

硫化钼分层纳米材料的制备及赝电容性能综合实验设计

席艳杰*, 马琳, 孙劲毅

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

收稿日期: 2022年7月4日; 录用日期: 2022年8月22日; 发布日期: 2022年8月29日

摘要

实验以钛网为基底, 通过简单的水热沉积法制备具有三维多孔分层结构的 MoS_2 纳米材料。利用X射线衍射仪、透射电镜等进行结构及形貌表征, 利用电化学工作站进行赝电容性能测试。结果表明, 制备的材料呈三维分层结构的花状球体, 比表面积大, 活性位点多, 具有高放电比电容和长时间循环稳定性, 具有优异的赝电容性能。该综合实验体系完整, 内容丰富, 涉及制备、表征、性能测试等多个环节, 可锻炼学生的实操能力, 了解相关领域前沿, 培养学生的科研意识和创新能力。

关键词

硫化钼, 分层结构, 赝电容, 综合实验

Comprehensive Experimental Design for the Preparation and Pseudocapacitance Properties of Layered Molybdenum Sulfide Nanomaterials

Yanjie Xi*, Lin Ma, Jinyi Sun

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Received: Jul. 4th, 2022; accepted: Aug. 22nd, 2022; published: Aug. 29th, 2022

Abstract

The three dimensional porous layered MoS_2 nanomaterial was prepared by simple hydrothermal

*通讯作者。

deposition with titanium mesh as substrate. The structure and morphology were characterized by X-ray diffractometer and transmission electron microscope and so on. The performance of pseudocapacitance was tested by electrochemical workstation. The experimental results show that the prepared material presents three-dimensional layered flower sphere with large specific surface area, many active sites, high discharge specific capacitance and long cycle stability, indicating excellent pseudocapacitance performance. The comprehensive experiment is complete and rich in content, involving preparation, characterization, performance testing, which can exercise students' practical operation ability, understand the frontier of relevant fields, and cultivate students' scientific research consciousness and innovative ability.

Keywords

Molybdenum Disulfide, Layered Structure, Pseudocapacitance, Comprehensive Experiment

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

作为一门以实验为基础的学科,实验教学在化学本科教育人才培养体系中占比很大。随着科学技术的发展和实验教学的不断改进,实验课程的教学已不仅仅局限于验证性的基础理论。在论证的基础上,结合不同专业的特点,融入与实际相结合的应用性实验[1],在强化学生实践操作能力的基础上,可进一步拓展知识维度,培养学科兴趣[2]。

近年来,高校鼓励教师将个人的研究课题,以综合实验的形式引入教学,将课题研究性教学与学生研究性学习进行结合[3]。该方式不仅具有更强的实用性,同时更容易激发学生的研究和创新欲望,培养发现问题、解决问题的能力,塑造探索精神,帮助学生养成终身学习的习惯,为社会培养具有扎实专业背景的应用型、技能型、复合型人才[4]。

我校于2014年成立了应用化学专业,以培养学生专业实践技能和科技创新素质为核心目标,通过校地、校企合作等多种途径,建立集产、教、学、研于一体的实践教学平台,力求为社会培养应用型高等教育人才。2018年,学校与湛江东岛新能源公司联合成立了东岛清洁能源产业学院,深化产教融合,为社会输送具有电化学储能等新能源领域背景的专业人才。

以电化学储能材料的制备及性能测试作为综合实验,不仅可锻炼和提升学生的实验操作技能,培养学生的科学研究素养,同时可对接粤西当地需求,提高学生创新、就业能力[5][6][7],对于应用型、创新型人才的培养,学生就业有一定的促进和推动作用。

作为一种新型高效的储能材料,赝电容电极材料在超级电容器的开发中至关重要。以硫化钼(MoS_2)为代表的层状过渡金属硫化物,因具有独特的分层结构,比表面积大、导电性能优越,且理论比容量高、来源丰富,受到了研究者的广泛关注[8][9][10],成为超级电容器潜在的电极材料之一。

