

Co₉S₈/MoS₂ 异质结构的构筑及电催化析氢性能研究

张宇 王世兴 杨蕊 戴腾远 张楠 席聘贤* 严纯华

(兰州大学 化学化工学院 兰州 730000)

摘要 利用前驱物形貌导向法, 成功制备了 Co₉S₈/MoS₂ 异质结构催化剂, 该催化剂在碱性析氢反应(HER)中表现出优异的催化活性及稳定性, 其在 10 mA·cm⁻² 处的过电势仅为 84 mV. 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、电子自旋共振(ESR)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)和同步辐射(XAFS)等表征, 证明了 CoS₂/MoS₂ 在 H₂ 氛围下煅烧形成 Co₉S₈/MoS₂ 的过程中, CoS₂ 中 Co 的配位模式从部分八面体向 Co₉S₈ 中的四面体转变, 这种转变可活化 MoS₂ 的惰性平面, 从而使其更有利于吸附 H^{*}. 除此之外, 接触角数据表明: 该催化剂具有良好的亲水性, 有利于电解液渗透及气体分子的迅速扩散, 从而促进 HER 反应速率. 由于异质结构间具有强烈的相互作用, 该催化剂可表现出良好的结构稳定性. 本工作基于 Co₉S₈/MoS₂ 异质结构的成功构筑及其对 HER 催化机理的充分探讨, 为后续硫化物异质结及其在电催化中的应用提供了良好的思路和研究基础.

关键词 形貌导向法; Co₉S₈/MoS₂; 异质结构; 亲水性; 析氢反应

Construction of Co₉S₈/MoS₂ Heterostructures for Enhancing Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction

Zhang, Yu Wang, Shixing Yang, Rui Dai, Tengyuan Zhang, Nan
Xi, Pinxian* Yan, Chun-Hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract The large-scale use of coal, oil, and natural gas will cause environmental pollution and resource shortages, which is incompatible with the sustainable development. Therefore, it is essential to the development of renewable energy. H₂ has a high heat of combustion, and its combustion products do not include greenhouse gases, so it is considered as an ideal clean energy carrier. Industrial hydrogen production methods will bring CO₂ inevitably. As an emerging energy conversion device, hydrogen produced by water splitting has simple equipment and little pollution, making it the first choice for clean energy in the future. Generally, the adsorption energy of hydrogen on the surface of precious metal catalysts is close to zero, and its hydrogen evolution reaction (HER) performance is the most prominent. Pt is an excellent HER catalyst. Commercial Pt/C has high alkaline HER performance, but its higher cost, material instability and resource scarcity limit its widespread applications. Therefore, this research is devoted to the development of high-activity, low-cost transition metal catalysts for HER by water splitting. Firstly, CoMoO₄ nanorods were synthesized by hydrothermal method. Then, using the precursor morphology oriented strategy method, the activated Co₉S₈/MoS₂ heterostructure catalyst was successfully prepared by sulfurating CoMoO₄ into CoS₂/MoS₂ and further, calcining CoS₂/MoS₂ nanorod in hydrogen atmosphere. X-rays diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron spin resonance (ESR), Raman spectra, X-ray photoelectron spectra (XPS) and synchrotron-based X-ray absorption fine structure (XAFS) characterizations exhibit that the Co coordination mode change from octahedron in CoS₂ to tetrahedron in Co₉S₈, leading to the activation of inert basal plane in MoS₂. Owing to this activation, the interlayer spacing of MoS₂ is reduced and thus generate abundant defects. Meanwhile, the increased electrochemical surface area (ECSA) and roughness of the catalysts are more conducive to the adsorption of H^{*}. The test of the contact angle data show that the electrode has good hydrophilicity, which can facilitate the penetration of electrolyte and diffusion of gas molecules quickly. When the current density is at 10 mA·cm⁻² in 1 mol·L⁻¹ KOH solution, an overpotential of 84 mV and a Tafel slope of 93 mV·dec⁻¹ can be achieved. Due to the strong interaction between different components of the heterostructures, the nanorods possess good structural stability in alkaline solutions. This work highlights the vital role of the sulfides heterostructure construction in HER, opening a new way to advanced alkaline HER catalysts.

