

MoS₂/石墨烯复合阴极材料的制备及微生物电解池催化产氢性能

代红艳^{1,2}, 杨慧敏¹, 刘 究³, 简 选¹, 郭敏敏¹, 曹乐乐¹, 梁镇海¹

(1. 太原理工大学化学化工学院, 太原 030024; 2. 太原学院市政与环境工程系, 太原 030032;
3. 太原师范学院化学系, 太原 030031)

摘要 采用水热法合成了一系列 MoS₂/石墨烯(Gr)复合物, 并制成碳基复合电极. 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、线性扫描伏安法等手段对材料进行表征, 研究了 MoS₂/Gr 电极作为微生物电解池(MEC)阴极的产氢性能. 结果表明, MoS₂/Gr 复合材料呈现三维层状结构, 且负载在石墨烯上的 MoS₂ 为无定形 MoS₂. (NH₄)₂MoS₄ 和氧化石墨烯的最佳原料配比为 1:1, 当滴涂量为 1.5 mg/cm² 时, 电极的析氢催化能力最强. 在 MEC 产氢实验中, MoS₂/Gr 阴极 MEC 的平均产氢电流密度、产氢率、库仑效率、氢气回收率和阴极氢气回收率分别为 (9.96±0.65) A/m², (0.424±0.041) m³H₂/(m³·d), (89.11±5.87)%, (70.47±6.78)% 和 (78.86±2.49)%, 均高于 Pt/C 阴极 MEC; 其能量回收率也与后者相媲美. 另外, MoS₂/Gr 具有良好的长期稳定性, 且价格便宜, 适于实际应用.

关键词 二硫化钼/石墨烯; 碳基电极; 微生物电解池; 产氢性能

中图分类号 O646; O614 **文献标志码** A

氢气是一种能量密度高、无污染的可再生清洁能源. 传统的制氢技术 90% 以上依赖于化石能源, 只有 4% 来自于电解水、光解水^[1] 和其它方式, 生产成本低、能源消耗大, 且伴随着多种污染问题. 微生物电解池(MEC)是一种能够同时处理有机废水和产氢的新技术^[2], 且无任何新增污染问题, 近年来受到广大学者的关注. 在 MEC 中, 阳极微生物分解有机物产生电子和质子, 电子通过外电路到达阴极, 质子通过溶液达到阴极区, 在外加辅助电压(大于 0.14 V)下两者结合产生氢气. MEC 的阴极对产氢有很大影响. 性能优良的阴极能够降低析氢反应活化能, 加快化学反应速度, 且具有良好的电化学稳定性和长的寿命^[3]. 铂基催化剂是析氢反应的最佳催化剂, 但其价格昂贵且稀少. 此外, 废水中的一些化学物质(如硫化物等)容易导致铂中毒^[4].

二硫化钼(MoS₂)是一种抗磁性且具有半导体性质的化合物, 对析氢反应具有较好的电催化活性, 且储量较大, 价格较便宜, 所以人们将其作为替代贵金属铂的析氢催化剂加以广泛研究^[5-7]. 研究表明, MoS₂ 的析氢活性与边缘活性位点和硫空位的数量关系密切^[8]. 然而, MoS₂ 的二维结构严重限制了暴露活性位点的数目^[9]. 同时, 多层 S-Mo-S 垂直堆砌使 MoS₂ 的导电性能较差, 限制了其与电极之间的电子传输速度^[10]. 因此让二硫化钼暴露更多的活性位点, 增大导电性能, 是改善 MoS₂ 基电极析氢能力的关键. 石墨烯具有很大的比表面积、超强的力学性能、较高的导电和导热等优异性能^[11,12], 是一种理想的催化剂载体^[13]. 如果将 MoS₂ 均匀负载在石墨烯表面, 可以增大 MoS₂ 的比表面积, 使暴露在外面的活性位点增多, 同时增强其导电能力, 进而提高催化析氢能力.

本文利用四硫代钼酸铵[(NH₄)₂MoS₄]和氧化石墨烯(GO)制成 MoS₂/石墨烯(MoS₂/Gr)复合材料, 将其滴涂在碳纸上制成析氢电极, 通过线性扫描伏安曲线探讨了两者间的最佳配比以及最佳滴涂量. 将最佳电极用于 MEC 产氢, 并与载铂碳纸(Pt/C, 铂负载量 0.5 mg/cm²) 电极进行了比较.

收稿日期: 2017-04-21. 网络出版日期: 2017-12-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51703151)和山西省自然科学基金(批准号: 201601D011023)资助.

联系人简介: 梁镇海, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事应用电化学方面的研究. E-mail: liangzhenh@sina.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四硫代钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$, 纯度 99.97%] 和水合肼(HHA) 购于国药集团化学试剂有限公司. 氢氧化钠、乙酸钠、氯化钾、氯化铵、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠等购于天津市科密欧化学试剂有限公司. Nafion 溶液(D-521 分散液, 质量分数为 5% 的水和 1-丙醇溶液) 购于 Alfa Aesar(中国) 化学品有限公司. 所用试剂均为分析纯, 实验配制溶液所用水为去离子水. Pt/C 碳纸(铂负载量 0.5 mg/cm^2) 和空白碳纸(CP) 购于上海河森电气有限公司.

扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F, 日本 JEOL 公司, 工作电压 10.0 kV); 透射电子显微镜(TEM, G2 F20, 美国 FEI 公司, 加速电压为 200 kV); X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000, 日本 Shimadzu LabX 公司, Cu $K\alpha$ 射线源, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA); X 射线光电子能谱分析仪(XPS, $K\alpha$, 英国 Thermo 公司; 激励光源为 Mg $K\alpha$); Autosorb-iQ 孔径分布测试仪(Quadrastorb, 美国康塔仪器公司, 脱气温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 真空度 1.197 Pa); VMPZ 电化学工作站(美国 Princeton Applied Research 公司)、气相色谱仪(6890NT, 美国 Agilent Inc. 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 MoS_2/Gr 复合材料的制备 采用简单的水热法制备 MoS_2/Gr 复合材料. 称取一定量的 GO 置于烧杯中, 加入去离子水后超声处理. 待 GO 完全溶解后, 向溶液中加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, 继续超声处理 0.5 h. 然后向溶液中加入 2 mL 水合肼, 用玻璃棒搅拌均匀后将溶液转移至不锈钢反应釜中, 于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h. 将反应釜冷却至室温, 收集釜中的黑色沉淀物, 用去离子水和无水乙醇冲洗数次后, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥. 实验共制备 5 种不同原料配比的复合材料, 具体原料比见表 1.

Table 1 Material ratio for MoS_2/Gr composites

Serial number	$m(\text{GO})/\text{mg}$	$m[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]/\text{mg}$	$V(\text{HHA})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$m(\text{MoS}_2)/m(\text{Gr})$
1#	30	120	2	30	2.46:1
2#	40	80	2	40	1.23:1
3#	40	40	2	40	0.62:1
4#	80	40	2	80	0.31:1
5#	80	20	2	80	0.15:1

1.2.2 阴极的制备 将碳纸裁成 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的小块, 依次用 1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液浸泡 2 h 以去除碳纸表面的杂质, 然后用去离子水浸泡 5 h 后晾干备用. 称取一定量的 MoS_2/Gr 催化剂, 放入无水乙醇中超声 0.5 h 制成均匀的悬浊液. 用移液枪吸取该悬浊液, 将其均匀滴涂在处理好的碳纸上(两面均涂). 自然干燥后, 在上面滴涂 $10 \text{ } \mu\text{L}$ 0.02% (质量分数) Nafion 溶液, 并在室温下晾干, 即制备出 MoS_2/Gr 负载量为 1 mg/cm^2 的电极. 用线性扫描法选出最佳催化剂后, 改变碳纸负载量 ($0.5, 1, 1.5, 2, 3 \text{ mg/cm}^2$) 以确定最佳负载量. 通过线性扫描法选出最佳电极后, 将其应用于 MEC 产氢, 并与 Pt/C 和空白碳纸电极进行比较.

1.2.3 MEC 的结构和产氢实验 采用单室瓶状 MEC, 有效容积为 80 mL. 阳极为已运行 3 个月的双室微生物燃料电池(MFC)中的碳毡阳极($2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$), 阴极为所制备的负载 MoS_2/Gr 碳纸电极, 阳极和阴极之间的距离为 1.5 cm. 用包皮铜导线将阳极、阴极和外加电源连成回路. 在 MEC 中注入 20 mL 已经在 MFC 中驯化好的细菌悬液, 然后加入 50 mL 营养液. 该营养液中包含 $1.36 \text{ g/L NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (有机碳源)、 0.13 g/L KCl 、 $0.31 \text{ g/L NH}_4\text{Cl}$ 、20 mL 微量元素液以及 100 mmol/L 的磷酸盐缓冲溶液. 该 MEC 以批次运行方式运行, 外加 0.7 V 电压, 运行温度为室温. 当 MEC 的产氢电流低于 0.5 mA 时, 更换 50 mL 新鲜的营养液并曝 N_2 15 min. 同时将电极暴露在空气中以防止产甲烷菌的生长. 为了防止空白碳纸电极上有微生物附着, 每运行一个周期后将空白碳纸电极超声清洗. 所有的实验均进行 3 次平行实验.

1.2.4 性能测试 MoS_2/Gr 复合材料的表面形貌和结构分析采用 SEM, TEM 和 XRD 方法表征, 元素价态分析采用 XPS 表征. 应用电化学工作站对阴极进行线性扫描、塔菲尔和阻抗测试. 线性扫描的范

围为 $-0.9\sim 0$ V, 扫描速率为 10 mV/s; 塔菲尔曲线的扫描范围为 $-0.9\sim 0.3$ V, 扫描速率为 10 mV/s; 阻抗谱的测试条件为振幅 10 mV, 频率 100 kHz ~ 10 mHz. 采用三电极体系, 以制备的碳纸电极为工作电极, 铂棒电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极. MEC 的产氢电流每隔 0.5 h 测量记录一次. 用排水法测量 MEC 产气量, 用气相色谱仪分析气体的组成. MEC 的氢气回收率、氢气产率、能量回收率(包括电能回收率和整体能量回收率)的计算参考文献[14]方法.

