

DOI:10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.004

文章编号:1672-9331(2022)03-0040-10

引用格式:熊中义,任延杰,甘浪,等. MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备及其析氢催化性能研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022,19(3):40-49.

Citation: XIONG Zhongyi, REN Yanjie, GAN Lang, et al. Study on preparation of MoS_x/Ti₃C₂T_x composite material and its hydrogen catalytic properties[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022,19(3):40-49.

MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备及其析氢催化性能研究

熊中义,任延杰,甘浪,刘津成,麦珑辉

(长沙理工大学 能源与动力工程学院,湖南 长沙 410114)

摘要:【目的】制备 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料,并研究其析氢催化性能。【方法】以四硫代钼酸铵和 Ti₃C₂T_x-MXene 纳米片为前驱体,采用湿化学法制备 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料。利用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料进行表征,通过电化学方法研究 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的析氢催化性能。【结果】复合材料中的 MoS_x 为非晶态结构,MoS_x 纳米颗粒均匀分散在 Ti₃C₂T_x 纳米片表面;MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料在电流密度为 10 mA/cm² 时的过电势仅为 207 mV, Tafel 斜率为 46 mV/dec;经过 1 000 次循环伏安测试后,该复合材料达到 10 mA/cm² 的电流密度所需过电位仅增加了 7 mV;非晶态 MoS_x 与 Ti₃C₂T_x 之间存在强相互作用,显著提高了 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的导电性,增加了活性位点的数量,复合材料表现出优异的催化活性。【结论】以四硫代钼酸铵和 Ti₃C₂T_x-MXene 纳米片为前驱体,采用湿化学方法可制备作为电催化剂的 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料,该复合材料具有优异的催化活性和良好的循环稳定性。

关键词: 非晶态硫化钼(MoS_x);二维过渡金属碳化物/氮化物(MXenes);电催化剂;析氢催化性能

中图分类号: TQ116.2;TQ426

文献标志码: A

0 引言

随着人类社会经济的快速发展,全球对能源的需求不断增加。化石燃料燃烧引起的环境污染、全球变暖和能源危机问题已成为全世界关注的焦点。氢能因其很高的能量密度、环境友好、无污染等优点,受到了广泛关注^[1]。在各种制氢方法中,电解水制氢具有绿色环保、安全高效和产品纯度高等优点,是目前应用最为广泛的方法之一。此外,通过电解水制氢还可有效地解决太阳能、风能等可再生能源由空间和时间的不连续性而导致的能源输送效率低下的问题^[2]。在电解水制氢过

程中,有效的电催化剂是降低能量壁垒和提高整体能量效率的关键。到目前为止,铂(Pt)基材料仍然是电催化性能最好的电催化剂。然而,铂储量稀缺且价格高昂,这限制了其在商业上的广泛应用^[3]。因此,开发价格低廉、储量丰富且性能优异的电催化剂对于氢能的发展至关重要。

近年来,人们广泛研究了过渡金属硫化物、氧化物和磷化物等非金属催化剂在电解水制氢中的应用^[4]。其中,二硫化钼(MoS₂)及其衍生物被认为是最有希望取代铂(Pt)基催化剂的材料之一^[5-6]。理论计算和试验研究表明,对于 MoS₂ 的层状结构,其基面是呈催化惰性的,只有其边缘具

收稿日期:2022-06-19;修回日期:2022-08-17;接受日期:2022-08-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52171066)

通信作者:任延杰(1979-)(ORCID:0000-0002-6743-3930),女,教授,主要从事新能源材料方面的研究。

E-mail:yjren@csust.edu.cn

投稿网址: <http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

有优异的析氢催化活性^[7-8]。MoS₂ 层状结构边缘活性位点的有限性限制了其整体的催化活性。因此,研究人员通过优化设计各种纳米尺寸的 MoS₂ 的微观结构,以期暴露更多边缘活性位点,但仍然难以满足电催化析氢反应的需要^[9-11]。与 MoS₂ 相比,MoS_x (非晶态硫化钼)长程无序的结构使得活性缺陷位点遍布整个表面,在电催化析氢应用中表现出独特的优势^[12]。此外,MoS_x 的合成条件简单温和,前体材料价格低廉,在电化学应用中非常具有吸引力^[13]。然而,MoS_x 的结晶度较低,这使得其本身的导电性较差,且在制备过程中容易发生团聚,这在很大程度上限制了其催化活性^[14]。将非晶态硫化钼与导电载体耦合是解决此类问题的有效方法之一,例如,将 MoS_x 负载在氧化石墨烯上(MoS_x/GO)^[15],以及将 MoS_x 和碳纳米管杂化形成纳米球(MoS_x/CNT)^[16]等,这些复合材料都显示出较为优异的催化活性和稳定性。

最近,一类新型的二维过渡金属碳化物/氮化物(MXenes)引起了研究人员的广泛关注^[17]。它具有类似石墨烯的层状结构、较大的比表面积、良好的亲水性和导电性,这些优点使得 MXenes 成为活性催化剂理想的导电载体^[17]。此外,与传统碳载体(石墨烯、碳纳米管和碳纸等)相比,MXenes 表面丰富的亲水官能团能够使其与活性催化剂发生强的化学和电子耦合作用,从而表现出更为出色的催化活性^[18-20]。

