

# 水热法制备 MoS<sub>2</sub> 纳米花电极及其电化学性能

李伟彬, 孙明轩, 李芳, 何佳, 张强, 石玉莹

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 以三氧化钼和硫氰酸铵为起始原料, 采用温和的水热法制备了 MoS<sub>2</sub> 纳米花。考察了反应温度(160~200 °C)和反应时间(12~48 h)对 MoS<sub>2</sub> 纳米花电极化学性能的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线(BET)对样品的晶型、形貌、组分和比表面积进行了表征。结果表明, 所制备的样品呈现出了花瓣状的片层结构, 并有序堆垛成花状纳米球, 且具有较大的比表面积(23.13 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)。循环伏安测试表明, MoS<sub>2</sub> 电极的催化活性优于铂电极。光电化学性能测试表明, 基于 MoS<sub>2</sub> 对电极的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的光电转换效率(2.44%)高于铂电极(2.33%), 有望在染料敏化太阳能电池(DSSCs)电极材料方面得到应用。

**关键词:** 二硫化钼纳米花; 水热法; 电化学; 循环伏安; 光电转化

**中图分类号:** TB383; O646

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-748X(2015)10-0929-05

## Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Flower-like MoS<sub>2</sub> Nanoparticles

LI Wei-bin, SUN Ming-xuan, LI Fang, HE Jia, ZHANG Qiang, SHI Yu-ying

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

**Abstract:** Flower-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized via a mild hydrothermal method using molybdenum trioxide and ammonium thiocyanate as the starting materials. The influence of reaction temperature and reaction time on the electrochemical performance of flowerlike MoS<sub>2</sub> was investigated. The crystalline structure, morphology, components and surface areas of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET), respectively. The as-prepared samples presented flower-like nanoparticles composed of multiple ordered petal-shaped layer stacking structure with high BET surface areas. The cyclic voltammetry (C-V) results indicated that the electrochemical catalytic activity of MoS<sub>2</sub> was superior to that of Pt. The dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on MoS<sub>2</sub> exhibited higher energy conversion efficiency (2.44%) than that of Pt (2.33%), indicating the potential application of the former to solar cells.

**Key words:** MoS<sub>2</sub> nanoflower; hydrothermal method; electrochemistry; C-V; photoelectric conversion

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是一种典型的二维层状结构的过渡金属硫化物,由单层或多层二硫化钼组成,具有“三明治夹心”层状结构,其 Mo-S 棱面相当多,反

应活性高,比表面积大,层内是很强的共价键,层间则是较弱的范德华力,层与层很容易剥离<sup>[1-2]</sup>。由于 MoS<sub>2</sub> 层状结构的特殊性,具有很多优异的性能,如良好的光性能、电性能、催化性、润滑性、各向异性等,因此,它被应用于加氢催化、太阳能电池、固体润滑剂、锂离子电池等许多领域中,备受人们关注<sup>[3-9]</sup>。特别是纳米 MoS<sub>2</sub> 比普通的 MoS<sub>2</sub> 更优异,如比表面积增大,吸附能力增强,反应和催化活性成倍提高,尤其纳米 MoS<sub>2</sub> 与摩擦表面的附着性和覆盖程度以及抗磨、减摩性能都大大提高。

自从 Margulls 等在 1993 年制备出富勒烯结构纳米二硫化钼之后,国内外出现了很多制备 MoS<sub>2</sub>

**收稿日期:** 2014-10-13

**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助计划项目(ZZgcd14010); 上海工程技术大学科研启动项目(2014-22); 2013 年上海市市级大学生创新训练项目(cs1305007); 2014 年国家级大学生创新训练项目(201410856010)

