金纳米颗粒/二硫化钼复合材料的氢气析出反应电催化性能研究

施毅, 张倩, 周钺, 杨冬蕊, 王凤彬, 夏兴华*

生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: xhxia@nju.edu.cn

收稿日期: 2016-12-21; 接受日期: 2017-03-02; 网络版发表日期: 2017-04-27

国家自然科学基金(编号: 21635004, 21675079)资助项目

摘要 氢气是下一代清洁和可再生能源的最佳燃料. 电化学技术是现有的高效产氢技术之一. 二维层状二硫化钼(MoS_2)材料被誉为潜在的氢气析出反应(HER)催化剂. 通过调节 MoS_2 的电子态密度可以改善其对HER的电催化性能. 我们研究了通过直接还原法合成出金纳米粒子/二硫化钼(Au-MoS_2)复合材料. X射线光电子能谱和拉曼谱表征结果表明, Au 和 MoS_2 间存在着强烈的电子相互作用, Au 纳米粒子中的部分电子注入 MoS_2 的导带, 增加了 MoS_2 电荷密度, 使其能级与HER能级更加匹配, 使HER的电催化活性得到显著改善, Au-MoS_2 对HER电催化的过电势降低了50 mV.

关键词 金纳米粒子, 二硫化钼, 氢气析出反应, 电子相互作用, 电荷密度

1 引言

利用氢气作为未来能源载体的设想依赖于廉价、有效的氢气生产^[1~4]. 在酸性介质中, Pt 及一些其他贵金属是目前最好的氢气析出反应(HER)催化剂^[5,6], 但其价格高昂、物品稀缺, 寻找廉价的替代催化材料将是推动氢气经济发展的关键. 在过去的几十年里, 研究者开始专注于其他大量的非贵金属HER催化剂, 如酶、合金、过渡金属无机物、有机络合物等^[7~14].

理论和实验研究表明^[15,16], 由于 H_2 对二硫化钼(MoS_2)边缘不饱和硫原子良好的亲和力, 二维层状 MoS_2 材料被誉为潜在的HER催化剂. 理论计算结果也表明, 在 MoS_2 边缘位点上的 H_{ads} 自由能大小适中($\Delta G_{\text{H}}^0 \approx 0 \text{ eV}$)^[16], 被认为是 H_2 析出反应的活性位点.

Chorkendorff等^[15]的实验结果支持上述观点, 他们发现, HER的活性与 MoS_2 催化剂边缘位点数目存在线性关系. 此结论完全不同于在整块 MoS_2 上发生的HER行为. 据我们所知, 原始块状 MoS_2 有着较差的电子传导性和较大的HER过电势. 因此, 降低 MoS_2 材料的HER过电势依旧面临着重要的挑战. 调节 MoS_2 电子态密度将是优化其电催化活性的有效途径之一. 在非均相电催化体系中, 调控催化剂和反应底物之间的能级差可以有效提高催化效率. 催化剂能级调控的方法主要有: (1) 掺杂其他原子, 将原有的 Mo 或 S 原子少量替换成其他非贵金属原子(Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 O)或贵金属原子(Pt)等^[17~20]; (2) 利用电化学法将锂离子嵌入 MoS_2 片层之间, 由于层间距、氧化状态和缺陷数均发生改变, 导致其化学势的变化^[21]; (3) 复合金

引用格式: 施毅, 张倩, 周钺, 杨冬蕊, 王凤彬, 夏兴华. 金纳米颗粒/二硫化钼复合材料的氢气析出反应电催化性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 676–682
Shi Y, Zhang Q, Zhou Y, Yang DR, Wang FB, Xia XH. The hydrogen evolution reaction on gold nanoparticles modified MoS_2 nanosheets. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 676–682, doi: 10.1360/N032016-00235

属或碳基材料^[22~24]. 化学剥离法是大量制备活性层状MoS₂片层材料的有效方法之一(chemically exfoliated MoS₂, ce-MoS₂). 但反应较为剧烈, MoS₂的晶格被严重扭曲, 使得其由稳定的半导体2H晶型向亚稳态的金属1T型转变. 形成的ce-MoS₂表现出更多的边缘活性位点和较低的电阻, 大大促进了HER电催化活性^[25]. 利用ce-MoS₂和金属结合, 调控ce-MoS₂的电子态密度, 将进一步提高其HER催化活性.

