

非贵金属催化剂的合成及其电解水制氢 ——推荐一个综合化学实验

靳军^{1,2,*}, 周霞^{1,2}, 李树文^{1,2}, 丁勇^{1,2,*}

¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

² 化学国家级实验教学示范中心(兰州大学), 兰州 730000

摘要: 介绍一个电解水制氢催化剂的合成、物性表征及其性能评价的综合实验。本实验采用水热法和湿化学法制备了Cu-MoS₂/CNTs电催化剂, 之后应用伏安法和交流阻抗技术评价了催化剂的性能, 以巩固学生对于不可逆电极和超电势概念的理解和学习。本实验通过合成和筛选最佳组分的电催化剂, 有助于激发学生的科研兴趣和提高学生综合实验能力。

关键词: 二硫化钼; 铜纳米颗粒; 碳纳米管; 电解水制氢; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis of Non-noble Metal Catalysts for Electrochemical Water Splitting: A Comprehensive Chemical Experiment

Jun Jin^{1,2,*}, Xia Zhou^{1,2}, Shuwen Li^{1,2}, Yong Ding^{1,2,*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Lanzhou University), Lanzhou 730000, China.

Abstract: This paper introduces a comprehensive research experiment regarding the synthesis and characterization of electrocatalysts for electrochemical water splitting. In this experiment, the electrocatalysts (Cu-MoS₂/CNTs) were prepared by hydrothermal and wet chemical methods. Then, the electrochemical performance of the catalysts was evaluated by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, which helped consolidate students' understanding and learning of the concepts of irreversible electrode and overpotential. They are helpful to stimulate students' scientific research interests and improve students' comprehensive experimental abilities through the synthesis and optimization of electrocatalysts.

Key Words: MoS₂; Cu nanoparticles; Carbon nanotubes; Electrochemical water splitting; Comprehensive experiment

能源和环境问题是当今世界所面临的两大难题。目前, 化石能源(石油、煤和天然气)仍然是燃料的主要来源, 但由于化石能源的不可再生和环境问题的日趋严重, 开发和利用清洁能源迫在眉睫。氢气因具有能量密度高和燃烧产物无污染等优点, 被视为化石燃料最好的替代能源^[1]。电解水制氢(图1)是一种零排放CO₂的环境友好型技术, 该技术包括两个半反应, 分别是阴极的析氢反应(Hydrogen evolution reaction, 缩写HER, $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$)和阳极的析氧反应(Oxygen evolution

收稿: 2022-10-06; 录用: 2022-12-17; 网络发表: 2023-01-16

*通讯作者, Emails: jinjun@lzu.edu.cn (靳军); dingyong1@lzu.edu.cn (丁勇)

基金资助: 国家自然科学基金(22272066, 22075119); 甘肃省自然科学基金(21JR7RA474, 21JR7RA440)

reaction, 缩写OER, $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$)。然而, 在电解水的过程中存在极化现象^[2], 导致能耗较高, 增加了制氢成本。催化剂具有降低动力学能垒的作用, 可有效减小HER和OER中的超电势。众所周知, 贵金属及其氧化物(Pt, IrO_2 或 RuO_2)因其较小的水分解塔菲尔(Tafel)斜率常数和较低的超电势成为最佳的HER和OER电水解催化剂^[3], 但由于其价格昂贵和地球元素丰度不足等因素, 贵金属催化剂的使用受到了限制。在本科生的实验教学中, 我们通过制备非贵金属催化剂并对其组分进行优化来替代贵金属催化剂, 实现了清洁和低成本制氢。本综合实验对于培养学生理论联系实际的能力、激发学生的科研兴趣、帮助学生了解学科前沿具有重要意义。