**通信作者:** 孙明轩(1983—), 博士, 讲师/硕导, mingxuansun@sues.edu.cn

材料的方法,如超声剥离法、水热法、溶剂热法、热分解法、气相沉积法、锂离子插层法等<sup>[10-13]</sup>。近十余年,特别是形貌特殊和性能优异的 MoS<sub>2</sub> 的制备受到人们的极大关注。研究者相继报道了无机富勒烯结构、空心球壳构型、纳米微粒、纳米管、纳米线、纳米花等特殊结构的 MoS<sub>2</sub> 晶体的制备<sup>[14-16]</sup>。也有研究表明,晶体各向异性的结构对低维纳米材料的合成是非常重要的,反应环境对其生长起着调控作用。水热法具有反应条件相对比较温和、污染小、成本低、易于商业化生产、产物结晶好以及纯度高等优点。目前已有文献报道了水热法制备 MoS<sub>2</sub>,但前驱体一般选择钼酸钠作为钼源或硫氰酸钾作为硫源,后处理工艺中需要将产品纯化,去除钠离子和钾离子,从而增加了合成步骤的复杂程度。

对电极是染料敏化太阳能电池(DSSCs)的重要组成部分,它的作用是收集并输运外电路的电子和催化还原电解液中的氧化还原电对(I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>)。目前,DSSCs中主要应用具有高催化活性的铂对电极,但其昂贵的价格无疑阻碍了DSSCs的大面积产业化应用。因此,许多研究者致力于减少铂载量<sup>[17]</sup>和寻找价格相对较低的非铂对电极,如碳材料<sup>[18-19]</sup>,无机材料<sup>[20-21]</sup>和导电有机聚合物<sup>[22-23]</sup>等。其中,纳米 MoS<sub>2</sub> 比表面积较大,吸附能力较强,反应和催化活性高,其在染料敏化太阳能电池对电极中的应用研究引起了人们的关注<sup>[24]</sup>。

本工作利用二硫化钼层状晶体结构的各向异性,以三氧化钼和硫氰酸铵为起始原料,在水溶液中实现了其片状结构纳米材料的控制合成,工艺简单,无需使用任何昂贵设备以及高成本。还讨论了合成工艺中反应温度和反应时间的影响;并采用X射线衍射分析了该材料的晶相结构,用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微结构,研究了样品的比表面积。该材料所具有的粗糙表面三维花瓣状微球形可以增加电极和电解液的接触内表面,有望在染料敏化太阳能电池中取代昂贵的铂电极。另外,这种结构也使得 MoS<sub>2</sub> 具有一定的松散性、柔韧性和延展性,在外界剪切力作用下,容易在摩擦表面形成润滑膜,起到防护作用。

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

三氧化钼(MoO<sub>3</sub>,分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司);硫氰酸铵(NH<sub>4</sub>SCN,分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司)。

X射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D/8 高级衍射仪(铜靶,40 kV,40 mA),扫描速率为 2(°)/min,扫描角度范围 10°~80°。采用日本电子 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜 FE-SEM 观察 MoS<sub>2</sub> 纳米花的形貌。采用 JEM-2011 透射电子显微镜 TEM 观察样品的微观形貌。用 QuadraSorb SI 型比表面分析仪测试了样品的氮气等温吸附-脱附曲线 BET。循环伏安采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660E 电化学工作站测试。染料敏化太阳能电池的 J-V 曲线测试系统由太阳光模拟器(美国 Newport 公司,94023A,So13A,350W 氙灯,光功率为 100 mW/cm<sup>2</sup>,太阳能光谱辐照度标准为 AM1.5)提供的光源测得。

### 1.2 试验过程

将 MoO<sub>3</sub> (0.005 mol) 和 NH<sub>4</sub>SCN (0.020 mol) 置于 100 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中,然后加超纯水至总体积的 60%,搅拌 0.5 h,密封,在 160~200 °C 下保温 12~36 h。冷却至室温后,离心分离,用去离子水和无水乙醇反复洗涤、干燥,即得到 MoS<sub>2</sub> 纳米花。

