

二硫化钼纳米片/碳纳米纤维杂化材料的制备及其析氢性能

万 萌¹ 虞丹妮¹ 朱 罕^{*,1,2} 张 明^{1,2} 杜明亮^{1,2}

(¹ 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

(² 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以碳纳米纤维(CNFs)作为负载基体和反应器采用静电纺丝技术和碳化工艺生长和调控二硫化钼(MoS₂)纳米片。通过改变前驱体溶液浓度来调控纳米片的形貌和结构,利用 MoS₂ 纳米片的高催化活性和 CNFs 高比表面积、良好的稳定性以及高电导率的协同作用,研究不同形貌和结构的杂化纳米材料在电催化析氢方面的应用,探索杂化材料形貌与性能之间的潜在规律。运用多种分析测试技术对制备得到的纳米杂化材料进行表征,并对所制备的 MoS₂/CNFs 杂化材料的电催化析氢性能(HER)进行研究,研究表明近似皮芯结构的 MoS₂/CNFs-10 杂化材料的电催化析氢性能最好,初始析氢过电位在 220 mV, Tafel 斜率为 110 mV·dec⁻¹。

关键词: 碳纳米纤维; 二硫化钼纳米片; 电催化; 析氢反应; 静电纺丝

中图分类号: O614.61*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)04-0595-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.081

Synthesis and Hydrogen Evolution Performance of Molybdenum Disulfide Nanosheets/Carbon Nanofibers Hybrid Materials

WAN Meng¹ YU Dan-Ni¹ ZHU Han^{*,1,2} ZHANG Ming^{1,2} DU Ming-Liang^{1,2}

(¹ College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(² Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of
the Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Carbon nanofibers (CNFs) was produced as load matrix and reactor based on the electrospinning technology and carbonization process, which is used as nanoreactor for the growth and regulation of molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets. Taking the advantage of high catalytic activity of MoS₂ nanosheets, high specific surface area, good stability, and high electrical conductivity of carbon nanofibers (CNFs), we have investigated the electrocatalytic activity of MoS₂/CNFs with different morphologies and structures for hydrogen evolution reaction (HER). A variety of analytical techniques were used to investigate the prepared hybrid nanomaterials. Meanwhile, MoS₂/CNFs hybrid materials were used to study the electrocatalytic activity, and it is found that the MoS₂/CNFs-10 with core-shell structure for HER has the best electrocatalytic activity with onset potential of 220 mV and Tafel slope of 110 mV·dec⁻¹.

Keywords: carbon nanofibers; molybdenum disulfide nanosheet; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction; electrospinning

收稿日期: 2016-09-30。收修改稿日期: 2017-01-12。

国家自然科学基金(No.51472182)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhuhanfj@zstu.edu.cn

0 引言

科技的不断进步和发展给人类带来生活便利,同时也带来许多问题。能源短缺和环境污染一直是威胁人类生存和发展两大问题,特别是新世纪以来,资源需求的快速增长以及现有资源的有限性和分布不均匀,使越来越多的人开始关注可持续的清洁能源^[1-5]。氢能是目前应用前景较高的清洁能源之一,电化学分解水制备高纯度的氢气是一种简单的将电能转换为化学能的方法^[6-8]。电催化析氢反应被认为是最有效的持续制备氢气的方法,贵金属铂因其能够在高反应速率和低电位下催化一对质子得到电子,进而生成氢气,一直是电催化析氢反应中最高效的催化剂,然而由于铂高昂的成本和稀有性,限制了它在电催化方面的广泛应用。近年来,科研人员都致力于寻找一种新材料可以在析氢反应发挥高效催化作用,以替代贵金属铂在电催化析氢反应中的作用^[9-14]。作为二维纳米材料家族中的新成员,MoS₂ 纳米片在析氢反应中具有较高催化活性,但存在导电性差的缺点^[15-18]。将静电纺丝技术制备的碳纳米纤维(CNFs)与 MoS₂ 复合,不仅可以调控 MoS₂ 纳米片的尺寸、形貌以及分散,以保证有效边缘活性点的裸露,也有利于增强电催化过程中的电子转移,进而有效地提高复合材料的导电性^[19]。因此,本研究采用静电纺丝法制备的一维 CNFs 为反应器和载体,在 CNFs 表面生长 MoS₂ 纳米片,通过改变前驱体溶液浓度和碳化条件来研究不同形貌和结构的 MoS₂ 纳米片的生长方式,实现微观结构可控,并通过电化学工作站对所制备的杂化材料的电催化析氢性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:聚乙烯醇(PVA,99%)、高纯硫粉(S,99%)、钼酸铵((NH₄)₂MoO₄,99%)、硫酸(H₂SO₄,98%)、异丙醇(C₃H₈O,分析纯)、去离子水(H₂O)、全氟磺酸(Nafion,5%溶液),以上药品均购于阿拉丁试剂,且在使用前未做进一步纯化处理。