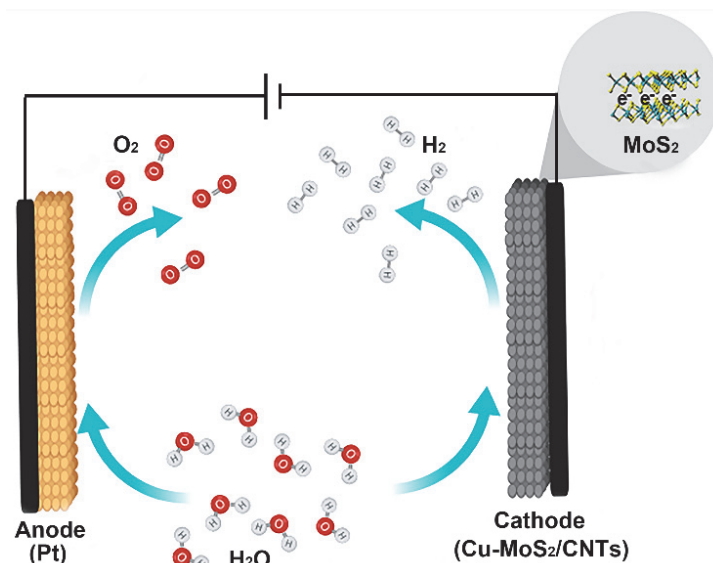


图1 电解水的原理和 MoS_2 的结构示意图

最新研究表明, 二硫化钼(MoS_2)因低廉的价格、优越的化学稳定性和析氢反应活性, 被认为是一种理想的HER阴极材料^[4]。在本综合实验中, 学生先利用水热法合成 MoS_2/CNTs , 之后采用湿化学法得到目标 $\text{Cu-MoS}_2/\text{CNTs}$ 催化剂。通过催化剂的电化学测试, 学生可深入理解不可逆电极的动力学过程以及超电势的概念。该实验拓展了学生的知识面, 培养了学生的研究能力和创新意识, 适用于化学、材料化学和能源化工专业本科四年级学生的综合物理化学实验。

1 实验目的

- (1) 学习水热法和湿化学法制备催化剂;
- (2) 深入理解Tafel公式($\eta = a + b \lg j$);
- (3) 了解线性伏安法、循环伏安法和交流阻抗技术的基本原理和实验操作方法;
- (4) 应用法拉第(Faraday)定律进行电解效率的估算。

2 实验内容

2.1 试剂

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)购买于中国科学院成都有机化学研究所公司。浓硫酸(H_2SO_4), 硼氢化钠(NaBH_4), Nafion膜溶液(0.5% (w), 质量分数)购于上海Sigma-Aldrich公司。盐酸(HCl), 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), 二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 二水合钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购于国药化学试剂有限公司。 Al_2O_3 粉末(0.1, 0.05 mm)购置于武汉高仕睿联科技有限公司。整个实验过程中使用二次水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 实验仪器

电化学工作站(CHI 660E, 上海辰华)、透射电子显微镜(Tecnai TM F³⁰, 美国FEI), X射线衍射仪(X'pert Pro MPD, 荷兰飞利浦)、电子分析天平(ME104E, 梅特勒-托利仪器有限公司)、数字超声波清洗器(KQ-700DE, 昆山市超声波仪器有限公司)、鼓风干燥箱(101型, 北京科伟永兴仪器)、晶化釜、气体收集电解槽(自制), 玻碳电极(Glassy Carbon Electrode, GCE, 直径3.0 mm), Pt电极、Ag/AgCl参比电极购置于武汉高仕睿联科技有限公司。

2.3 自制电极材料

2.3.1 制备块体MoS₂催化剂

块体MoS₂的制备: 将0.8 g的Na₂MoO₄·2H₂O溶解到30 mL去离子水中, 超声10 min至溶液分散均匀, 加入1.26 g的CH₄N₂S。超声均匀后, 将上述溶液转移至100 mL的晶化釜里, 在200 °C条件下保持24 h后自然冷却至室温。产品通过离心的方式(5000 r·min⁻¹, 3 min)收集。然后, 依次用水和乙醇淋洗三次, 真空干燥得到块体MoS₂。