本综合实验利用钛网为基底,采用水热法,制备得到三维多孔分层 MoS_2 纳米材料,通过 X 射线粉末衍射仪、透射电镜等大型仪器进行材料的结构表征,利用电化学工作站进行赝电容性能的测试。通过实验的前期相关文献查阅准备、中期自主实验操作、后期结果分析讨论、实验报告撰写等过程,巩固基本实验操作技能,树立基本的科研意识,引导学生在过程中及时发现问题、分析问题、解决问题,将理论联系实践,培养解决实际问题的综合能力[11][12]。

2. 实验设计思路及实验目的

2.1. 实验设计思路

综合化学实验是我校化学专业大三下学期的实验必修课, 学生在大学前三年已进行了无机化学、有机化学、分析化学等化学基础专业课程的理论及实验学习, 初步掌握了化学实验的基本操作技能, 具有开展验证性基础实验的能力[13]。但与此同时, 基础知识积累过于零散、单一、不成体系, 学生还不具备独立进行实验设计和全过程操作的能力[14]。

以 MoS_2 分层纳米材料的制备及赝电容性能作为综合实验, 从组织实验分组, 合理分工, 查阅相关背景文献资料, 确立实验方案并执行, 数据处理, 结果分析与讨论, 最终撰写实验报告, 让学生参与到实验设计与实施的全过程中, 使学生的参与感增强, 学习的主动性提高。在此过程中, 认真思考实验相关原理, 实验操作流程, 并针对出现的问题, 及时进行反思与寻求解决办法[15]。通过数据处理及结果讨论环节, 让学生熟悉相关数据处理软件, 并通过查阅相关文献, 对得到的结果进行分析, 得出结论, 培养学生独立思考的能力。此外, 该综合实验也搭建了基础实验教学与科学研究之间的桥梁, 能进一步提升学生的实验技能, 树立科研素养, 了解电化学储能等新能源领域的前沿与应用前景, 为学生择业、就业提升专业知识储备与拓宽思路。

2.2. 实验目的

- 1) 培养学生从文献检索、信息提取、实验操作、数据分析整合等一系列的能力, 树立科研意识, 提升科研素养。
- 2) 了解 MoS_2 等层状过渡金属硫化物在电化学储能领域的研究现状及前景。
- 3) 掌握 MoS_2 水热沉积的制备方法及其电化学体系的组装及测试过程。
- 4) 熟悉相关大型仪器的基本原理、基本构造及操作流程。

3. 实验原理

MoS_2 作为一种典型的层状过渡金属硫化物, Mo 与 S 间通过化学键形成 S-Mo-S 层, 层与层之间通过范德华力连接[16], 层间距离大、范德华力弱、比表面积大、导电性能优越。分层结构使离子易于插入和嵌出, 提升离子插入的效率。同时, 层状结构可增强承受体积变化的耐受力, 提高循环稳定性, 因而表现出良好的电化学性能[17]。

但二维纳米片层与层间的 π - π 键和范德华力, 使其更倾向于堆叠和聚集, 降低了材料的有效电荷存储面积, 降低活性位点, 限制了其电化学性能[18]。

将二维纳米片组装成三维多孔分层纳米结构可有效抑制纳米片的堆积[18]。同时, 该结构具有更强的稳定性, 更高的孔隙度, 可增加电解液的接触面积, 建立多层次的离子传输通道。将 MoS_2 分层纳米材料用作电容器的电极, 可达到高容量、长循环、高倍率等优异的赝电容性能。

4. 实验仪器与试剂

实验仪器: X 射线粉末多晶衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX 2550)、X 射线光电子能谱(XPS, Omicron UK ESCA+)、拉曼光谱(Labor Raman HR-800)、微孔物理吸附仪(BET, ASAP2020)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-7610F)、透射电子显微镜(TEM, JEOL JFL-2010)、电化学工作站(CHI760E)、高压反应釜、烘箱。

实验试剂: 七钼酸铵、硫脲、N-甲基吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、(AR, 以上试剂均购自阿拉丁试剂公司)、钛网(100 目, 厚度 0.12 mm, 联普过滤设备公司)。

5. 实验步骤

5.1. 钛网的预处理

将 Ti 网切成 2×2 cm 方块，置于丙酮和乙醇中超声脱脂 15 min，再置于氢氟酸和硝酸混合溶液中 (HF:HNO₃:H₂O= 1:5:10, v/v) 处理 20 s，蒸馏水洗涤多次，于 60℃ 真空干燥。