循环伏安采用三电极体系,工作电极为 MoS<sub>2</sub> (工作面积 1 cm<sup>2</sup>),对电极为铂,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为含有 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub>, 1 mol/L LiI 和 0.1 mol/L I<sub>2</sub> 的乙腈溶液,扫描速率为 50 mV·s<sup>-1</sup>。MoS<sub>2</sub> 电极的制备过程如下:采用旋涂法在导电玻璃上制备 MoS<sub>2</sub> 薄膜,然后利用导电银胶将铜导线和导电玻璃相连,从而得到 MoS<sub>2</sub> 薄膜电极。

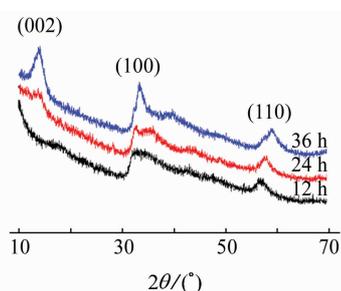
染料敏化太阳能电池的制备过程如下:采用聚乙二醇和商业购得 TiO<sub>2</sub> 配制浆料,之后采用丝网印刷法将 TiO<sub>2</sub> 浆料涂在 FTO 导电玻璃上,空气氛下,在马弗炉中 500 °C 下烧结 30 min,待温度冷却至 80 °C,浸入浓度为 4×10<sup>-4</sup> mol/L N719 溶液中过夜,即可得光阳极。MoS<sub>2</sub> 电极采用旋涂法制备,铂电极为商业化购买。电解液是含有 0.1 mol/L LiI, 0.05 mol/L I<sub>2</sub>, 0.1 mol/L 硫氰酸胍和 0.5 mol/L 叔丁基吡啶的乙腈溶液。染料敏化太阳能电池是一种三明治结构,由光阳极和对电极夹电解液构成,电池的活性面积为 0.25 μm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

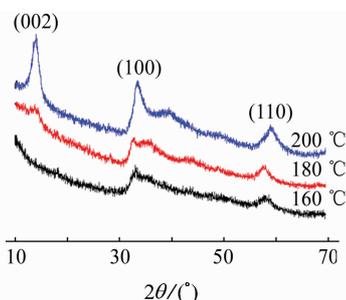
### 2.1 水热合成条件对 MoS<sub>2</sub> 晶体形成的影响

图 1 为不同的水热反应时间和反应温度下制备

的 MoS<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射图谱。从图 1(a)可以看出,固定反应温度为 180 °C,控制反应时间分别为 12, 24, 36 h 所制备的 MoS<sub>2</sub> 样品的晶相结构。当反应时间为 12 h,样品在  $2\theta$  为 33.40° 和 58.86° 处出现了衍射峰,分别对应于 2H 晶系结构纯晶相的 MoS<sub>2</sub> 的 (100) 和 (110) 晶面 (JCPDS card No. 37-1492)<sup>[25]</sup>,且没有杂质峰出现。当延长反应时间为 24 h,样品在  $2\theta$  为 13.84° 出现了对应于 MoS<sub>2</sub> 的 (002) 晶面的衍射峰,且 (100) 和 (110) 晶面的衍射峰增强。当延长反应时间至 36 h, MoS<sub>2</sub> 样品的衍射峰进一步增强,说明 MoS<sub>2</sub> 结晶更好。图中 (002) 晶面衍射峰的信号非常突出,表明沿 C 轴有着很强的取向,也显示样品具有堆积很好的层状结构<sup>[26]</sup>。由图 1(b)可见,但当反应温度为 160 °C,样品出现了 MoS<sub>2</sub> 的 (100) 和 (110) 晶面衍射峰。当提高反应温度至 180 °C 和 200 °C,样品在 13.84° 出现对应于 (002) 晶面的衍射峰且 (100) 和 (110) 晶面衍射峰增强。综上所述,以三氧化钼和硫氰酸铵为起始原料,通过一步水热还原法成功制备了纯六方晶系的 MoS<sub>2</sub>。随着反应时间的延长和反应温度的提高, MoS<sub>2</sub> 晶相的特征衍射峰强度呈现增强的趋势。在