2.3.2 制备MoS₂/CNTs催化剂

MoS₂/CNTs的制备: 将0.8 g的Na₂MoO₄·2H₂O溶解到30 mL分散有60 mg CNTs的溶液中。超声10 min至溶液分散均匀, 加入1.26 g的CH₄N₂S。超声均匀后, 将上述溶液转移至100 mL的晶化釜里, 在200 °C条件下保持24 h后自然冷却至室温。产品通过离心的方式(5000 r·min⁻¹, 3 min)收集。然后, 依次用水和乙醇淋洗三次, 真空干燥得到MoS₂/CNTs。

2.3.3 制备Cu-MoS₂/CNTs催化剂

40 mg的MoS₂/CNTs分散在40 mL乙醇和水的混合液中(体积比1:1), 分别加入400、1200、2000 μL的0.1 mol·L⁻¹ CuCl₂·2H₂O溶液。超声至溶液均匀后, 通入氮气, 在磁力搅拌的条件下, 向上述溶液中缓慢滴加20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaBH₄溶液。产品通过离心的方式(5000 r·min⁻¹, 3 min)收集。然后, 依次用水和乙醇淋洗三次, 干燥得到Cu-MoS₂/CNTs。

2.3.4 制备Cu/CNTs催化剂

将40 mg CNTs分散在40 mL乙醇和水的混合液中(体积比1:1), 向其中加入1200 μL的0.1 mol·L⁻¹ CuCl₂·2H₂O溶液。超声至溶液均匀后, 通入氮气, 在磁力搅拌的条件下, 向上述溶液中缓慢滴加20 mL的0.1 mol·L⁻¹ NaBH₄溶液。产品通过离心的方式(5000 r·min⁻¹, 3 min)收集。然后, 依次用水和乙醇淋洗三次, 真空干燥得到Cu/CNTs。

2.3.5 工作电极的制备

玻碳电极(Glassy Carbon Electrode, GCE, 直径3.0 mm)依次用Al₂O₃粉末(0.1、0.05 mm)抛光, 然后, 依次用无水乙醇、去离子水超声洗涤干净, 用N₂吹干。之后将4 mg催化剂分散在1 mL水和异丙醇的混合液(V/V=3:1)中, 加入0.5% Nafion膜溶液(30 μL), 超声5 min至均匀, 取5 μL上述溶液滴到玻碳电极表面, 自然晾干。

2.4 电化学测试

2.4.1 线性伏安扫描(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试

在电化学工作站上进行线性伏安扫描(LSV)测试, 电解液为0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液, Ag/AgCl和Pt片分别作为参比电极和对电极, 扫描速率为5 mV·s⁻¹。

2.4.2 循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)测试

在0.1–0.2 V vs. RHE的区间内对各催化剂进行循环伏安(CV)扫描, 以此来比较催化剂的电化学活性面积。以电压为0.15 V vs. RHE下电流密度的差值($\Delta J = J_a - J_c$, 其中 J_a 为氧化电流密度、 J_c 为还原电流密度)为纵坐标, 扫速(20–180 mV·s⁻¹)为横坐标作图, 线性拟合的斜率值即为各催化剂的双电层电容值(C_{dl}), 该值与催化剂的电化学活性面积成正比^[5]。

2.4.3 电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试

在100 mV超电势下进行测试, 设定交流信号振幅5 mV, 测试频率范围在0.01 Hz–10 kHz。

实验过程中的电极电位可通过公式(1)换算为可逆氢电极电位(RHE), 换算公式如公式(1)所示。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus} (25^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

2.5 电解效率的测定

电化学测试采用三电极测试体系。电化学水分解效率测试采用两电极测试体系, 气体收集装置如图2所示。将工作电极和对电极分别伸入灌满电解质溶液的滴定管之中, 之后开启电化学工作站进行测试。通过向下排水法分别收集氢气和氧气, 并间隔相同的时间记录滴定管中气体体积, 进行法拉第效率计算。