5.2. MoS₂ 分层纳米材料(MoS₂ HN)制备

在持续搅拌下，将 0.3 g 七钼酸铵和 0.9 g 硫脲溶于 60 mL 蒸馏水中，得到混合溶液。将预处理过的 Ti 网置于 100 mL 高压反应釜底部，再将混合溶液倒入高压釜中，置于干燥箱中 210℃ 反应 24 h，后自然冷却。取出 Ti 网，用丙酮和水冲洗，60℃ 真空干燥。超声，得到 MoS₂ 分层纳米材料(MoS₂ HN)。为进行对比，不添加 Ti 网，采用相同方法，制备得到 MoS₂ 纳米片(MoS₂ NS)。

5.3. MoS₂ HN 和 MoS₂ NS 电极的制备

将电活性物质材料(MoS₂ HN 或 MoS₂ NS)、聚偏氟乙烯(粘结剂)、炭黑(导电剂)以 80:10:10 的质量比加入至 N-甲基吡咯烷酮中进行混合，得到均匀浆料。将浆液均匀涂在泡沫镍上，60℃ 干燥 12 h，并压紧。

5.4. 赝电容性能测试

以负载在泡沫镍上的 MoS₂ 材料作为工作电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，Pt 片为辅助电极，3 mol/L KOH 溶液为电解液，组成三电极体系。在 -0.1 V~0.45 V 电压范围内进行循环伏安和恒电流充放电实验，测量电极赝电容性能。

6. 结果与讨论

6.1. 结构及形貌分析

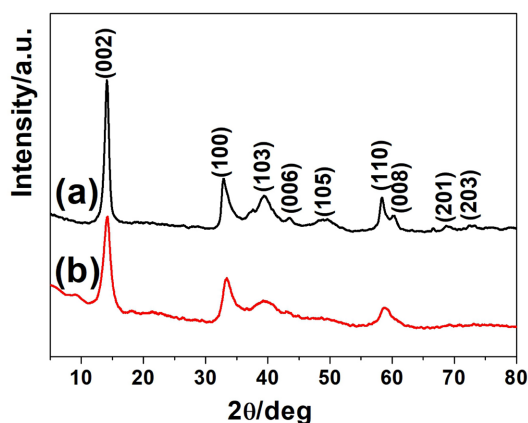


Figure 1. XRD patterns of (a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 1. XRD 图(a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 1 为 MoS₂ NS 和 MoS₂ HN 样品的 XRD 图。两衍射峰均与六方晶系 2H MoS₂ 标准卡片(PCPDF 37-1492)一致，无明显杂质峰。MoS₂ NS 的(002)面特征衍射峰高且尖锐，表明层状结构良好。MoS₂ HN 的(002)面衍射峰强度明显减弱，说明层间叠加程度下降，这是由于基底的空间位阻抑制了层间的叠加程度。