仪器:场发射电子显微镜(JSM-6700F,加速电压 3 kV;200 kV 高分辨透射电子显微镜(JEM-2100);300 kV 高分辨透射电子显微镜(Tecna G2 F30 S-Twin);X 射线衍射仪(D8 DISCOVER,Cu K α , λ =0.1542 nm, U =40 kV, I =40 mA, 2θ =10°~90°);光电

子能谱分析仪(ESCALAB 250Xi XPS);电化学工作站(CHI660E)。

1.2 MoS₂/CNFs 杂化材料的制备

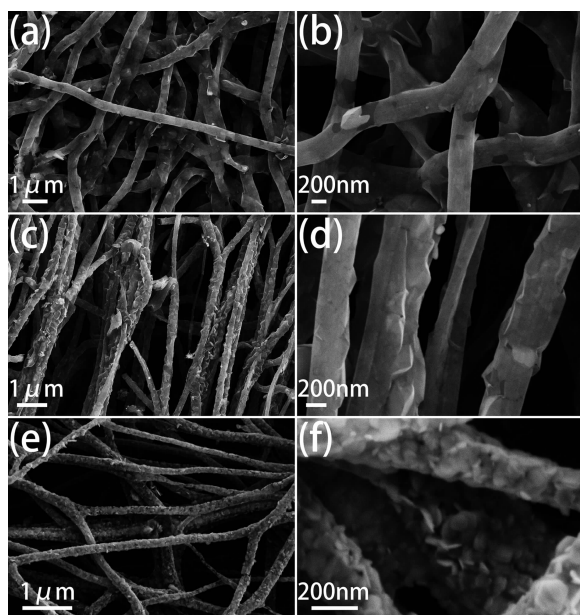
22 mL 去离子水(H₂O)和 3.0 g 聚乙烯醇粉末(PVA)混合并在室温下磁力搅拌均匀,然后称取不同质量的钼酸铵((NH₄)₂MoO₄)分别加入到聚乙烯醇溶液中,50 °C 下搅拌均匀,制备质量百分数分别为 5%、7%、10%的前驱体溶液。室温下,将澄清透明的前驱体溶液转入到带有不锈钢针头的注射器中,通过静电纺丝技术制备钼酸铵/PVA 纳米纤维膜(电压 12 kV,针头到接收板的距离 12 cm,推进速率 0.6 mL·h⁻¹,温度 25 °C,湿度 45%)。将制备好的钼酸铵/PVA 纳米纤维移入到自制的化学气相沉积系统中。前驱体纳米纤维膜安置在位于加热区域中心的刚玉舟内,另一盛有硫粉的刚玉舟置于气体流动上游方向。然后,高温炉以 5 °C·min⁻¹ 的速率加热至 280 °C,在空气中保温 6 h。预氧化完毕后,继续以 5 °C·min⁻¹ 升温至 400 °C,此时将上游处的硫粉加热至 300 °C 并保温 2 h。保温完毕后将硫粉加热除去,将高温炉以 5 °C·min⁻¹ 的速率加热至 1 000 °C 并保温 6 h,反应结束后,自然冷却。