Keywords morphology oriented strategy; Co₉S₈/MoS₂; heterostructure; hydrophilicity; hydrogen evolution reaction

* E-mail: xipx@lzu.edu.cn; Tel.: 0931-8912589; Fax: 0931-8912582

Received July 29, 2020; published October 13, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21931001, 21922105), the Innovation Platform of Rare-earth Functional Materials of Gansu Province (No. 2019ZX-04) and the 111 Project (No. B20027).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21931001, 21922105)、甘肃省稀土功能材料创新平台(No. 2019ZX-04)和 111 引智计划(No. B20027)资助。

1 引言

近年来, 全球经济的快速发展已导致严重的环境污染和能源危机. 煤炭、石油、天然气等不可再生的能源, 储量有限, 过度消耗会带来不可逆的环境污染问题^[1], 不符合当下经济可持续发展的需求. 因此, 开发清洁能源迫在眉睫, 光能、风能、生物能和氢能等可再生清洁能源引起了广泛关注^[2-3]. 其中, 氢能在许多方面具有广泛应用: 例如, 作为高能燃料, 液氢已成功用于航天领域; 作为化学电源, 氢燃料电池可以实现无污染和零排放^[4]. 此外, 氢能具有高燃烧热值和环保无污染的优点, 具体体现为: (1) 完全燃烧放出的热量为同质量汽油的三倍; (2) 由于不含碳, 其燃烧产物不会造成温室效应或者其它污染, 被认为是理想、清洁、高效的能源^[5].

目前, 工业上一般通过催化水蒸气重整和部分煤炭汽化^[6]的方法, 来获取大量可利用的 H_2 , 然而该过程会不可避免地造成 CO_2 的大量排放. 利用可再生的能源—电能, 可以实现多种催化反应的发生^[7-8]. 作为新兴的能源转换装置, 电解水制氢具有污染小, 装置简单等优点, 因而被广泛认为是未来清洁能源的可行之路^[9-12]. 通常, 氢在贵金属催化剂表面的吸附能接近零, 其 HER 性能则最突出^[13]. 但高成本、弱稳定、低地壳含量也成为其大规模发展的限制性因素^[14]. 因此, 开发高活性、低成本的 Pt 替代催化剂至关重要^[15].

已经有研究表明, Mo 元素具有优异的氢吸附能力, 非常利于 HER 反应的发生^[16]. Mo 基硫化物, 例如, MoS_2 是非常具备前景的 Pt 的替代品, 但目前其催化效率仍然很低. 为此, 许多科学家常通过单层剥离^[17-18]、元素掺杂^[19-20]、缺陷构筑^[21-22]、相变^[23-24]、异质结构^[25]和载体复合^[26]等策略来探索低成本、高性能的 MoS_2 析氢催化剂, 从而提高 HER 的选择性、催化活性和稳定性^[27]. 考虑到块体 MoS_2 基面活性差且活性位点均在边缘 S 原子上的问题^[28-29], 如果能改变 MoS_2 基面的惰性, MoS_2 的性能则有望得到大幅度提升.

基于以上分析, 本课题组从活化 MoS_2 惰性基面的角度出发, 以 $CoMoO_4$ 作为前驱物, 并先后对其进行硫化和 H_2 还原处理, 分别制备得到中间产物 CoS_2/MoS_2 和目标产物 Co_9S_8/MoS_2 异质结构催化剂. 数据表明, 中间产物 CoS_2 在向 Co_9S_8 转变的过程中会对 MoS_2 产生影响, 基面 S 原子成为活性 S 原子, 从而活化 MoS_2 惰性基面, 进而伴随产生多种提升活性的因素, Co_9S_8/MoS_2-300 具有如下特点: (1) 良好的亲水性; (2) 较大的活性面积; (3) 较高的缺陷浓度. 基于此, Co_9S_8/MoS_2-300 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中表现出优异的析氢性能及稳定性. 具体表现为仅需 84 mV 的过电势即可满足 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度; 长达 48 h 的 $i-t$ 测试之后, 其电流仍能保持接近初始值的 91%.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