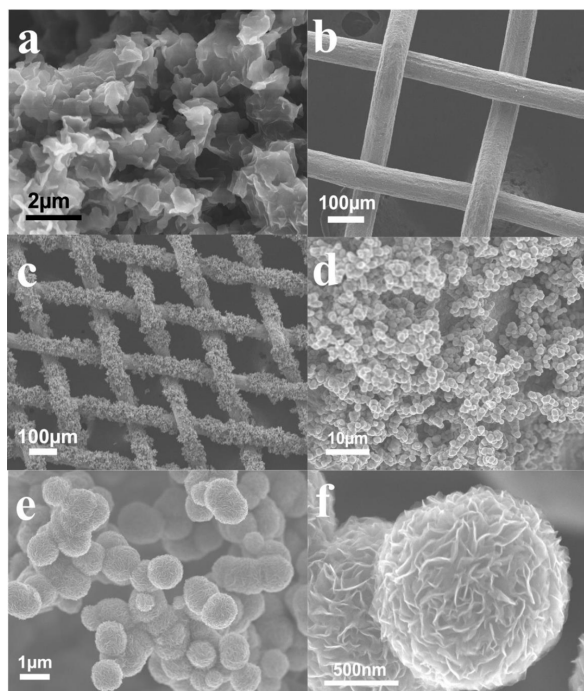


Figure 2. SEM images of (a) MoS₂ NS; (b) Ti mesh; (c)~(f) MoS₂ HN on Ti mesh

图 2. SEM 图(a) MoS₂ NS; (b) Ti 网; (c)~(f) 附着在 Ti 网上的 MoS₂ HN

图 2(a)为 MoS₂ NS 的扫描电镜图。水热反应未加入 Ti 网时,得到的 MoS₂ NS 样品呈不规则片状,且呈无序聚集状态。图 2(b)纯 Ti 网的 SEM 图呈三维互联的大孔支架形态。图 2(c)和图 2(d) SEM 图表明,经水热反应后, Ti 丝表面覆盖有多层直径约 1 μm 的 MoS₂ 球。图 2(e) MoS₂ HN 的 SEM 图表明其具有清晰球面轮廓,且表面粗糙。通过对单个球体放大,得到图 2(f),球体表面分布着大量卷曲的纳米片,弯曲并相互连接,形成三维分层结构的花状球体。这是由于 Ti 丝表面弯曲且粗糙,有利于纳米片在各个方向上组装,形成层间堆叠的纳米结构。

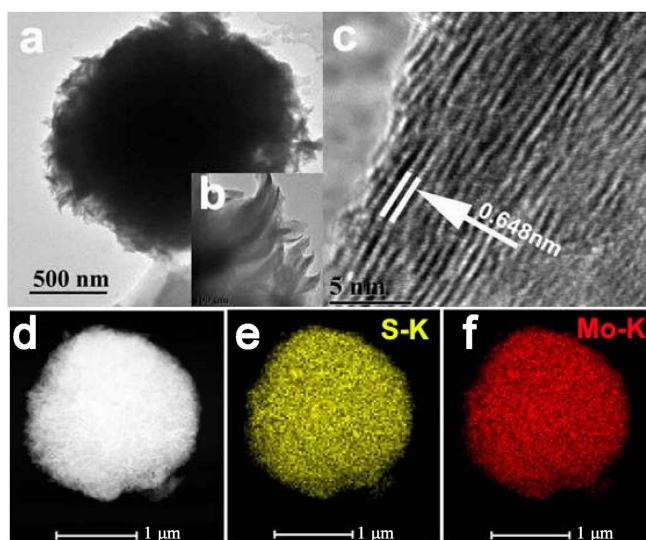


Figure 3. MoS₂ HN ((a), (b)) TEM image; (c) HRTEM image; (d)~(f) elemental mapping images

图 3. MoS₂ HN ((a), (b))TEM 图; (c) HRTEM 图; (d)~(f)元素分布图

图 3(a)为 MoS₂ HN 的透射电镜图, 图中球体边缘粗糙。局部放大的图 3(b)中许多弯曲的纳米片从球体边缘延伸出来, 证实 MoS₂ HN 由纳米片组装而成, 与 SEM 结果一致。图 3(c)为 MoS₂ HN 的高倍透射电镜图。图中 MoS₂ 纳米片呈 8 层堆叠, 晶格条纹间距约 0.648 nm, 对应于六方晶系 MoS₂ 的(002)面。图 3(d)~(f)的元素分布图显示 S 和 Mo 元素在球面上呈均匀分散分布。经计算, S/Mo 摩尔比为 2.09, 与 MoS₂ 的化学计量值一致。

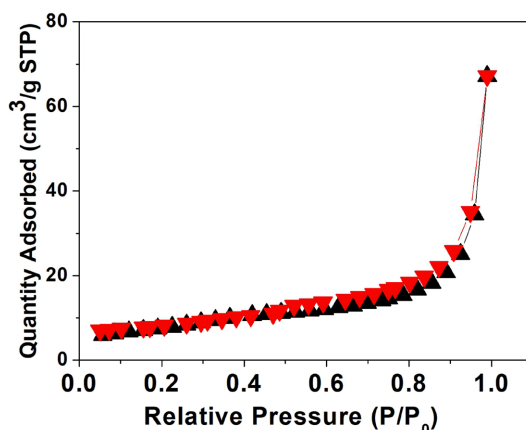


Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of MoS₂ HN

图 4. MoS₂ HN 氮气吸脱附曲线

图 4 中 MoS₂ HN 氮气吸脱附等温线呈 IV 型, 在相对压力 P/P_0 为 0.5~1.0 范围内出现滞后环, 表明存在介孔结构。经测量, MoS₂ HN 的比表面积为 $34.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 MoS₂ NS 的比表面积 $9.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