2 结果与讨论

2.1 二硫化钼/碳纳米纤维(MoS₂/CNFs)杂化材料的微观形貌表征

图 1 是 MoS₂/CNFs 杂化材料的场发射电子显微镜图(FE-SEM),图 1a 和 b、c 和 d、e 和 f 分别表示浓度为 5%、7%和 10%(质量百分数)的前驱体溶液所制备的 MoS₂/CNFs 杂化材料的微观形貌。从图中可以看出当前驱体溶液浓度发生变化时,通过静电纺丝和碳化技术制备的纳米杂化材料的结构和形貌存在明显差异。当前驱体溶液浓度为 5%时(MoS₂/CNFs-5),如图 1a 所示,MoS₂ 纳米片沿着 CNFs 生长,形成一种近似的皮芯结构,在图 1b 的高倍率图中可以清晰的看到包裹着 CNFs 的 MoS₂ 纳米片是不规则的,并且 CNFs 没有全部被片状的 MoS₂ 包裹,作为负载基底的 CNFs 也是 MoS₂ 纳米片形成的反应器。随着前驱体溶液浓度增加到 7%时(MoS₂/CNFs-7),纤维表面形成的 MoS₂ 纳米片越来越多(图 1c 和 d),CNFs 已经被 MoS₂ 纳米片完全包裹,形成了一种核壳结构的杂化材料。当前驱体溶液浓度达到 10%时(MoS₂/CNFs-10),二维 MoS₂ 纳米片连续紧密的包裹住 CNFs,并且在垂直于 CNFs 方向上生长

出一些小片的 MoS_2 纳米片, 这样的生长方式不仅增加了杂化材料的比表面积, 也为析氢反应暴露更多的活性位点(图 1e 和 f)。基于以上结果, 通过调控前驱体溶液的浓度, 可以获得不同结构和形貌的 MoS_2/CNFs 纳米纤维。



(a, b) MoS_2/CNFs -5, (c, d) MoS_2/CNFs -7, (e, f) MoS_2/CNFs -10

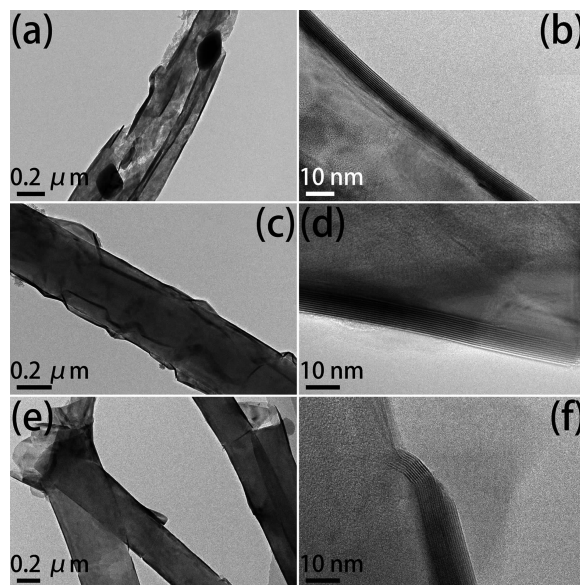
图1 不同浓度前驱体溶液制备的 MoS_2/CNFs 杂化材料的 SEM 图

Fig.1 SEM images of MoS_2/CNFs

通过透射电子显微镜(TEM), 可以进一步观测 MoS_2 纳米片的层状结构和层数。图 2 是不同浓度前驱体溶液制备的 MoS_2/CNFs 杂化材料的 TEM 图。进一步说明随着前驱体溶液浓度的改变, 材料的结构和形貌也会发生一系列变化。在高分辨 TEM 图(图 2b, d 和 e)中分别观察到 9、13 和 10 层纳米片堆积的晶格条纹, 每层纳米片的间距为 0.65 nm, 这说明包裹 CNFs 的二维 MoS_2 纳米片具有良好的结晶性。图 2e 中可以明显看到在包裹着 CNFs 的 MoS_2 纳米片表面有许多细小的片状物质, 这些薄片与 MoS_2/CNFs -10 杂化材料的 SEM 图(图 2f)相一致。