首先制备的氧化物前驱体 XRD 的测试(图 S1)显示, 其衍射峰能与 $CoMoO_4$ (JCPDS No.21-868)很好地匹配. 进一步通过 SEM 表征如图 S2a 所示, $CoMoO_4$ 前驱物呈现出均匀、光滑的纳米棒形貌. 图 S2b 为 $CoMoO_4$ 纳米棒的高分辨透射电镜(HRTEM)图, HRTEM 显示晶格间距为 0.42 nm , 对应于 $CoMoO_4$ 的(021)晶面. 这些数据均证明, 成功制备了具有纳米棒形貌的 $CoMoO_4$ 前驱物. 其次对 $CoMoO_4$ 前驱物进行硫化处理, 硫化后 XRD 数据如图 S3 所示, 其衍射峰与 MoS_2 (JCPDS No.37-1492) 和 CoS_2 (JCPDS No.41-1471)相对应, 表明在此硫化条件下, $CoMoO_4$ 前驱物形成了 CoS_2/MoS_2 两相结构. CoS_2/MoS_2 的 SEM 测试(如图 S4a)表明, CoS_2/MoS_2 呈现出由纳米片组成的纳米棒结构, 相比于 $CoMoO_4$, CoS_2/MoS_2 的表面变得更加粗糙. 图 S4b 所示的 HRTEM 中, 0.225 nm 的晶格间距对应于 CoS_2 的(211)晶面, 而 0.605 nm 的晶格间距对应于 MoS_2 的(002)层间距, 与 XRD 的结果一致.

最后经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的 H_2 气氛下煅烧 CoS_2/MoS_2 材料, 所得 XRD 结果如图 1a 所示. 衍射峰与 MoS_2 (JCPDS No.37-1492) 和 Co_9S_8 (JCPDS No.19-364) 相对应, 材料简称为 Co_9S_8/MoS_2-300 . Co_9S_8/MoS_2-300 的 TEM 如图 1b 所示, 经过硫化与 H_2 还原, 其形貌与前驱物保持一致, 仍为纳米棒结构. HRTEM 中 0.57 nm 和 0.27 nm 分别对应 MoS_2 的(002)层间距和(100)晶面, 0.57 nm 的层间

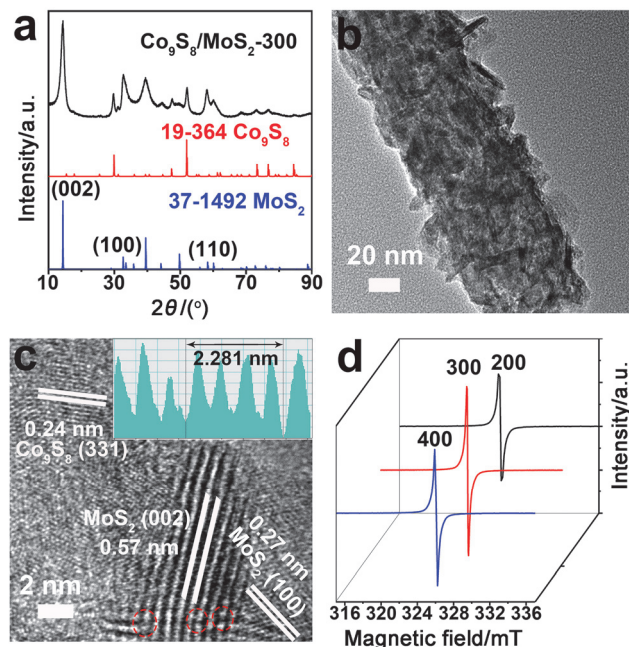


图1 Co_9S_8/MoS_2-300 的(a) XRD, (b) TEM 谱图和(c) HRTEM 谱图. (d) Co_9S_8/MoS_2-X 的 ESR 光谱

Figure 1 (a) XRD, (b) TEM image and (c) HRTEM image of Co_9S_8/MoS_2-300 . (d) ESR spectra of Co_9S_8/MoS_2-X

