5] James M I. *Journal of Power Sources* [J], 2016, 333: 213–236.

[6] Tan Y, Liu P, Chen L, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26(47): 8023–8028.

[7] Yu X Y, Feng Y, Jeon Y, *et al. Advanced Materials* [J], 2016, 28(40): 9006–9011.

[8] Sun X, Dai J, Guo Y, *et al. Nanoscale* [J], 2014, 6(14): 8359–8367.

[9] Voiry D, Yang J, Chhowalla M. *Advanced Materials* [J], 2016, 28(29): 6197–6206.

[10] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al. Nature Chemistry* [J], 2013, 5(4): 263.

[11] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, *et al. Science* [J], 2007, 317(5834): 100–102.

[12] Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke B N, *et al. Nature Materials* [J], 2012, 11(11): 963.

[13] Zhou W, Zou X, Najmaei S, *et al. Nano Letters* [J], 2013, 13(6): 2615–2622.

[14] Xie J, Zhang H, Li S, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25(40): 5807–5813.

[15] Voiry D, Yamaguchi H, Li J, *et al. Nature Materials* [J], 2013, 12(9): 850.

[16] Lauritsen J V, Kibsgaard J, Olesen G H, *et al. Journal of Catalysis* [J], 2007, 249(2): 220–233.

[17] Staszak-Jirkovský J, Malliakas C D, Lopes P P, *et al. Nature Materials* [J], 2016, 15(2): 197.

[18] Tsai C, Abild-Pedersen F, Nørskov J K. *Nano Letters* [J], 2014, 14(3): 1381–1387.

[19] Cheng Y, Lu S, Liao F, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(23): 1700359.

[20] Xu X, Nosheen F, Wang X. *Chemistry of Materials* [J], 2016, 28(17): 6313–6320.

[21] Yan K, Lu Y. *Small* [J], 2016, 12(22): 2975–2981.

[22] He L, Weniger F, Neumann H, *et al. Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55(41): 12582–12594.

[23] Zhu W, Wu Z, Foo G S, *et al. Nature Communications* [J], 2017, 8: 15291.

[24] Liao L, Zhu J, Bian X, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2013, 23(42): 5326–5333.

[25] Hou Y, Qiu M, Nam G, *et al. Nano Letters* [J], 2017, 17(7): 4202–4209.

[26] Luo Y, Li X, Cai X, *et al. ACS Nano* [J], 2018, 12(5): 4565–4573.

[27] Xiao C, Li Y, Lu X, *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2016, 26(20): 3515–3523.

(编辑 惠 琼)