

泡沫镍负载二硫化钼复合材料电催化析氢性能研究

杨苗¹, 刘志微¹, 李攀^{2*}

¹太原工业学院化学与化工系, 山西 太原

²太原工业学院环境与安全工程系, 山西 太原

收稿日期: 2022年6月9日; 录用日期: 2022年7月6日; 发布日期: 2022年7月13日

摘要

本文采用溶剂热法合成泡沫镍负载二硫化钼电催化析氢材料。研究表明, 当反应时间为5小时, MoS₂量子点用量为4 mL时复合材料表现出最佳的电催化析氢性能。该复合材料在1 mol/L KOH电解液中进行电解, 电流密度为10 mA/cm²时所对应的过电位值为269 mV, 塔菲尔斜率为192 mV/dec。经过12个小时稳定性测试, 电流密度基本保持不变, 表现出较好的稳定性。泡沫镍基底与二硫化钼二者协同作用提升了其在碱性环境中的电催化析氢性能与稳定性。

关键词

二硫化钼, 电催化, 析氢反应

Nickel Foam Supported MoS₂ Composites for Electrocatalytic Hydrogen Evolution

Miao Yang¹, Zhiwei Liu¹, Pan Li^{2*}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan Shanxi

²Department of Environment and Safety Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan Shanxi

Received: Jun. 9th, 2022; accepted: Jul. 6th, 2022; published: Jul. 13th, 2022

Abstract

In this paper, molybdenum disulfide was loaded on nickel foam (MoS₂/NF) by solvothermal method. The electrochemical performance of MoS₂/NF for hydrogen evolution reaction (HER) was measured under different time and concentration conditions, among which the catalysts prepared

*通讯作者。

with 4 mL MoS₂ quantum dots under 5 h reaction time exhibited the best electrocatalytic performance. The overpotential was 269 mV and Tafel slope was 192 mV/dec at the current density of 10 mA/cm² in 1 mol/L KOH. Especially, it maintains stable for 12 hour long-term. The synergistic effect between molybdenum disulfide and nickel foam contributes to the better HER performance and stability in alkaline condition.

Keywords

Molybdenum Disulfide, Electrocatalysis, Hydrogen Evolution Reaction

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于化石燃料的过度开发和利用, 能源危机与环境问题日益严重。新能源的开发和利用成为全世界共同关注的话题。氢能由于其能量密度高、清洁、可再生等优点被认为是一种可替代化石燃料的理想新能源[1] [2] [3]。目前, 90%以上的氢能主要来自于烃类裂解、水煤气转化等化石燃料的重整, 不可避免地产生 CO₂ 和 SO₂ 等污染性气体。电解水制氢在阴极发生析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)生成氢气, 摆脱对含碳化石燃料的依赖, 被认为是一种绿色、清洁的制氢技术。目前铂、铱等贵金属是性能最优的电催化析氢催化剂[4] [5]。然而由于贵金属储量有限、价格昂贵, 限制了在大规模工业生产中的应用。因此, 开发价格低廉、社会效益好、催化效率高且环保无污染的电解水析氢催化材料受到广大研究者的关注[6] [7] [8] [9] [10]。

二硫化钼具有较强的催化析氢性能被研究者广泛关注[11] [12]。但二硫化钼的二维结构导致其导电性能较差, 阻碍了其在电催化析氢中的应用[13]。通过将二硫化钼负载在三维多孔导电基底上, 不仅可以提高催化剂的导电性, 而且可以在电催化反应中增加比表面积。泡沫镍(Nickel Foam, NF)具有三维多孔导电结构、较高的机械强度, 可以促进电子在基底和催化剂之间转移。基于此, 本文通过将二硫化钼负载在导电基底泡沫镍上, 制备得到泡沫镍负载二硫化钼电催化析氢材料, 进一步研究了其在碱性条件下的电催化析氢性能。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

二硫化钼(MoS₂), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 天津市申泰化学试剂有限公司; 无水乙醇(C₂H₅OH)、氢氧化钾(KOH)和盐酸(HCl)购于中国医药集团上海化学试剂公司; 泡沫镍购于深圳市绿创环保滤材有限公司。

2.2. 催化剂制备

2.2.1. 二硫化钼量子点的制备

本实验使用 N,N-二甲基甲酰胺作为液相溶剂剥离得到二硫化钼量子点[14]。称取 100 mL DMF 和 1 g 二硫化钼粉末, 放入 150 mL 烧杯中进行混合, 之后在超声波清洗器中超声 3 小时。待超声结束后将溶液

