

一步水热法制备高效析氧 3D 花球阵列 Co₉S₈/MoS₂@TM 催化电极

卫学玲, 包维维, 蒋 鹏, 艾桃桃, 李文虎, 邹祥宇*

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 以四水合钼酸铵、六水合硝酸钴和硫脲为原料, 采用一步水热法在钛网 (TM) 上原位构筑了不同阵列结构 Co₉S₈/MoS₂@TM 催化电极。通过改变原料中钴、钼、硫的物质的量之比来调控 Co₉S₈/MoS₂@TM 电极的结构。采用 SEM、XRD 和 XPS 对 Co₉S₈/MoS₂@TM 进行物相分析和形貌表征, 并在 1 mol/L KOH 电解液中对 Co₉S₈/MoS₂@TM 的电催化析氧性能进行了研究。结果表明, 钴、钼、硫的物质的量之比为 10 : 14 : 600 时, 制备的 Co₉S₈/MoS₂@TM 为 3D 花瓣状阵列结构, 且在 10 mA/cm² 电流密度下过电势为 271 mV, 塔菲尔斜率为 88.5 mV/dec, 具有良好的析氧稳定性和耐久性, 展现了优异的电化学性能。

关键词: 一步水热法; 电催化析氧; Co₉S₈/MoS₂@TM; 花瓣状阵列结构; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ116.2; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0164-07

One-step hydrothermal synthesis of 3D flower-like array Co₉S₈/MoS₂@TM as efficient oxygen evolution electrode

WEI Xueling, BAO Weiwei, JIANG Peng, AI Taotao, LI Wenhui, ZOU Xiangyu*

(School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

Abstract: Co₉S₈/MoS₂@TM electrodes with different array structures were fabricated *in situ* on titanium mesh (TM) by one-step hydrothermal method using ammonium molybdate tetrahydrate, cobalt nitrate hexahydrate and thiourea as raw materials. The structure of Co₉S₈/MoS₂@TM was regulated by changing the molar ratio of cobalt, molybdenum and sulfur in the raw materials. The phase analysis and morphology characterization of Co₉S₈/MoS₂@TM were carried out by SEM, XRD and XPS. The electrocatalytic oxygen evolution performance of Co₉S₈/MoS₂@TM was evaluated in 1 mol/L KOH electrolyte. The results showed that Co₉S₈/MoS₂@TM with 3D flower-like structure was prepared when the molar ratio of cobalt, molybdenum and sulfur was 10 : 14 : 600. The overpotential was 271 mV at a current density of 10 mA/cm² and the Tafel slope was 88.5 mV/dec, exhibiting good oxygen evolution stability and durability and excellent electrochemical performance.

Key words: one-step hydrothermal method; electrocatalytic oxygen evolution; Co₉S₈/MoS₂@TM; flower-like array structures; organic electrochemistry and industry

由于环境污染日益严重, 储量有限的化石燃料消耗迅速, 寻求对环境友好的新能源替代传统能源成为解决全球环境危机和能源危机的有效策略^[1-3]。氢气因其能量密度高, 产物环境友好, 成为替代化石燃料的新能源^[4-5], 电催化制氢气因而成为研究热点^[6-8]。电催化的重点在于找到催化活性高和稳定

性、耐久性好且价格低廉的催化剂^[9]。电解水的过程包括阳极的析氧反应 (OER) 和阴极的析氢反应 (HER) 两个半反应^[10]。其中, OER 的理论电势为 1.23 V vs.RHE, HER 的理论电势为 0 V vs.RHE。因此, 降低 OER 的过电势并提高其反应效率是提高电解水整体效率的重点。目前, 大多数性能优异的 OER

催化剂都含有稀土金属氧化物(例如 RuO₂, IrO₂), 但此类催化剂价高、量少, 不适宜大规模应用^[11-12], 寻求相应的替代品刻不容缓。当前, 钴基、钼基材料因成本低廉和储量丰富而引起了广泛的关注。其中, 钴基氧化物在 OER 反应中表现出优异的催化性能, 因而成为较受关注的催化材料^[13]。然而, 钴基氧化物的自身电导率不高, 通常采用不同策略对钴基氧化物进行掺杂或复合^[14-16]。文献报道, 在惰性气体保护条件下通过“焙烧-溶剂热-煅烧”的方法合成 Co₃O₄/NPC^[17]或 CoS₂-MoS₂^[18]催化剂, 合成过程涉及高温和气体保护, 产物为粉末, 作为电解水电极使用时需利用粘结剂与基体结合, 这势必降低催化剂本身的活性和稳定性。基于泡沫镍为基体的两步水热法制备 Co₃O₄@NiMn-LDH^[19]、CoS/NF^[20]或 Co₉S₈-Ni₃S₂^[21]纳米阵列催化剂可提高催化剂的效率, 但两步合成方法增大了重现性的难度, 不利于工业化推广。因而, 研究制备工艺简单且 OER 活性高的过渡金属硫化物电极材料就显得尤为重要。

本文通过一步水热法在 TM 基底上原位构筑 3D 纳米片阵列结构催化电极, 通过控制钴、钼、硫物质的量比得到不同纳米结构的复合材料, 并对复合材料的晶体结构、微观形貌以及电化学析氧性能进行测试分析。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸钴 [Co(NO₃)₂·6H₂O]、四水合钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、硫脲 [CS(NH₂)₂]、无水乙醇、盐酸、氢氧化钾、二氧化钨, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 钛网(丝径 0.5 mm, 100 目), 安平县康威金属丝网制品有限公司; Nafion 溶液(Nafion 质量分数为 5%), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 去离子水, 自制。所有试剂未经进一步纯化直接使用。