图 3 为二维 MoS_2/CNF 纳米杂化材料的 HAADF-STEM 图, 图中可以清楚地看到 MoS_2 纳米片包裹着 CNFs, 部分的 MoS_2 纳米片呈现翘起的状态, 垂直于 CNFs 生长。STEM-EDS 元素分布图显示了 3 种元素, 红色、绿色和蓝色分别对应 C、S 和 Mo 元素。图 3c 中的 C 元素分布, C 元素的信号区域与碳纳米纤维的形貌吻合。图 3d 和 e 分别表示 S 和 Mo 元素的 STEM-EDX 图, 表明 MoS_2 在 CNF 上是

均匀生长的。从二维 MoS_2 纳米片的线扫 EDX 图(图 4)可以看出, 碳元素信号主要来自于 CNFs, Mo 和 S 元素的信号很强, 这表明了 MoS_2 纳米片在结晶生长过程中并没有其他元素掺杂进来, 这与前面的 STEM-EDX 元素分布图是相吻合的。



(a, b) MoS_2/CNFs -5, (c, d) MoS_2/CNFs -7, (e, f) MoS_2/CNFs -10

图2 不同浓度前驱体溶液制备的 MoS_2/CNFs 杂化材料的 TEM 图

Fig.2 TEM and HRTEM images of MoS_2/CNFs

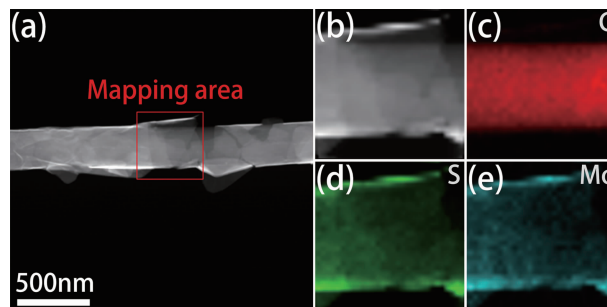


图3 MoS_2/CNFs -10 杂化材料的元素分布图

Fig.3 STEM-EDS element mapping images of the MoS_2/CNFs -10

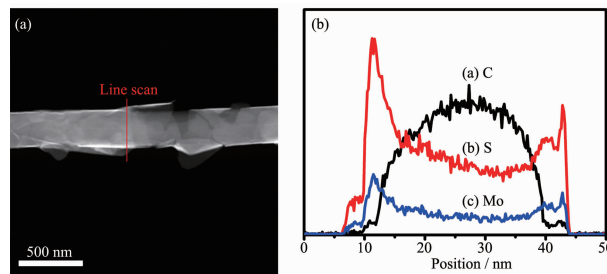


图4 MoS_2/CNFs -10 杂化材料的线扫元素分布图

Fig.4 Line-scan EDX spectra of MoS_2/CNFs -10

2.2 MoS₂/CNFs 杂化材料的 X 射线衍射(XRD) 分析