Ti₃C₂T_x 是目前应用最广泛的 MXenes 之一^[21]。因此,本文首先通过对前驱体 Ti₃AlC₂ 进行刻蚀得到 Ti₃C₂T_x-MXene 纳米片,并将其与四硫代钼酸铵共同作为前驱体,采用酸沉淀法成功制备 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料。利用 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和透射电子显微镜分析该复合材料的微观形貌、结构、元素组成和价态,并通过电化学方法对该复合材料的析氢活性和催化稳定性进行研究。

1 试验部分

1.1 试剂

试验所用试剂为:1) 钛碳化铝, Ti₃AlC₂, 400 目,莱州凯烯陶瓷材料有限公司;2) 四硫代钼酸

铵, (NH₄)₂MoS₄, 质量分数为 99.95%, 上海麦克林生化科技有限公司;3) 十六烷基三甲基溴化铵, C₁₉H₄₂BrN, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;4) 氟化锂, LiF, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;5) 浓硫酸, H₂SO₄, 质量分数为 98.00%, 天津市科密欧化学试剂有限公司;6) 浓盐酸, HCl, 质量分数为 37.00%, 天津市科密欧化学试剂有限公司;7) 无水乙醇, C₂H₅OH, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司。

1.2 Ti₃C₂T_x 的制备

采用 LiF 和 HCl 的混合溶液刻蚀 Ti₃AlC₂ 材料的中间 Al 层, 制备 Ti₃C₂T_x 纳米片。将 1 g Ti₃AlC₂ 粉末加入到 20 mL 含有 2 g LiF 的 9 mol/L 的 HCl 溶液中后, 将混合物在 40 °C 环境下持续搅拌 48 h 以完成刻蚀。反应完成后, 用去离子水离心洗涤, 直至上清液的氢离子浓度指数(pH) 达到 6.0, 然后将产物分散于 200 mL 的去离子水中, 在惰性气氛下超声处理 2 h 并以 3 500 r/min 离心 30 min 后取上清液, 得到 Ti₃C₂T_x 悬浮液, 该悬浮液中 Ti₃C₂T_x 纳米片的浓度为 2 mg/mL。

1.3 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备

将 40 mg 的 C₁₉H₄₂BrN 加入 20 mL 的 Ti₃C₂T_x 悬浮液中, 搅拌 1 h 后加入适量的 (NH₄)₂MoS₄, 超声处理 15 min 获得均匀的分散液, 缓慢加入 3 mL 的 HCl 溶液, 继续反应 4 h 后, 真空过滤收集沉淀物, 并分别用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 真空干燥 12 h 后得到 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料。在相同条件下, 使用去离子水代替 Ti₃C₂T_x 悬浮液, 制备纯 MoS_x。

1.4 材料表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD; 型号 D8 Advance) 分析样品的物相和结构, 2θ 测试范围为 10°~80°, 扫描速度为 5(°)/min。采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS; 型号 ESCALAB 250Xi) 分析样品的化学成分和表面结合状态, 以碳(C)的 1 s 轨道(结合能为 284.8 eV)校准所有 XPS 图谱。采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM; 型号 MIRA4 LMH)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM; 型号 H600)分析样品的微观结构和形貌。采用高角度

环形暗场扫描透射镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM;型号 Talos F200X)分析样品的元素组成和分布。

1.5 电化学测试

所有的电化学测试均在 Zahner 电化学工作站上完成。采用典型的三电极体系进行电化学测试,其中,以 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液作为电解液,以涂敷样品的玻碳电极为工作电极,以 Ag/AgCl 电极为参比电极,以石墨棒为对电极。采用线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试样品的电催化性能,测试电位区间为 0 ~ -0.7 V,扫描速率为 5 mV/s。将所测得的原始电极电位按照能斯特方程换算成相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)的电极电位:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 + 0.059\text{pH} \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为相对于可逆氢电极的电极电位; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 为以 Ag/AgCl 为参比电极测得的原始电位; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ 在 25 °C 时为 0.197 V。

对测得的 LSV 曲线进行线性拟合,计算塔菲尔(Tafel)斜率。采用电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)研究催化剂的电荷转移动力学特性,测试的电极电位相对于可逆氢电极为 0.2 V,频率范围为 0.1 Hz ~ 100 kHz,振幅为 10 mV。采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)测试催化剂的电催化稳定性,扫描速率为 50 mV/s,测试电位区间相对于可逆氢电极为 -0.3 ~ 0 V。采用不同扫描速率的 CV 测试样品的双电层电容(double layer capacitance, C_{dl}),测试电位区间相对于可逆氢电极为 0.1 ~ 0.3 V,扫描速率分别为 20、40、80、120 和 160 mV/s。