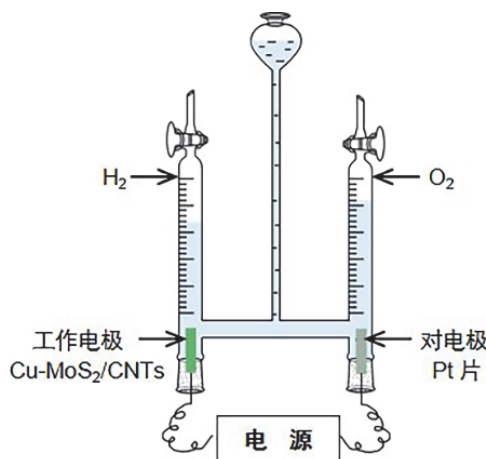


图2 电化学测试及气体收集装置

3 实验结果与讨论

3.1 催化剂的表征

如TEM图(图3)所示, CNTs管径比较均匀且管壁光滑(图3a), 修饰Cu和MoS₂后, CNTs表面变得粗糙, 且粒径约为3.6–10 nm的Cu颗粒均匀分散在MoS₂/CNTs的外表面上(图3b)。图3c为Cu-MoS₂/CNTs和MoS₂/CNTs催化剂的XRD图谱, 其中MoS₂/CNTs的特征峰表明制备出的MoS₂是六方晶结构, 位于14.1°, 33.0°, 39.8°, 58.9°和69.9°的峰分别归属于MoS₂的(002), (100), (103), (110)和(201)晶面^[6]。另外, 在MoS₂修饰CNTs的过程中, 超声和水热反应使CNTs中C原子的sp²杂化结构被破坏, 在2θ = 24.3°处的代表石墨化CNTs的(002)晶面的特征衍射峰几乎消失, 说明MoS₂负载CNTs削弱了(002)晶面的峰, 并且成功将MoS₂膜包裹在了CNTs的表面上^[7]。在Cu-MoS₂/CNTs的XRD谱图中, 2θ = 43.2°, 48.6°和74.2°对应的峰归属于Cu的(111)、(200)和(220)晶面, 结合TEM, 表明Cu纳米颗粒成功地负载在MoS₂/CNTs的表面, 形成Cu-MoS₂/CNTs催化剂。

