

# 二硫化钼薄膜的原位制备及其光电化学性能研究

郑朝, 孙明轩\*, 张强, 吴泓要

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

**摘要:**以钼酸( $H_2MoO_4$ )和硫氰酸铵( $NH_4SCN$ )为原料,将导电玻璃垂直悬挂在水热反应釜中,采用水热法在 220℃ 的条件下,成功原位制备出二硫化钼薄膜,并考察了不同反应时间(12、24、36 h)对水热法制备二硫化钼的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)对所制备的二硫化钼的物相、形貌和成分进行了表征。利用电化学工作站对二硫化钼薄膜电极进行光电化学、阻抗谱和 Mott-Schottky 曲线的测试,结果表明,水热反应 24 h 制备的样品具有更优异的光电化学性能。

**关键词:**二硫化钼;薄膜电极;水热法;表征;光电化学

中图分类号:O649.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0122-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.028

## In-situ preparation of molybdenum disulfide film and its photoelectrochemical performance

ZHENG Zhao, SUN Ming-xuan\*, ZHANG Qiang, WU Hong-yao

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Molybdenum disulfide film electrodes are in situ manufactured by hydrothermal method with molybdic acid and ammonium thiocyanate as raw materials and conductive glass hanging in the Teflon-sealed autoclave. The effect of hydrothermal time (12, 24 and 36 h) on the properties of  $MoS_2$  is investigated. The as-prepared samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photoelectrochemistry, electrochemical impedance spectra (EIS) and Mott-Schottky curve of  $MoS_2$  thin film electrodes are tested on an electrochemical workstation, which indicates that  $MoS_2$  sample prepared in 24 h of hydrothermal time possesses better photoelectrochemical performance.

**Key words:** molybdenum disulfide; film electrode; hydrothermal method; characterization; photoelectrochemical

自 1972 年日本科学家 Honda 和 Fujishima<sup>[1]</sup>在光电化学电池体系中用光照射  $TiO_2$  薄膜电极实现光催化分解水制氢气的重要成果之后,利用半导体将太阳光转化为电能和化学能的光电化学成为开发新能源的研究热点。太阳能在光电化学领域应用的关键是寻找合适的半导体材料。目前,已报道的半导体材料有  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CdS$ 、 $NiO$  等,而这些半导体材料存在禁带宽度较大、光生电子-空穴复合速率较快或光腐蚀等缺陷,因此,对现有半导体材料进行修饰改良或寻找新的半导体材料是光电化学和光催化领域研究的热点<sup>[2-4]</sup>。

近年来,具有层状结构的二硫化钼( $MoS_2$ )以其

独特的结构和性质引起物理、化学、材料和电子等领域研究者的关注<sup>[5]</sup>。单层二硫化钼是典型的“三明治”结构,中间为 Mo 原子层,上下为 S 原子,层内由稳定的化学键结合,层间由较弱的范德华力结合。特殊的结构使得二硫化钼具有良好的热、电、光、力学和催化等诸多性能,可应用于光催化制氢、降解有机污染物和光电化学等领域。相比于石墨烯这种零带隙的材料,二硫化钼是天然的半导体材料,且其能隙可以随层数增减来调节。当  $MoS_2$  由体结构减薄到单层,其禁带宽度会由 1.29 eV 增加到 1.80 eV,能带结构也由间接带隙转变为直接带隙<sup>[6]</sup>,因此,  $MoS_2$  在光电化学和光催化领域具有更广阔的应用

收稿日期:2017-09-12

基金项目:上海市教育委员会科研创新项目(15ZZ092);上海市青年教师培养资源计划资助项目(zzged14010);2016年上海市大学生创新训练项目(cs1605004)

作者简介:郑朝(1997-),男,本科,主要研究方向为纳米功能材料的制备及光电化学性能研究,gcsmxchengong@163.com;孙明轩(1983-),男,博士,副教授,主要从事纳米功能材料的制备、修饰及光电化学和光催化性能研究,通讯联系人,mingxuan@suces.edu.cn。

前景。目前,MoS<sub>2</sub>已成为新一代高性能纳米光电化学和光催化研究的热点材料之一,其作为主体催化剂或助催化剂被广泛的研究<sup>[7-8]</sup>。

目前 MoS<sub>2</sub> 的制备方法主要有水热法、前驱体法、模板法、插层法、高温硫化法等,其中水热法具有反应条件相对比较温和、污染小、成本低等优点。目前已有利用水热法制备 MoS<sub>2</sub> 粉体材料的报道,但还没有直接利用水热法在导电玻璃上原位生长 MoS<sub>2</sub> 薄膜的相关报道,并很少有关纯 MoS<sub>2</sub> 光电化学和电化学性能研究报道。因此,笔者利用一步水热法在导电玻璃上原位制备 MoS<sub>2</sub> 薄膜样品,考查了水热时间对样品的晶型、电化学和光电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