1.2 制备

1.2.1 电极的制备

首先对购买的钛网进行预处理, 将钛网裁剪为 1 cm × 4 cm 长方形。依次用 3.0 mol/L HCl、无水乙醇、去离子水各超声清洗 30 min, 最后在 60 °C 恒温干燥箱中干燥 6 h 备用, 记作 TM。Co₉S₈/MoS₂@TM 系列催化电极的制备如下。按照 Co、Mo、S 的物质的量比为 10 : 7 : 600, 将 Co(NO₃)₂·6H₂O(0.146 g, 0.5 mmol)、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.062 g, 0.05 mmol)、CS(NH₂)₂(2.284 g, 30 mmol)溶于 35 mL 去离子水中, 磁力搅拌 0.5 h 形成均匀溶液, 将溶液

和 TM 一起转入含有 50 mL 特氟隆内衬不锈钢高压釜中, 并置于 220 °C 反应 18 h。反应结束, 待其自然冷却至室温, 取出样品, 用去离子水和乙醇交替清洗 5 次, 去除 TM 表面结合力差的催化剂, 最后放入恒温干燥箱(60 °C, 6 h)中烘干, 得到 CMS1@TM 催化电极。同样制备流程和方法, 分别制备 Co、Mo、S 的物质的量比为 10 : 14 : 600、10 : 21 : 600 的催化电极, 分别标记为 CMS2@TM 和 CMS3@TM。

称量(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(0.124 g, 0.1 mmol)、CS(NH₂)₂(2.284 g, 30 mmol), 同前述方法制备 MoS₂@TM 催化电极。

称量 Co(NO₃)₂·6H₂O(0.146 g, 0.5 mmol)、CS(NH₂)₂(2.284 g, 30 mmol), 同前述方法制备 Co₉S₈@TM 催化电极。

1.2.2 商用 RuO₂@TM 电极的制备

依据电化学测试后效果最好催化电极的负载量准确称取相应质量的 RuO₂ 添加到 1 mL Nafion 混合溶液 [V(Nafion 溶液) : V(水) : V(乙醇)] = 1 : 4 : 15 中, 超声 1 h, 形成均一的黑色墨汁。用移液枪每次移取该墨汁 10 μL 滴涂到 1 cm² 的钛网上, 直至将全部墨汁滴涂完, 自然干燥, 制成商用对比 RuO₂@TM 电极。

1.3 电极的表征和 OER 性能测试

1.3.1 电极的表征

采用 D8 Endeavor 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司), 在 2θ = 10°~80° 范围内对材料进行组成和晶体结构表征; 采用 JSM-7610F 型 FESEM 扫描电镜(日本电子株式会社)在 15 kV 电压下对材料进行形貌结构表征; 利用 Thermo Scientific Escalab 250Xi 光电子能谱仪(美国赛默飞世尔公司)对样品的化学成分和电子结构进行表征。

1.3.2 OER 性能测试

利用上海辰华 CHI660E 电化学工作站通过三电极体系对制备的电极进行电化学测试。电解槽为烧杯, 电解液为 1 mol/L KOH 溶液, 制备电极、Hg/HgO 电极和碳棒分别为工作电极、参比电极和对电极。利用可逆氢电极(RHE)对所有测试得到的 Hg/HgO 电位进行校准, 校准公式: $E_{(RHE)} = E_{0(RHE)} + 0.098 + 0.0591 \text{ pH}$ 。极化(LSV)曲线是以 5 mV/s 的扫速在 0~1.1 V 的电位范围内测量所得。电化学阻抗在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^6$ Hz 范围内测试所得。利用循环伏安法在非法拉第电势的范围内分别以 20~100 mV/s 扫速监测电极的双电层电容(C_{dl}), 以估算催化电极的相对电化学活性面积(ECSA)。在 0.8~1.0 V 电压范围内进行 600 s 多步电压测试。通过恒电位法进行稳定性表征。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

首先对 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{TM}$ 、 MoS_2/TM 和 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2/\text{TM}$ 系列催化电极的晶体结构和组成进行 XRD 表征, 结果见图 1。