为此, 本课题组首先通过Li离子嵌入的化学剥离法制备了单层或少层MoS₂纳米片(ce-MoS₂), 随后利用直接还原法将Au纳米粒子修饰在MoS₂纳米片层表面(Au-MoS₂). 在系统表征Au-MoS₂复合材料结构形貌后, 利用X射线光电子能谱和拉曼光谱进一步表征了Au和MoS₂间的强电子相互作用. 最后, 采用电化学技术研究了该复合材料对HER的催化性能, 发现Au纳米粒子的部分电子注入MoS₂的导带, 增加了MoS₂的电荷密度, 进而改善其HER电催化活性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

MoS₂粉末、L-半胱氨酸、抗坏血酸和丁基锂/己烷均购自Sigma公司(日本); HAuCl₄购自上海第一试剂公司(中国). 实验用水均为超纯水(18.2 MΩ, Milli-Q, Millipore, 美国). 透析袋采用36 mm (MD44, MW: 14000)型号, 购自Biosharp公司(中国).

紫外-可见光谱在Nanodrop-2000C光谱仪(Thermo Fisher Scientific公司, 美国)上采集. 分别用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM, JEM-200CX, JEOL公司, 日本)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, S-4800, Hitachi公司, 日本)观察样品的结构与形貌. Raman光谱在FT-Raman光谱仪(Bruker公司, 瑞士)上采集. X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectrum, XPS)在PHI 5000 VersaProbe能谱仪(UIVAC-PHI公司, 日本)上采集, 以C 1s峰284.6 eV作为校正峰. 超声在KQ5200DA型数控超声波清洗器中进行. 采用赛默飞世尔SL 16型离心机(美国)完成离心工作.

2.2 实验方法

在手套箱中将0.6 g块状MoS₂和8 mL 1.6 mol/L丁基锂/己烷溶液混合, 在氮气保护下, 该混合物在60℃

油浴中反应48 h. 将得到的产物进行过滤, 80 mL己烷洗涤. 随后, 迅速在15 min内将过滤后的产品溶于水, 超声剥离1 h. 将分散液装入透析袋, 透析5 d后, 以5000 r/min进行离心, 弃去下层沉淀物, 取上层分散液. 将部分分散液进行冷冻干燥.

将5 mg干燥的ce-MoS₂重新分散在2 mL水中, 加入5 mL 1 mmol/L L-半胱氨酸溶液. 将混合物超声30 min后, 加入5 mL 0.3 mmol/L HAuCl₄溶液. 在磁力搅拌30 min后, 再加入10 mL 5 mmol/L 抗坏血酸溶液, 继续快速搅拌3 h, 然后, 用水离心洗涤3次并干燥, 离心机转速设为5000 r/min, 离心15 min.

电化学实验均在CHI660C(上海辰华仪器公司, 中国)电化学工作站上进行, 采用常规的三电极体系, 以Ag/AgCl电极为参比电极, 铂丝为对电极, 玻碳电极(GCE, 直径为3 mm)为工作电极. 在电化学测试前向0.5 mol/L H₂SO₄电解质溶液通高纯N₂除氧15 min, 并在电化学测试时溶液表面保持氮气气氛. 所有实验均在室温下进行. 催化剂在GCE表面的修饰步骤为: 称取10 mg样品超声分散于1 mL无水乙醇, 移取5 μL分散液滴涂在GCE, 室温挥发除去乙醇后待用.