(a) 180 °C, 不同反应时间



(b) 24 h, 不同反应温度

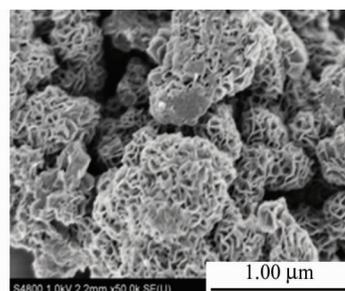
图 1 不同水热反应时间(a)和反应温度(b)下所得 MoS<sub>2</sub> 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of MoS<sub>2</sub> prepared at different synthesis times (a) and temperatures (b)

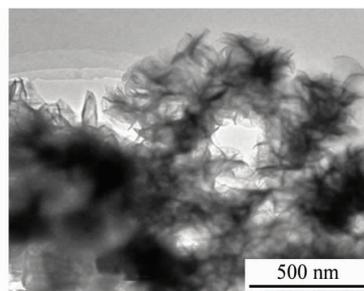
水热反应条件下, MoS<sub>2</sub> 的生成是一个温和而缓慢的过程,得到结晶较好的晶体的反应温度为 200 °C,反应时间为 24 h。

## 2.2 MoS<sub>2</sub> 样品形貌的表征

图 2 为反应温度 200 °C,反应时间 24 h 水热条件下得到的 MoS<sub>2</sub> 样品的场发射扫描电镜和透射电镜图。由图 2(a)可见, MoS<sub>2</sub> 呈现直径约为 500~600 nm 的纳米花状结构,其片层结构厚度约为 3~5 nm。几乎所有的 MoS<sub>2</sub> 纳米花结构都是若干个花瓣从一个中心向各个方向放射性有序堆垛构成,且 MoS<sub>2</sub> 纳米花的分散性较好。由图 2(b)可见, MoS<sub>2</sub> 的片层结构呈现相互交织在一起的堆积形貌<sup>[27]</sup>。由 MoS<sub>2</sub> 样品所具有的粗糙表面三维花瓣状微球形貌,可以推测出样品应具有较大的比表面积, BET 测试也证实了这一推论。本试验得到的 MoS<sub>2</sub> 的特殊形貌,可以增加电极与电解液的接触内表面,从而加快电极反应的进行,增强对 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 电对的催化作用。在染料敏化太阳能电池中具有应用前景。另外,与普通尺寸的材料相比,纳米 MoS<sub>2</sub> 的抗磨减摩性能成倍提高<sup>[28]</sup>,本试验片层有序堆垛的 MoS<sub>2</sub> 纳米花形貌结构将更有利于 MoS<sub>2</sub> 在金属表面的附着性和覆盖程度,从而大大增强抗磨和减摩性,因此也是一种性能优良的固体润滑剂,有望在金属或机器防护方面得到应用。



(a) FE-SEM 图



(b) TEM 图

图 2 二硫化钼的 FE-SEM 和 TEM 图

Fig. 2 The FE-SEM (a) and TEM (b) images of the as-prepared MoS<sub>2</sub> samples

### 2.3 MoS<sub>2</sub> 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线(BET 表面积) 测试

采用氮吸脱附的方法,对反应温度 200 ℃,反应时间 24 h 水热条件下得到的 MoS<sub>2</sub> 样品的比表面积进行了测量。在吸附测量前,将 MoS<sub>2</sub> 样品在 200 ℃及 N<sub>2</sub> 气流中处理 3 h。图 3 为 MoS<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线。从图中可以看出,在  $0.4 < P/P_0 < 0.9$  附近,吸脱附曲线斜率有所增加。当  $P/P_0 > 0.9$  附近,吸脱附曲线斜率快速增加,吸脱附量快速增大。根据气体等温吸附公式的拟合结果,其 BET 表面积为  $23.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明,合成的 MoS<sub>2</sub> 纳米花具有较大的表面积,从而进一步证明了其在染料敏化太阳能电池的电极材料方面的应用潜力。