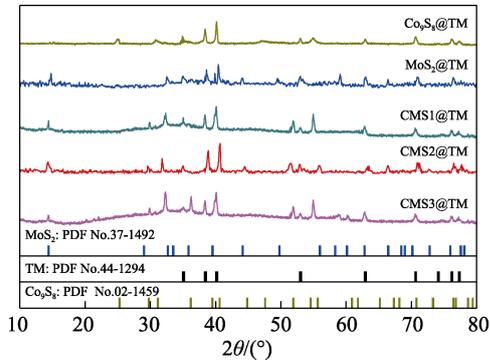
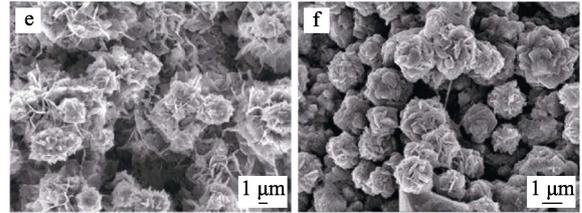
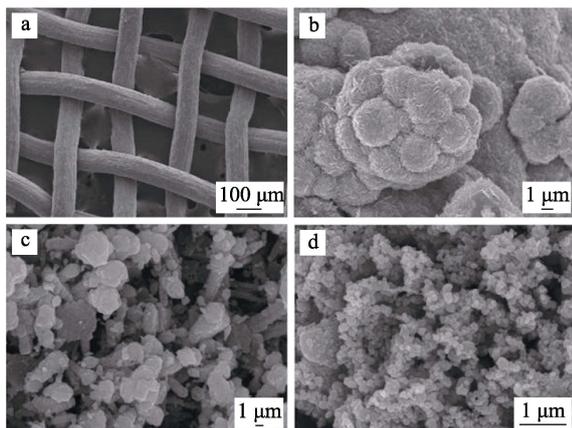


图 1 催化电极的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared electrodes

从图 1 可以看出, 所有电极中均显示出基底钛网的衍射峰。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2/\text{TM}$ 系列催化电极在 $2\theta=14.30^\circ$ 、 32.30° 、 36.27° 、 39.50° 、 59.08° 和 66.33° 处的衍射峰与 MoS_2 的 (002)、(004)、(100)、(103)、(110) 和 (200) 晶面相对应 (PDF No. 37-1492)。而 $2\theta=29.90^\circ$ 、 31.15° 、 51.84° 和 54.92° 处衍射峰分别对应于 Co_9S_8 的 (311)、(222)、(511) 和 (440) 晶面 (PDF No. 02-1459)。综上可知, 经水热反应后可获得结晶度良好的催化电极。

催化电极的 SEM 图见图 2。图 2a 为预处理后 TM, 可以看出基底为平面网状结构, 表面比较光滑。图 2b 为细小纳米片团聚成的花球 MoS_2 附着在基底上; 图 2c 为圆饼状 Co_9S_8 附着在基底上。图 2d~f 为不同钴、钼、硫物质的量比制备的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2/\text{TM}$ 系列电极。从图 2d~f 可以看出, 随着钼物质的量的增加, 产物尺寸逐渐增大。CMS1@TM 为表面粗糙的 3D 小颗粒球; CMS2@TM、CMS3@TM 的表面为 3D 花球状。与 CMS3@TM 相比, CMS2@TM 的“花瓣”更薄更明锐, 自组装的单个花球尺寸更小。



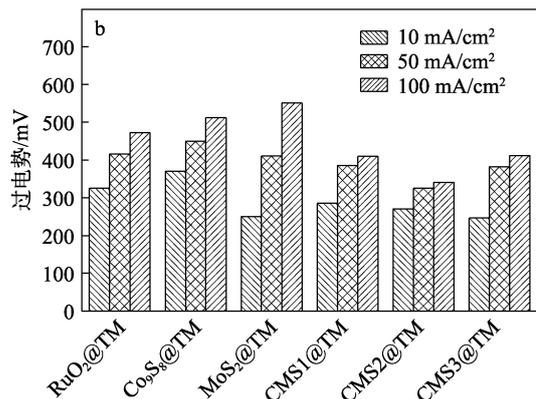
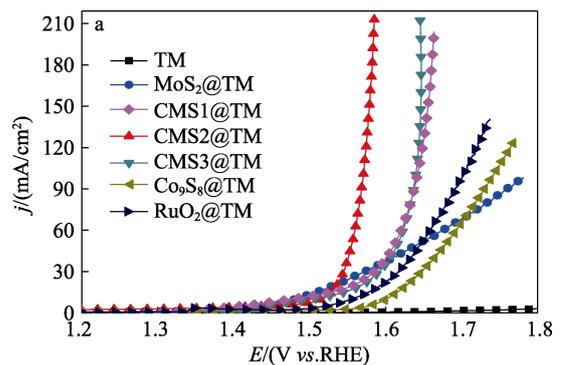
a—TM; b— MoS_2/TM ; c— $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{TM}$; d—CMS1@TM; e—CMS2@TM; f—CMS3@TM

图 2 催化电极的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of as-prepared electrodes

2.2 碱性条件下 OER 性能分析

不同电极的 OER 催化性能测试结果如图 3 所示。图 3a 为通过线性伏安扫描法 (LSV) 获得的极化曲线。其中, 纵坐标 j 为电流密度, 横坐标 E 为相对于 RHE 的电极电势。从图 3a 可以看出, 基底 TM 本身不具备催化性能, 仅为催化剂的原位生长提供支撑。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2/\text{TM}$ 系列比 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{TM}$ 、 MoS_2/TM 催化电极起始电位低, 驱动的最高电流密度大。其中, CMS2@TM 比实验室制备商用 RuO_2/TM 的起始电位更低, 因此, 该催化电极具有最优的催化性能。由此说明, Co、Mo 两种金属的硫化物产生了协同作用, 促进 Co_9S_8 和 MoS_2 复合电极的催化能力。在测试过程中, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2/\text{TM}$ 系列、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{TM}$ 、 MoS_2/TM 电极工作部分产生大量气泡, 但催化剂脱落现象不明显; 而 RuO_2/TM 电极在测试过程中伴随着气泡的产生, 催化剂不断脱落。该现象说明原位生长的催化剂比涂覆的催化剂与基底结合力更强。