2 结果与分析

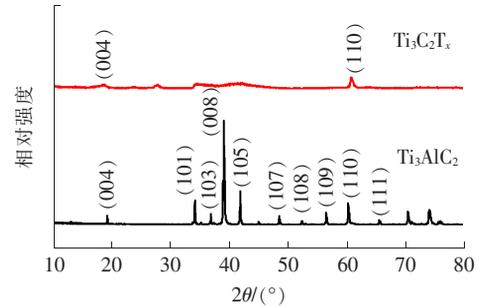
2.1 结构形貌表征与分析

2.1.1 XRD 分析

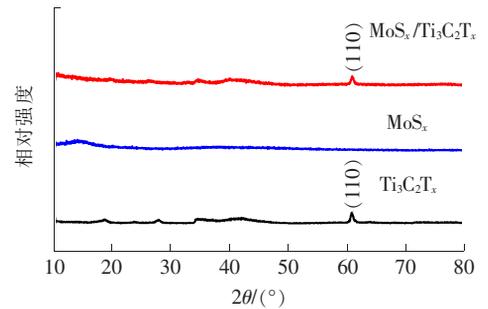
前驱体 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 X 射线衍射图谱如图 1(a) 所示。与原始的 Ti_3AlC_2 相比,经刻蚀得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 39° 附近的 Al 峰全部消失, (004) 晶面对应的衍射峰强度发生了明显的减弱和宽化,并向低角度移动,这表明 Ti_3AlC_2 中的 Al

层被完全刻蚀,层间距增大,形成了二维的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片^[21-22]。

如图 1(b) 所示,在 MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 XRD 图谱中未发现晶态 MoS_2 的衍射峰,这表明生成的 MoS_x 以非晶态形式存在^[23]。此外, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料在 $2\theta = 60.8^\circ$ 附近存在一个小峰,对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 (110) 面,这表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 被成功引入。



(a) Ti_3AlC_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱



(b) MoS_x 与 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱

图 1 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, MoS_x and $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

2.1.2 SEM 与 TEM 分析

Ti_3AlC_2 的 SEM 图片如图 2(a) 所示。从图 2(a) 可以看出,前驱体 Ti_3AlC_2 为块状结构。图 2(b) 为经过 $\text{LiF} + \text{HCl}$ 刻蚀和超声处理得到的分散在硅片上的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 SEM 图片,可以发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为不规则的纳米片状结构,这表明 LiF 和 HCl 能够蚀刻 Ti_3AlC_2 的中间铝层形成二维的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。如图 2(c) 所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 负载 MoS_x 后仍然保持了本身的片层结构,但其厚度及表面粗糙度有所增加,同时未出现非晶态硫化钼的团聚颗粒,这说明 MoS_x 均匀地分散在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上;与之相反,纯 MoS_x 发生了严重的团聚,呈块

状结构,如图 2(d)所示。

采用透射电子显微镜(TEM)对 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的形貌及 MoS_x 的分散状况进行进一步表征。MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料在不同倍数下的 TEM 图片如图 3 所示,可以看出,MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料保持片层结构,与 SEM 图片一致。此外,在高倍 TEM 图片中未发现晶态 MoS₂ 的明显晶格条纹,表明复合材料中的 MoS_x

为非晶态结构,这与 XRD 图谱的结果一致。

MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的 HADDF-STEM 图和相应的元素分布图如图 4 所示。可以看出 Mo、S、C 及 Ti 元素均匀分布在该复合材料表面,进一步证实 MoS_x 均匀分散在 Ti₃C₂T_x 纳米片上,这归因于 Ti₃C₂T_x 纳米片表面丰富的亲水官能团,其可作为成核点,使得 MoS_x 纳米颗粒均匀地生长在 Ti₃C₂T_x 纳米片表面^[24]。

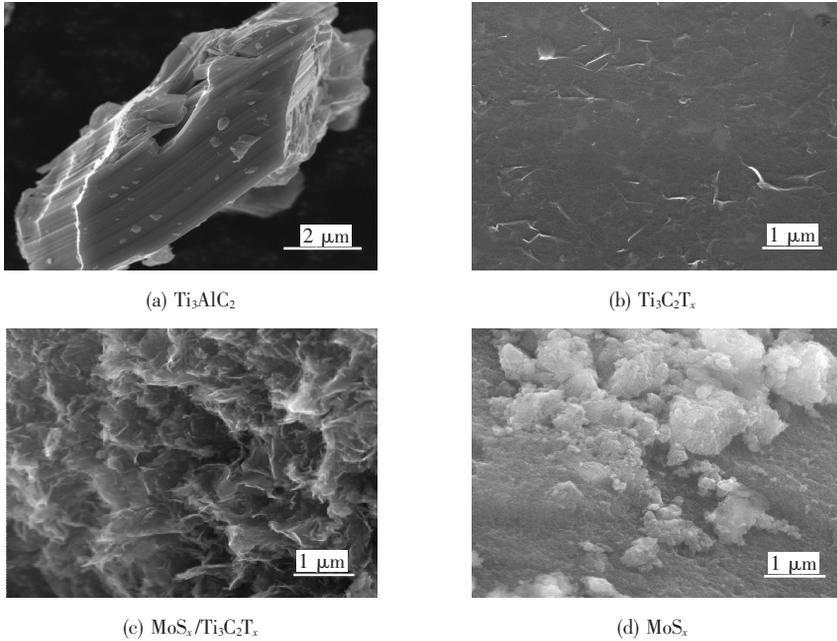


图 2 Ti₃AlC₂、Ti₃C₂T_x、MoS_x/Ti₃C₂T_x 和 MoS_x 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Ti₃AlC₂, Ti₃C₂T_x, MoS_x/Ti₃C₂T_x and MoS_x