3 结果与讨论

实验中, 通过以下3个步骤制备了Au-MoS₂复合材料(图1). (1) 正丁基锂试剂中的Li离子嵌入整块MoS₂片层间形成Li_xMoS₂化合物($x(n-C_4H_9Li) + MoS_2 \rightarrow Li_xMoS_2 + x/2C_8H_{18}$, $x \geq 1$); (2) 将得到的插层化合物与水进行反应, 产生的大量氢气使MoS₂的层间距增大, 从而得到单层或者少层的MoS₂纳米片悬浮液($Li_xMoS_2 + H_2O \rightarrow [MoS_2]^- + xLi^+$); (3) 利用抗坏血酸作为弱还原剂, 将贵金属Au修饰在MoS₂表面(图1). 前两步旨在制备出水溶液分散性好的MoS₂纳米片层材料(ce-MoS₂). 经测试, 所制备的ce-MoS₂材料在两个月内没有明显的沉降.

图2(a, b)是扫描电子显微镜(SEM)表征图像, 图2(a)显示的是片层MoS₂堆积而成的三维立体结构, 图2(b)则是Au修饰的片层MoS₂堆积而成的三维立体结构, 两张图在形貌上基本一致. 由于Au纳米颗粒很小, 所以在SEM图中无法清晰辨别, 需进行进一步透射电子显微镜(TEM)表征. 图2(c)是ce-MoS₂的原子力显微镜(AFM)图谱. AFM显示出化学剥离的MoS₂片层约为3~6 nm. 考虑到MoS₂单层为0.9~1.2 nm, 说明剥离后的

图1 Au-MoS₂复合材料的制备过程示意图(网络版彩图)

图2 ce-MoS₂ (a), Au-MoS₂ (b)的SEM图像; (c) ce-MoS₂纳米片的原子力显微镜表征; (d) ce-MoS₂和Au-MoS₂的紫外-可见吸收光谱(网络版彩图)

MoS₂约为3~5层。图2(d)是ce-MoS₂和Au-MoS₂的紫外可见吸收光谱图, Au-MoS₂除了具有ce-MoS₂的典型吸收外, 在545 nm处还出现了明显的吸收峰, 对应于Au纳米粒子的表面等离子体共振(SPR)吸收峰, 表明Au纳米粒子已经成功地修饰在二维材料表面。

图3是ce-MoS₂和Au-MoS₂的TEM图。上文提到, 利用化学剥离法制备的少层或单层的MoS₂纳米片拥

有更多的缺陷。图3(a)中显示了明显的MoS₂层状结构。高分辨TEM表明(图3), 相比于其他文献中报道的CVD-MoS₂ (化学气相沉积法制备的MoS₂), ce-MoS₂表现出较差的晶型。图3(c, d)显示了修饰了Au纳米粒子后MoS₂层的TEM图像。从图中可知, Au纳米粒子较为均匀地分散在MoS₂纳米片层上。图3(c)插图中显示出了相应的选区电子衍射(SAED)图像, 图中3个环分别

对应于 MoS_2 的 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 晶面和Au的 $\{111\}$ 晶面. HRTEM图中显示了明显的Au晶格条纹, 晶格间距约为0.225 nm, 与SAED图像一致.

X射线光电子能谱(XPS)和拉曼(Raman)光谱研究表明, Au纳米粒子与 MoS_2 纳米片层之间有着强烈的电子相互作用. 如图4(a)所示, ce- MoS_2 中Mo的3d峰在

图 3 (a, b) ce- MoS_2 的TEM图像; (c, d) Au- MoS_2 的TEM图像, 插图是Au- MoS_2 的SAED图

图 4 ce- MoS_2 和Au- MoS_2 的XPS图谱. (a) Mo 3d峰; (b) S 2p峰; (c) Au 4f峰; (d) ce- MoS_2 和Au- MoS_2 的Raman图谱(网络版彩图)