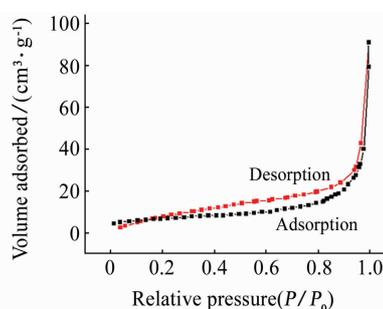


图 3 MoS<sub>2</sub> 纳米花的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线  
Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the as-prepared MoS<sub>2</sub> nanoflowers

### 2.4 MoS<sub>2</sub> 电极的循环伏安特性表征

采用电化学循环伏安法对铂和 MoS<sub>2</sub> 对电极对 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 电对的催化活性进行研究。图 4 为铂和 MoS<sub>2</sub> 电极在暗态下的循环伏安曲线图。在循环伏安曲线中,负电压对应的电流密度是 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原峰,正电压对应的电流密度是 I<sup>-</sup> 的氧化峰,催化反应速度与循环伏安曲线面积以及峰电流有关<sup>[29-30]</sup>。由图 4 可见,与铂电极相比,MoS<sub>2</sub> 电极具有更大的氧化还原峰电流密度,说明该电极对 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 电对具有更好的催化活性,能发生更快的氧化还原反应。C-V 测试结果表明二硫化钼是一种性能优异的 DSSCs 电极材料。

### 2.5 基于 MoS<sub>2</sub> 对电极的染料敏化太阳能电池

采用  $J$ - $V$  测试直接反映 DSSCs 的光电转化效率和电池性能。图 5 为基于铂和 MoS<sub>2</sub> 对电极染料敏化太阳能电池的  $J$ - $V$  曲线,电池的光电性能参数在图中标注。如图 5 所示,基于铂对电极的 DSSCs 的开路电压( $V_{oc}$ )、短路电路密度( $J_{sc}$ )、填充因子( $F_F$ )和电池效率( $\eta$ )分别为 0.81 V、4.47 mA ·

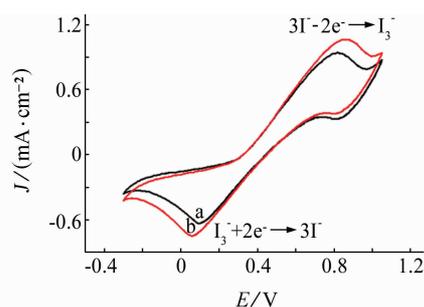


图 4 Pt 电极和 MoS<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线  
Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt (a) and MoS<sub>2</sub> (b) electrodes

$\text{cm}^{-2}$ 、0.65 和 2.33%,而基于 MoS<sub>2</sub> 对电极的电池  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $F_F$  和  $\eta$  值分别为 0.81 V、4.50 mA ·  $\text{cm}^{-2}$ 、0.67 和 2.44%。比较两类电池的性能参数比可知,电池具有相近的开路电压,而 MoS<sub>2</sub> 对电极的短路电流、填充因子和电池效率稍有提高。研究结果表明,在染料敏化太阳能电池中,MoS<sub>2</sub> 对电极具有取代昂贵的铂对电极的潜力。

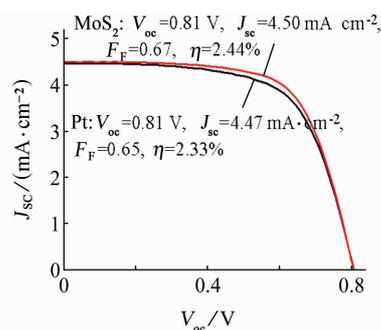


图 5 基于铂和 MoS<sub>2</sub> 对电极染料敏化太阳能电池的  $J$ - $V$  曲线

Fig. 5 Photocurrent density-voltage curves of the dye-sensitized solar cells based on Pt and MoS<sub>2</sub> counter electrodes