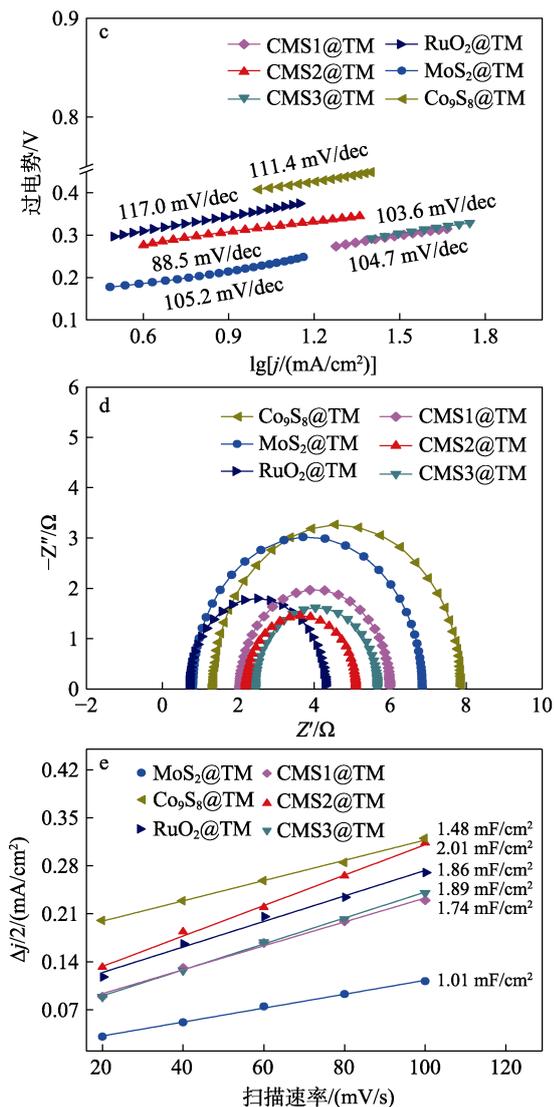


图 3 催化电极的极化曲线 (a)、过电势 (b)、Tafel 斜率 (c)、奈奎斯特图 (d) 和 C_{dl} 曲线 (e)

Fig. 3 Polarization curves (a), overpotentials (b), Tafel slopes (c), Nyquist plots (d) and C_{dl} curves (e) of as-prepared electrodes

根据极化曲线, 对不同催化电极驱动电流密度为 10、50、100 mA/cm² 的过电势进行比较, 结果如图 3b 所示。由图 3b 可知, 电流密度为 10 mA/cm² 时, CMS3@TM 所需的过电势最低 (246 mV); 但随着电流密度的增加, CMS2@TM 所需的过电势变为最低, 说明 CMS2@TM 具有较好的稳定性且在大的电势下其催化活性更为优异。对催化电极的极化曲线进行拟合转换得到塔菲尔 (Tafel) 斜率, 用以评价催化剂在 OER 过程中的反应动力, 结果如图 3c 所示。由图 3c 可知, 经计算, CMS1@TM、CMS2@TM、CMS3@TM 的 Tafel 斜率分别为 104.7、88.5、103.6 mV/dec, 均低于 Co₉S₈@TM (111.4 mV/dec)、MoS₂@TM (105.2 mV/dec) 和 RuO₂@TM (117.0 mV/dec), 说明 CMS2@TM 电极具有优异的析氧催化动力学。

利用 ZSimpWin 软件拟合不同催化电极在 0.7 V 电位下测试的电化学阻抗奈奎斯特图, 结果如图 3d 所示。拟合半圆是催化剂与电解质之间的界面电荷转移过程引起的^[1], 半圆的直径越小, 说明催化剂在电子传输过程中受到的阻力越小。显然, CMS2@TM 催化电极的拟合半圆直径最小, 表明该电极与电解液界面更容易进行电荷转移, 这一结果与图 3c 显示的 Tafel 斜率结果一致, 即 CMS2@TM 催化电极有利于促进四电子转移的 OER 进行。

电化学双电层电容与其电化学活性面积成正比, 电化学活性面积越大, 为催化反应提供的活性位点越多, 图 3e 展示了不同制备电极的 C_{dl} 对比。其中, 纵坐标为电极的电流密度差 ($\Delta j/2 = |j_a - j_c|$; j_a 为阳极电流密度, j_c 为阴极电流密度), 横坐标为扫描速率。从图 3e 可以看出, 在非法拉第电势测试区间内, 电流密度差与扫描速率呈线性关系, 线性拟合后的斜率即为 C_{dl} 值。从图 3e 中可以得到, MoS₂@TM、Co₉S₈@TM 及 RuO₂@TM 的 C_{dl} 分别为 1.01、1.48 和 1.86 mF/cm²; CMS1@TM、CMS2@TM、CMS3@TM 的 C_{dl} 分别为 1.74、2.01 和 1.89 mF/cm²。对比可知, CMS2@TM 的活性面积最大, 因而可为 OER 提供更多的活性位点。这一结果与 SEM 所呈现的形貌相契合, 即具有明锐边缘的微小 3D 花球状的催化剂比表面积越大, 越有利于催化剂和基体之间形成耦合界面, 促进电子的转移。

