

## 熔盐电解法制备 $\text{NbS}_2@\text{MoS}_2$ 复合材料及其电催化析氢性能

张爽 王子鸣 卢雅宁 唐梦 王英财 柳玉辉

### Molten salt electrolysis synthesis of $\text{NbS}_2@\text{MoS}_2$ and its performance for water splitting into hydrogen

ZHANG Shuang, WANG Ziming, LU Yaning, TANG Meng, WANG Yingcai, LIU Yuhui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210923.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### Co-Mn掺杂碳气凝胶的制备与性能

Preparation and properties characterization of Co-Mn doped carbon aerogels

复合材料学报. 2019, 36(9): 2196–2203 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181221.001>

#### $\text{FeOOH-Ni(OH)}_2$ 复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of  $\text{FeOOH-Ni(OH)}_2$  composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1944–1950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>

#### $\text{Co}_2\text{Ni}_1\text{O}_4$ /不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of  $\text{Co}_2\text{Ni}_1\text{O}_4$ /stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3778–3788 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

#### $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-CdS}$ 复合材料的制备及其在光催化制氢中的应用

Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-CdS}$  composite and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2019, 36(9): 2169–2175 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181201.001>

#### $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of  $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

#### $\text{CeO}_2$ /石墨烯的合成及其在光催化制氢中的应用

Synthesis of  $\text{CeO}_2$ /graphene and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2018, 35(3): 684–689 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.005>

# 熔盐电解法制备 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 复合材料及其电催化析氢性能



分享本文

张爽<sup>1</sup>, 王子鸣<sup>2</sup>, 卢雅宁<sup>2</sup>, 唐梦<sup>2</sup>, 王英财<sup>2</sup>, 柳玉辉<sup>\*3</sup>

(1. 东华理工大学 江西省聚合物微纳制造与器件重点实验室, 南昌 330013; 2. 东华理工大学 核科学与工程学院, 南昌 330013; 3. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013)

**摘要:** 电解水制氢 (HER) 相比于传统的制氢方式具有更广阔的研究前景, 但由于其动力学过程缓慢, 因此价格低廉且高效的电催化剂在 HER 中尤为重要。通过一步熔盐电解法制备了具有纳米花和纳米片形貌的 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub>。采用 XRD、SEM、HRTEM、XPS、SAED 等手段表征催化剂的物理化学特性。结果表明, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花催化剂表现出薄膜花状结构的多晶态, Nb 元素均匀分布在 MoS<sub>2</sub> 表面。通过电化学测试来验证其 HER 性能, 测试结果表明纳米花结构在 HER 中表现出优异的电催化性能, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 电流密度 10.0 mA·cm<sup>-2</sup> 下其过电位为 292.9 mV, 塔菲尔斜率为 107.0 mV·dec<sup>-1</sup>, 电荷传递阻抗为 31.0 Ω, 电化学活性表面积为 13.7 mF·cm<sup>-2</sup>。并且经过 20 h 催化后仍能保持较好的电催化活性。Nb 沉积在 MoS<sub>2</sub> 表面形成缺陷, 同时在表面形成 NbS<sub>2</sub>, 提供了更多的活性位点, 从而进一步增强了水分解性能。高温熔盐电结晶为催化材料的合成提供了一种新方法。

**关键词:** 熔盐电解法; 电解水析氢; 电催化剂; 铌; 二硫化钼

**中图分类号:** O645.4; TQ116.2; O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)08-3882-09

## Molten salt electrolysis synthesis of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> and its performance for water splitting into hydrogen

ZHANG Shuang<sup>1</sup>, WANG Ziming<sup>2</sup>, LU Yaning<sup>2</sup>, TANG Meng<sup>2</sup>, WANG Yingcai<sup>2</sup>, LIU Yuhui<sup>\*3</sup>

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Polymer Micro-Nano Manufacturing and Devices, East China University of Technology, Nanchang 333013, China; 2. School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 333013, China; 3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 333013, China)

**Abstract:** The hydrogen evolution reaction (HER) has broader research prospects than traditional hydrogen production methods, but because of its slow kinetics, low-cost and high-efficiency electrocatalysts have become particularly important in HER. NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> with the morphology of nanoflowers and nanosheets was prepared by one-step molten salt electrolysis. Using XRD, SEM, TEM, XPS, SAED and other methods to characterize the physical and chemical properties of the electrocatalysts. The results show that the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflower catalyst exhibits a polycrystalline state with a thin and film flower-like structure, and the Nb elements are uniformly distributed on the surface of MoS<sub>2</sub>. The HER performance is verified by electrochemical tests. The test results show that the nanoflower structure shows excellent electrocatalytic performance in HER. In a 1 mol/L KOH solution, the overpotential is 292.9 mV at a current density of 10.0 mA·cm<sup>-2</sup>, and the Tafel slope is 107.0 mV·dec<sup>-1</sup>, the charge transfer impedance is 31.0 Ω, and the electrochemically active surface area is 13.7 mF·cm<sup>-2</sup>. And after 20 h of catalysis, it can still maintain good electrocatalytic activity. Nb deposition forms defects on the surface of MoS<sub>2</sub>, and at the same time

收稿日期: 2021-07-19; 修回日期: 2021-08-18; 录用日期: 2021-08-27; 网络首发时间: 2021-09-24 12:07:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210923.002>

基金项目: 国家自然科学基金-青年科学基金 (22006013; 21906019); 核资源与环境国家重点实验室 (K20210001)

通信作者: 柳玉辉, 博士, 讲师, 研究方向为电化学 E-mail: [liuyuhui@ecut.edu.cn](mailto:liuyuhui@ecut.edu.cn)

引用格式: 张爽, 王子鸣, 卢雅宁, 等. 熔盐电解法制备 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 复合材料及其电催化析氢性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3882-3890.

ZHANG Shuang, WANG Ziming, LU Yaning, et al. Molten salt electrolysis synthesis of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> and its performance for water splitting into hydrogen[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(8): 3882-3890(in Chinese).

forms NbS<sub>2</sub> on the surface, which provides more active sites and improves water splitting performance. High-temperature molten salt electrocrystallization provides a new method for the synthesis of catalytic materials.