钼酸(H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)、硫氰酸铵(NH<sub>4</sub>SCN),均为分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司生产,使用前没有经过任何处理。FTO 导电玻璃(NSG 公司生产,光透过率>90%)。

称取 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(0.002 mol) 和 NH<sub>4</sub>SCN(0.006 mol) 置于烧杯中,并加入 70 mL 去离子水,搅拌 30 min 后,转移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中。将切割好的导电玻璃(长 1.5 cm,宽 1 cm)垂直悬挂在水热反应釜中,密封,在 220℃ 下分别保温

12、24 h 和 36 h。冷却至室温后,将负载了二硫化钼的导电玻璃取出,用去离子水 and 无水乙醇反复冲洗,最后在 80℃ 下干燥,即可得到三组不同水热时间制备的薄膜。

### 1.2 样品的表征

样品的 XRD 通过荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)进行测试分析。利用扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-7000F 型,日本)观察样品的形貌。样品的元素组成利用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA 系统的 X 射线光电子能谱(XPS,Mg 靶,高压 14.0 kV,功率 250 W,通能为 93.9 eV)测试表征。样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)由日本岛津公司的紫外-可见漫散射仪(UV-3600)来测量(200~800 nm)。

### 1.3 光电化学性能测试

利用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 电化学工作站(Electrochemical workstation),以 CHF-XM-500 W 氙灯(配有 420 nm 滤光片)为光源,采用三电极体系(MoS<sub>2</sub> 薄膜为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极)和 0.05 mol/L 的电解质溶液对二硫化钼薄膜电极进行光电化学性能测试。

交流阻抗(EIS)和 Mott-schottky 曲线采用普林斯顿 4000 电化学工作站测试,在暗态下采用三电极

(上接第 121 页)

导热性使负极较易散热,使其中硅膨胀率有所降低不易破裂粉化。硅质量分数为 20% 的硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料在 200 mA/g 电流密度下充放电 20 次后比容量为 645.4 mAh/g,其容量保持率是 83.65%。

实验表明,随着硅质量分数的增加,其首次放电比容量增加,但是多次充放电后,其容量保持率降低,循环性能变差,体现了硅具有大的充放电比容量和体积变化大易粉化破碎的特性。硅质量分数为 20% 时,负极材料具有较好的综合性能,说明此比例材料中硅的分散包裹最好。

### 参考文献

- [1] Song T, Xia J, Lee J H, *et al.* Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1710-1716.
- [2] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2949-2954.
- [3] Lee B S, Son S B, Park K M, *et al.* Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 206(2): 267-273.
- [4] 陈素怡, 余林, 孙明, 等. 锂离子电池硅基薄膜负极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2016, (11): 2260-2262.
- [5] Xiao L, Guo Y, Qu D, *et al.* Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials[J]. J. Power Sources, 2013, 225: 286-292.
- [6] 杨绍斌, 刘远鹏. 锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 140-143.
- [7] 时志强, 郭春雨, 易炜, 等. 催化石墨化 MCMB 用作锂离子电池负极材料[J]. 电源技术, 2009, (12): 1061-1063.
- [8] 张拯, 崔芒伟, 蒋海炜, 等. 锂离子电池复合负极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, (7): 18-20.
- [9] 张培新, 汪静伟, 黄亮, 等. 锂离子电池硅基负极材料研究现状与发展趋势[J]. 深圳大学学报(理工版), 2014, (5): 441-451.
- [10] An D M, Guo Y P, Zou B, *et al.* A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash[J]. Biomass & Bioenergy, 2011, 35(3): 1227-1234. ■

体系, MoS<sub>2</sub> 薄膜为工作电极, Pt 为对电极和饱和甘汞为参比电极, 电解液为 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