6.2. 电化学性能评价

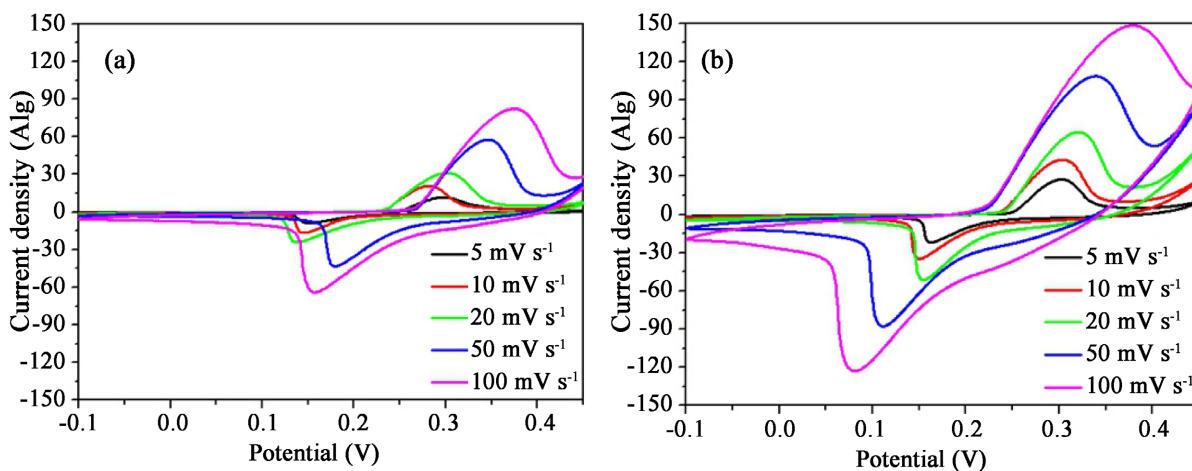


Figure 5. CV curves of (a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 5. 循环伏安(CV)曲线(a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 5 为不同扫描速率下 MoS₂ NS 和 MoS₂ HN 的循环伏安曲线。与双电层电容器理想的矩形曲线不同, 表明 MoS₂ 电极具有赝电容特性。研究表明, MoS₂ 在 KOH 电解液中的电荷储存机制是基于不同价态间的可逆氧化还原反应。CV 曲线上显著的氧化还原峰可能与 Mo⁴⁺ 和 Mo³⁺ 的转换有关。几乎对称的氧化还原峰证明了该氧化还原过程具有高度可逆性。随着扫描速率的增加, 除极化效应引起小幅度的峰值