**Keywords:** molten salt electrolysis; hydrogen evolution reaction; electrocatalyst; niobium; molybdenum disulfide

能源对于人类经济社会的持续发展至关重要,寻找一种新型可再生的清洁能源迫在眉睫。在众多可再生能源中,氢能源具有储量丰富、可再生性强、高效环保等特点,被认为是可再生能源中最具有发展潜力的能源之一。而电解水制氢(HER)技术是产氢的一种强有力手段,但是在电解过程中存在着动力学过程缓慢、产氢转换效率低等问题。因此,电解过程中需要具有优异催化性能的电催化剂来加快反应动力学过程和降低电极反应时的过电位。

贵金属铂基催化剂由于其较低的过电位、较高的交换电流密度等被认为是目前最高效的电催化剂,但昂贵的价格进一步限制了其在工业上的应用。因此,非贵金属基催化剂的研究前景十分广阔,设计开发一种高效、低廉的非贵金属基催化剂具有重要意义。

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是一种结构类似于石墨烯的过渡金属硫族化合物,其吸附氢的吉布斯自由能与 Pt 相接近,因此从理论上来说可以应用于 HER<sup>[1-2]</sup>。但是由于活性位点数目少、电子转移效率低等问题,纯 MoS<sub>2</sub> 基电催化剂无法用于 HER。因此,通过增加活性位点数目和促进电荷转移等手段被认为是提高 HER 反应性能的有效方法<sup>[3-4]</sup>。有研究表明,在 MoS<sub>2</sub> 中,与活性边缘的 Mo 相比,S 原子是惰性的<sup>[5]</sup>,因此可以通过创造 S 原子缺陷的方法来暴露内层的 Mo 原子来显著提高 MoS<sub>2</sub> 的 HER 性能<sup>[6]</sup>。另外一些研究表明,通过控制其成塔状<sup>[7]</sup>、边缘导向<sup>[8]</sup>和纳米层<sup>[9]</sup>结构可以暴露更多的边缘位置。也有文章报道,MoS<sub>2</sub> 从 2H 相转变为 1T 相可以提高电子转移效率<sup>[10]</sup>。有关 MoS<sub>2</sub> 的研究还在继续,其他硫化物的析氢研究也在探索中<sup>[11-13]</sup>。与 MoS<sub>2</sub> 不同的是,NbS<sub>2</sub> 不仅边缘的 S 原子具有活性,基底底部的 S 原子也有活性。此外,理论计算和实验也证明了 NbS<sub>2</sub> 在 HER 中具有优异的析氢性能<sup>[14-19]</sup>。在酸性电解质溶液下,2H 相 NbS<sub>2</sub> 的 HER 性能与 Pt 差距不大。

MoS<sub>2</sub> 和 N/MoS<sub>2</sub>、P/MoS<sub>2</sub> 和 3d 过渡金属/MoS<sub>2</sub> (TM/MoS<sub>2</sub>) 一般通过物理方法和化学方法相结合来制备<sup>[16, 20-22]</sup>,而目前最常用的方法是水热法<sup>[23]</sup>。然而,水热法不仅耗时且合成产物的效率低。相比之下,熔盐电解法是制备一些催化材料的有效

方法。通过这种方法制的 MoCPO (N-β-Mo<sub>2</sub>C/MoP/MoO<sub>x</sub>)<sup>[24]</sup>、Mo<sub>2</sub>C (Mo<sub>2</sub>C/氮掺杂碳纳米片 (Mo<sub>2</sub>C/NCS), N 掺杂的 Mo<sub>2</sub>C/C(Mo<sub>2</sub>CN-C))<sup>[25]</sup> 和 Ni-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[26]</sup> 都在 HER 中表现出不错的析氢性能。

因此,拟采用一步熔盐电解法在 MoS<sub>2</sub> 上掺杂过渡金属元素 Nb,并控制电解参数(温度、电流)来制备不同形貌的 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub>。这可以使 MoS<sub>2</sub> 边缘的惰性 S 空位成为缺陷,从而增加电催化剂活性位点。研究结果将为以非贵金属基作为电催化剂的 HER 开发提供新的思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

氯化锂 (LiCl)、KCl、三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>)、硫氰化钾 (KSCN)、八氯化三铌 (Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的制备

NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 采用恒电流电解法制备。取 0.8256 mol LiCl、0.4694 mol KCl、0.0277 mol MoO<sub>3</sub>、0.0617 mol KSCN、0.0008 mol Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 混合均匀。以钼丝为阴极,玻碳为阳极,电解混合盐体系 1 h,通过改变不同温度和电流参数(纳米花为 873 K 和 1.55 A·cm<sup>-2</sup>,纳米片为 973 K 和 5.94 A·cm<sup>-2</sup>),从而获得具有不同形貌结构的 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub>。电解结束后,将熔融盐冷却至室温。将冷却后的熔融盐溶解在蒸馏水中,反复过滤,直至沉淀物中无熔盐为止。之后将黑色沉淀用无水乙醇洗涤数次,最后在 60℃ 真空环境中干燥 12 h。图 1 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 和工作电极的合成示意图。

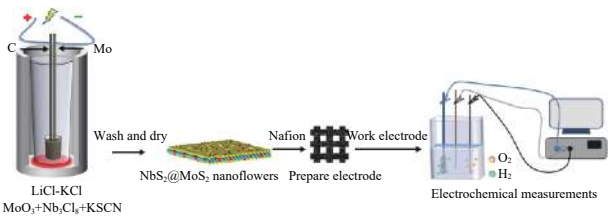


图 1 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 和工作电极的合成示意图

Fig. 1 Synthesis of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> and working electrode

1.3 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的表征

使用日本理学的 D/max-TTR-III diffractometer 型 X-射线衍射 (XRD) 来分析样品物相组成和晶体结构,其中辐射源为 Cu-K<sub>α</sub>。使用美国赛默飞的