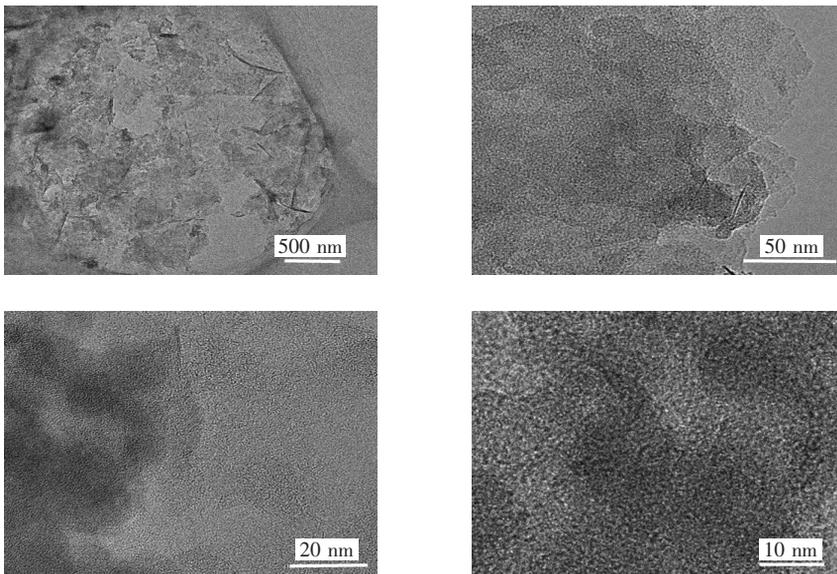


图 3 MoS_x/Ti₃C₂T_x 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of MoS_x/Ti₃C₂T_x

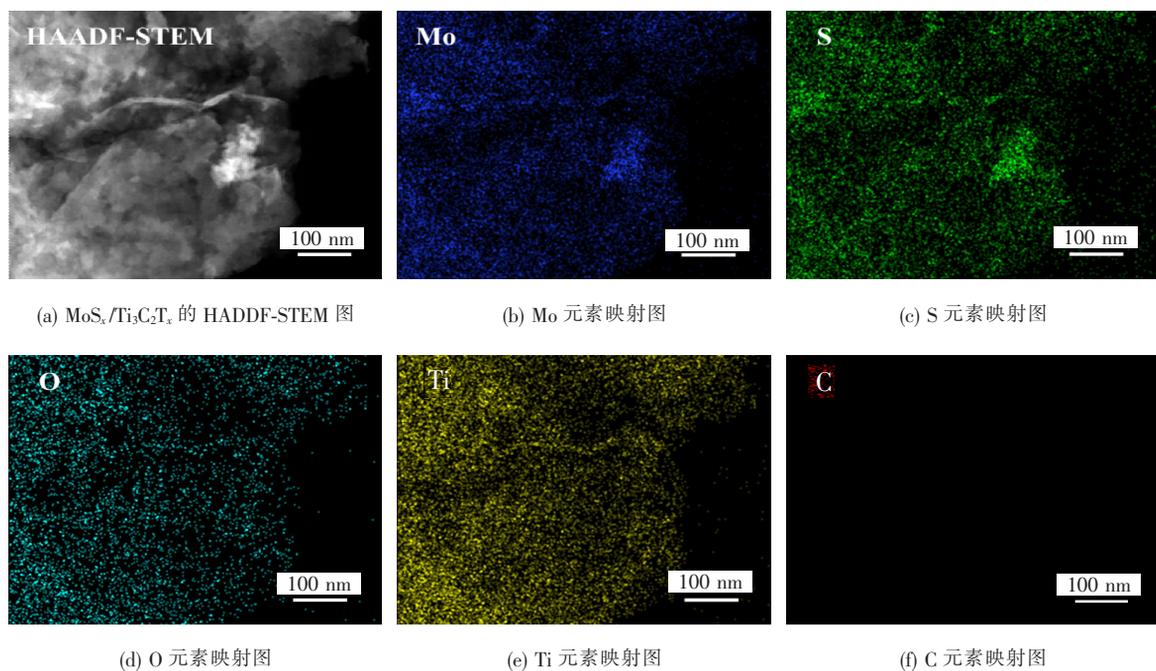


图4 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 HAADF-STEM 图及相应的元素映射图

Fig. 4 The HAADF-STEM image of $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and its elemental mapping

2.1.3 XPS 分析

本研究通过 XPS 进一步研究了 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的元素组成和价态。

$\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的全谱图如图 5(a) 所示。可以看出, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料由 Ti、Mo、S、C、F 和 O 元素组成。其中, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中 S 与 Mo 的原子比为 2.6 : 1, 该比值高于晶态 MoS_2 中 S 与 Mo 的理论原子比值, 这说明 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中的 MoS_x 具有丰富的不饱和 S 原子。

$\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 Ti 2*p* 谱图如图 5(b) 所示。可以看出, 结合能在 455.3 (461.4) eV、456.1 (462.1) eV、457.2 (463.4) eV、459.0 eV 和 460.0 eV 处的特征峰分别对应 Ti—C、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 TiO_2 、Ti—F 键。

MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 Mo 3*d* 谱图如图 5(c) 所示。可以看出, 在 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的图谱中, 结合能在 229.8 eV 和 232.9 eV 处的双峰对应 Mo^{4+} 3*d* 峰; 在结合能较高的 230.5 eV 和 233.6 eV 处的双峰属于 Mo^{5+} 3*d* 峰。此外, 235.7 eV 处显示出 Mo^{6+} 的特征峰, 这表明 Mo 存在部分氧化的情况。

MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 S 2*p* 谱

图如图 5(d) 所示。可以看出, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 S 2*p* 图谱可分为两个双峰。其中, 结合能位于 162.3 eV 和 163.5 eV 处的特征峰对应典型的 S^{2-} 配体, 位于 163.6 eV 和 164.8 eV 处的特征峰对应桥接 S_2^{2-} 。现有研究表明, 桥接 S_2^{2-} 可以作为活性位点有效吸附氢原子, 提高催化活性^[25]。

此外, 从图 5(c) 和 5(d) 还可以看出, 与纯 MoS_x 相比, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中的 Mo^{4+} 3*d* 双峰向左偏移了 0.3 eV, S 2*p* 峰也向更高的结合能方向移动。根据屏蔽效应理论, 结合能向更高位置移动表明 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中 MoS_x 的电子密度下降^[26], 这说明 MoS_x 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间存在强相互作用, 使得电子从 MoS_x 转移到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 导致 MoS_x 中的电子密度降低。

2.2 电化学性能分析

在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 采用三电极体系对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 MoS_x 、 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Pt/C (质量分数为 20.00%) 的电催化析氢性能进行评估, 测得样品的 LSV 曲线, 如图 6(a) 所示。作为对比, 商用 Pt/C 催化剂具有最好的电催化活性, 其电流密度达到 1 mA/cm² 时的起始过电位接近于零, 仅需 41 mV 的过电位就能达到 10 mA/cm² 的电流密度, 该结果与文献[27]中报道的一致; 而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

的电催化活性可忽略不计。从图 6 中可以看出,纯 MoS_x 的起始过电位为 257 mV,远大于 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料(155 mV)的。且随着过电位的增加,MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的析氢电流密度迅

速增大,当电流密度达到 10 mA/cm² 时,MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的过电位仅为 207 mV,而纯 MoS_x 则需要 455 mV。这表明 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的析氢催化活性显著高于纯 MoS_x 的。

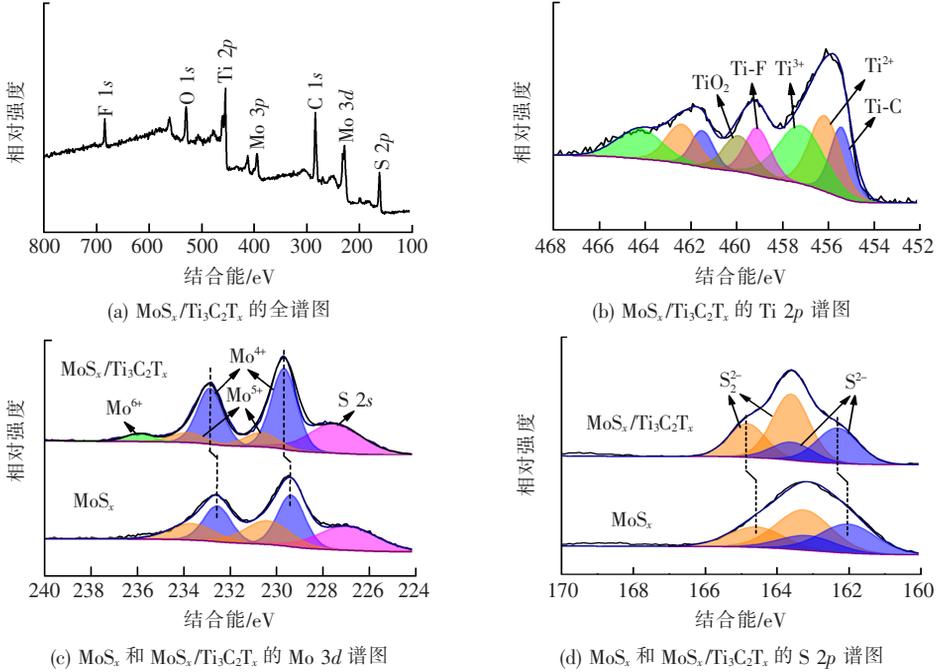
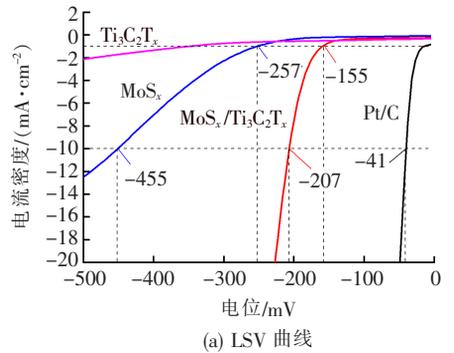


图 5 MoS_x 和 MoS_x/Ti₃C₂T_x 的 XPS 谱图

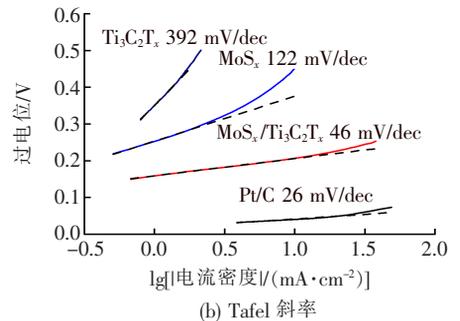
Fig. 5 XPS survey spectrum of MoS_x and MoS_x/Ti₃C₂T_x