2 结果与讨论

2.1 MoS₂/Gr 复合材料的表征

MoS₂/Gr 复合材料的 SEM 和 TEM 照片见图 1. 从单独的石墨烯和 MoS₂ 的 SEM 照片[图 1(A) 和 (B)]中可以看出, 石墨烯的片层较薄, MoS₂ 呈块状结构. MoS₂ 与石墨烯结合后, 复合材料呈现三维层状结构, 片层的厚度为 $5\sim 15$ nm. 与 MoS₂ 块状结构相比, 这种超薄的片层结构可以明显增大材料的比表面积(经 BET 测试, MoS₂/Gr 的比表面积为 37.825 m²/g, MoS₂ 的比表面积为 4.197 m²/g, 前者是后者的 9 倍), 有利于更多 MoS₂ 析氢活性位点暴露. 从图 1(E) 中可以看出, MoS₂ 分散在石墨烯表面. 高倍 TEM 照片[图 1(F)]显示, 负载在石墨烯表面的 MoS₂ 晶格条纹极不规整, 只有一小部分可看出晶格条纹, 说明该复合物中的 MoS₂ 是无定形的^[15]. 这种无定形的 MoS₂ 有着较强的析氢活性, 无序结构中短程有序的原子排布对析氢活性的提升也有一定贡献^[16].

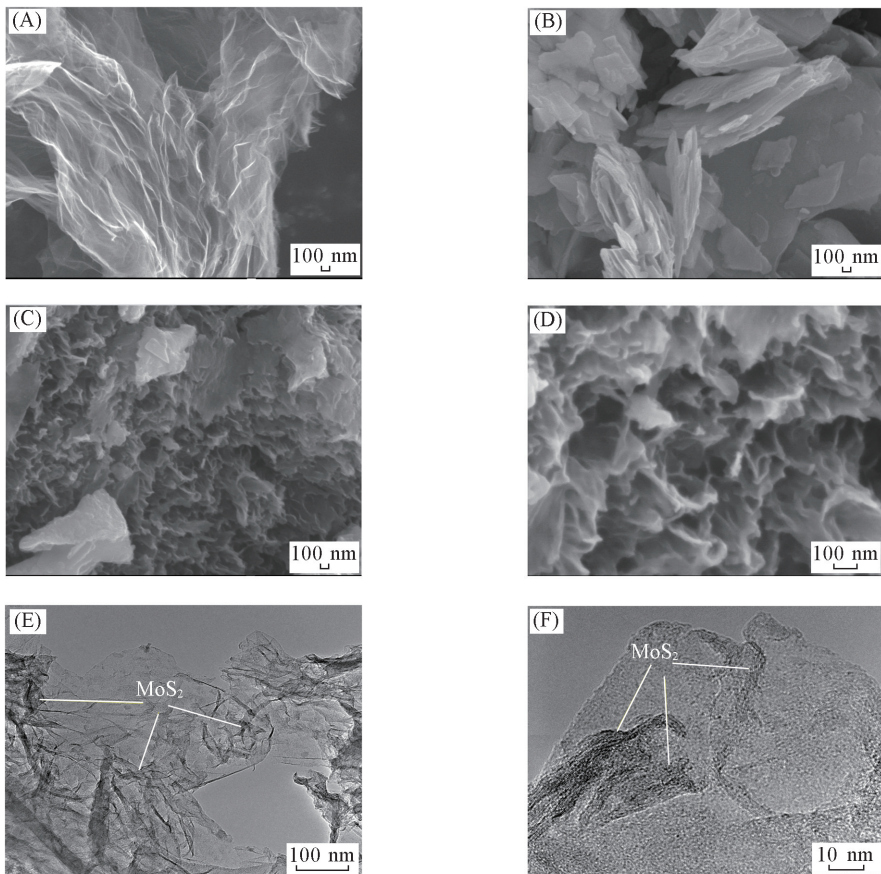


Fig.1 SEM images of graphene(A), MoS₂(B), 3#MoS₂/Gr(C, D) and TEM images of 3#MoS₂/Gr(E, F)

复合材料的 XRD 谱图(该图在文中未给出)中没有出现明显的衍射峰, 进一步说明该复合物是一个无定形化合物.

图 2(A) 为 3#MoS₂/Gr 的 XPS 全谱图. 可以看出, 该复合物中含有 C, O, S 和 Mo 元素^[17], 未见其它元素. 在 C_{1s} 的高分辨率 XPS 谱图 [图 2(B)] 中, 2 个拟合峰的结合能分别位于 284.8 和 286.1 eV