表 1 展示了近年来文献报道的 Co、Mo、S 复合催化剂在碱性电解液中 OER 催化性能对比。本实验以钛网为基底制备的 CMS2@TM 达到电流密度为 10 mA/cm² 时所需过电位和 Tafel 斜率均有优势。尤为重要的是, 本实验采用一步水热法, 制备流程简单, 能耗低, 更具工业应用前景。

通过前述电化学性能测试对比可知, CMS2@TM 催化电极具有优异的 OER 催化活性, 为了考察该电极的工业化应用能力, 对其进行循环稳定性和耐久性测试。对比 CMS2@TM 电极在连续 500 个循环伏安测试前后的极化曲线和电化学阻抗奈奎斯特图, 结果分别见图 4a、b。从图 4a、b 可以看出, 循环前后的极化曲线中起始电位以及测试区间内获取的最高电流密度几乎没有变化。拟合前后半圆的直径变化微小, 可以看出, 所制备电极具有较好的稳定性。为了进一步研究其稳定性, 还在 0.8~1.0 V 区间内测试了多步电压曲线, 结果如图 4c 所示。由图 4c 可知, 该曲线在每个测试电压区间内都非常平滑, 无上下波动。综上可知, CMS2@TM 具有优异的循环稳定性。此外, 分别在 1.56、1.59 V vs.RHE 恒电位下对 CMS2@TM 和 RuO₂@TM 电极进行计时稳定性

测试, 结果如图 4d 所示。从图 4d 可以看出, 连续催化 20 h 后, CMS2@TM 的电流密度比 RuO₂@TM

更为稳定, 仅下降了 1.55 mA/cm², 电流密度保持率达 92.3%, 表明 CMS2@TM 具有良好的耐久性。

表 1 近几年 Co、Mo、S 复合催化剂 OER 电催化剂的性能比较

Table 1 Performance comparison of Co, Mo and S composite catalysts for OER electrocatalyst in recent years

| 催化剂 | 过电位/mV | Tafel 斜率/(mV/dec) | 电解液 | 基底 | 合成步骤 | 参考文献 |
|---|--------|-------------------|---------------|-----|------|------|
| Co ₉ S ₈ /MoS ₂ | 271 | 88.5 | 1.0 mol/L KOH | TM | 一步 | 本文 |
| Co ₃ S ₄ @MoS ₂ | 330 | 59 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 多步 | [22] |
| Co ₉ S ₈ QD/MoS ₂ | 340 | — | 1.0 mol/L KOH | GCE | 多步 | [23] |
| Co ₉ S ₈ -MoS ₂ /NCNAs | 340 | 84 | 1.0 mol/L KOH | CNF | 多步 | [24] |
| Co ₉ S ₈ /MoS ₂ | 342 | 94 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 两步 | [25] |
| Co ₉ S ₈ /MoS ₂ | 430 | 61 | 1.0 mol/L KOH | CNF | 两步 | [26] |
| CoSOH/Co(OH) ₂ | 310 | 90 | 1.0 mol/L KOH | CFP | 两步 | [27] |
| Co-MoS ₂ /TiO ₂ HSs | 317.5 | 125.9 | 1.0 mol/L KOH | NF | 两步 | [28] |
| CoMoO ₄ -Co(OH) ₂ | 318 | 89 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 两步 | [29] |
| Co _x Mo _y @NC | 330 | 48.7 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 一步 | [30] |
| Co ₉ S ₈ -NSHP | 350 | 103 | 0.1mol/L KOH | CNF | 两步 | [31] |
| MoS ₂ /CoMo ₂ S ₄ | 360 | 95 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 两步 | [32] |
| Co ₉ S ₈ /CS-800 | 370 | 98 | 1.0 mol/L KOH | GCE | 两步 | [33] |
| Co ₉ S ₈ /ZnS/C | 390 | 144 | 1.0 mol/L KOH | RDE | 两步 | [34] |
| CoMoNiS-NF-31 | 430 | 51 | 1.0 mol/L KOH | NF | 一步 | [35] |

注: QD 为量子点; NCNAs 为氮化碳纳米阵列; HSs 为空心微球; NC 为氮掺杂碳; CS-800 为 800℃ 煅烧制备的碳球; NSHP 为中空多孔碳纳米纤维; NF 为泡沫镍。