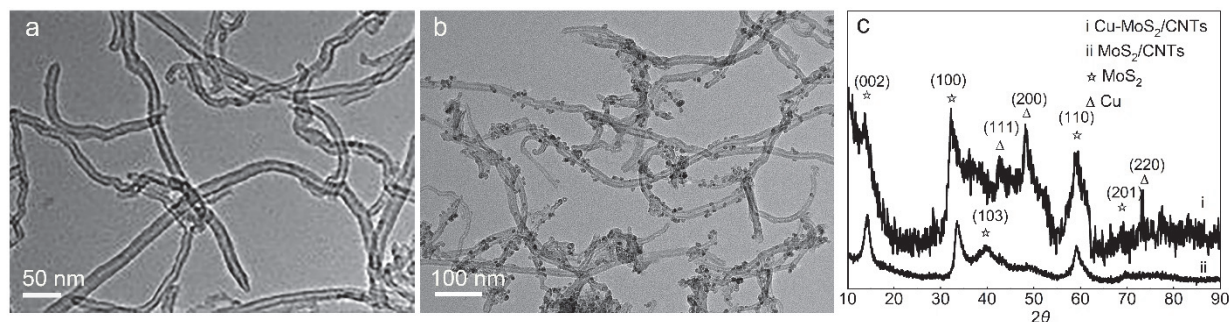


图3 CNTs (a)和Cu-MoS₂/CNTs (b)的TEM; (c) Cu-MoS₂/CNTs和MoS₂/CNTs的XRD图谱

3.2 LSV测试结果及讨论

在室温条件下,以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 为电解液,对各催化剂性能进行了LSV测试(扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)。实验中测定了一系列Cu含量分别为6%、13%和32% (w)的Cu-MoS₂/CNTs催化剂,以及块体MoS₂、Cu/CNTs、MoS₂/CNTs、Pt和玻碳电极(GCE)的LSV。从图4中可以看出,块体MoS₂基本没有析氢活性,仅在超电势很大的条件下有微弱的电流密度。当引入CNTs和Cu之后,催化剂的析氢活性得到很大提高,尤其是催化剂Cu-MoS₂/CNTs (13%)的析氢性能达到最佳。在400 mV的超电势下,电流密度达到 $69.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其值是MoS₂/CNTs ($44.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)的1.6倍。同时,不同Cu负载量的Cu-MoS₂/CNTs催化剂表现出不同的析氢活性,析氢性能随着含Cu量的增长呈现出先增后降的趋势,当Cu含量为13%时,催化剂析氢活性达到最佳,说明此时催化剂中Cu与MoS₂具有最优的混合比例。但是,过量Cu的引入会减少部分MoS₂的活性位点,同时,还会造成纳米Cu颗粒的团聚,降低其析氢性能。

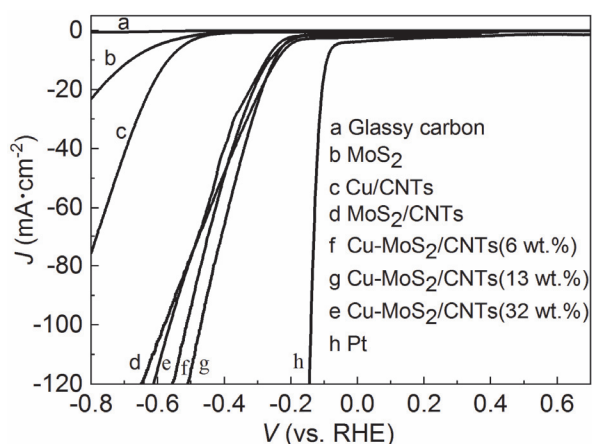


图4 不同催化剂的极化曲线图

3.3 塔菲尔(Tafel)曲线的绘制及结果讨论

以Tafel公式($\eta = a + b \lg j$)为理论基础,绘制了图5所示的Tafel曲线。从图5中可以观察到,上述各催化剂的Tafel斜率值在 $46\text{--}207 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 之间。除Pt电极之外,Cu-MoS₂/CNTs (13%)催化剂的Tafel斜率值最小($92 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),表明该目标催化剂能够在较小的超电势下得到较大的电流密度。另外,以目标催化剂为工作电极时,其 $92 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的Tafel斜率值可以确定电荷转移和电化学反应步骤是整个析氢反应的速率控制步骤。

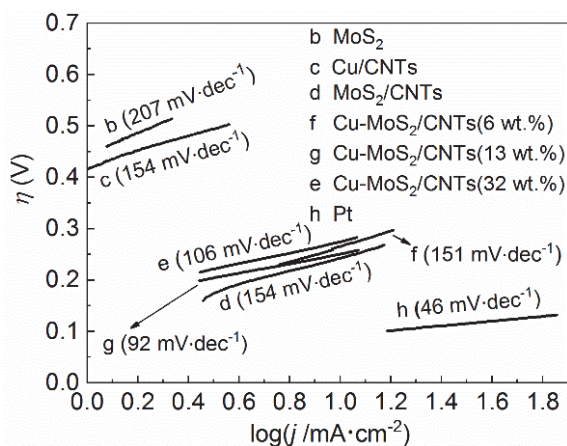


图5 催化剂的塔菲尔曲线

3.4 循环伏安曲线的扫描结果讨论及电化学活性面积大小

在处于非法拉第过程中双层充电区的电位范围内(0.1–0.2 V vs. RHE), 对各催化剂进行循环伏安曲线的扫描(如图6a–c)来比较催化剂的电化学活性面积。以电压为0.15 V vs. RHE下电流密度的差值($\Delta j = j_a - j_c$)为纵坐标, 扫速($20\text{--}180\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)为横坐标作图得到图6d, 线性拟合的斜率值即为各催化剂的双电层电容值(C_{dl}), 该值与催化剂的电化学活性面积成正比^[5]。结果显示, 目标催化剂Cu-MoS₂/CNTs (13%)的 C_{dl} 值可达12.2 mF·cm⁻², 是MoS₂/CNTs (6.6 mF·cm⁻²)和块体MoS₂ (2.0 mF·cm⁻²)的2倍和6倍, 这证明CNTs和Cu纳米颗粒的引入均增大了催化剂的电化学活性面积, 对提高目标催化剂析氢活性有很大的作用。