## 2 结果与讨论

在 220℃ 下分别水热反应 12、24 和 36 h 所制得的二硫化钼的 XRD 图谱如图 1 所示。用软件 High-Score Plus 进行 PDF 卡片比对发现, 与二硫化钼的 PDF 卡片 (JCPDS No. 01-086-2308) 基本吻合。13.9°、33.5°、39.6° 和 58.9° 处出现的衍射峰分别对应于六方晶系的 MoS<sub>2</sub> 的 (002)、(100)、(103) 和 (110) 晶面, 且没有杂质峰出现, 说明通过钼酸和硫氰酸铵成功制备出纯度较高的二硫化钼。从图 1 中可以看出, 不同水热反应时间制备的二硫化钼样品的 XRD 衍射峰的强度不同, 与 12 h 水热反应所制备的 MoS<sub>2</sub> 样品的衍射峰相比, 24 h 和 36 h 水热反应制备的样品的衍射峰强度增强, 说明水热反应时间越长, 所制备的二硫化钼样品的结晶性越好。伴随反应时间的延长, 其各个晶面的衍射峰的半高峰宽也变的更窄。根据 Scherrer 公式可估算出 12、24 h 和 36 h 所得 MoS<sub>2</sub> 样品的晶粒尺寸分别为 15.46、22.09 nm 和 38.68 nm, 可见随着反应时间的延长, 所制备的二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 晶粒尺寸也会相应地增加。另外, 根据有关研究, (002) 晶面的衍射峰值越强, 其堆积的层数越多。所制备的 3 组 MoS<sub>2</sub> 的 XRD 图谱中, (002) 晶面所对应的特征峰特别突出, 表明该水热法制得的二硫化钼沿 C 轴有很强的取向, 并且有着良好的层状堆积性。

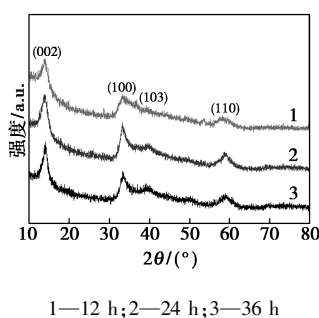
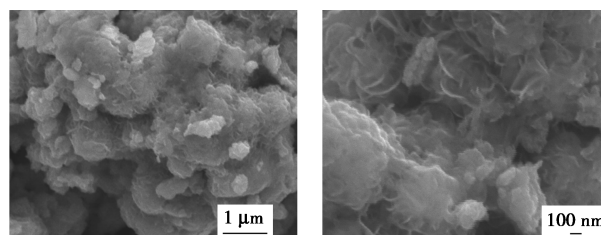


图 1 二硫化钼的 XRD 图谱

水热反应 24 h 制备的二硫化钼的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 样品由颗粒尺寸不均匀的纳米花状微粒相互堆积而成, 微粒表面出现了薄层的花瓣状结构, 通过花瓣的中心向四周扩散。同时可以看出, 该结构具有较大的比表面积。由图 2(b) 可以看出, 二硫化钼结构是由许多薄层花瓣所形成的并且有序地堆积成了纳米花状结构, 其花瓣的片层结构厚度为 10~15 nm 左右。该结构具

有较大的比表面积, 由此决定了其在光电化学和光催化领域的广阔应用前景。



(a) 放大倍数较小的 SEM 图 (b) 放大倍数较大的 SEM 图

图 2 二硫化钼的 SEM 图

水热 24 h 制备的 MoS<sub>2</sub> 的 XPS 图谱如图 3 所示。

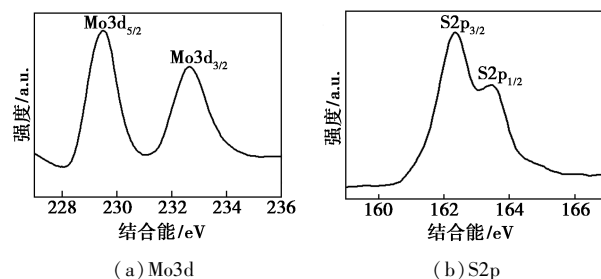
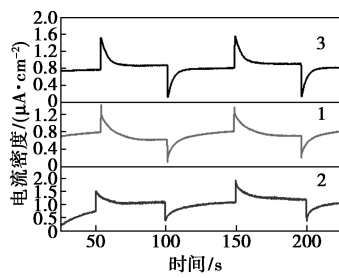


图 3 二硫化钼的 XPS 图

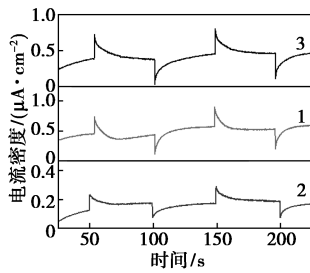
从图 3(a) 可以看出, Mo 3d 的 XPS 图谱中存在 2 个特征峰, 其峰值分别位于结合能 229.4 eV 和 232.6 eV 附近, 对应于 MoS<sub>2</sub> 中钼元素的 Mo(3d<sub>5/2</sub>) 和 Mo(3d<sub>3/2</sub>), 说明样品中存在价态为 +4 的钼离子 (Mo<sup>4+</sup>)。从图 3(b) 中可以看出, S 2p<sub>1/2</sub> 和 S 2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 162.4 eV 和 161.3 eV, 证明 S 元素在样品中以 S<sup>2-</sup> 形式存在。根据 XPS 的数据分析可知, 通过一步水热法在导电玻璃上成功原位制备了 MoS<sub>2</sub> 薄膜。