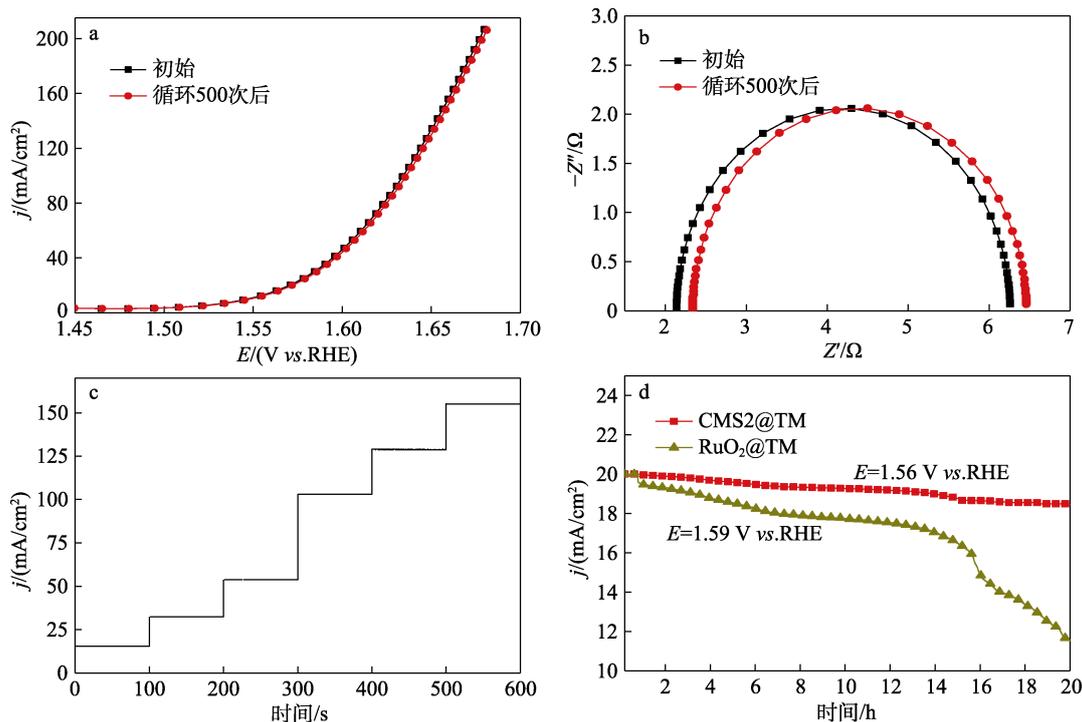


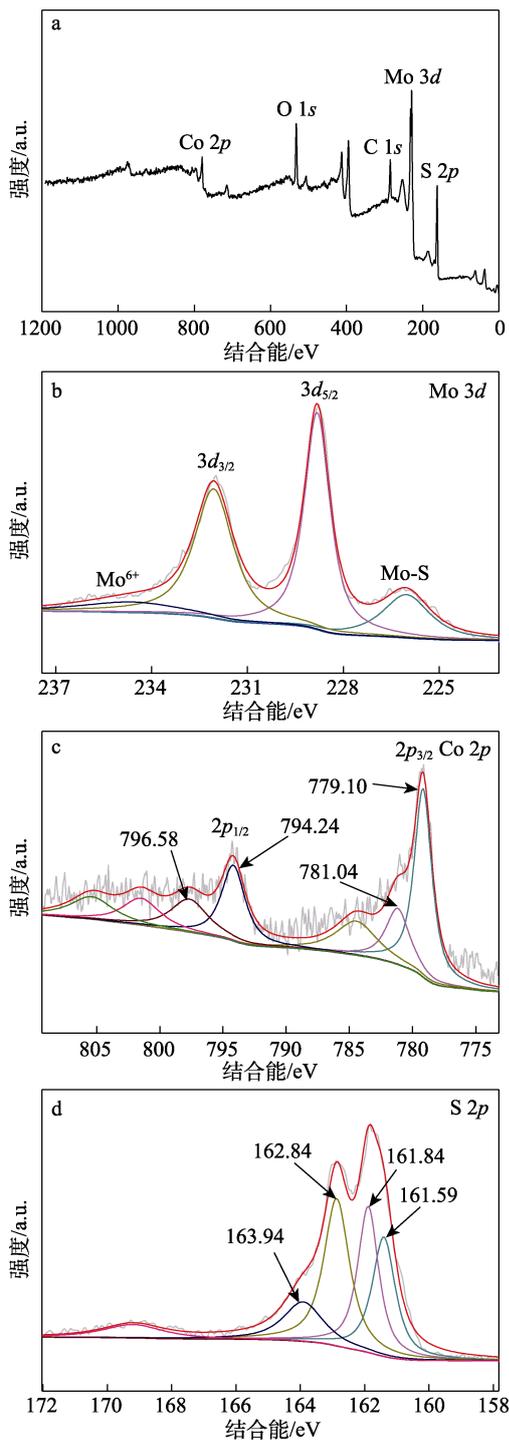
图 4 500 个连续循环伏安测试前后 CMS2@TM 的极化曲线 (a) 和阻抗奈奎斯特图 (b); 多步电压曲线 (c); 20 h 恒电位稳定性曲线 (d)

Fig. 4 Polarization curves (a) and Nyquist plots (b) of initial and after 500 cycles CV for CMS2@TM; Mutisteps voltage curves (c); 20 h potentiostatic stability curves (d)

图 5a 为 CMS2@TM 催化电极的 XPS 全谱图, 由图 5a 可以看出, CMS2@TM 电极样品中存在 Co、Mo 和 S 元素, 所有元素的光谱依据 C 1s 峰的 XPS 进行了校准。图 5b 为 Mo 3d 的 XPS 高分辨谱图, 结合能为 228.76 和 232.04 eV 的两个特征峰分别归

结为 Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Mo⁴⁺ 3d_{3/2} 峰。235.96 eV 处峰与反应过程中在局部表面上形成 Mo⁶⁺ 的 MoO_x 化合物有关, 而结合能为 226.16 eV 的峰对应 Mo-S 化合物。高分辨 Co 2p 拟合峰如图 5c 所示, 结合能为 779.10 和 794.24 eV 对应 Co³⁺ 2p_{3/2} 和 Co³⁺ 2p_{1/2} 峰, 而