的上层 2/3 倒入烧瓶中, 在 140℃ 下进行加热搅拌 6 小时。最后冷却至室温静置 12 小时, 上层黄色澄清液即为二硫化钼量子点分散液。取出上清液, 密封保存, 备用。

2.2.2. 泡沫镍清洗

将泡沫镍($2 \times 3 \text{ cm}^2$)在 3 mol/L 盐酸中超声处理 15 分钟, 以消除表面氧化物, 超声完毕后用蒸馏水冲洗, 然后放入乙醇中超声处理 15 分钟, 完毕后再用蒸馏水冲洗, 接着在蒸馏水中超声 15 分钟, 最后在真空干燥箱中干燥以备进一步使用。

2.2.3. 泡沫镍负载二硫化钼量子点催化剂的制备

为获得最佳析氢性能催化剂, 我们采用控制变量法合成催化剂。用移液枪吸取富含二硫化钼量子点的澄清液及适量 DMF 放入蒸馏烧瓶中, 再把制备好的泡沫镍放入, 在 140℃ 下反应数小时。冷却到室温后, 取出泡沫镍放到真空干燥箱, 40℃ 真空干燥, 取出备用。其中富含二硫化钼量子点的澄清液与 DMF 的总体积为 10 mL, 富含二硫化钼量子点的澄清液的体积为 0 mL、2 mL、4 mL 和 6 mL 时, 对应 DMF 体积分别为 10 mL、8 mL、6 mL 和 4 mL。

2.3. 电化学性能测试

电化学测试在辰华 CHI760E 电化学工作站进行。测试体系为三电极体系: 合成的催化剂材料为工作电极, 碳棒为对电极, 氧化汞电极为参比电极。配置 1.0 mol/L KOH 溶液为电解质溶液。线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltam, LSV)扫描速率为 5 mV/s。所有电流密度均未经过 iR 补偿, 电极电势均相对于标准氢电极(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)。通过恒电压计时法(Chronoamperometry, CA)进行电化学稳定性评价。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征

用紫外-可见分光光度计对制备得到的二硫化钼量子点溶液进行紫外吸收光谱测试(图 1)。从二硫化钼分散液紫外吸收光谱图中可以看出, 在 266 nm 处出现二硫化钼量子点的特征吸收峰, 说明经过液相超声剥离二硫化钼粉末得到了分散均匀的二硫化钼量子点[14]。

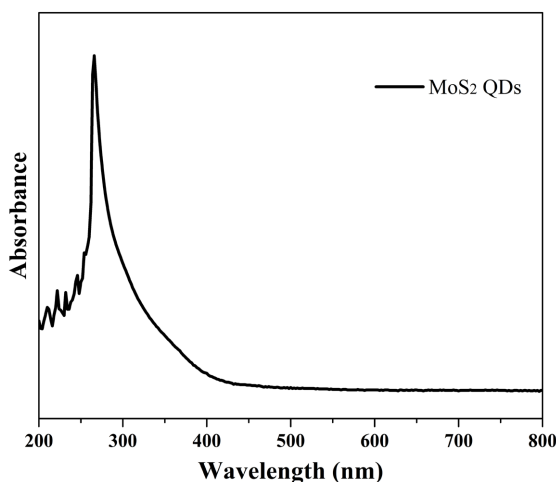


Figure 1. UV-vis spectra of MoS₂ quantum dots

图 1. MoS₂ 量子点紫外可见吸收光谱图

通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对催化剂材料的微观结构和形貌进行表征。图 2(a), 图 2(b)为单独泡沫镍的扫描电镜图, 可以看出泡沫镍呈网状多孔三维结构, 且表面光滑平整, 有利于负载二硫化钼量子点。图 2(c), 图 2(d)为负载二硫化钼后泡沫镍的表面结构, 从图中可以看出泡沫镍表面变得粗糙, 说明二硫化钼成功负载到泡沫镍上。