对 MoS₂/CNFs-5、MoS₂/CNFs-7 和 MoS₂/CNFs-10 杂化材料分别进行 XRD 表征分析, XRD 图如图 5 所示, 研究石墨化过程中材料的化学结构转变, 以及前驱体浓度改变对杂化材料的影响。MoS₂/CNFs 杂化材料在 $\theta=23.2^\circ$ 出现的一个较宽的衍射峰, 这对应于堆叠石墨层的(002)晶面(JCPDS75-1621), 表示在纳米纤维中存在着部分结晶性石墨碳。从图中可以观察到, MoS₂/CNFs 除了 CNF(002)晶面的衍射峰之外, 在 $\theta=14.5^\circ, 32.9^\circ, 43.8^\circ, 58.5^\circ$ 处出现了 4 个新峰, 分别对应于结晶性 MoS₂ 的(002)、(100)、(103)和(110)的晶面, 这与之前的文献报道相吻合^[20]。其中, 在 $\theta=14.5^\circ$ 处出现尖锐的衍射峰, 对应于 MoS₂ 六角形结构的(002)晶面(JCPDS37-1492), 不同前驱体浓度制备的杂化材料的各个晶面的峰强度不同, (002)晶面的峰强度较高, 说明 MoS₂ 暴露出较多的边缘结构, 而(100)、(103)和(110)晶面峰强度越高, 表示对应的 MoS₂ 纳米片越厚。在本研究中 MoS₂/CNFs-10 纳米纤维的 XRD 图中(100)、(103) 和(110)晶面峰强度较弱, 这表明 MoS₂/CNFs-10 中 MoS₂ 纳

米盘主要暴露的是(002)晶面, 说明 MoS₂ 暴露出较多的边缘结构, 这与 SEM 图(图 1)和 TEM 图(图 2)的结果一致。

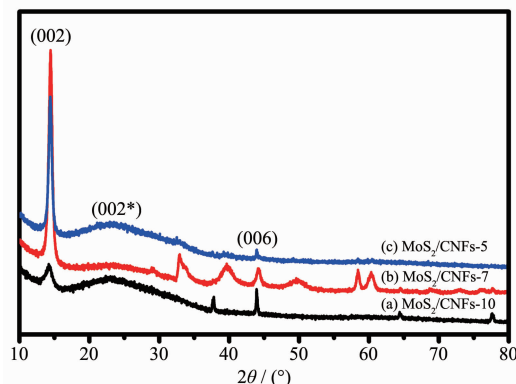


图 5 不同浓度前驱体溶液制备的 MoS₂/CNFs 杂化材料的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD patterns of MoS₂/CNFs

2.3 MoS₂/CNFs-10 杂化材料的 X 射线光电子能谱(XPS)分析

利用 X 射线光电子能谱来检测 MoS₂/CNF 纳米材料中 Mo 和 S 元素的表面化学态。图 6 是 MoS₂/CNFs-10 杂化材料的 XPS 图谱, 如图 6a 所示, C1s