距小于 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 中 MoS_2 的层间距 0.605 nm (图 S4b), 0.24 nm 的晶格间距对应 Co_9S_8 的(331)晶面. 另外, 如图 1c 所示, 在 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 的 HRTEM 中出现了晶格不连续的现象, 表明可能存在缺陷. 为了探究 H_2 煅烧温度对于缺陷形成的影响, 我们分别测试了在 200, 300 及 400 $^\circ\text{C}$ H_2 氛围中煅烧的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X (X 代表温度数值) 催化剂的 ESR 信号, 如图 1d 所示, 300 $^\circ\text{C}$ 下的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 材料具最强的响应信号, 所以具有最高的缺陷浓度^[30-32], 这可为催化反应提供更多有效的活性位点.

图 S5 的 TEM 能谱(EDS)数据与图 S6 的元素分布(mapping)表明, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 由 Co, Mo, S 三种元素组成, 且各元素均匀分布. $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 材料 XRD 的变化如图 2a 所示, 随着 H_2 的煅烧温度升高, Co_9S_8 相峰的衍射强度逐渐增强, 整体出峰位置无明显变化. 因此将 MoS_2 的(002), (100)和(110)晶面衍射放大至如图 2b 所示, 衍射角度的变化情况总结如表 S1, 这三个衍射峰均向衍射角增大的方向移动. 数据表明: 经过 H_2 处理, MoS_2 的(002), (100)和(110)的晶面被压缩, 导致晶面间

距变小, 这与图 1c 和图 S4b 中 HRTEM 的结论一致. 系列 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的 Raman 光谱如图 2c 所示, 随着温度升高, 402 cm^{-1} 处 MoS_2 的面外振动^[33]模式(A_{1g})相比于面内(E_{2g}^1) 378 cm^{-1} 处的振动增强, 这表明 H_2 气氛下的煅烧对于 MoS_2 基平面处的影响增强, 使基平面产生了与边缘处同样的振动效应.

图 2d 为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 的 Co 2p XPS 图, 随着温度升高, Co 的结合能大小发生了偏移. 图 2e 为 Mo 3d 的 XPS 测试, Mo 的结合能并未因煅烧温度的不同而偏移. 图 2f 为 S 2p 的 XPS 谱图, 不同煅烧温度下的 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8$ - X 材料中, Mo—S 的含量随着温度升高而减少, 即 MoS_2 的含量在减少. 这些数据表明: Co—S 键的变化, 对 MoS_2 基平面中的 S 起活化作用.

具有良好亲水性能的材料, 才能在碱性 HER 反应中与电解液有良好的接触. Deng 等^[34]报道, 块体 MoS_2 的接触角为 105 $^\circ$. 如图 3a 所示, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 的接触角为 0 $^\circ$, 3b 图中 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的接触角为 118 $^\circ$. 这表明 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 具有良好的亲水性, 可与电解液产生好的接触, 其作为自支撑催化剂, 能够保证较快的离子传输速率^[35].