根据塔菲尔(Tafel)方程,可由极化曲线绘制几种材料的 Tafel 斜率图。Tafel 斜率越小,表明析氢的反应动力学速率越快,其本征催化析氢活性越高。商业 Pt/C、MoS_x/Ti₃C₂T_x、MoS_x 和 Ti₃C₂T_x 的 Tafel 斜率分别为 26、46、122 和 392 mV/dec,如图 6(b)所示。其中,MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的 Tafel 斜率明显低于纯 MoS_x 和 Ti₃C₂T_x 的 Tafel 斜率,这表明 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料具有最佳的电催化性能。此外,根据酸性体系中析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)动力学经典理论^[28],HER 的反应机理主要包括三个步骤:1) Volmer 吸附步骤;2) Heyrovsky 解吸步骤;3) Tafel 重组步骤。由 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的 Tafel 数值可知,其在电催化析氢反应过程中遵循 Volmer-Heyrovsky 机理,限速步骤为 Heyrovsky 反应。

为了进一步研究复合材料的电荷转移动力学特性,对 MoS_x/Ti₃C₂T_x 和纯 MoS_x 进行了 EIS 测试,得到 Nyquist 曲线,如图 7 所示。图中半圆



(a) LSV 曲线



(b) Tafel 斜率

图 6 MoS_x 和 MoS_x/Ti₃C₂T_x 的 LSV 曲线及其 Tafel 斜率

Fig. 6 LSV curves and its Tafel plots of samples

的直径反映了材料电荷转移阻抗(R_{ct})的大小,半圆的直径越小,说明材料的 R_{ct} 越小,导电性能越好。从图 7 可以看出, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的半圆直径远小于纯 MoS_x 的,这表明 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有更快的电荷转移速率。上述现象可归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的引入极大地提高了复合材料的导电性。此外, XPS 分析结果表明 MoS_x 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间存在强相互作用,这导致 MoS_x 中的电子密度降低,使得 MoS_x 带正电,形成了从 MoS_x 到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的内置电场,这进一步加大了界面电子的转移速率^[29]。

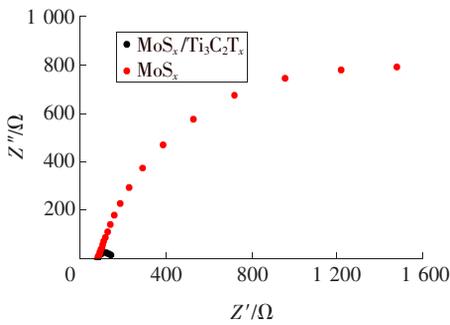


图 7 MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 Nyquist 曲线

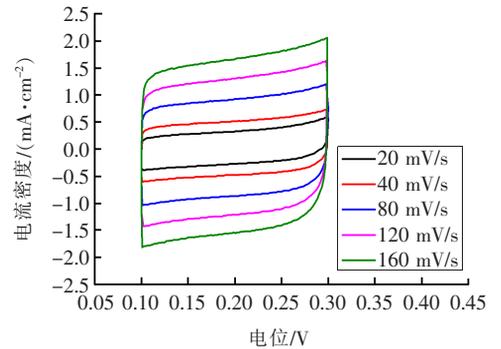
Fig. 7 The Nyquist plots of MoS_x and $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

电化学活性面积(electrochemical active surface area, ECSA)也是影响催化活性的重要因素之一。由于双电层电容 C_{dl} 和电化学活性面积成正比,因此可以通过测量 C_{dl} 研究样品的电化学活性面积。 MoS_x 与 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在不同扫描速率下的 CV 曲线如图 8 所示。取曲线的中间电位 0.2 V 所对应的电流密度差值 $\Delta j_{0.2\text{V}}$ 的一半为纵坐标,扫描速率为横坐标,绘制电流密度随扫描速率变化曲线,如图 9 所示。复合材料 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 C_{dl} 值为 9.4 mF/cm^2 ,远大于纯 MoS_x 的 (0.76 mF/cm^2),这表明 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有更大的电化学活性面积。上述现象可归因于 MoS_x 均匀生长在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面,暴露出更多的活性位点。

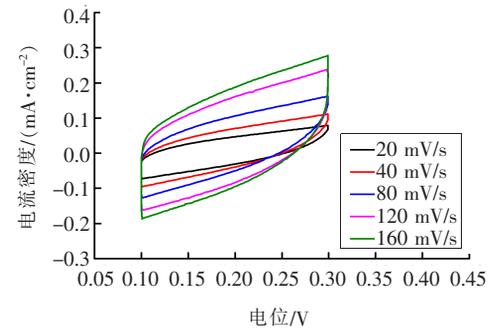
在实际应用中,循环稳定性是衡量催化剂的重要参数。本文通过对比 1 000 次 CV 测试前后的 LSV 极化曲线来评价催化剂的循环稳定性,结果如图 10 所示。

从图 10 可以看出, $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 经过 1 000

次 CV 测试后,在 10 mA/cm^2 的电流密度下的过电位仅增加了 7 mV。 MoS_x 同样在经历 CV 测试之后,其在 10 mA/cm^2 的电流密度下的过电位增加了 23 mV,这表明 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料具有更好的循环稳定性。上述现象可归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 MoS_x 之间的强相互作用提高了 MoS_x 的循环稳定性。



(a) $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$



(b) MoS_x

图 8 MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 CV 曲线

Fig. 8 The CV curves of MoS_x and $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