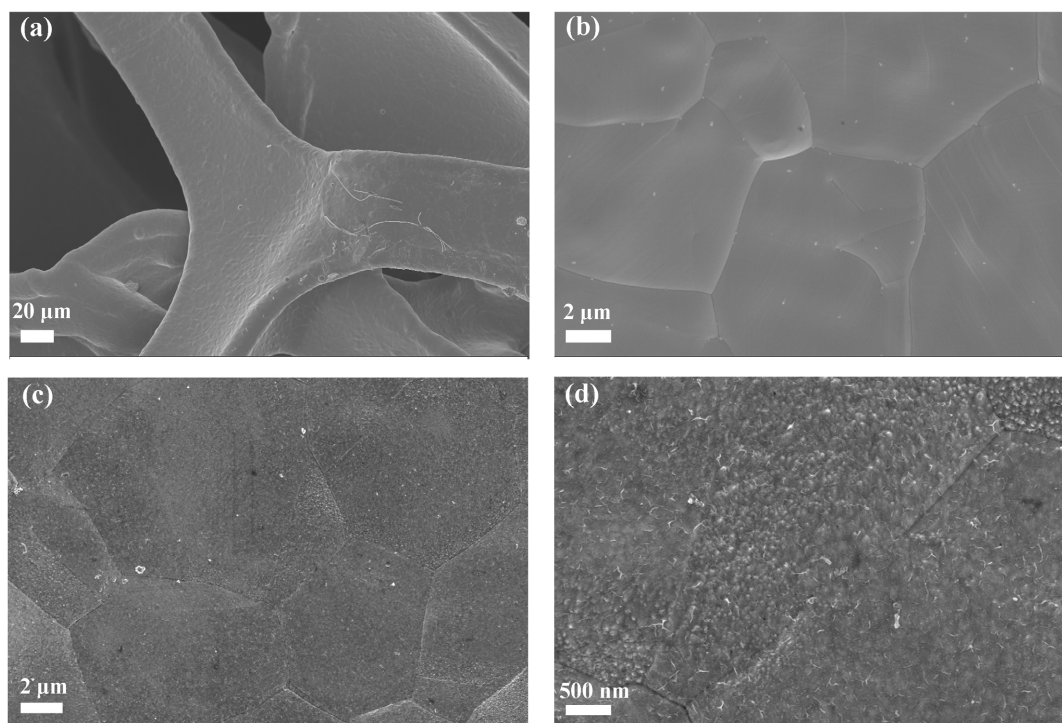


Figure 2. SEM images of bare NF (a), (b) and MoS₂/NF (c), (d)
图 2. (a), (b) 泡沫镍, (c), (d) 泡沫镍负载 MoS₂ 扫描电镜图

3.2. 电化学性能分析

通过三电极体系对制备得到的泡沫镍负载二硫化钼复合材料电催化析氢性能进行评价。首先测试加热时间对催化剂析氢性能的影响。如图 3(a), 图 3(b)所示, 在 140℃条件下加热, 随着加热时间的增加, 电催化析氢性能先升高随后降低。当加热时间为 5 h 时, 合成的催化剂电催化析氢性能最好。说明随着反应时间的增加, 泡沫镍表面吸附二硫化钼的量逐渐增大。随着时间的进一步加长二硫化钼在泡沫镍表面发生团聚, 活性降低。确定最佳合成时间后, 进一步研究不同二硫化钼量子点起始量对催化剂析氢性能的影响。研究表明, 适当增加二硫化钼量子点有利于促进泡沫镍负载二硫化钼, 当二硫化钼量子点加入量为 4 mL 时, 泡沫镍负载二硫化钼量子点的电催化析氢性能最好(图 3(c), 图 3(d))。说明随着二硫化钼量子点的量增加, 泡沫镍表面析氢活性位点逐渐增多。进一步增加二硫化钼量子点的量, 暴露的活性位点会被覆盖, 使电催化析氢活性降低。综上所述, 在 140℃条件下, 加热 5 h, 加入二硫化钼量子点量为 4 mL 时, 二硫化钼在泡沫镍上的负载效果最好, 电催化析氢性能最佳, 当电流密度为 10 mA/cm² 时过电位为 269 mV, 塔菲尔斜率为 192 mV/dec。

最后进一步研究了催化剂的电化学稳定性。图 4 为制备得到的泡沫镍负载二硫化钼量子点催化剂在 1 mol/L KOH 电解液中经过 12 个小时的连续稳定性测量。从图中可以看出电流密度基本保持不变, 说明制备的电催化材料具有较高的稳定性。