Axis Supra 型 X-射线光电子能谱 (XPS) 来测定样品的价态和组成结构。使用日本电子的 JSM-6480A 型扫描电子显微镜和能量色散光谱仪 (SEM-EDS) 来观察微观结构和元素组成。使用美国赛默飞 FEI 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 来表征样品的形貌。

#### 1.4 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的电化学性能测试

首先称取 2.0 mg 催化剂样品分散于 1.0 mL 乙醇、1.0 mL 超纯水和 64.0  $\mu$ L Nafion(5.0wt%) 中, 然后超声分散 20 min, 得到分散均匀的样品悬浮液。之后称取 20.0  $\mu$ L 悬浮液, 均匀滴在 1.0 cm $\times$ 1.0 cm 的碳布 (CC) 上, 制备成工作电极。将工作电极在红外烘干机中干燥, 干燥后工作电极上负载的催化剂的真实质量为 0.43 mg $\cdot$ cm<sup>-2</sup>。

采用美国 Gamry 的 PCI475 电化学工作站进行 HER 电化学性能测试。除了工作电极之外, 使用碳棒作为对电极, 饱和氯化银 (Ag/AgCl) 作为参比电极, 电解质溶液为 1 mol/L 的 KOH。

HER 测试过程中采用循环伏安法 (CV) 和方波伏安法 (SWV) 来记录 Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 的电化学行为; 采用线性扫描伏安法 (LSV) 来记录极化曲线, 扫描速率为 5.0 mV $\cdot$ s<sup>-1</sup>, 并通过电压降补偿 (IR compensation) 进行校正 (电流中断电阻校正电池电压); 电化学阻抗谱 (EIS) 是在频率范围 0.01~10<sup>5</sup> Hz 进行的; 采用 CV 并改变扫描速率来获得双电层电容 (C<sub>dl</sub>) 大小, C<sub>dl</sub> 的大小与催化剂电化学活性表面积 (ECSA) 大小成正比; 采用加速耐久性试验 (ADT) 和计时电位分析法 (CP) 来研究催化剂的稳定性。电化学测试中所有的电势用可逆氢电极 (RHE) 表示, 电极电势  $E_{\text{RHE}}$  的转换方程如下式:

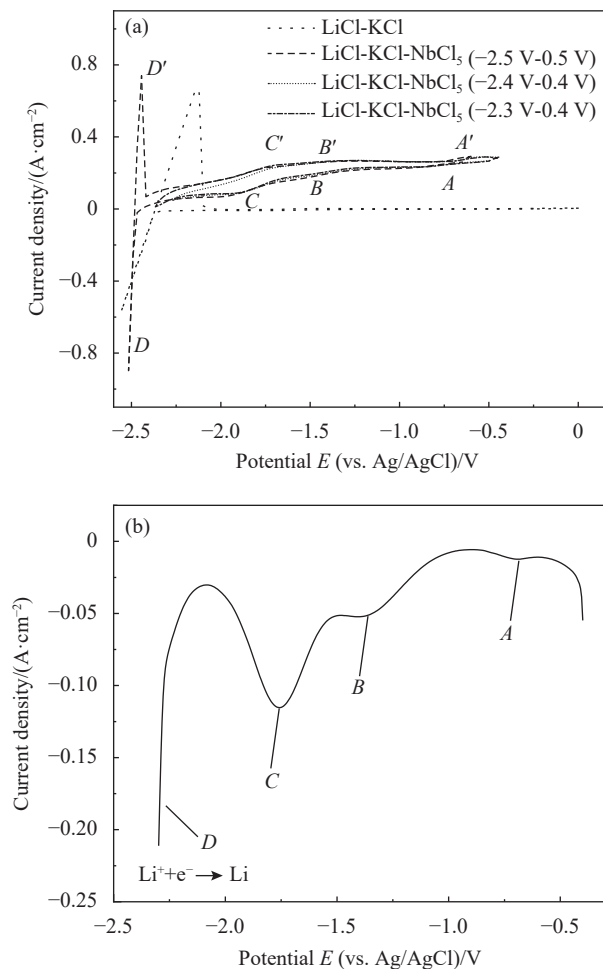
$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (1)$$

其中:  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  在 25 $^{\circ}$ C 下为 0.197 V; pH 为电解质溶液的 pH 值 (本文中电解质溶液为 1 mol/L 的 KOH, pH 值约为 14)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 在 LiCl-KCl 中的电化学行为

图 2(a) 为 873.0 K 时 LiCl-KCl-Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 体系下 Mo 电极上的 CV 曲线, 其中虚线代表空白 LiCl-KCl 熔盐体系的 CV 曲线, D/D' 分别代表阴极/阳极信号, 这与金属 Li 的形成和溶解有关<sup>[27]</sup>; 实线则代表 Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 在 LiCl-KCl 熔盐体系中的 CV 曲线和与 Nb(V) 有关还原氧化信号 A/A'、B/B'、C/C', 分别对应 -0.86 V/-0.52 V、-1.36 V/-1.55 V、



D'—Li oxidation peak; D—Li reduction peak; A', B', C'—Nb oxidation peak; A, B, C—Nb reduction peak

图2 873.0 K 时 LiCl-KCl-Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 体系下 Mo 电极上循环伏安 (CV) 曲线 (a) 和方波伏安 (SWV) 曲线 (b)

Fig. 2 Cyclic voltammetry (CV) curves (a) and square wave voltammetry (SWV) curve (b) on Mo electrode at 873.0 K in the LiCl-KCl-Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> system

-1.86 V/-1.69 V。Mohamedi 等<sup>[28]</sup>采用循环伏安法和计时电流法研究了熔融 LiCl-KCl 共晶中 Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 的还原过程。

本文提出了一种更灵敏的方法来研究 Nb(III) 在 LiCl-KCl-Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> 熔盐体系中的还原行为。图 2(b) 为 1 mV 阶跃电位和 20.0 Hz 频率下的 SWV 曲线。观察到了四个明显的电化学信号, 电位分别为 -0.68 V (A)、-1.37 V (B)、-1.76 V (C) 和 -2.30 V (D)。对应如下式:



### 2.2 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的晶体结构和微观形貌

图 3 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片的 XRD 图谱。可以看出, 掺杂 Nb 之后 MoS<sub>2</sub> 与标准 MoS<sub>2</sub>