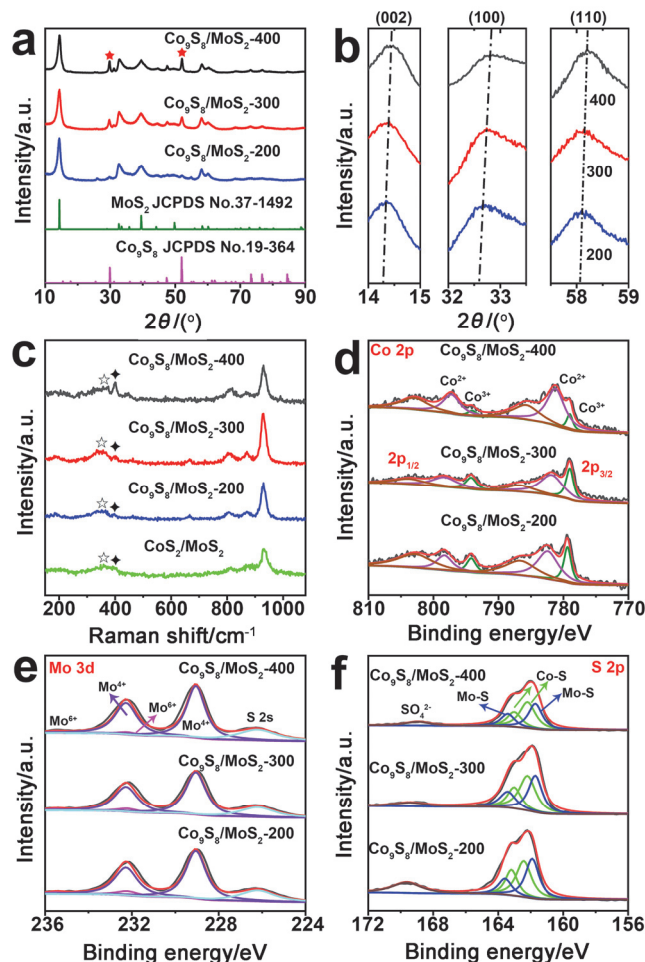


图 2 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 的(a) XRD, (b) 高分辨 XRD 和(c) Raman 图. Co 2p (d), Mo 3d (e) 和 S 2p (f) 的 XPS 谱图

Figure 2 (a) XRD, (b) high resolution XRD, (c) Raman of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X . XPS spectra of Co 2p (d), Mo 3d (e) and S 2p (f)

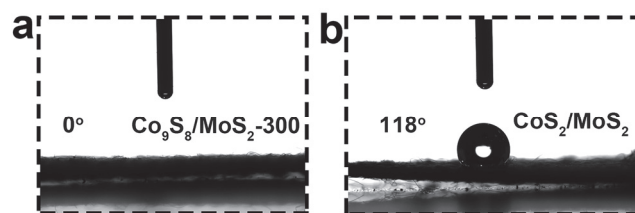


图 3 (a) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 和(b) $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的接触角

Figure 3 Contact angle of (a) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 and (b) $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$

$\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的同步辐射测试数据如图 4 所示. 图 4a 为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 中 Mo K-edge 傅里叶转换的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS) 光谱在 R 空间的吸收情况, 其中 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 的 Mo—S 键在 0.19 nm 处的振动变弱, 证明了 Mo—S 键的活化. 图 4b 为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 中 Mo K-edge 的 X 射线吸收近边结构(XANES)光谱, 所有材料的 X 射线吸收几乎相同, 进一步证明了, Co—S 键的变化促进 Mo—S 键的振动模式变化, 使 MoS_2 基平面活化. $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 中 Co K-edge 傅里叶转换的 EXAFS 光谱和 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X Co K-edge 的 XANES 光谱分别如图 4c 和 4d 所示. 在 R 空间中, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 材料相比, 存在较大差异. 图 4e 为图 4d 中(1)的局部放大谱图, 随着煅烧温度增加, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 也随之发生了能量迁移, 证明存在不同程度的活化作用, 虽然 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -400 能量偏移最大, 但活性 MoS_2 的减少并不使其具有最优的 HER 性能. 图 4f 为图 4d 中(2)的局部放大谱图, 系列 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ - X 在 7707 eV 处均有出峰, 且强度随煅烧温度增加而增加.

表明 Co 的四配位方式出现, 且含量相应增加, 与图 1a 中 XRD 的表征结果一致。

图 S7a 和图 4g 分别为 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 Co K-edge 的 EXAFS 光谱小波转换情况, 相比之下, Co 出现在不同的位置, 表明 Co 存在不同的构型。图 S7b 和图 4h 分别为 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 Mo K-edge 的 EXAFS 光谱小波转换图, 出现在相同的位置。数据表明: Co 在不同材料中具有不同的状态, Mo 在不同材料中具有相同的状态, 验证了 Co 的变化促进 MoS_2 中基平面 S 的活化。