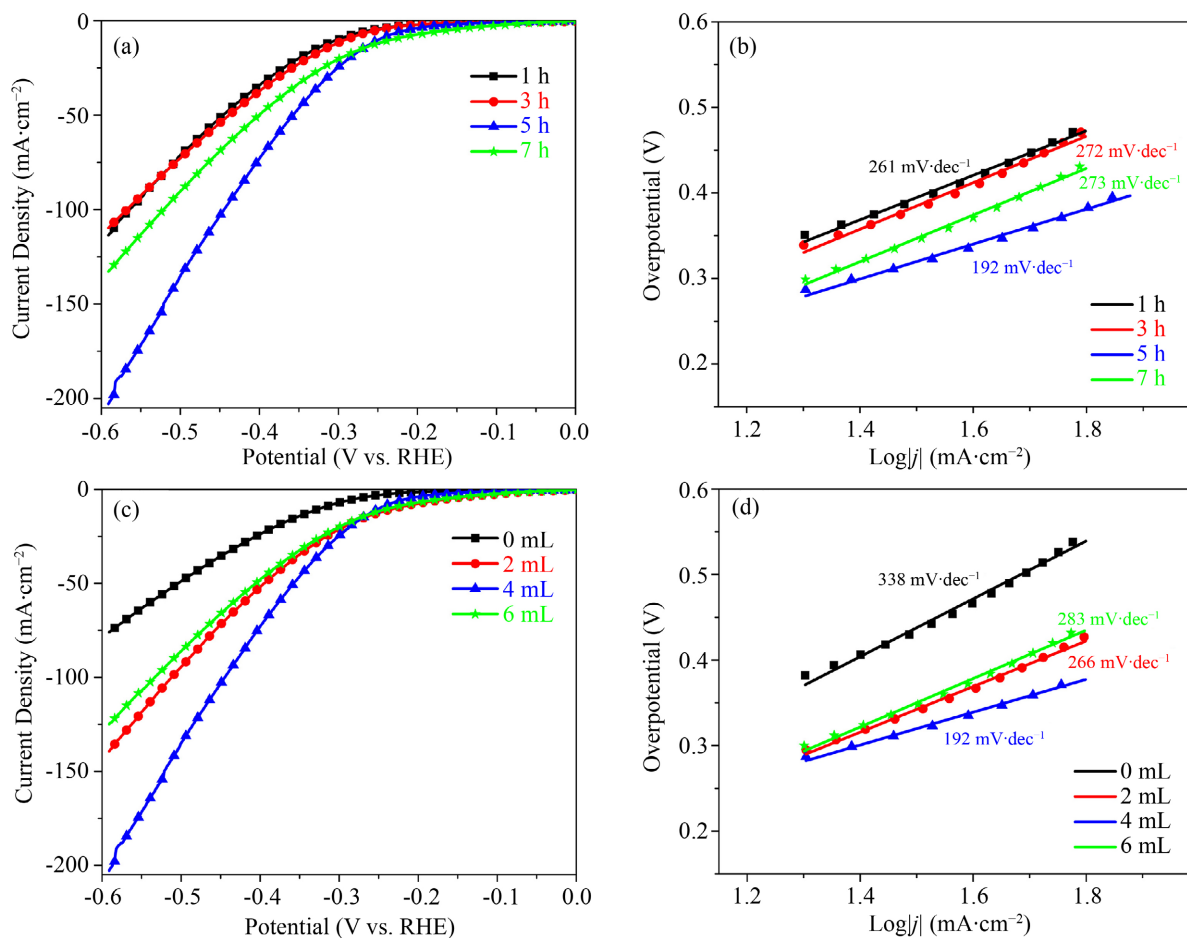


Figure 3. HER activity of MoS₂/NF materials. (a), (c) Polarization curves of MoS₂/NF materials; (b), (d) Corresponding Tafel plots obtained from the polarization curves. All the tests are performed in N₂-saturated 1.0 mol/L KOH solution

图 3. MoS₂/NF 材料析氢活性。(a), (c)为极化曲线, (b), (d)为相应的塔菲尔斜率。所有测试均在 N₂ 饱和的 1.0 mol/L KOH 溶液中进行