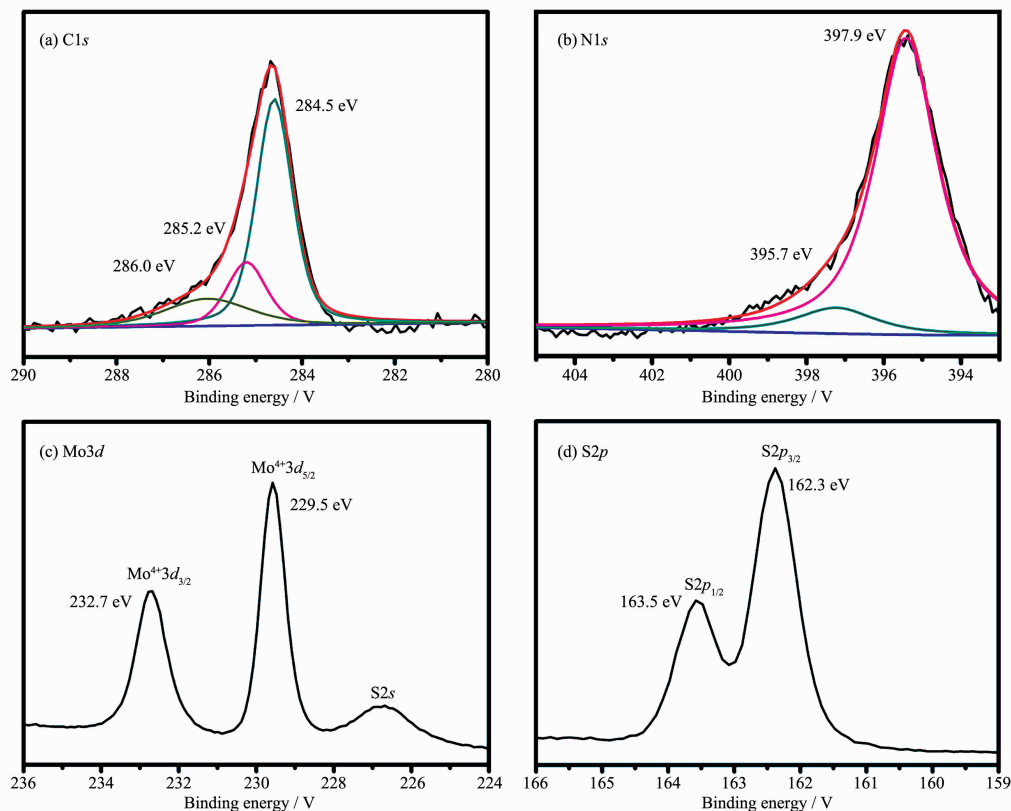


图 6 MoS₂/CNFs-10 杂化材料的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of MoS₂/CNFs-10

的结合能在 284.4、285.2 和 286 eV 处存在吸收峰,与纯 CNFs(284.9 eV)相比较,结合能发生了变化。与此同时,提高电极材料的电流密度,进而显著提升杂化材料的电催化活性。如图 6b 所示,对于 MoS_2/CNFs -10 杂化材料纳米纤维而言, $\text{N}1s$ 图谱中在 395.7 和 397.9 eV 处存在峰,这是因为 N 原子与 C 原子所形成的 C-N 键。图 6c 和 d 为 MoS_2/CNFs 杂化纳米纤维的 $\text{Mo}3d$ 和 $\text{S}2p$ 的 XPS 光谱图。 MoS_2/CNFs 的 $\text{Mo}3d$ 轨道的峰出现在结合能 229.5 和 232.7 eV,分别对应与 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 电子轨道, $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ 轨道的结合能分别为 162.3 和 163.5 eV,与纯 MoS_2 纳米颗粒($\text{Mo}3d$ 轨道的峰出现在结合能 228.9 和 232.5 eV, $\text{S}2p$ 轨道的结合能分别为 162.1 和 163.2 eV)相比较,结合能发生变化,这主要是因为电荷从 CNFs 转移到 MoS_2 纳米片^[6]。

2.4 杂化材料的电催化析氢性能

图 7a 从左至右依次为 MoS_2 、CNFs、 MoS_2/CNFs -

5、 MoS_2/CNFs -7 和 MoS_2/CNFs -10 修饰玻碳电极和铂碳电极(Pt/C)在 Ar 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的 HER 电催化性能。选用铂丝电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,所制备的电催化材料修饰玻碳电极为工作电极,所有的实验测试结果都经过 iR 校正,扫描速率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图所示,与纯 CNFs 和纯 MoS_2 纳米颗粒相比较, MoS_2/CNFs 纳米材料显示了优异的 HER 活性,且随着前驱体溶液浓度的增加,所制备的杂化材料的 HER 活性更好, MoS_2/CNFs -10 杂化材料的初始析氢电位约为 220 mV,在 $J=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度时的过电位仅为 274 mV。 MoS_2/CNFs -5 和 MoS_2/CNFs -7 的初始析氢过电位分别为 362 和 255 mV,在 $J=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度时的过电位分别为 432 和 303 mV,两者的电催化性能都比 MoS_2/CNFs -10 差。这主要是因为随着前驱体溶液浓度的增加,CNFs 表面被完全包裹,并且生长出许多垂直于 CNFs 的 MoS_2 纳米片,这些纳米片的存在不