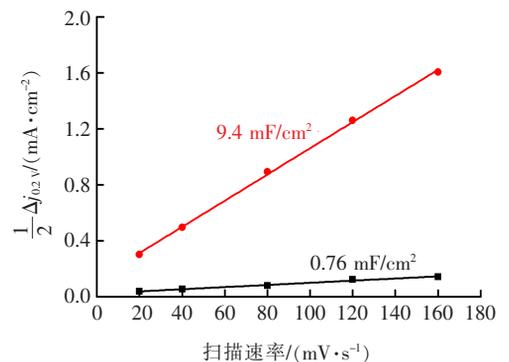


图 9 MoS_x 和 $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电流密度随扫描速率变化曲线

Fig. 9 Scan-rate dependence of the current density of MoS_x and $\text{MoS}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

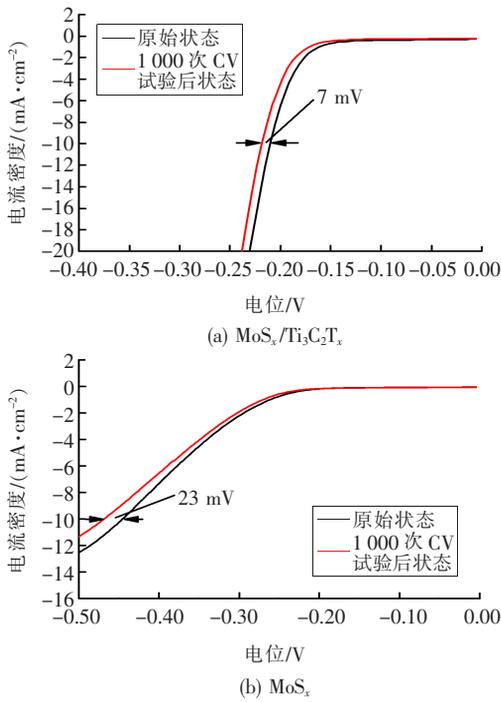


图 10 MoS_x/Ti₃C₂T_x 和 MoS_x 在 1 000 次 CV 测试前后 LSV 曲线

Fig. 10 LSV curves of MoS_x/Ti₃C₂T_x and MoS_x initial and after 1 000 CV cycles

3 结论

以四硫代钼酸铵和 Ti₃C₂T_x 纳米片为前驱体,通过湿化学法成功制备了 MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料。当电流密度为 10 mA/cm² 时,MoS_x/Ti₃C₂T_x 复合材料的过电位仅为 207 mV,塔菲尔斜率为 46 mV/dec,其电催化析氢性能远优于纯 MoS_x 的,这主要归因于 MoS_x 与 Ti₃C₂T_x 之间存在强相互作用,能够有效提高复合材料的导电性和活性位点的数量,使其具有优异的催化活性和良好的循环稳定性。

〔参考文献〕

- [1] BIČÁKOVÁ O, STRAKA P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11563-11578. DOI: 10. 1016/j. ijhydene. 2012. 05. 047.
- [2] MONTOYA J H, SEITZ L C, CHAKTHRANONT P, et al. Materials for solar fuels and chemicals[J].

- Nature Materials, 2017, 16(1): 70-81. DOI: 10. 1038/nmat4778.
- [3] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13638. DOI: 10. 1038/ncomms13638.
- [4] 王春霞, 宋兆毅, 倪基平, 等. 电催化析氢催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5523-5534. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2021-0763.
- WANG Chunxia, SONG Zhaoyi, NI Jiping, et al. Progress of electrocatalytic hydrogen evolution reaction catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(10): 5523-5534. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2021-0763.
- [5] VOIRY D, YANG J, CHHOWALLA M. Recent strategies for improving the catalytic activity of 2D TMD nanosheets toward the hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2016, 28(29): 6197-6206. DOI: 10. 1002/adma. 201505597.
- [6] SUN X, DAI J, GUO Y Q, et al. Semimetallic molybdenum disulfide ultrathin nanosheets as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Nanoscale, 2014, 6(14): 8359-8367. DOI: 10. 1039/c4nr01894j.
- [7] HINNEMANN B, MOSES P G, BONDE J, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(15): 5308-5309. DOI: 10. 1021/ja0504690
- [8] JARAMILLO T F, JØRGENSEN K P, BONDE J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts[J]. Science, 2007, 317(5834): 100-102. DOI: 10. 1126/science. 1141483.
- [9] JOYNER J, OLIVEIRA E F, HISATO Y, et al. Graphene supported MoS₂ structures with high defect density for an efficient HER electrocatalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(11): 12629-12638. DOI: 10. 1021/acsami. 9b 17713.
- [10] HERNANDEZ R K, LIU J J, TU R, et al. Effect of microstructure on HER catalytic properties of MoS₂ vertically standing nanosheets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 100-108. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2018. 02. 347.
- [11] MAMMOOTIL ABRAHAM A, BHARATH G, HAI A, et al. Preparation of MoS₂/graphene nanostructures and their supercapacitor and hydrogen