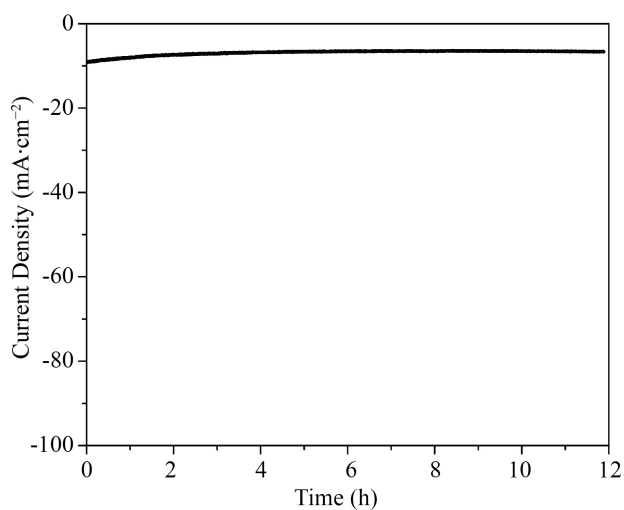


Figure 4. Chronoamperometric measurement of MoS₂/NF

图 4. MoS₂/NF 稳定性测试

4. 结论

通过简单的溶剂热方法制备得到泡沫镍负载二硫化钼催化剂。研究表明,二硫化钼量子点负载在三维多孔泡沫镍上在碱性溶液中表现出优异的电催化析氢性能和稳定性,解决了二硫化钼导电性差的问题。这一催化剂的使用可以有效降低电催化析氢贵金属催化剂的成本,为设计和合成新型高效的电催化析氢催化剂提供参考。

基金项目

山西省基础研究计划自由探索类青年科学研究项目(20210302124470)、山西省高等学校科技创新项目(2021L544)。

参考文献

- [1] Barreto, L., Makihira, A. and Riahi, K. (2003) The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, 267-284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00074-5)
- [2] Chu, S. and Majumdar, A. (2012) Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Nature*, **488**, 294-303. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
- [3] 王琪, 范义如, 孙香荣, 邱素娇, 孙海杰, 邵冰琪. C₃N₄ 负载 Ru 催化氨硼烷水解产氢性能研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(4): 219-226. <https://doi.org/10.12677/HJCET.2021.114030>
- [4] Jaramillo, T.F., Jørgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S. and Chorkendorff, I. (2007) Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution From MoS₂ Nanocatalysts. *Science*, **317**, 100-102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>
- [5] Peng, Y., Liu, Q., Lu, B., He, T., Nichols, F., Hu, X., Huang, T., Huang, G., Guzman, L. and Ping, Y. (2021) Organically Capped Iridium Nanoparticles as High-Performance Bifunctional Electrocatalysts for Full Water Splitting in Both Acidic and Alkaline Media: Impacts of Metal-Ligand Interfacial Interactions. *ACS Catalysis*, **11**, 1179-1188. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03747>
- [6] Xia, Y., Campbell, C.T., Roldan Cuenya, B. and Mavrikakis, M. (2021) Introduction: Advanced Materials and Methods for Catalysis and Electrocatalysis by Transition Metals. *Chemical Reviews*, **121**, 563-566. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01269>
- [7] Li, M., Liu, X., Xiong, Y., Bo, X., Zhang, Y., Han, C. and Guo, L. (2015) Facile Synthesis of Various Highly Dispersive Co Nanocrystal Embedded Carbon Matrices as Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 4255-4265. <https://doi.org/10.1039/C4TA06630H>
- [8] Jiang, P., Yang, Y., Shi, R., Xia, G., Chen, J., Su, J. and Chen, Q. (2017) Pt-Like Electrocatalytic Behavior of Ru-MoO₂ Nanocomposites for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 5475-5485. <https://doi.org/10.1039/C6TA09994G>
- [9] 张子涵. 层状钴钨氢氧化物纳米锥的合成及电催化性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(4): 283-295. <https://doi.org/10.12677/MS.2022.124029>
- [10] 任顺政, 冯丽娟, 姚硕. ZIF-67 衍生物微纳米花状 Co₃O₄ 催化剂的制备及其 OER 催化性能研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(2): 111-118. <https://doi.org/10.12677/HJCET.2020.102016>
- [11] Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G. and Dai, H. (2011) MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 7296-7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>
- [12] Chianelli, R.R., Siadati, M.H., De la Rosa, M.P., Berhault, G., Wilcoxon, J.P., Bearden Jr., R. and Abrams, B.L. (2006) Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials. *Catalysis Reviews*, **48**, 1-41. <https://doi.org/10.1080/01614940500439776>
- [13] Li, G., Zhang, D., Yu, Y., Huang, S., Yang, W. and Cao, L. (2017) Activating MoS₂ for pH-Universal Hydrogen Evolution Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 16194-16200. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07450>
- [14] Xu, S., Li, D. and Wu, P. (2015) One-Pot, Facile, and Versatile Synthesis of Monolayer MoS₂/WS₂ Quantum Dots as Bioimaging Probes and Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, **25**, 1127-1136. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403863>