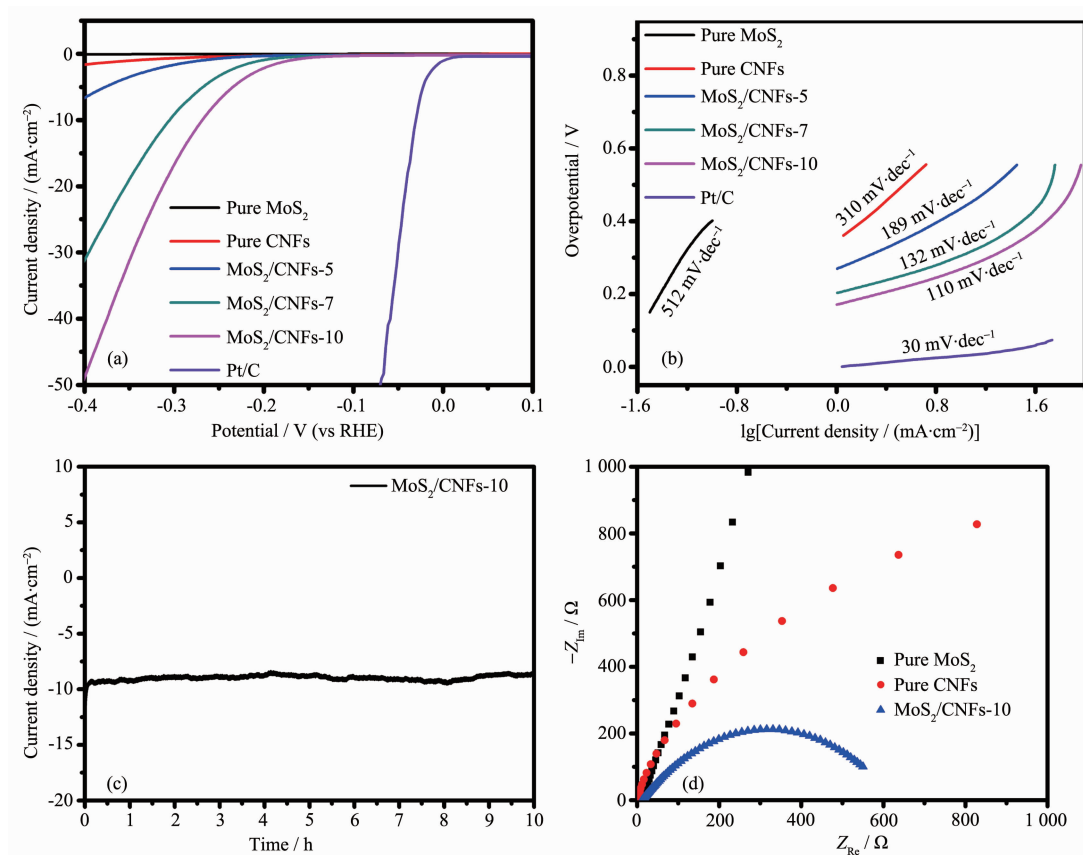


图 7 杂化材料的电催化析氢性能: (a) 线性扫描伏安特性曲线; (b) Tafel 斜率; (c) 电流时间计时反应; (d) 电化学阻抗谱图

Fig.7 (a) Polarization curves of a GCE electrode recorded in Ar purged $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ for various electrocatalysts, scan rate: $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Corresponding Tafel plots for various electrocatalysts; (c) Time-dependent current density curves of MoS_2/CNFs -10 at fixed overpotential in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; (d) Nyquist plots of EIS for various electrocatalysts at a modified GCE