处, 分别由芳香环中 $C=C/C-C$ 键和 $C-O/C-O-C$ (羟基和环氧树脂碳) 键中 C 的结合能引起^[18,19]. 图 2(C) 为 Mo_{3d} 的高分辨率 XPS 谱图. 共获得 4 个拟合峰: 结合能位于 228.9 和 232.8 eV 处的拟合峰分别代表 MoS_2 中的 $Mo_{3d_{5/2}}^{4+}$ ^[17] 和 $Mo_{3d_{3/2}}^{4+}$ ^[20]. 236.03 eV 处出现拟合峰说明 Mo^{4+} 被氧化成了更高的 Mo^{6+} , 这可能是该复合物在制备过程中被空气中的氧气氧化成了 MoO_3 ^[21] 或 MoO_4^{2-} ^[17]. 位于 229.8 eV 处的拟合峰的出现说明在硫化过程中 Mo^{6+} 被部分还原为 Mo^{5+} ^[17]. S_{2p} 的高分辨率 XPS 谱图中 [图 2(D)] 出现 4 个拟合峰: 结合能位于 161.8 和 163.3 eV 处的拟合峰代表了 S^{2-} 中的 $S_{2p_{3/2}}$ 和 $S_{2p_{1/2}}$ ^[21]; 164.7 eV 处出现拟合峰说明 S_2^{2-} 或 S^{2-} 的存在^[22], 这种价态的 S 可能对析氢反应有很好的催化效果; 还有 1 个拟合峰出现在 168.8 eV 处, 这可能是残留在 MoS_2 片边缘的 SO_3^{2-} 中的 S^{4+} ^[23]. 根据每种元素的峰面积得出 3# MoS_2/Gr 催化剂中 $Mo/S/C/O$ 原子比为 1:2.6:19.5:3.7, Mo, S, C, O 质量分数分别为 20.3%, 17.66%, 49.50%, 12.50%. 进一步计算了不同价态的 Mo 和 S 所占比例, $Mo^{4+}, Mo^{5+}, Mo^{6+}$ 所占比例分别为 62.0%, 21.4%, 16.6%; 而 S^{2-}, S_2^{2-}, S^{4+} 所占比例分别为 76.8%, 12.9%, 10.3%. 可知 3# MoS_2/Gr 催化剂中物质组成较复杂, 除大部分以 MoS_2 ^[17,20] 形式存在外, 还有 MoO_3 ^[21], MoO_4^{2-} ^[17] 及 SO_3^{2-} ^[23] 等.

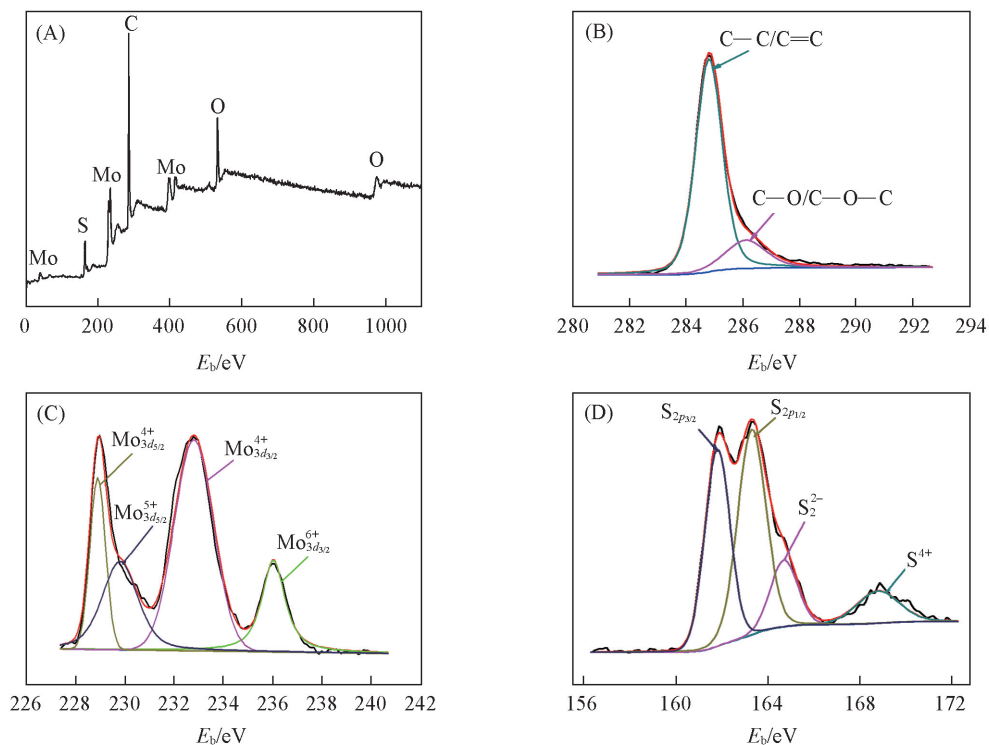


Fig.2 XPS spectra of MoS_2/Gr

(A) Survey spectrum; (B)—(D) high resolution XPS spectra of C_{1s} , Mo_{3d} and S_{2p} , respectively.

2.2 MoS_2/Gr 催化剂的电化学性能

将不同配比的 MoS_2/Gr 催化剂(表 1)负载在碳纸上, 负载量为 1 mg/cm^2 , 在电化学工作站上进行线性扫描伏安(LSV)测定. 为了对比, 对 Pt/C 和空白碳纸电极也进行了线性扫描. 从图 3(A)中可以看出, 在扫描范围内空白碳纸电极的电流响应最小, 说明空白碳纸对析氢反应的催化能力最小. MoS_2/Gr 电极的电流响应均大于空白碳纸, 说明 MoS_2/Gr 复合物有一定的析氢催化能力, 但原料配比不同, 复合物的析氢催化能力不同. 随着催化剂中 MoS_2/Gr 比的减小, 其析氢催化能力先增强后减弱. 原因可能是 MoS_2 有析氢催化能力, 但有效比表面积较小, 导电性较差; 随着 Gr 成分的增多, 复合物的有效比表面积增大, 使更多的析氢活性位点暴露, 同时, Gr 改善了材料的导电性, 所以催化剂的催化性能得到改善; 如果催化剂中 Gr 的比例过大, 虽然材料的导电性会更好, 但 MoS_2 过少, 析氢活性位点不足, 从而降低材料的催化活性. 3# MoS_2/Gr 的催化能力比 1#, 2#, 4# 和 5# MoS_2/Gr 都强, 说明 3# MoS_2/Gr 中