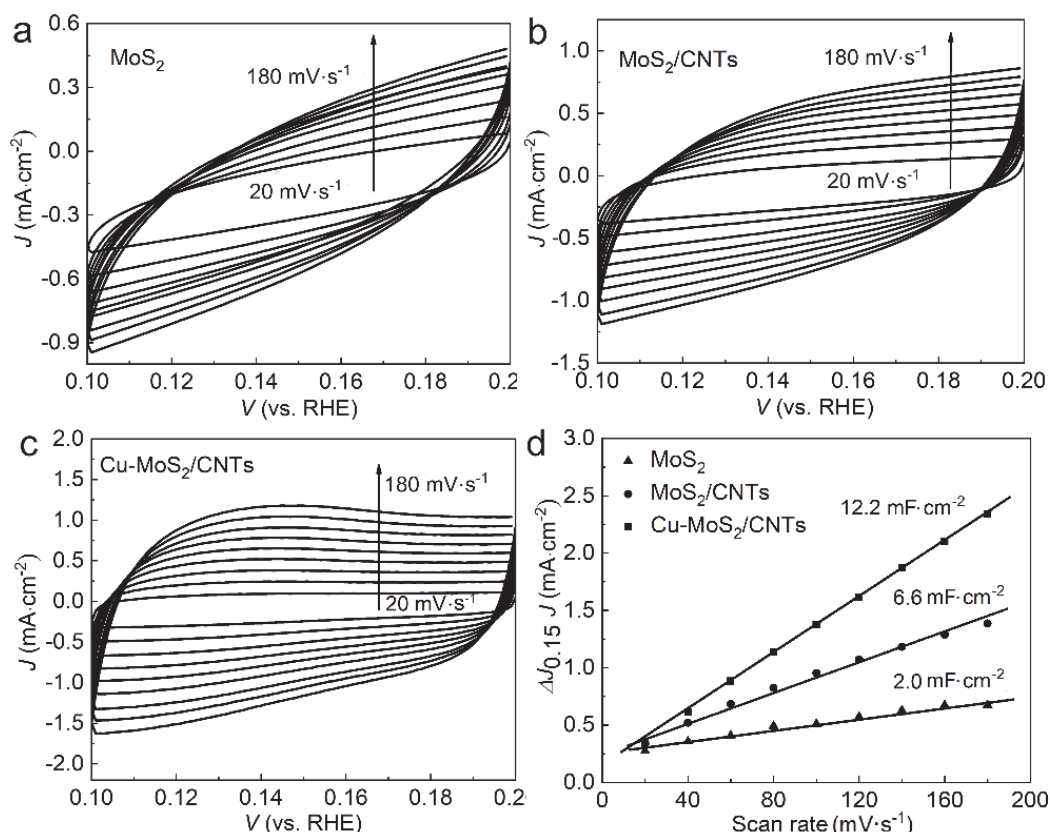


图6 催化剂MoS₂ (a)、MoS₂/CNTs (b)、Cu-MoS₂/CNTs (c)在不同扫速下的循环伏安曲线;
(d) 各催化剂的双电层电容值

3.5 电化学阻抗(EIS)测试

图7为各催化剂的电化学交流阻抗测试曲线。从图中可以清楚地看出, 相比MoS₂/CNTs和块体MoS₂, Cu-MoS₂/CNTs (13%)参与的电化学反应具有最小的电荷转移电阻, 说明Cu和CNTs的引入提高了催化剂材料的导电性。Cu-MoS₂/CNTs (13%)较强的导电能力以及电化学过程中较小的Tafel斜率值(b)代表其具有较快的析氢速率。

3.6 不同电极区气体收集结果与电解效率的评价

在10 mA·cm⁻²的恒电流密度下测试60 min, 并使用向下排水法收集工作电极和对电极两侧产生的气体。从10 min开始每间隔10 min读取气体体积, 并绘制气体量随时间的变化曲线(图8)。通过电流密度值计算理论析氢和析氧的气体体积, 与实际收集气体体积进行比较, 得到法拉第效率约为98%, 同时, 析氢量为析氧量的两倍。