## 3 结论

提出了一步水热法制备六方晶系的 MoS<sub>2</sub> 纳米花,起始原料为三氧化钼和硫氰酸铵,制备过程中无需特殊设备,无中间产物,不需要退火处理。结果表明,当反应温度为 200 ℃,反应时间为 24 h,可以得到较好晶型的 MoS<sub>2</sub>,呈现出花瓣状的片层结构,有序堆垛成了纳米花状结构。在循环伏安测试中,与铂电极相比,MoS<sub>2</sub> 电极对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 显示了更好的催化还原作用。基于 MoS<sub>2</sub> 对电极的 DSSCs 的电池效率为 2.44%,约是基于铂对电极的 1.05 倍,其特殊的花状结构和较大的比表面积,使其在染料敏化太阳能电池对电极材料方面具有潜在的应用价值,降低

了 DSSCs 的成本。

#### 参考文献:

- [1] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011(6):147-150.
- [2] BALENDHRAN S, OU J Z, BHASKARAN M, et al. Atomically thin layers of MoS<sub>2</sub> via a two step thermal evaporation-exfoliation method[J]. *Nanoscale*, 2012(4):461-466.
- [3] 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.
- [4] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012(7):699-712.
- [5] ZONG X, WU G P, YAN H J, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on MoS<sub>2</sub>/CdS catalysts under visible light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114:1963-1968.
- [6] YUE G T, LIN J Y, TAI S Y, et al. A catalytic composite film of MoS<sub>2</sub>/graphene flake as a counter electrode for Pt-free dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85:162-168.
- [7] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear[J]. *Nature*, 2000, 407:164-167.
- [8] 刘冰, 李峻青, 刘海燕, 等. 金属表面二硫化钼处理技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2006, 35:8-10.
- [9] 文斯雄. 钼化合物在表面处理中的应用[J]. *腐蚀与防护*, 2000, 21(1):40-42.
- [10] HUANG X, ZENG Z Y, ZHANG H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42:1934-1936.
- [11] LIN H T, CHEN X Y, LI H L, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanorods[J]. *Materials Letters*, 2010, 64:1748-1750.
- [12] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331:568-571.
- [13] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W J, et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24:2320-2325.
- [14] LIN H T, CHEN X Y, LI H L, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanorods[J]. *Materials Letters*, 2010, 64:1748-1750.
- [15] LUO H, XU C, ZOU D B, et al. Hydrothermal synthesis of hollow MoS<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids/water binary emulsions[J]. *Materials Letters*, 2008, 62:3558-3560.
- [16] LI W J, SHI E W, KO J M, et al. Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nano-wires[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 250:418-422.
- [17] HUANG K C, WANG Y C, DONG R X, et al. A high performance dye-sensitized solar cell with a novel nanocomposite film of PtNP/MWCNT on the counter electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20:4067-4073.
- [18] WU M X, LIN X, WANG T H, et al. Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011(4):2308-2315.
- [19] ZHU G, PAN L K, LU T, et al. Electrophoretic deposition of reduced graphene-carbon nanotubes composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21:14869-14875.
- [20] WU M X, LIN X, HAGFELDT A, et al. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50:3520-3524.
- [21] GONG F, XU X, LI Z G, et al. NiSe<sub>2</sub> as an efficient electrocatalyst for a Pt-free counter electrode of dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49:1437-1439.
- [22] SUN H C, LUO Y H, ZHANG Y D, et al. In situ preparation of a flexible polyaniline/carbon composite counter electrode and its application in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114:11673-11679.
- [23] AMEEN S, AKHTAR M S, KIM Y S, et al. Sulfamic acid-doped polyaniline nanofibers thin film-based counter electrode: Application in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114:4760-4764.
- [24] YUE G T, LIN J Y, TAI S Y, et al. A catalytic composite film of MoS<sub>2</sub>/graphene flake as a counter electrode for Pt-free dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85:162-168.