漂移外, 两电极仍表现出相似的 CV 曲线。MoS₂ HN 的 CV 曲线覆盖的面积比 MoS₂ NS 大, 说明电容更高。

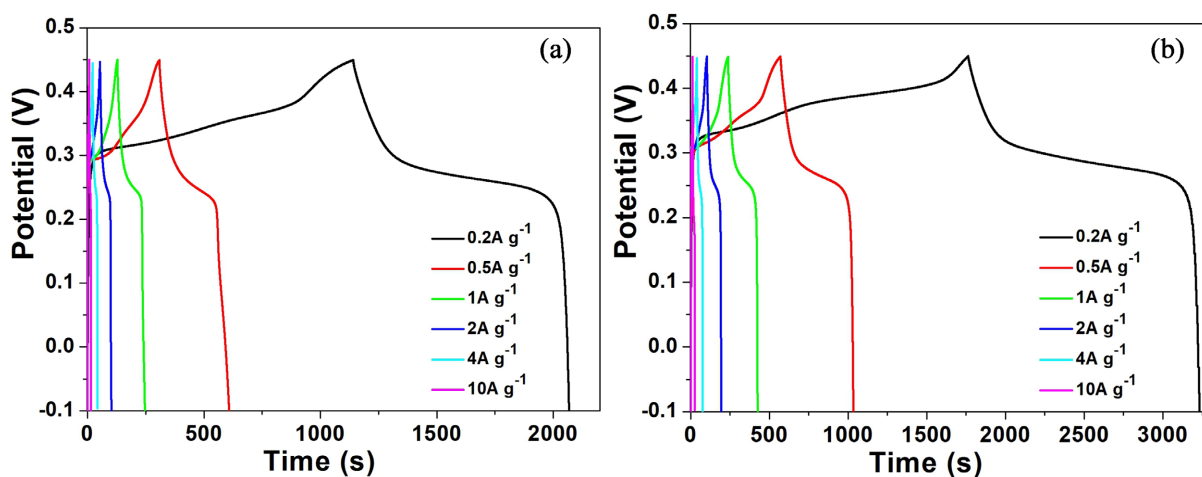


Figure 6. Galvanostatic charge and discharge curves of (a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 6. 恒电流充放电曲线(a) MoS₂ NS; (b) MoS₂ HN

图 6 为不同电流密度下 MoS₂ NS 和 MoS₂ HN 的恒流充放电曲线。图 6(a)中 MoS₂ NS 电极在 0.2、0.5、1、2、4 和 10 A·g⁻¹ 时的放电比电容为 337.8、273.2、218.4、179.1、153.5 和 128.0 F·g⁻¹。同等电流强度下, 图 6(b)中 MoS₂ HN 电极放电比电容分别为 536.3、421.3、359.7、332.7、272.4 和 225.4 F·g⁻¹, 较 MoS₂ NS 电极具有更长的放电时长, 更大的放电电容。

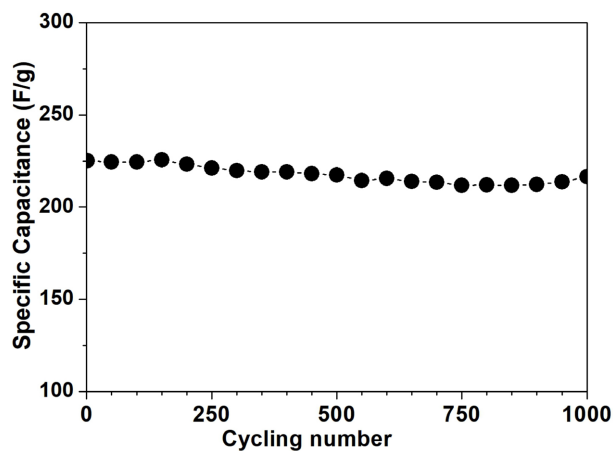


Figure 7. Cycling durability of the MoS₂ HN electrode

图 7. MoS₂ HN 电极的循环稳定性

图 7 中 MoS₂ HN 电极在 10 A g⁻¹ 电流强度下, 经历 1000 次循环后, 仍表现出良好的循环稳定性, 无明显的电容损失。其电化学性能的显著增强主要归因于材料的多孔纳米结构, 具有较大的表面积和丰富的电化学反应活性位点。

7. 实验教学过程注意事项

- 1) 实验以 2~3 人小组形式开展, 小组成员协同完成, 培养学生的团队意识和沟通合作能力。

2) 在实验前期准备工作中,有针对性地引导学生查阅实验相关背景资料和文献,了解行业相关动态。
3) 本实验中纳米材料的制备是通过水热法,在高压反应釜中合成的,由于反应中会产生高温高压,需要提醒学生在实验进行过程中小心操作。同时,在实验中可能存在的危险,及时进行提醒,指导学生做好相关防护措施。