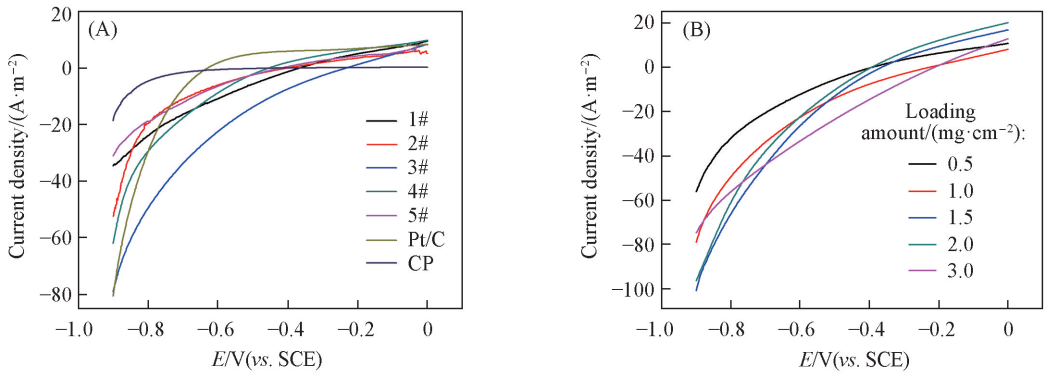


Fig.3 LSV curves of the electrodes loaded with 1 mg/cm² composites (1#—5#), Pt/C and CP cathode (A) and the electrodes with different loading amounts of 3# composite (B)

MoS₂/Gr 比最佳. 与 Pt/C 碳纸电极相比, 虽然在 -0.9~-0.896 V (*vs.* SCE) 扫描范围内, 3# MoS₂/Gr 的电流密度稍小, 但在 -0.895~0 V (*vs.* SCE) 的范围内, 3# MoS₂/Gr 的电流密度均大于 Pt/C 碳纸电极, 且析氢起始电位小于 Pt/C, 说明 3# MoS₂/Gr 的析氢催化能力优于 Pt/C 碳纸电极.

选择 3#MoS₂/Gr 为最佳催化剂后, 改变碳纸上 MoS₂/Gr 的负载量 (分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 mg/cm²), 用线性扫描的方法确定最佳负载量. 如图 3(B) 所示, 在 -0.9~-0.59 V (*vs.* SCE) 的扫描范围内, 随着 3#MoS₂/Gr 负载量的增加, 碳纸电极的催化能力先增强后减弱. 当 MoS₂/Gr 的负载量为 1.5 mg/cm² 时, 电极的催化效果最佳. 虽然在 -0.589~-0.3 V (*vs.* SCE) 扫描范围内, 负载量为 1.5 mg/cm² 的碳纸电极的电流响应比负载量为 3 mg/cm² 的碳纸电极稍小. 考虑到 MEC 的外加电压环境和电极成本等因素, 确定 1.5 mg/cm² 的 MoS₂/Gr 负载量较合适.

塔菲尔斜率是电催化剂的 1 个固有属性. 催化剂的塔菲尔斜率越小, 析氢反应速率越快^[24]. 根据析氢反应动力学模型, 在酸性 (0.5 mol/L H₂SO₄) 条件下, 塔菲尔斜率为 30, 40, 120 mV/dec 时, 反应速度控制步骤分别为 Tafel, Heyrovsky, Volmer 步骤^[25]; 而在中性条件下, 析氢反应动力学较酸性条件慢^[26]. Pt 在酸性条件下塔菲尔斜率为 30 mV/dec^[27,28], 反应控制速率步骤为 Tafel 步骤. 由图 4 可见, MoS₂/Gr 和 Pt/C 的塔菲尔斜率远低于空白碳纸电极 (89.6 mV/dec), 说明两者的析氢催化活性远高于空白碳纸. Pt/C 的塔菲尔斜率为 41.9 mV/dec, 大于 30 mV/dec, 验证了中性条件下的析氢反应动力学较酸性条件慢这一结论. 而 MoS₂/Gr 的塔菲尔斜率为 38.3 mV/dec, 说明 MoS₂/Gr 的析氢反应速度较 Pt/C 快. 通过塔菲尔曲线进一步计算交换电流密度, 发现 MoS₂/Gr 的阴极交换电流密度为 2.38 A/m², 略高于 Pt/C (2.11 A/m²), 这一结果与线性扫描的结果一致.