卡片 (PDF#/37-1492) 相比, 在  $2\theta=14.378^\circ$  观察到了强衍射峰, 对应于 (002) 晶面, 说明掺杂 Nb 之后晶体结构并没有发生变化, 这之前报道的研究一致<sup>[29]</sup>, 是由于掺杂之后在 MoS<sub>2</sub> 中形成了晶态的 Nb 或者形成了极少量的非晶态 Nb 所致。图 4(a)、图 4(c)、图 4(e) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花样品的 SEM-EDS 图像。可以观察到 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花显著的花瓣状形貌, 并证实 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花结构的元素组成为 Mo、S、Nb, 而经过 ICP-OES 测试表明 Nb 在纳米花状材料中的含量约为 0.4wt%, 纳米片状材料含量约为 0.9wt%。图 4(b)、图 4(d)、图 4(f) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 SEM-EDS 图像。表明 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片具有薄膜状形貌, 且 Nb 元素均匀分布在 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片表面。

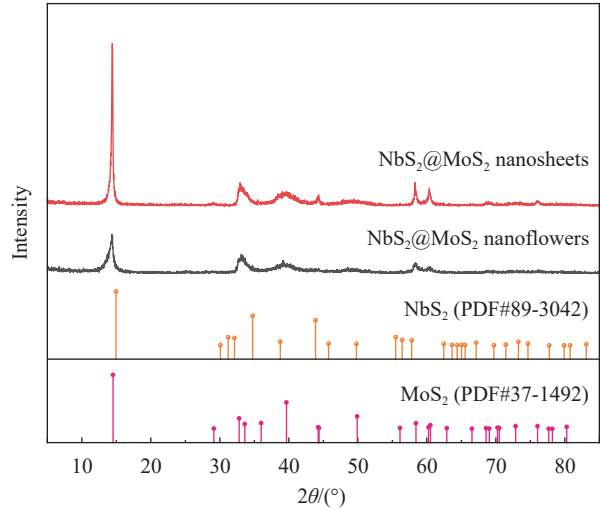


图 3 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers and nanosheets

图 5(a) 和图 5(c) 分别为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的 TEM 和 HRTEM 图像。可知, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花只有几个分子层, 同时可以清晰地观察到晶格条纹, 经 Digital Micrograph (DM) 软件标定后测得层间距分别为 0.22、0.27 和 0.31 nm, 分别对应于 (103)、(100) 和 (004) 晶面。而图 5(b) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的 SAED 图像。表明纳米花结构具有高度的结晶性和六边形衍射图案, 晶相为多晶态。图 5(d) 为图 5(c) 矩形 “A” 区域的快速傅里叶变换 (FFT) 和逆快速傅里叶变换 (IFFT)。清楚地显示了 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的衍射环。而 IFFT 图像中的圆圈代表掺杂 Nb 之后的晶格缺陷, 清楚地观察到了点缺陷和线缺陷<sup>[30]</sup>。

同样地, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片与纳米花具有相

同的形态, 表征结果与纳米花一致, 如图 6 所示, 证明纳米片与纳米花的晶格缺陷都源于 Nb 的掺杂。这也和文献 [31] 报道相符, 在 MoS<sub>2</sub> 中掺杂 Nb 可以在 MoS<sub>2</sub> 晶格中引入更多缺陷并改变 MoS<sub>2</sub> 的晶格条纹。

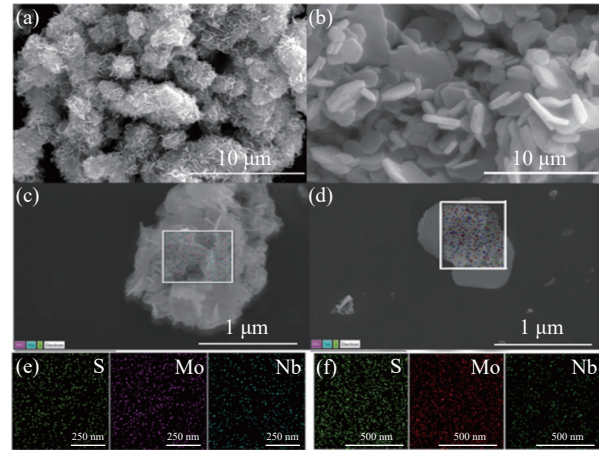


图 4 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 (a)、NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (b) 的 SEM 图像; NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 (c)、NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (d) 的 EDS 图像; NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 (e)、NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (f) 的元素分布图像  
Fig. 4 SEM images of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers (a) and NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets (b); EDS images of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers (c) and NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets (d); Elemental mapping images of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers (e) and NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets (f)

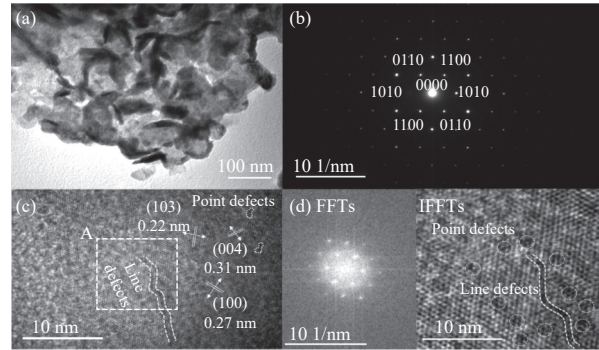


图 5 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 TEM 图像 (a)、选区电子衍射图像 (SAED) (b)、HRTEM 图像 (c) 和矩形区域 A 中的快速傅里叶变换 (FFT) 和逆傅里叶变换图像 (IFFTs) (d) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers  
Fig. 5 TEM images (a), selected area electron diffraction (SAED) pattern (b), HRTEM images (c), fast fourier transform (FFT) and inverse fast fourier transform (IFFTs) of rectangle “A” (d) of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers

2.3 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的元素价态

图 7 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的 Nb3d<sub>3/2</sub> 和 Nb3d<sub>5/2</sub> 轨道 XPS 图谱。其峰值分别位于 206.98 eV 和 203.88 eV, 这对应于 NbS<sub>2</sub> 的标准结合能, Nb 为 +4 价。图 8 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 Mo3d、MoS<sub>2</sub>