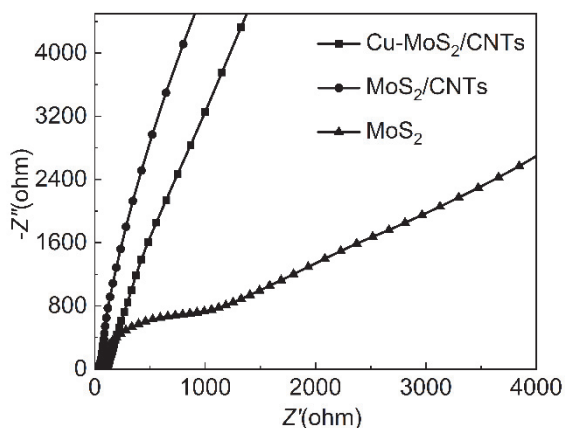
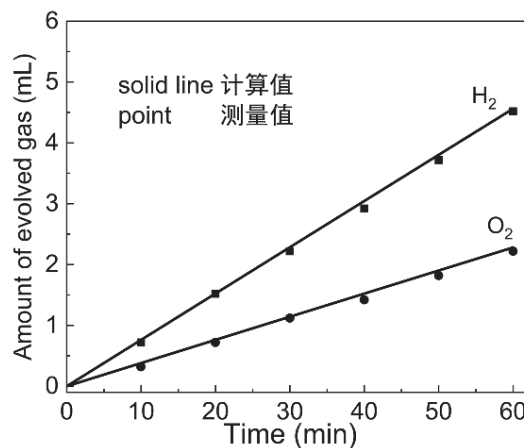
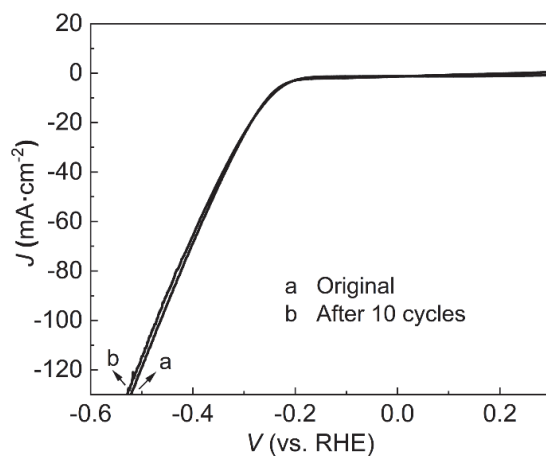


图7 各催化剂的交流阻抗复平面图

图8 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流密度下测试60 min, 收集气体的量随时间的变化曲线图

3.7 催化剂的稳定评价

通过循环伏安法测定Cu-MoS₂/CNTs (13%)的稳定性, 这是衡量催化剂的一个重要指标。在循环扫描10圈之后, 再对催化剂进行LSV曲线测定, 发现其析氢效果只有轻微下降, 这可能是由于部分催化剂从电极表面脱落造成的(图9), 说明目标催化剂在酸性条件下是十分稳定的。

图9 催化剂Cu-MoS₂/CNTs的稳定性测试

4 注意事项

在实验过程中需要注意的事项: (1) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaBH}_4$ 溶液由预备室统一配制; (2) 在制备电极时, 提醒学生正确抛光电极, 避免损坏玻碳电极以及抛光不干净对实验结果产生的影响; (3) 反应釜使用前由指导教师示范和讲授使用规范。① 水热合成反应釜放到烘箱内, 温度不超 220°C ; ② 水热反应结束, 晶化釜温度降至室温后, 把釜盖旋扭松开取出内衬; ③ 晶化釜使用完后要清洗干净, 防止生锈。