通过电化学交流阻抗谱 (EIS) 进一步分析 MoS₂/Gr (3#, 1.5 mg/cm²) 的内阻分布情况, 结果见图 5. 在 Nyquist 图中, 高频区的曲线与实轴的截

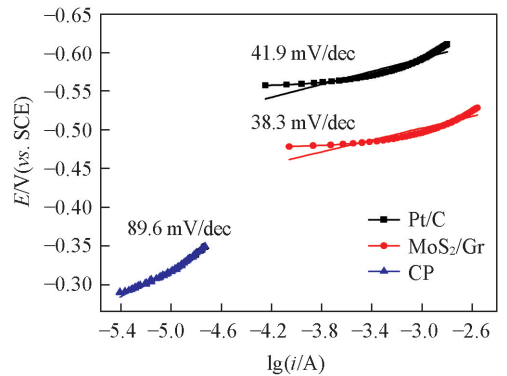


Fig.4 Tafel plots for 3#MoS₂/Gr (1.5 mg/cm²), Pt/C and CP

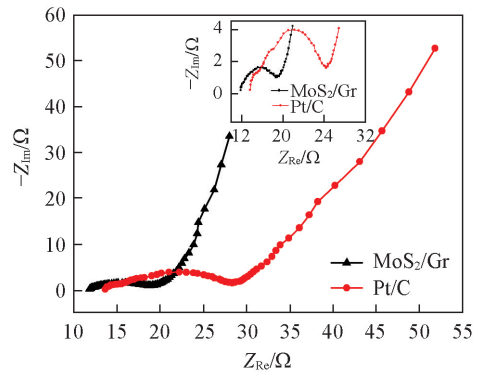


Fig.5 Nyquist plots of 3#MoS₂/Gr (1.5 mg/cm²) and Pt/C

EIS tests were conducted under the condition of open circuit voltage with a potential amplitude of 10 mV over a frequency range of 100 kHz—10 mHz. Inset: Medium-high frequency part.

距代表欧姆内阻,中低频区半圆的直径代表电荷转移内阻^[29],低频区的直线部分代表扩散内阻.从图5可以看出,MoS₂/Gr和Pt/C电极的欧姆内阻相差不大,分别为11.8和13.6 Ω. MoS₂/Gr电极的电荷转移内阻约为7 Ω,小于Pt/C电极(14.7 Ω),说明发生在MoS₂/Gr电极表面的反应速率较快.这与前面的线性扫描和塔菲尔斜率分析一致.通过电化学测试可以得出,3#MoS₂/Gr的析氢催化活性最好,且最佳的催化剂负载量为1.5 mg/cm².因此,在后续的MEC产氢实验中,选择滴涂1.5 mg/cm² 3#催化剂的碳纸电极为阴极.

2.3 MEC产氢性能

以负载有1.5 mg/cm² 3#MoS₂/Gr的碳纸电极为MEC阴极,外加0.7 V电压,在室温下进行产氢实验.为了比较,同时以Pt/C和空白碳纸电极为MEC的阴极.由图6(A)可见,当接通电源后,MoS₂/Gr和Pt/C为阴极的MEC的产氢电流迅速增加,稳定一段时间后,随着营养物质的耗尽,电流迅速下降.更换营养液后,又呈现电流迅速增加-稳定一段时间-迅速下降的周期性趋势.在记录的5个周期中,MoS₂/Gr阴极MEC的平均产氢电流密度为(9.96 ± 0.65) A/m²,略高于Pt/C阴极MEC[(9.29 ± 1.31) A/m²],远大于空白碳纸电极MEC[(2.14 ± 0.33) A/m²].除了第1个运行周期外,MoS₂/Gr阴极MEC的最大产氢电流密度(16.1, 15.48, 17.48, 17.23 A/m²)均大于Pt/C阴极MEC,说明MoS₂/Gr具有良好的析氢催化活性,且第4,5周期的最大电流密度高于前3个周期,说明MoS₂/Gr的稳定性较强.在运行2个月后,监测得到MoS₂/Gr阴极MEC的周期最大产氢电流密度为17.16 A/m²,说明该催化剂在长期运行中催化活性并没有降低,有利于实际应用.而Pt/C阴极MEC的周期最大产氢电流密度有所下降,可能是因为营养液中的磷离子使Pt中毒所致^[30].

用排水法收集3种阴极MEC每个周期产生的气体,并用气相色谱对其成分进行测定.由图6(B)可见,空白碳纸阴极MEC的产气量最小,每个周期只有(3.75 ± 0.55) mL. MoS₂/Gr阴极MEC每个周期收集到的气体体积为(52.65 ± 4.15) mL,略高于Pt/C阴极MEC[(48.85 ± 4.55) mL],说明MoS₂/Gr的析氢催化活性较好.在MoS₂/Gr阴极MEC产生的气体中,H₂占(63.85 ± 1.55)%,略高于Pt/C阴极MEC[(60.29 ± 4.01)%]. CO₂所占比例两者相当,分别为(28.26 ± 2.84)%和(28.36 ± 4.76)%. Pt/C阴极MEC产生的气体中CH₄的含量[(10.7 ± 2.1)%]高于MoS₂/Gr阴极MEC[(7.57 ± 2.21)%].气体中的甲烷主要由氢营养产甲烷菌消耗氢气所得,当溶液中营养物质较少,电流较低时会产生^[31].实验中MoS₂/Gr和Pt/C阴极MEC每个周期的后5 h电流密度都较低,使CH₄的含量较高.若缩短周期时间可能会使CH₄的含量降低.