仅增加了表面积,使得电解液与催化剂充分接触,也暴露出更多的活性位点,增强 HER 催化活性。

HER 动力学可以通过催化剂的 Tafel 曲线进行研究,图 7b 从左至右分别是 MoS_2 、CNFs、 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-5}$ 、 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-7}$ 、 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 和 Pt/C 在 HER 反应中的 Tafel 斜率曲线图,其 Tafel 斜率分别为 512、310、189、110 和 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,进一步表明了 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 杂化材料优异的 HER 动力学特性。催化剂能够得到实际应用的一个重要的标准就是稳定性。 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 杂化材料在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电流时间计时反应如图 7c 所示,在整个恒电位 (-0.250 V vs RHE) 电解析氢过程中, $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 杂化材料修饰电极的电流密度显示较小的降低,连续 10 h 的电化学反应表明该材料具有优越的耐用性和循环稳定性。图 7d 是 MoS_2 、CNFs 和 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 三种催化材料在 HER 的电化学阻抗谱图,由图可知,我们所制备的 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 杂化材料显示最低的电荷转移电阻(R_d),表现出更温和的电极动力学,从而提高催化剂的活性。

3 结 论

本文通过静电纺丝和碳化工艺制备了 MoS_2/CNFs 杂化材料,通过改变前驱体重钼酸铵的比例可以得到不同结构和形貌的 MoS_2 纳米片。低浓度时, MoS_2/CNFs 呈现出一种近似的皮芯结构,且随着前驱体溶液浓度的增加,表现为二维 MoS_2 纳米片逐步紧密连续的包裹住 CNFs,当前驱体溶液浓度增加到 10% 时,在垂直于 CNFs 方向上生长出一些小片的 MoS_2 纳米片,这些小片的存在不仅增加了杂化材料的比表面积,也为电催化析氢反应暴露更多的活性位点。将 MoS_2/CNFs 杂化材料修饰玻碳电极研究其电催化性能,研究表明, MoS_2/CNFs 杂化材料在析氢反应过程中具有一定的催化作用,其中 $\text{MoS}_2/\text{CNFs-10}$ 的 HER 性能最好,析氢过电位约为 220 mV, Tafel 斜率为 $110 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。CNFs 不仅可以作为反应容器生长 MoS_2 纳米片,同时可以作为优异的电子载体增强 MoS_2 与电极间的电荷转移速

率,从而提高 HER 催化活性。

参考文献:

- [1] Momirlan M, Veziroglu T N. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2002**,**6**:141-179
- [2] Salvi B L, Subramanian K A. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2015**,**51**:1132-1155
- [3] Chalk S G, Miller J F. *J. Power Sources*, **2006**,**159**:73-80
- [4] Steinfeld A, Kuhn P, Reller A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**,**23**:767-774
- [5] Ma S, Zhou H C. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:44-53
- [6] Li Y, Wang H, Xie L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:7296-7299
- [7] Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, et al. *Nat. Mater.*, **2016**,**15**:611-615
- [8] McCrory C C L, Jung S, Ferrer I M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:4347-4357
- [4] Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:5308-5309
- [10] Kibsgaard J, Jaramillo T F, Besenbacher F. *Nat. Chem.*, **2014**,**6**:248-253
- [11] Yoon K Y, Lee J S, Kim K, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:22634-22639
- [12] Wang S, Wang J, Zhu M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:15753-15759
- [13] Dong H, Liu C, Ye H, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:8776-8784
- [14] Kornienko N, Resasco J, Becknell N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:7448-7455
- [15] Shi Y, Wang J, Wang C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:7365-7370
- [16] Finn S T, Macdonald J E. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:25185-25192
- [17] Wang Y, Carey B J, Zhang W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**:2447-2455
- [18] Zhu H, Du M L, Zhang M, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:15435-15438
- [19] Zhu H, Lyu F L, Du M L, et al. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:22126-22137
- [20] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:6575-6578