5 实验的实施和教学建议

该实验是结合无机化学、电化学和催化化学等多学科知识点的交叉性综合实验。在本科阶段向大四学生开放, 具体实验的实施和教学建议如下。

5.1 实验的实施

学生需要在实验课前进行文献调研, 初步了解电解水制氢的发展现状。本实验为10学时的综合实验, 实验实施分两阶段进行, 第一阶段完成含 MoS_2 和 MoS_2/CNTs 催化剂的制备(4学时), 第一阶段完成后, 实验室统一进行恒温下的水热反应; 第二阶段完成含不同负载量(5%–40%)Cu的催化剂电极材料($\text{Cu-MoS}_2/\text{CNTs}$)的制备以及后续的电化学表征(6学时), 合作完成数据分析和实验结果的讨论。

5.2 教学建议

教师在讲解时运用启发式教学, 调动学生的积极性, 促进学生深入思考, 培养学生的创新意识。实验指导以学生为主体, 教师主要起到引导和示范作用。实验结束后, 组织学生对实验中出现的问题进行交流和讨论。有兴趣的学生可加入到教师的课题组, 自行设计相关实验并做本科毕业论文。

5.3 考核机制

对于析氢阴极材料(催化剂)而言, 衡量其催化性能的好坏主要有以下几个特征参数。

(1) 起始析氢电位。

起始析氢电位是指阴极催化剂开始产氢时所对应的电极电位。理论的起始析氢电位为0 V vs. RHE, 受过电位的影响, 材料的起始析氢过电位往往比0 V vs. RHE更负。在相同的条件下, 材料的起始析氢过电位越小, 证明其催化效果越好。

(2) 塔菲尔斜率(b)。

塔菲尔斜率是指在较高的过电位区间内, 材料的过电势与电流密度对数值之间线性关系的斜率值。塔菲尔斜率值越小, 证明材料在一个低的过电位下就可以达到一个大的电流密度值, 更有利于氢气的析出。

(3) 阴极电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电势(η_{10})。

η_{10} 是不同阴极材料性能比较的一个重要参数, 是指析氢过程中电流密度达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需要的过电位值。 η_{10} 越小, 材料的析氢性能越好。

(4) 法拉第电流效率(FE)。

法拉第电流效率是指析氢过程中的实际产氢量与理论产氢量的比值, 用于衡量电流利用率的高低。

6 结语

本实验以科研前沿结合无机化学、电化学以及催化化学基础知识, 设计了一个综合实验。通过引导学生查阅文献, 合成 $\text{Cu-MoS}_2/\text{CNTs}$ 催化剂并将其应用到电解水制氢, 帮助学生了解科研最新发展方向。自行选择铜的负载量完成电催化剂的合成, 并分析由此引起的不可逆电极超电势差异的原因, 深入理解不可逆电极和超电势概念。此实验的开设, 有助于学生全面地提高实验技能和分析解决问题的能力, 为将来独立开展科学研究奠定基础。

参 考 文 献

- [1] 王赓, 郑津洋, 蒋利军, 陈健, 韩武林, 陈霖新. 科技导报, **2017**, 35 (22), 105.
- [2] 张琳, 要红昌, 李朝辉, 李中军. 大学化学, **2022**, 37 (2), 2108063.
- [3] 张志成, 张华. 物理化学学报, **2017**, 3 (10), 1923.
- [4] Hinnemann, B.; Moses, P.G.; Bonde, J.; Jorgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 127 (15), 5308.
- [5] Yang, H.; Liu, Y.; Luo, S.; Zhao, Z.; Wang, X.; Luo, Y.; Wang, Z.; Jin, J.; Ma, J. *ACS Catal.* **2017**, 7 (8), 5557.
- [6] Li, F.; Zhang, L.; Li, J.; Lin, X.; Fang, Y.; Huang, J.; Li, W.; Tian, M.; Jin, J.; Li, R. *J. Power Sources* **2015**, 292, 15.
- [7] Li, F.; Li, J.; Lin, X.; Li, X.; Fang, Y.; Jiao, L.; An, X.; Fu, Y.; Jin, J.; Li, R. *J. Power Sources* **2015**, 300, 301.