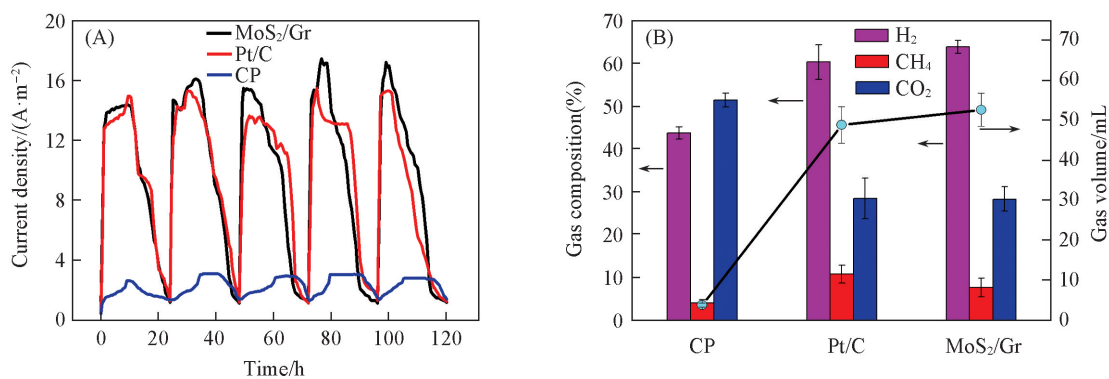


Fig.6 Current generation for the three cathode electrodes in the MECs(A) and the MEC gas composition per cycle(B)

The applied voltage was 0.7 V.

计算了3种阴极MEC的氢气回收率、氢气产率和能量回收率[包括电能回收率(η_w)和整体能量回收率(η_{w+s})],结果见表2.从表2中可以看出,MoS₂/Gr阴极MEC的库仑效率(R_{CE})、氢气回收率(R_{H_2})和阴极氢气回收率(R_{cat})都比Pt/C阴极MEC高,说明MoS₂/Gr的产氢能力比Pt/C高.但后者的总能量回收率较前者略高,原因是后者产生的气体中CH₄含量较高.

Table 2 Energy efficiencies and hydrogen production in the MEC with different cathodes

Cathode	$R_{CE}(\%)$	$R_{H_2}(\%)$	$R_{cat}(\%)$	$Q_{H_2}/(m^3 H_2 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1})$	$\eta_w(\%)$	$\eta_{w+s}(\%)$
CP	19.18±2.97	3.48±0.61	17.41±2.26	0.021±0.004	45.60±4.90	3.97±0.55
Pt/C	83.19±11.77	62.75±8.67	71.40±9.03	0.377±0.052	228.39±18.91	83.46±10.16
MoS ₂ /Gr	89.11±5.87	70.47±6.78	78.86±2.49	0.424±0.041	227.59±15.55	81.92±5.86

以上结果表明, MoS₂/Gr 的催化产氢能力优于 Pt/C, 且催化稳定性较好. 更重要的是其价格便宜, 制作 1 个 MoS₂/Gr 电极 (2 cm×2 cm, 负载量 1.5 mg/cm²) 的成本仅约为制作 1 个 Pt/C 电极 (2 cm×2 cm, Pt 负载量 0.5 mg/cm²) 的 1/30.

3 结 论

通过水热法合成了一系列 MoS₂/Gr 复合物. 通过线性扫描伏安法确定 (NH₄)₂MoS₄ 和 GO 的最佳原料配比为 1:1. SEM 和 TEM 照片显示, 该复合材料呈现无定形三维层状结构, 能暴露更多的析氢活性位点. 当滴涂量为 1.5 mg/cm² 时, 电极的析氢催化能力最强. MEC 产氢实验结果表明, MoS₂/Gr 阴极 MEC 的平均产氢电流密度、产氢量、氢气回收率等均高于 Pt/C 阴极 MEC, 其能量回收率也可以和后者相媲美. 另外, MoS₂/Gr 具有良好的长期稳定性, 且价格便宜. 因此, MoS₂/Gr 是一种性优价廉的析氢催化剂, 适于实际应用.