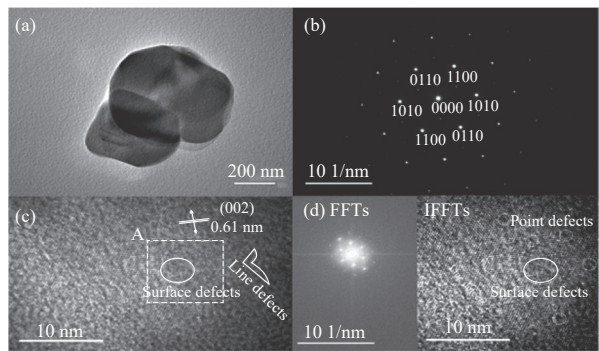


图6 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 TEM 图像 (a)、SAED 图像 (b)、HRTEM 图像 (c) 和矩形区域 A 中的 FFTs 和 IFFT 图像 (d)

Fig. 6 TEM images (a), SAED pattern (b), HRTEM images (c) and FFTs and IFFT of rectangle “A” (d) of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets

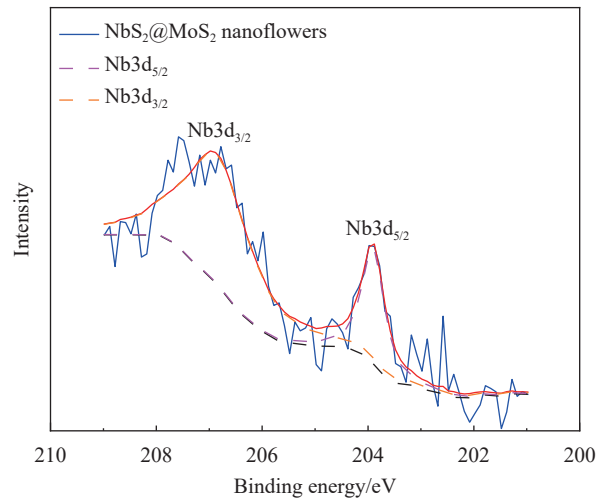


图7 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 Nb3d 的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS spectra of Ni3d for the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets

和 S2s 的 XPS 图谱。可知，未掺杂 Nb 的 Mo3d 特征峰分别为 229.82 eV 和 232.98 eV，这分别对应于 Mo<sup>4+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub>。除此之外，还出现了 S2s 的特征峰。

图 9 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 S2p 和 MoS<sub>2</sub> 的 XPS 图谱。可知未掺杂 Nb 的 MoS<sub>2</sub> 的 S2p<sub>3/2</sub> 和 S2p<sub>1/2</sub> 特征峰，结合能分别为 162.64 eV 和 163.85 eV。进一步拟合特征峰并对比可以发现，掺杂 Nb 之后的 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 Mo 峰相对于未掺杂峰的位置往结合能低场方向偏移了约 0.27 eV。综合图 6 可知，Mo3d 特征峰向低场方向偏移，这表明 NbS<sub>2</sub> 与 MoS<sub>2</sub> 之间存在强互相作用；而对比标准 NbS<sub>2</sub> 结合能，Nb3d 特征峰向高场方向偏移，Mo3d 特征峰向低场方向偏移，结合两者可能说明其之间存在电子转移的现象。XPS 结果与前人的研究结果一致<sup>[14, 19, 32-33]</sup>。

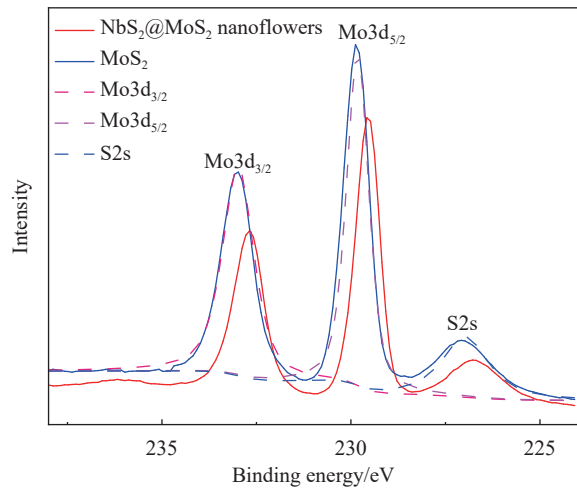


图8 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 Mo3d、MoS<sub>2</sub> 和 S2s 的 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of Mo3d, MoS<sub>2</sub> and S2s for the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets

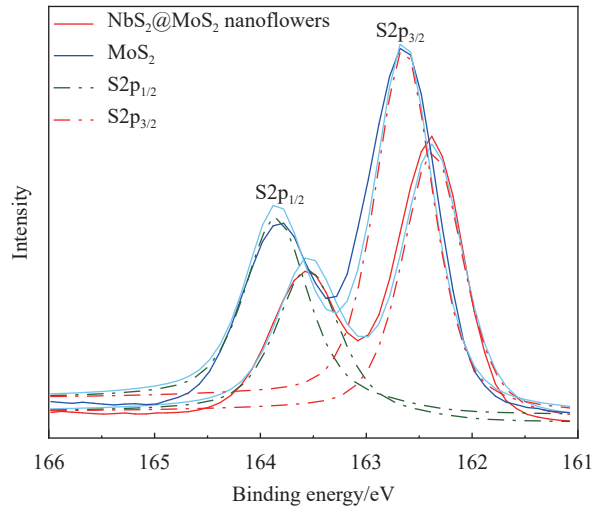
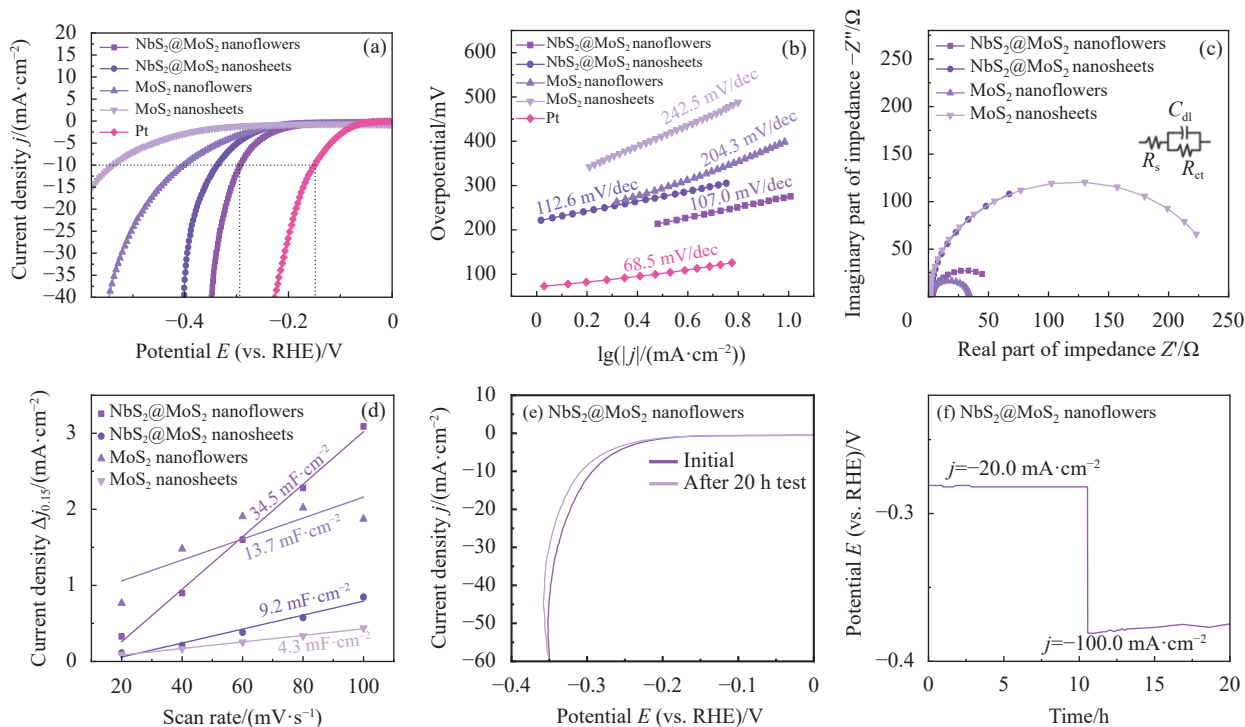


图9 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花 S2p 和 MoS<sub>2</sub> 的 XPS 图谱

Fig. 9 XPS spectra of S2p and MoS<sub>2</sub> for the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets

## 2.4 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 催化剂的析氢性能

在 1.0 mol/L KOH 溶液中使用标准三电极体系探究电催化剂的 HER 性能。图 10(a) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片的 LSV 曲线。NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花在电流密度 10 mA·cm<sup>-2</sup> 下的过电位为 292.9 mV，优于 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (337.1 mV)、MoS<sub>2</sub> 纳米花 (402.5 mV) 和 MoS<sub>2</sub> 纳米片 (539.2 mV)。Nb 的掺杂表明纳米花结构有利于催化过程，Gnanasekar 等<sup>[34]</sup> 通过采用一步化学气相沉积方法在具有高纵横比的碳纳米纤维上制备了硫化铌/二硫化钼超薄垂直纳米片 (NbS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>-CNF) 的二维异质结构，其 HER 也有相当优异的催化性能，在 50 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下，pH=0 时过电位为 0.23 V，pH=7



$R_s$ —Solution resistance;  $R_{ct}$ —Contact resistance;  $C_{dl}$ —Double-layer capacitance; RHE—Reversible hydrogen electrode

图 10 MoS<sub>2</sub> 纳米花、MoS<sub>2</sub> 纳米片、NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花、NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片和铂电解水制氢 (HER) 性能: (a) 极化曲线; (b) 极化曲线对应的塔菲尔斜率; (c) 在 200 mV 过电位下交流阻抗图; (d) 不同电流密度与扫描速率下的双电层电容 ( $C_{dl}$ ); (e) NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花初始极化曲线和循环 1 000 圈后的极化曲线; (f) NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花在 -20.0 mA·cm<sup>-2</sup> 和 -100.0 mA·cm<sup>-2</sup> 恒电流密度下分别持续 10 h 的恒电位曲线

Fig. 10 Hydrogen evolution reaction (HER) performance of MoS<sub>2</sub> nanoflowers, MoS<sub>2</sub> nanosheets, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets and Pt: (a) LSV curves; (b) Polarization curves derived Tafel slopes for corresponding electrocatalysts; (c) Nyquist plots of corresponding electrocatalysts at the overpotential of 200 mV; (d) Difference in current density plotted against the scan rate for the determination of the double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ); (e) LSV curves of the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers for the initial and 1 000 cycles; (f) Chronopotentiostatic curves of NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanosheets at a constant current density of -20.0 mA·cm<sup>-2</sup> for 10 h and -100.0 mA·cm<sup>-2</sup> for another 10 h

时为 0.21 V, pH=14 时为 0.33 V。本文与其相比也具有相同的电催化性能。

图 10(b) 为塔菲尔 (Tafel) 曲线图。可以表明催化剂样品的 HER 动力学过程。通常情况下 Tafel 斜率越小说明其动力学过程越快, 对催化过程越有利。NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片的塔菲尔斜率分别为 107.0 mV·dec<sup>-1</sup> 和 112.6 mV·dec<sup>-1</sup>, 对比于未掺杂的 MoS<sub>2</sub> 纳米花和 MoS<sub>2</sub> 纳米片 (分别为 204.3 和 242.5 mV·dec<sup>-1</sup>) 来说, 塔菲尔斜率均减小且 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的活性最高。这有利于促进 HER 的反应过程, 且表面的 HER 过程符合 Volmer-Heyrovsky 机制<sup>[35]</sup>。尽管 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的塔菲尔斜率略高于 Pt 电极 (68.5 mV·dec<sup>-1</sup>), 但由于 MoS<sub>2</sub> 价格较低, 其仍能成为 HER 催化剂的有效竞争物之一。所有结果表明, 掺杂 Nb 之后的 MoS<sub>2</sub> 暴露了更多的边缘活性位点, HER 性能也更优越。