228.6和231.8 eV处, 对应于Mo的3d 5/2和3d 3/2的双峰; S 2p 3/2和S 2p 1/2的结合能在161.7和162.7 eV处(图4(b)). 当修饰上Au纳米粒子后, Mo 3d和S 2p的XPS峰负移约0.6 eV(图4(c)), 表明两种材料间的电子相互作用. 在图4(c)中可以观察到, 在80~90 eV范围内, 观察到Au峰的出现, 表明Au纳米粒子已成功修饰到ce-MoS₂片层表面. 从XPS结果计算出, Mo、S和Au的原子浓度是32.1%, 63.0%和4.9%, 其比值为1:1.96:0.15. 图4(d)所示为修饰金纳米粒子前后的ce-MoS₂典型的拉曼光谱. 化学剥离的ce-MoS₂在403和377 cm⁻¹处显示出拉曼特征带, 分别对应于其A_{1g}和E_{2g}模式. 由于强烈的电子相互作用, Au-MoS₂材料中MoS₂的Raman特征峰向高波数移动.

将所制备的材料修饰在洁净处理的玻碳电极上, 在N₂饱和的0.5 mol/L H₂SO₄溶液里进行HER电催化活性测试. 如图5(a)所示, 前驱体MoS₂几乎没有HER电催化活性. 相反, ce-MoS₂和Au-MoS₂表现出对HER不同的电催化活性, 其析氢的起始电位参比于可逆氢电极(vs. RHE)分别为-0.26和-0.21 V, Au功能化后的MoS₂过电势下降了约50 mV. 为了更好地理解HER中的速控步骤, 利用Tafel曲线来描述催化剂的内在性质(图5(b)). HER主要通过Volmer-Heyrovsky ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- = \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$)或Volmer-Tafel ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- = \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} = \text{H}_2$)两种机理进行^[22]. 当催化剂上吸附氢的覆盖度(Θ_{H})较低时, Volmer反应可能是HER中的速控步骤, 其理论Tafel值

图5 (a) 块状MoS₂、ce-MoS₂和Au-MoS₂的析氢极化曲线; (b) ce-MoS₂和Au-MoS₂的Tafel曲线; (c) ce-MoS₂的HER稳定性测试; (d) Au-MoS₂的HER稳定性测试; (e) Au-MoS₂对HER电催化性能提高的示意图(网络版彩图)

为120 mV/dec. 对于高 Θ_{H} , Heyrovsky或Tafel反应通常是速控步骤, 其理论Tafel值分别为40和30 mV/dec. 从图5(b)的Tafel曲线可以看出, 两种MoS₂催化剂表现出相似的Tafel行为, 表明它们经历了相同速控步骤的反应机理, 且Volmer反应不再是HER的唯一速控步骤. 经过1000次的循环电位扫描, ce-MoS₂和Au-MoS₂对HER的电催化活性均没有明显下降, 表明这两种材料均有良好的HER电催化稳定性. 把Au-MoS₂对HER电催化性能的提高归因于Au纳米粒子将部分电子注入MoS₂导带, 增加了MoS₂的电荷密度. XPS和Raman光谱表征结果均证明了电子从Au转移向MoS₂. 如图5(c)所示, 电子的转移使得MoS₂的电子态密度提高, 其能

级与HER能级更加匹配, 因此降低了HER催化过电势, 从而改善其对HER的电催化活性.

4 结论

利用直接原位法制备了Au纳米粒子/二硫化物复合材料. 该方法简单快速, 形成的金纳米粒子较为均一地分散于片层表面. 研究表明, Au纳米粒子能通过MoS₂间的电子相互作用, 调控片层MoS₂的电子能级, 使之与HER能级匹配, 促进HER电催化反应的进行. 此外, Au功能化的过渡金属硫化物纳米片层材料有望被应用于表面等离子体增强的光催化/光电催化有机分子氧化或水分解反应.