(下转第 937 页)

的大气中铜电极的腐蚀电流密度增大到 28.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。极化曲线结果进一步说明,大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的存在促进了铜电极的腐蚀过程。

### 3 结论

铜电极/液膜体系在含不同质量浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的大气环境中,随着 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 含量的增加,铜电极的高频膜电阻和电荷转移电阻均逐渐减小,铜电极的耐蚀性能降低。在相同质量浓度下,大气中的 H<sub>2</sub>S 对铜电极具有更大的侵蚀性,这可能与 H<sub>2</sub>S 环境中铜表面生成的 CuS 的保护作用差有关。极化曲线测试结果说明,随着大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 质量浓度的增加,铜电极的腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大,这两种腐蚀性气体均促进了铜电极的阳极去极化。

#### 参考文献:

- [1] KUSMIEREK E, CHRZESCIJANSKA E. Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment [J]. Data in Brief, 2015, 3: 149-154
- [2] PERSSON D, PROSEK T, LEBOZEC N, et al. Initial SO<sub>2</sub>-induced atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel studied with in situ infrared reflection absorption spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2015, 90: 276-283.
- [3] MORCILLO M, CHICO B, DIAZ I, et al. Atmospheric corrosion data of weathering steels: A review [J]. Corrosion Science, 2013, 77: 6-24.
- [4] 王平, 孙心利, 马东伟, 等. 输变电设备大气腐蚀情况调查 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 525-526.
- [5] 原徐杰, 张俊喜, 季献武, 等. 电力输电杆塔用镀锌钢在污染环境中的腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 13-18.
- [6] 陈云, 强春媚, 王国刚, 等. 输电铁塔的腐蚀与防护 [J]. 电力建设, 2010(8): 55-58.
- [7] 蔡兰坤. 金属质文物大气腐蚀控制的缓蚀剂保护方法及作用机理研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2001, 11.
- [8] WALL F D, MARTINEZ M A, MISSERT N A. Characterizing corrosion behavior under atmospheric conditions using electrochemical techniques [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 17-23.
- [9] 徐乃欣, 张承典, 丁翠红. 加速大气腐蚀试验的一个新方案 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3): 228-232.
- [10] 严川伟, 何毓番, 林海潮, 等. 铜在含 SO<sub>2</sub> 大气中的腐蚀初期规律和机理 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 645-648.
- [11] 杨敏, 王振尧. 铜的大气腐蚀研究 [J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 38-44.
- [12] FITZGERALD K P, NAIEN J, ATRENS A. The chemistry of copper patination [J]. Corrosion Science, 1998, 40(12): 2029-2050.
- [13] 任汉涛, 银朝晖, 王平, 等. 电网铜材在含 H<sub>2</sub>S 大气中的腐蚀研究现状 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1074-1112.
- [14] 万红敬, 黄红军, 胡建伟, 等. 三种铜缓蚀剂抗 H<sub>2</sub>S 腐蚀性能研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 47-51.
- [25] CHANG K, CHEN W X. In situ synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 4252-4254.
- [26] WU Z Z, WANG D Z, WANG Y, et al. Preparation and tribological properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. Advanced Engineering Materials, 2010(12): 534-538.
- [27] RAMANRISHNA M H S S, GOMATHI A, MANNA A K, et al. MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2010, 49: 4059-4062.
- [28] CIZAIRE L, VACHER B, MOGNE T L, et al. Mechanism of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 282-287.
- [29] ZHAO B, HUANG H, JIANG P, et al. Flexible counter electrodes based on mesoporous carbon aerogel for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 22615-22621.
- [30] BAJPAI T, ROY S, KULSHRESTHA N, et al. Graphene supported nickel nanoparticle as a viable replacement for platinum in dye sensitized solar cells [J]. Nanoscale, 2012(4): 926-930.

(上接第 933 页)