- evolution reaction (HER) performances[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(6): 065501. DOI: 10.1088/1361-6463/ab5873.
- [12] TING L R L, DENG Y L, MA L, et al. Catalytic activities of sulfur atoms in amorphous molybdenum sulfide for the electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 861-867. DOI: 10.1021/acscatal.5b02369.
- [13] MORALES-GUIO C G, HU X L. Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8): 2671-2681. DOI: 10.1021/ar5002022.
- [14] LIU Z Q, ZHANG X M, WANG B, et al. Amorphous MoS_x-coated TiO₂ nanotube arrays for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(24): 12589-12597. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01678.
- [15] HU W H, SHANG X, HAN G Q, et al. MoS_x supported graphene oxides with different degree of oxidation as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Carbon*, 2016, 100: 236-242. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.019.
- [16] YE Z F, YANG J, LI B, et al. Amorphous molybdenum sulfide/carbon nanotubes hybrid nanospheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Small*, 2017, 13(2): 1700111. DOI: 10.1002/sml.201700111
- [17] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005. DOI: 10.1002/adma.201304138.
- [18] YU M Z, ZHOU S, WANG Z Y, et al. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 181-190. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.12.003.
- [19] YUE Q, SUN J, CHEN S, et al. Hierarchical mesoporous MXene-NiCoP electrocatalyst for water-splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18570-18577. DOI: 10.1021/acsmi.0c01303
- [20] WANG H, LIN Y P, LIU S Y, et al. Confined growth of pyridinic N-Mo₂C sites on MXenes for hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(15): 7109-7116. DOI: 10.1039/c9ta01697g.
- [21] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂ MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02847.
- [22] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. MXene materials: effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti₃C₂ MXene flakes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600255. DOI: 10.1002/aeml.201600255.
- [23] LONKAR S P, PILLAI V V, ALHASSAN S M. Direct acidic graphene oxide enabled fabrication of three-dimensional molybdenum trisulfide and reduced graphene oxide nanohybrid aerogels with simultaneous energy storage and electrocatalytic capability [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104296. DOI: 10.1016/j.est.2022.104296
- [24] RUAN T T, WANG B, YANG Y B, et al. Interfacial and electronic modulation via localized sulfurization for boosting lithium storage kinetics [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): e2000151. DOI: 10.1002/adma.202000151.
- [25] LEE C H, LEE S, KANG G S, et al. Insight into the superior activity of bridging sulfur-rich amorphous molybdenum sulfide for electrochemical hydrogen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117995. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117995.
- [26] LI H L, YU K, LI C, et al. Charge-transfer induced high efficient hydrogen evolution of MoS₂/graphene cocatalyst [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18730. DOI: 10.1038/srep18730.
- [27] YANG L J, YU J Y, WEI Z Q, et al. Co-N-doped MoO₂ nanowires as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 772-779. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.03.032.
- [28] EKSPONG J, SHARIFI T, SHCHUKAREV A, et al. Stabilizing active edge sites in semicrystalline molybdenum sulfide by anchorage on nitrogen-doped carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(37): 6766-6776. DOI: 10.1002/adfm.201601994.
- [29] YE W, REN C H, LIU D B, et al. Maneuvering

charge polarization and transport in 2H-MoS₂ for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reac-

tion[J]. Nano Research, 2016, 9 (9): 2662-2671. DOI:10.1007/s12274-016-1153-3.

Study on preparation of MoS_x/Ti₃C₂T_x composite material and its hydrogen catalytic properties

XIONG Zhongyi, REN Yanjie, GAN Lang, LIU Jincheng, MAI Longhui

(School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: [Purposes] The study aims at preparing MoS_x/Ti₃C₂T_x composites and study its catalytic performance for hydrogen evolution. [Methods] MoS_x/Ti₃C₂T_x composites were prepared by wet chemical method using ammonium tetrathiomolybdate and Ti₃C₂T_x-MXene nanosheets as precursors. The MoS_x/Ti₃C₂T_x composites were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The hydrogen evolution catalytic properties of MoS_x/Ti₃C₂T_x composites were studied by electrochemical methods. [Findings] The MoS_x in the composite was amorphous structure. MoS_x nanoparticles were uniformly dispersed on the surface of Ti₃C₂T_x nanosheets; The overpotential of MoS_x/Ti₃C₂T_x composite was only 207 mV at a current density of 10 mA/cm², and the Tafel slope was 46 mV/dec; After 1 000 cyclic voltammetry, the overpotential of the composite at 10 mA/cm² only increased with 7 mV; There was a strong interaction between the amorphous MoS_x and Ti₃C₂T_x, which significantly improved the conductivity of the amorphous MoS_x/Ti₃C₂T_x composite, it can increase the number of active sites which had exhibited excellent catalytic activity. [Conclusions] MoS_x/Ti₃C₂T_x composites as electrocatalysts can be prepared by wet chemical method by using ammonium tetrathiomolybdate and Ti₃C₂T_x MXene nanosheets as precursors. The composites have excellent catalytic activity and good cycle stability.

Key words: amorphous molybdenum sulfide (MoS_x); two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes); electrocatalyst; catalytic performance of hydrogen evolution

Manuscript received: 2022-06-19; **revised:** 2022-08-17; **accepted:** 2022-08-29

Foundation item: Project(52171066) supported by the National Natural Science Foundation of China

Corresponding author: REN Yanjie (1979—) (ORCID:0000-0002-6743-3930), female, professor, research interest: new energy materials. E-mail: yjren@csust.edu.cn

(责任编辑:赵冰;校对:李脉;英文编辑:彭卓寅)