参考文献

- Dresselhaus MS, Thomas IL. *Nature*, 2001, 414: 332–337
- Turner JA. *Science*, 2004, 305: 972–974
- Qian DJ, Liu AR, Nakamura C, Wenk SO, Miyake J. *Chin Chem Lett*, 2008, 19: 607–610
- Na Y, Hu B, Yang QL, Liu J, Zhou L, Fan RQ, Yang YL. *Chin Chem Lett*, 2015, 26: 141–144
- Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff IB, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2006, 5: 909–913
- Lu S, Zhuang Z. *Sci China Mater*, 2016, 59: 217–238
- Popczun EJ, McKone JR, Read CG, Biacchi AJ, Wiltrout AM, Lewis NS, Schaak RE. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9267–9270
- Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke BN, Jaramillo TF. *Nat Mater*, 2012, 11: 963–969
- Chen WF, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6131–6135
- Andreiadis ES, Jacques PA, Tran PD, Leyris A, Chavarot-Kerlidou M, Jousselle B, Matheron M, Pécaut J, Palacin S, Fontecave M, Artero V. *Nat Chem*, 2012, 5: 48–53
- Vrubel H, Hu X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12703–12706
- Cao YL, Liu HJ, Bo X, Wang F. *Sci China Chem*, 2015, 58: 501–507
- Lang L, Shi Y, Wang J, Wang FB, Xia XH. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 9098–9102
- Shi Y, Wang J, Wang C, Zhai TT, Bao WJ, Xu JJ, Xia XH, Chen HY. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7365–7370
- Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317: 100–102
- Hinnemann B, Moses PG, Bonde J, Jørgensen KP, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I, Nørskov JK. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5308–5309
- Merki D, Vrubel H, Rovelli L, Fierro S, Hu X. *Chem Sci*, 2012, 3: 2515–2525
- Xie J, Zhang J, Li S, Grote F, Zhang X, Zhang H, Wang R, Lei Y, Pan B, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17881–17888
- Wang H, Tsai C, Kong D, Chan K, Abild-Pedersen F, Nørskov JK, Cui Y. *Nano Res*, 2015, 8: 566–575
- Deng J, Li H, Xiao J, Tu Y, Deng D, Yang H, Tian H, Li J, Ren P, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1594–1601
- Wang H, Lu Z, Xu S, Kong D, Cha JJ, Zheng G, Hsu PC, Yan K, Bradshaw D, Prinz FB, Cui Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 19701–19706
- Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7296–7299
- Huang X, Zeng Z, Bao S, Wang M, Qi X, Fan Z, Zhang H. *Nat Commun*, 2013, 4: 1444–1451
- Kim J, Byun S, Smith AJ, Yu J, Huang J. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1227–1232
- Lukowski MA, Daniel AS, Meng F, Forticaux A, Li L, Jin S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10274–10277

The hydrogen evolution reaction on gold nanoparticles modified MoS₂ nanosheets

Yi Shi, Qian Zhang, Yue Zhou, Dong-Rui Yang, Feng-Bin Wang, Xing-Hua Xia^{*}

State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

^{*}Corresponding author (email: xhxia@nju.edu.cn)

Abstract: Hydrogen has been considered as the clean and renewable energy source of the next generation by virtue of its high energy density and environmentally friendly combustion product. Electrochemically evolving hydrogen by splitting water is one of the most efficient strategies for hydrogen generation. Previous studies have revealed that two-dimensional layered molybdenum disulfide (MoS₂) based materials would be the promising HER catalysts. Tuning the electronic density of MoS₂ electrocatalyst has emerged as an effective strategy to optimize the electrocatalytic activities. Herein, we utilized *in-situ* reduction method to synthesize gold nanoparticles modified MoS₂ nanosheets (Au-MoS₂) hybrid. X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy were used to confirm the strong electronic interaction between Au and MoS₂. The Au-MoS₂ shows superior electrocatalytic activity towards HER, as evidenced by the onset potential decreased by 50 mV as compared to ce-MoS₂. The HER enhancement can be largely attributed to the increase of carrier density in MoS₂ injected from Au nanoparticles, which results in the modulation of the energy level of MoS₂ more comparable to HER.

Keywords: gold nanoparticles, molybdenum disulfide, hydrogen evolution reaction, electronic interaction, charge carrier density

doi: [10.1360/N032016-00235](https://doi.org/10.1360/N032016-00235)