参 考 文 献

- [1] Zhang J. J., Li L., Hao Y. T., Sun L. L., Zhang X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(2), 238—245 (张晶晶, 李莉, 郝玉婷, 孙雷雷, 张鑫悦. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 238—245)
- [2] Liu H., Grot S., Logan B. E., *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(11), 4317—4320
- [3] Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 1932—1940
- [4] Kundu A., Sahu J. N., Redzwan G., Hashim M. A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 1745—1757
- [5] Xiang Z. C., Zhang Z., Xu X. J., Zhang Q., Yuan C. W., *Carbon*, **2016**, 98, 84—89
- [6] Deng J., Yuan W. T., Ren P. J., Wang Y., Deng D. H., Zhan Z., Bao X. H., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 34733—34738
- [7] Tokash J. C., Logan B. E., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, 36, 9439—9445
- [8] Li G. Q., Zhang D., Qiao Q., Yu Y. F., Peterson D., Zafar A., Kumar R., Curtarolo S., Hunte F., Shannon S., Zhu Y. M., Yang W. T., Cao L. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(51), 16632—16638
- [9] Laursen A. B., Kegnaes S., Dahl S., Chorkendorff I., *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, 5577—5591
- [10] Kong D. S., Wang H. T., Cha J. J., Pasta M., Koski K. J., Yao J., Cui Y., *Nano Lett.*, **2013**, 13, 1341—1347
- [11] Huang X., Zeng Z. Y., Fan Z. X., Liu J. Q., Zhang H., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(45), 5979—6004
- [12] Ding M. J., Huang W., Yang P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(5), 238—245 (丁敏娟, 黄徽, 杨平. 高等学校化学学报, **2015**, 36(5), 238—245)
- [13] Liao L., Zhu J., Bian X. J., Zhu L. N., Scanlon M., Girault H. H., Liu B. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(42), 5326—5333
- [14] Logan B. E., Call D., Cheng S., Hamelers H. V. M., Sleutels T. H. J. A., Jeremiasse A. W., Rozendal R. A., *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 8630—8640
- [15] Xia X. H., Zheng Z. X., Zhang Y., Zhao X. J., Wang C. H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 9638—9650
- [16] Yan Y., Xia B., Ge X., Liu Z., Wang J. Y., Wang X., *Acs Appl. Mater. Inter.*, **2013**, 5(24), 12794—12798
- [17] Zhao S. Y., Li C. X., Wang L. P., Liu N. Y., Qiao S., Liu B. B., Huang H., Liu Y., Kang Z. H., *Carbon*, **2016**, 99, 599—606
- [18] Lu Y. Z., Jiang Y. Y., Wei W. T., Wu H. B., Liu M. M., Niu L., Chen W., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 2929—2934
- [19] Liu M. M., Chen W., *Nanoscale*, **2013**, 5, 12558—12564
- [20] Hu W. H., Shang X., Han G. Q., Dong B., Liu Y. R., Li X., Chai Y. M., Liu Y. Q., Liu C. G., *Carbon*, **2016**, 100, 236—242
- [21] Yan Y., Ge X. M., Liu Z. L., Wang J. Y., Lee J. M., Wang X., *Nanoscale*, **2013**, 5(17), 7768—7771
- [22] Vrabel H., Merki D., Hu X. L., *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5(3), 6136—6144
- [23] Zheng X. L., Xu J. B., Yan K. Y., Wang H., Wang Z. L., Yang S. H., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 2344—2353
- [24] Merki D., Hu X. L., *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4(10), 3878—3888
- [25] Gao M. R., Liang J. X., Zheng Y. R., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 5982
- [26] Lu L., Hou D. X., Fang Y. F., Huang Y. P., Ren Z. Y. J., *Electrochim. Acta*, **2016**, 206, 381—387
- [27] Li Y. G., Wang H. L., Xie L. M., Liang Y. Y., Hong G. S., Dai H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 7296—7299

- [28] Kong D. S., Wang H. T., Lu Z. Y., Cui Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4897—4900
- [29] Wen Z. H., Ci S. Q., Mao S., Cui S. M., Lu G. H., Yu K. H., Luo S. L., He Z., Chen J. H., *J. Power Sources*, **2013**, *234*, 100—106
- [30] De S., Muñoz L., Bergel A., Féron D., Basséguy R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 8561—8568
- [31] Wang A. J., Liu W. Z., Cheng S. A., Xing D. F., Zhou J. Z., Logan B. E., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 3653—3658

Preparation and Electrochemical Evaluation of MoS₂/graphene as a Catalyst for Hydrogen Evolution in Microbial Electrolysis Cell[†]

DAI Hongyan^{1,2}, YANG Huimin¹, LIU Xian³, JIAN Xuan¹,
GUO Minmin¹, CAO Lele¹, LIANG Zhenhai^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Department of Municipal and Environmental Engineering, Taiyuan College, Taiyuan 030032, China;

3. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China)

Abstract A series of MoS₂/graphene (MoS₂/Gr) composites was prepared *via* simple hydrothermal method, and loaded on the carbon-based electrode. The as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, linear sweep voltammetry, and so on. The hydrogen evolution performance of MoS₂/Gr electrode as the cathode of microbial electrolysis cell (MEC) was studied. The results showed that the MoS₂/Gr materials held a three-dimensional layered structure, and the molybdenum sulfide loaded on graphene was amorphous MoS₂. The composite prepared from 50% (mass fraction) (NH₄)₂MoS₄ and 50% (mass fraction) graphene oxide with a surface density of 1.5 mg/cm² exhibited the best catalytic activity for hydrogen evolution reaction. In the MEC tests, the MoS₂/Gr cathode was comparable with the Pt/C cathode in term of energy efficiency. The average current density of hydrogen production, hydrogen production rate, coulomb efficiency, hydrogen recovery and cathodic hydrogen recovery obtained with MoS₂/Gr cathode MEC were (9.96±0.65) A/m², (0.424±0.041) m³H₂/(m³·d), (89.11±5.87)%, (70.47±6.78)% and (78.86±2.49)%, respectively, higher than those obtained with the Pt/C cathode MEC. In addition, the MoS₂/Gr cathode exhibited good stability, and it was inexpensive. These advantages make it suitable for practical application.

Keywords MoS₂/graphene; Carbon-based electrode; Microbial electrolysis cell; Hydrogen production

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51703151) and the Natural Science Fund of Shanxi Province, China (No. 201601D011023).