4) 实验过程中,引导和启发学生有意识的思考各个步骤存在的必要性及各学科间的关联性。指导学生按照既定实验过程,有条理分步进行实验,观察并及时反馈实验异常情况。

5) 本实验中采用多种表征手段,涉及到多种大型仪器,在观摩或操作大型仪器时,要在仪器管理员的监督与指导下进行。

6) 实验结束后,要求学生独立撰写完成实验报告,培养学生对数据进行分析 and 结果讨论的能力,进一步加强对实验内容的熟悉与总结。

8. 结论

本综合实验利用钛网辅助水热沉积的制备方法,合成由二维纳米薄片组装而成的三维多孔 MoS_2 分层纳米结构。作为超级电容器电极材料时, MoS_2 HN 电极表现出显著的赝电容性能,具有高比电容和长时间循环稳定性。以该实验作为综合实验,整个操作简单可行,实验内容丰富,涉及多门学科和多种大型仪器表征,可很好地锻炼学生的实践操作能力,了解学科前沿,拓宽知识储备,提升专业知识素养,培养科研意识,提升学生的独立思考能力和专业竞争力。

基金项目

广东省高校重点学科项目(2019-GDXK-0024)。

参考文献

- [1] 熊辉, 胡国志, 李霞, 王文云, 付朝阳, 龚跃法. 高校化学实验中心的创新与实践[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(12): 19-22.
- [2] 程丽乾, 赵会友, 刘瑞平, 葛奔, 王琪, 王萌. 无机非金属材料学课程互动式实验教学探索[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(12): 208-211.
- [3] 强毅. 研究性教学法在教学中的运用[J]. 前沿, 2007(7): 71-74.
- [4] 王延庆, 吴祝武, 张存生. “新工科”背景下材料学科课程实践的研究性教学及其原理性深究[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(10): 247-250.
- [5] 南新元, 陈志军, 解成喜. 完善自动化专业实践教学体系, 加强工程实践与创新能力培养[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(8): 147-150.
- [6] 皮红梅, 李英顺, 佟维妍. 电气工程及其自动化专业应用型本科人才培养的实践教学体系研究与实践[J]. 中国现代教育装备, 2009(5): 69-70.
- [7] 荣海林, 张法业, 田天, 高瑞, 朱文兴. 自动化类多元一体化实验教学综合改革与实践[J]. 实验技术与管理, 2021, 19(6): 94-97.
- [8] Liu, Y.Z., Yang, C.H., Zhang, Q.Y. and Liu, M. (2019) Recent Progress in the Design of Metal Sulfides as Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **22**, 66-95. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.001>
- [9] Ali, Z., Zhang, T., Asif, M., Zhao, L., Yu, Y. and Hou, Y.L. (2020) Transition Metal Chalcogenide Anodes for Sodium Storage. *Materials Today*, **35**, 131-167. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.11.008>
- [10] Chen, B., Chao, D.L., Liu, E.Z., Jaroniec, M., Zhao, N. and Qiao, S.-Z. (2020) Transition Metal Dichalcogenides for Alkali Metal Ion Batteries: Engineering Strategies at the Atomic Level. *Energy & Environmental Science*, **13**, 1096-1131. <https://doi.org/10.1039/C9EE03549D>
- [11] 樊华, 杨静萱, 罗萍, 马珊珊, 谢实梦. “实践得真理, 学为主教为辅”的自主探究教学[J]. 实验室研究与探索, 2020, 39(7): 158-163.
- [12] 李莉, 伍佳, 张赛, 丁燕燕, 王娇. 微生物燃料电池降解染料废水的综合实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2021,

40(11): 61-66.

- [13] 李炜林, 刘红瑜, 金谷, 姚奇志, 李娇, 李玲玲. 探究式教学模式在分析化学综合实验教学中的实践[J]. 大学化学, 2022, 37(4): 87-92.
- [14] 雷海波, 许艳玲, 任健, 刘文. 新农科背景下生物质功能材料综合实验课程建设[J]. 大学化学, 2021, 36(X): 2108072.
- [15] 周慧慧, 温海深. 基于创新性思维培养的动物生理学实验教学改革实践[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(6): 79-83.
- [16] Wang, T., Chen, S., Pang, H., Xue, H. and Yu, Y. (2017) MoS₂-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Science*, 4, Article ID: 1600289. <https://doi.org/10.1002/advs.201600289>
- [17] 陈明华, 刘威铎, 范鹤, 李宏武, 陈庆国. 钼基化合物超级电容器电极材料研究进展[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020, 25(6): 1-9.
- [18] 韩燕, 崔健, 于跃. 柔性超级电容器用二维材料的研究进展[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2021, 41(4): 1-16.