在 220℃ 下, 不同水热反应时间的 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极的瞬态光电流如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 水热反应时间为 12、24 h 和 36 h 所得 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极在紫外-可见光照射下的光电流密度分别为 0.028、0.122 μA/cm<sup>2</sup> 和 0.049 μA/cm<sup>2</sup>, 而在可见光照射下的光电流密度分别为 0.007、0.021 μA/cm<sup>2</sup> 和 0.015 μA/cm<sup>2</sup>。由此可见, 水热反应 12 h 的样品的光电流值最小, 这与其结晶性比其他 2 组样品差有关。随着水热时间的延长, 得到的 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极的光电响应有所提高, 水热 24 h 的样品的光电响应达到最大值。随后, 光电响应随水热时间增加而减小, 这是由于水热时间过长, 使得 MoS<sub>2</sub> 薄膜厚度增加, 导致光生载流子的传导性变差。



(a) 紫外可见光

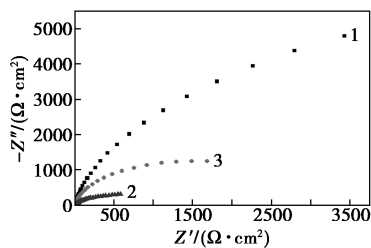


(b) 可见光

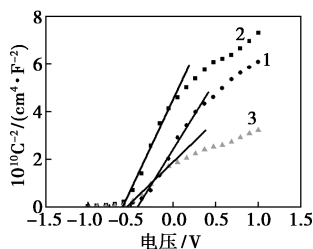
1—12 h; 2—24 h; 3—36 h

图4 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极在紫外可见光和可见光照射下的瞬态光电流

MoS<sub>2</sub> 电极的 EIS 曲线和 Mott-Schottky 曲线如图 5 所示。



(a) EIS 曲线



(b) Mott-Schottky 曲线

1—12 h; 2—24 h; 3—36 h

图5 MoS<sub>2</sub> 电极的 EIS 曲线和 Mott-Schottky 曲线

电化学阻抗谱(EIS)可以用来测试电解液和半导体界面的电荷转移情况和阻抗的相对大小。由图 5(a)可以看出,随着水热时间的增加,曲线的半径有减小的趋势,但时间过长曲线半径反而增加。说明延长水热反应的时间,可使薄膜电极的电荷转移阻抗降低,但水热时间过长,薄膜厚度增加,电荷转

移性能变差。为了进一步分析 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极,由图 5(b)可以看出,平带电位的数值近似等于 Mott-Schottky 曲线的切线与横坐标的交点对应的电压值。水热 12、24 h 和 36 h 制备的 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极的平带电位分别为 -0.412、-0.592、-0.531 V。平带电压越负,经光照跃迁到导带上的电子具有更强的还原能力,从而具有更好的光催化和电化学性能,所得结果与瞬态光电流和阻抗结果一致。

### 3 结论

利用钼酸和硫氰酸铵为起始原料,经一步水热法原位制备了 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极,考察了水热时间对 MoS<sub>2</sub> 薄膜性能的影响。制备过程无需特殊设备,也不需要复杂的后处理过程。XRD 和 XPS 测试表征证实了 MoS<sub>2</sub> 薄膜被成功制备。所得 MoS<sub>2</sub> 主要为六方晶系,花瓣状的片层结构有序堆垛成了纳米花状结构。光电化学和电化学测试结果表明,水热 24 h 所得样品的瞬态光电流值最大,界面电荷转移电阻更小,且具有更负的平带电位。

### 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Sun M X, Fang Y L, Wang Y, et al. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/graphene/rutile TiO<sub>2</sub> nanorod ternary composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 520-527.
- [3] Wang Y, Sun M X, Fang Y L, et al. Ag<sub>2</sub>S and MoS<sub>2</sub> as dual, co-catalysts for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants over CdS[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 779-787.
- [4] Han C, Yang M Q, Xu Y J, et al. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16: 16891-16903.
- [5] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nature Chemistry, 2013, 5: 263-275.
- [6] 雷天民, 吴胜宝, 张玉明, 等. 单层 MoS<sub>2</sub> 的电子结构及光学性质[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 12(42): 2477-2480.
- [7] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution of CdS by loading MoS<sub>2</sub> as co catalyst under visible light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 7176-7177.
- [8] Liu L, Huang Z B, Peng Y T, et al. Enhanced lubrication and photocatalytic degradation of liquid paraffin by coral-like MoS<sub>2</sub>[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41: 7674-7680. ■