781.04 和 796.58 eV 的两个峰分别来自 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$, 其他峰均为卫星峰, 说明 $\text{CMS2}@\text{TM}$ 中同时包含着二价和三价的钴离子且主要以二价的钴离子为主。图 5d 为 S 2p 的 XPS 谱图, 结合能为 161.84 和 162.84 eV 的两个峰分别对应 S^{2-} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 而结合能在 161.59 和 163.94 eV 处的峰归属于二硫化物 (S_2^{2-})^[36]。综上可知, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ 复合结构已形成, 这与 XRD 的结果相一致。



a—XPS 全谱图; b—Mo 3d; c—Co 2p; d—S 2p

图 5 $\text{CMS2}@\text{TM}$ 催化电极的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of $\text{CMS2}@\text{TM}$ electrodes

为了研究复合电极催化性能提高的机理, 通过 XPS 研究了复合之后不同成分之间电子的转移情况。图 6 为 $\text{CMS2}@\text{TM}$ 与 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{TM}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{TM}$ 的 Co 2p 和 Mo 3d 的 XPS 对比图。

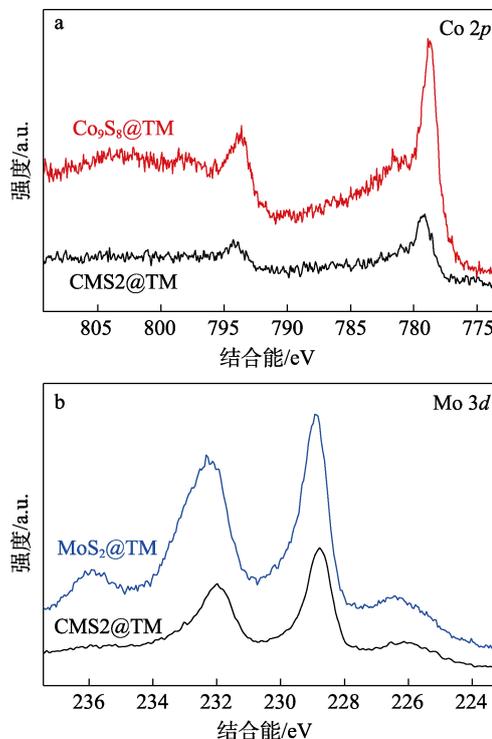


图 6 不同电极的 XPS 对比谱图

Fig. 6 XPS contrast spectra of different electrodes

由图 6a 可以看出, 与 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{TM}$ 相比, 复合后 $\text{CMS2}@\text{TM}$ 的 Co 2p 稍向左偏移; 由图 6b 可以看出, 相比于纯的 $\text{MoS}_2@\text{TM}$ 电极, $\text{CMS2}@\text{TM}$ 的 Mo 3d 结合能位置则发生了右移。表明复合后 Co 变成了贫电子中心, 而 Mo 成为了富电子中心, 两种成分在界面处有电荷转移存在^[37], 这种电荷的转移有利于电催化析氧过程的进行^[38]。

3 结论

通过一步水热法, 同阵列结构的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2@\text{TM}$ 系列催化剂成功地原位生长在 TM 表面。与 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{TM}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{TM}$ 以及实验室制备商用 $\text{RuO}_2@\text{TM}$ 催化电极进行 OER 性能对比。实验结果表明, 均匀生长微小的 3D 花球阵列 $\text{CMS2}@\text{TM}$ 在 1 mol/L KOH 溶液中具有出色的电催化 OER 性能。仅需 271 mV 过电势即可驱动 10 mA/cm² 电流密度, Tafel 斜率为 88.5 mV/dec。经过 500 个连续伏安测试, 起始过电位、电化学阻抗大小几乎没有变化, 多步电压曲线平滑, 显示出优异的循环稳定性; 在 1.56 V vs.RHE 的电压下连续催化 20 h 后, 电流密度保持率达 92.3%, 表现出良好的耐久性。良好的电

化学性能归因于原位生长在基底上的微小的 3D 花球阵列结构增加了催化剂的电化学活性面积, 为 OER 提供更多的活性位点; 同时, Co_9S_8 和 MoS_2 协同作用, 降低了催化剂与电解液电荷转移阻力, 利于气液传质, 增强了催化剂的活性。本项工作作为一步法构筑高性能过渡金属硫化复合催化剂提供了新的思路和理论参考。

参考文献:

- [1] CHEN L R (陈丽茹), TAO T X (陶庭先), LU X H (卢晓韩), *et al.* Synthesis of CoS_2/AOCF composites by coordination loading method and its electrocatalytic hydrogen evolution performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1014-1022.
- [2] PU Z H, AMIINU I S, CHENG R L, *et al.* Single-atom catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction: Recent advances and future perspectives[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(2): 77-105.
- [3] JI X Q, MA M, GE R X, *et al.* WO_3 nanoarray: An efficient electrochemical oxygen evolution catalyst electrode operating in alkaline solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56: 14743-14746.
- [4] HOU J G, WU Y Z, ZHANG B, *et al.* Rational design of nanoarray architectures for electrocatalytic water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(20): 1808367-1808395.
- [5] FENG J X, WU J Q, TONG Y X, *et al.* Efficient hydrogen evolution on Cu nanodots-decorated Ni_3S_2 nanotubes by optimizing atomic hydrogen adsorption and desorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(2): 610-617.
- [6] WU A P, XIE Y, MA H, *et al.* Integrating the active OER and HER components as the heterostructures for the efficient overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 353-363.
- [7] WAN K, LUO J S, ZHANG X, *et al.* *In-situ* formation of Ni (oxy) hydroxide on Ni foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8490-8496.
- [8] TAN X L (谭小莉), HE D H (何灯红), ZHANG X W (张兴旺). Preparations and electrochemical properties of $\text{Co}@/\text{NC}$ nanocomposites based on ZIF-67[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2019, 25(5): 601-607.
- [9] BAO W W, XIAO L, ZHANG J J, *et al.* Interface engineering of $\text{NiV-LDH}@/\text{FeOOH}$ heterostructures as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline conditions[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(65): 9360-9363.
- [10] ZHOU J Q, YU L, ZHU Q C, *et al.* Defective and ultrathin NiFe-LDH nanosheets decorated on V-doped Ni_3S_2 nanorod arrays: A 3D core-shell electrocatalyst for efficient water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 18118-18125.
- [11] ZOU X Y, WEI X L, BAO W W, *et al.* Local electronic structure modulation of $\text{NiVP}@/\text{NiFeV-LDH}$ electrode for high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(64): 32385-32393.
- [12] LIU Z Y, LI J H, ZHANG J, *et al.* Ultrafine Ir nanowires with microporous channels and superior electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(11): 3060-3067.
- [13] YANG G J, ZHANG B T, FU Y J, *et al.* High-valent zirconium-doping modified Co_3O_4 weave-like nanoarray boosts oxygen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161172-161179.
- [14] XIE K P, MASA J, MADE J E, *et al.* $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2\text{-CNT}$ hybrids synthesized by HNO_3 vapor oxidation of catalytically grown CNTs as OER electrocatalysts[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7: 3027-3035.
- [15] ZHANG S Y, ZHU H L, ZHENG Y Q, *et al.* Surface modification of CuO nanoflake with Co_3O_4 nanowire for oxygen evolution reaction and electrocatalytic reduction of CO_2 in water to syngas[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 281-288.
- [16] LIU G Q (刘国强). Preparation and electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction of $\text{CoB}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(2): 267-275.
- [17] HUANG Y B, ZHANG M, LIU P, *et al.* Co_3O_4 supported on N, P-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1249-1256.
- [18] GANESAN V, KIM J. Multi-shelled $\text{CoS}_2\text{-MoS}_2$ hollow spheres as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(24): 13290-13299.
- [19] SUN Z Y (孙志裕), CAO S (曹帅), HUANG X Q (黄小琴), *et al.* Preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{NiMn-LDH}$ heterostructured arrays as efficient oxygen evolution electrocatalyst[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(10): 1899-1905.
- [20] GUO P, WU Y X, LAO W M, *et al.* CoS nanosheet arrays grown on nickel foam as an excellent OER catalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 772-778.
- [21] ZHOU Y, XI S Q, YANG X G, *et al.* *In situ* hydrothermal growth of metallic $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-Ni}_3\text{S}_2$ nanoarrays on nickel foam as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 270: 398-406.
- [22] GUO Y N, TANG J, QIAN H Y, *et al.* One-pot synthesis of zeolitic imidazolate framework 67-derived hollow $\text{Co}_3\text{S}_4@/\text{MoS}_2$ heterostructures as efficient bifunctional catalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 5566-5573.
- [23] LI F, LI J, CAO Z, *et al.* MoS_2 quantum dot decorated RGO: A designed electrocatalyst with high active site density for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 21772-21778.
- [24] RIAZ M S, YUAN X T, ZHAO Y T, *et al.* Porous $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ microcubes templated by sacrificial ZnO spheres as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3: 18001673-18001681.
- [25] BAI J M, MENG T, GUO D L, *et al.* $\text{Co}_9\text{S}_8@/\text{MoS}_2$ core-shell heterostructures as trifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-Air batteries[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10: 1678-1689.
- [26] ZHU H, ZHANG J F, YAN R L, *et al.* When cubic cobalt sulfide meets layered molybdenum disulfide: A core-shell system toward synergistic electrocatalytic water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 4752-4759.
- [27] SONG Z Z (宋卓卓), YU Z B (余宗宝), WU H D (武宏大), *et al.* Preparation of $\text{CoSOH}/\text{Co(OH)}_2$ composite nanosheets and its catalytic performance for oxygen evolution[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化工)*, 2021, 49(10): 1549-1557.
- [28] NGUYENA D H, DOANA T L, PRABHAKARAN S, *et al.* Hierarchical Co and Nb dual-doped MoS_2 nanosheets shelled micro- TiO_2 hollow spheres as effective multifunctional electrocatalysts for HER, OER, and ORR[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105750-105761.
- [29] XU H, SHANG H Y, WANG C, *et al.* Three-dimensional open $\text{CoMoO}_4/\text{CoMoS}_4/\text{CoS}_x$ nanobox electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118605-118613.
- [30] JIANG J, LIU Q X, ZHENG C M, *et al.* Cobalt/molybdenum carbide@N-doped carbon as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 16929-16935.
- [31] PENG W, WANG Y, YANG X X, *et al.* Co_9S_8 nanoparticles embedded in multiple doped and electrospun hollow carbon nanofibers as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air battery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 268: 118437-118446.