图 10(c) 为电化学阻抗 (EIS) 图, EIS 是在 200.0 mV 过电位下测量的。其符合改进的 Randle 等效电路模型, 包括溶液电阻 ( $R_s$ ) 和电荷传递阻抗 ( $R_{ct}$ )。NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的  $R_{ct}$  为 31.0  $\Omega$ , 低于 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (51.0  $\Omega$ )、MoS<sub>2</sub> 纳米花 (238.0  $\Omega$ ) 和 MoS<sub>2</sub> 纳米片 (241.0  $\Omega$ ), 表明其拥有更快的 HER 电子转移动力学。这可能是由于其薄且无定形的独特纳米晶体结构, 让电子可以与 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花良好接触。传输阻抗与 NbS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>-CNF (32.0  $\Omega$ )<sup>[36]</sup> 相当。图 10(d) 为催化剂的电化学活性表面积 (ECSA)。ECSA 是从具有不同扫描速率的 CV (0.1~0.2 V vs. RHE) 计算下得到的, 且固液界面的 ECSA 与双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 成正比。可知, NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的  $C_{dl}$  大小为 34.5 mF·cm<sup>-2</sup>, 远大于 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米片 (9.2 mF·cm<sup>-2</sup>)、MoS<sub>2</sub> 纳米花 (13.7 mF·cm<sup>-2</sup>) 和 MoS<sub>2</sub> 纳米片 (4.3 mF·cm<sup>-2</sup>)。结果表明, Nb@MoS<sub>2</sub> 纳米花的电荷转移反应动力

学是最佳的。ECSA 结果能够直接证明掺杂 Nb 之后 MoS<sub>2</sub> 纳米花上位于基底面和边缘丰富的 S 原子活性和大量活性位点是造成 HER 性能大幅提高的原因。图 10(e) 为 ADT 在 0~-0.6 V 的电位范围内以 100.0 mV·s<sup>-1</sup> 的速率重复 1 000 圈循环。图 10(f) 为 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花分别在 -20.0 mA·cm<sup>-2</sup> 和 -100.0 mA·cm<sup>-2</sup> 下测试 10 h 的恒电位曲线。可知, 催化剂在经过长时间催化后仍能保持较好的催化活性。

为具体探究 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花作为工作电极时的变化, 采用 SEM 在相同放大倍数下对其耐久性测试前和测试后进行表征, 如图 11 所示。可知, 在稳定性测试前, CC 线表面被 MoS<sub>2</sub> 纳米花和 Nb 紧紧包裹, 排列规则且粗糙; 稳定性测试后, CC 线表面塌陷。这证明 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花的催化活性中心主要在表面, 而且随着催化时间的增加, 催化剂表面变化不大, 这表明 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花催化剂具有良好的稳定性。

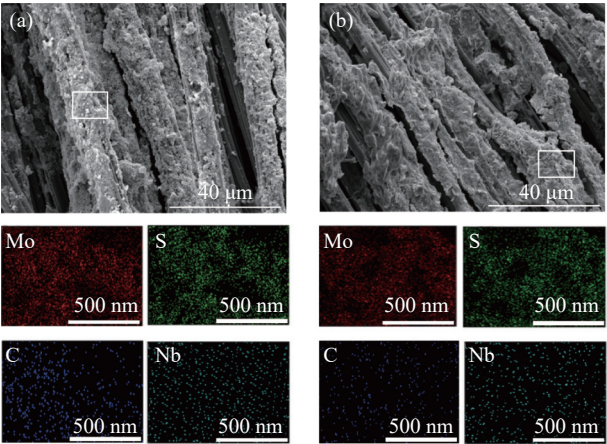


图 11 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花电极耐久性测试前 (a) 和测试后 (b) 的 SEM 图像及 EDS 元素扫描图像

Fig. 11 SEM images and EDS images of the NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> nanoflowers electrode before (a) and after the durability test (b)

3 结论

(1) 采用一步熔盐电解法成功制备了两种不同形貌的 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片结构, 与未掺杂的 MoS<sub>2</sub> 纳米材料相比, Nb 掺杂的 MoS<sub>2</sub> 纳米材料的电催化活性明显增强。

(2) 使用不同的表征手段和电化学测试探究了 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花和纳米片的形貌结构与电催化性能, 结果表明 NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花具有最优异的电解水制氢 (HER) 催化性能, 在电流密度

10 mA·cm<sup>-2</sup> 下的过电位为 292.9 mV, 塔菲尔斜率为 107.0 mV·dec<sup>-1</sup>, 电荷传递阻抗 R<sub>ct</sub> 为 31.0 Ω, 同时重复 1 000 圈循环或 20 h 后仍能保持较高的催化活性。

(3) NbS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> 纳米花优异的 HER 催化性能在于特殊的纳米花结构暴露了更多的活性位点, 并且 Nb 的掺杂增加了 MoS<sub>2</sub> 纳米花的结构缺陷并改变了催化剂的表面。研究结果表明, 熔盐电解法为制备金属元素掺杂 MoS<sub>2</sub> 的 HER 催化剂提供了机制基础和实验方法。

参考文献:

[1] DU H L, HODGETTS R Y, CHATTI M, et al. Is molybdenum disulfide modified with molybdenum metal catalytically active for the nitrogen reduction reaction?[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(14): 146507.

[2] ZHANG G H, CHANG H Q, WANG L, et al. Study on reduction of MoS<sub>2</sub> powders with activated carbon to produce Mo<sub>2</sub>C under vacuum conditions[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(4): 405-412.

[3] RHEEM Y, PARK S H, YU S, et al. Electrospun hybrid MoS<sub>2</sub> nanofibers for high-efficiency electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 066522.

[4] YU S H, CHEN W Z, WANG H Y, et al. Engineering sulfide-phosphide based double catalysts on 3D nickel phosphides framework for electrolytic hydrogen evolution: Activating short-range crystalline MoS<sub>2</sub> with Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>-Ni<sub>2</sub>P template[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 26511.

[5] JARAMILLO T F, JØRGENSEN K P, BONDE J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts[J]. *Science*, 2007, 317(5834): 100.

[6] LAURSEN A B, KEGNAES S, DAHL S, et al. Molybdenum sulfides-efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5577-5591.

[7] LIU N, YANG L C, WANG S N, et al. Ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets growing within an in-situ-formed template as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 588-594.

[8] SUN Y G, ALIMOHAMMADI F, ZHANG D T, et al. Enabling colloidal synthesis of edge-oriented MoS<sub>2</sub> with expanded

- interlayer spacing for enhanced HER catalysis[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1963-1969.
- [9] HUANG H L, CHEN L Q, LIU C H, et al. Hierarchically nanostructured MoS<sub>2</sub> with rich in-plane edges as a high-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(38): 14577-14585.
- [10] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10274-10277.
- [11] VOIRY D, YAMAGUCHI H, LI J, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 850-855.
- [12] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, ENGLISH C R, et al. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2608-2613.
- [13] EFTEKHARI A. Correction: Tungsten dichalcogenides (WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>): Materials chemistry and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(3): 1480.
- [14] ZHOU X F, LIN S H, YANG X L, et al. MoS<sub>x</sub>-coated NbS<sub>2</sub> nanoflakes grown on glass carbon: An advanced electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nano-scale*, 2018, 10(7): 3444-3450.
- [15] PAN H. Metal dichalcogenides monolayers: Novel catalysts for electrochemical hydrogen production[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 5348.
- [16] LIU Y Y, WU J J, HACKENBERG K P, et al. Self-optimizing, highly surface-active layered metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 17127.
- [17] GUO X X, DU H T, QU F L, et al. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(8): 3531-3543.
- [18] ZHAO S H, HOTTA T, KORETSUNE T, et al. Two-dimensional metallic NbS<sub>2</sub>: Growth, optical identification and transport properties[J]. *2D Materials*, 2016, 3: 25027.
- [19] FU Q D, WANG X W, ZHOU J D, et al. One-step synthesis of metal/semiconductor heterostructure NbS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(12): 4001-4007.
- [20] ZHAO X J, LI Y B, ZHAO C, et al. Hierarchical ultrathin Mo/MoS<sub>2</sub>(1-x-y)P<sub>x</sub> nanosheets assembled on P, N Co-doped carbon nanotubes for hydrogen evolution in both acidic and alkaline electrolytes[J]. *Small*, 2020, 16(51): 2004973.
- [21] QIU H, ZHENG H Y, JIN Y H, et al. Dopamine-derived N-doped carbon-encapsulated MoS<sub>2</sub> microspheres as a high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2020, 26(11): 5543-5551.
- [22] VANDALON V, VERHEIJEN M A, KESSELS W M M, et al. Atomic layer deposition of Al-doped MoS<sub>2</sub>: Synthesizing a p-type 2D semiconductor with tunable carrier density[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10): 10200-10208.
- [23] ZHOU G Y, WU X M, ZHAO M M, et al. Interfacial engineering-triggered bifunctionality of CoS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> nanocubes/nanosheet arrays for high-efficiency overall water splitting[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(2): 699-708.
- [24] FAN C, YUE X Y, SHEN X P, et al. One-pot hydrothermal synthesis of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/FeOOH hierarchical microspheres on Ni foam as a high-efficiency and durable dual-function electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(4): 665-674.
- [25] JIANG R D, DENG B, PI L, et al. Molten electrolyte-modulated electrosynthesis of multi-anion Mo-based lamellar nanohybrids derived from natural minerals for boosting hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 57870-57880.
- [26] YANG H, CHEN Y X, WANG C B, et al. Confined growth of ultrafine Mo<sub>2</sub>C nanoparticles embedded in N-doped carbon nanosheet for water splitting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155939.
- [27] ZHOU J, XIAO H S, WENG W, et al. Interfacial confinement of Ni-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molten salts for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 280-285.
- [28] MOHAMEDI M, SATO Y, YAMAMURA T. Examination of niobium electrochemistry from the reduction of Nb<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> in molten LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(10): 1559-1565.
- [29] YIN T Q, CHEN L, XUE Y, et al. Electrochemical behavior and underpotential deposition of Sm on reactive electrodes (Al, Ni, Cu and Zn) in a LiCl-KCl melt[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(12): 1657-1665.
- [30] MAKHATOVA A, ULYKBANOVA G, SADYK S, et al. Degradation and mineralization of 4-tert-butylphenol in water using Fe-doped TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 19284.
- [31] SUN L F, ZHANG X M, LIU F C, et al. Vacuum level depen-

- dent photoluminescence in chemical vapor deposition-grown monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. [Scientific Reports](#), 2017, 7(1): 16714.
- [32] GU H F, LI G P, LIU C Z, et al. Considerable knock-on displacement of metal atoms under a low energy electron beam[J]. [Scientific Reports](#), 2017, 7(1): 184.
- [33] GNANASEKAR P, PERIYANAGOUNDER D, KULANDAIVEL J. Vertically aligned MoS<sub>2</sub> nanosheets on graphene for highly stable electrocatalytic hydrogen evolution reactions[J]. [Nanoscale](#), 2019, 11(5): 2439-2446.
- [34] GNANASEKAR P, RANJITH K S, MANIVEL P, et al. Hierarchical NbS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>-carbon nanofiber electrode for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction at all ranges of pH[J]. [ACS Applied Energy Materials](#), 2020, 3(7): 6717-6725.
- [35] CHEN B B, LI X F, LI X, et al. Facile fabrication of hierarchical carbon fiber-MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets and its tribological properties[J]. [RSC Advances](#), 2016, 6(65): 60446-60453.
- [36] PAULRAJ G, VENKATESH P S, DHARMARAJ P, et al. Stable and highly efficient MoS<sub>2</sub>/Si NWs hybrid heterostructure for photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2020, 45(3): 1793-1801.