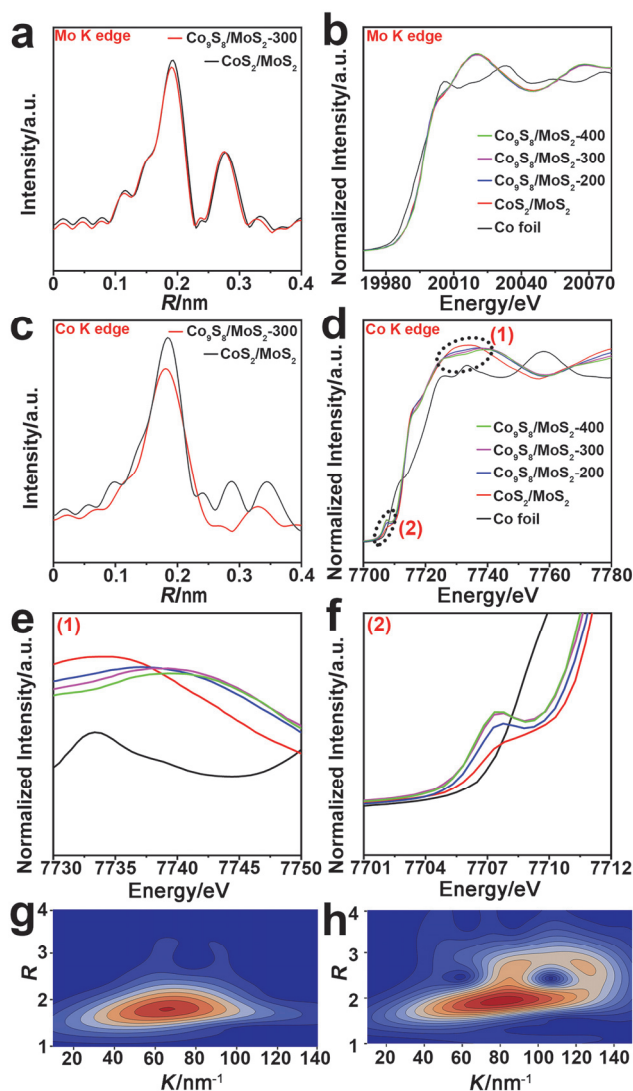


图4 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 和 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 在 R 空间 (a) Mo 的 K-edge 和 (c) Co 的 K-edge 的傅里叶转换 EXAFS 光谱。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-X}$ 在 (b) Mo 的 K-edge 和 (d) Co 的 K-edge 的 XANES 光谱。 (e) 和 (f) 为 (d) 的 XANES 高分辨谱图。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 (g) Co K-edge 和 (h) Mo K-edge 的 EXAFS 光谱小波转换图

Figure 4 Fourier-transformed EXAFS spectra of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ and $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ in R-space at (a) Mo K-edge and (c) Co K-edge. The XANES spectra of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-X}$ at (b) Mo K-edge and (d) Co K-edge. (e) and (f) are the high resolution of XANES spectra in (d). Wavelet transforms for (g) Co K-edge and (h) Mo K-edge EXAFS signals of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$

2.2 电化学测试

$\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-X}$ 的 HER 性能在标准的三电极体系下, 采用线性扫描伏安法 (LSV) 进行测试, 电解质为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液, 扫速控制为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测试结果如图 5a 所示, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的过电势为 84 mV, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-200}$ 的过电势为 91 mV, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-400}$ 的过电势为 135 mV, $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的过电势为 180 mV, 商业化 Pt/C 的过电势为 19 mV。在较大电流密度 20 和 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处过电势大小如图 5c 所示并总结于表 S2, 数据表明, 在各个电流密度下, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的过电势均小于其它钴基对比材料。图 5b 为材料的塔菲尔 (Tafel) 斜率数据, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-200}$ 的 Tafel 斜率为 $110 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 Tafel 斜率为 $93 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-400}$ 的 Tafel 斜率为 $125 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 的 Tafel 斜率为 $149 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 商业化 Pt/C 的 Tafel 斜率为 $27 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。相比之下, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 Tafel 斜率值低于其它钴基对比材料。以上数据表明 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-X}$ 材料其催化 HER 反应的效率具备如下规律: $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300} > \text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-200} > \text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-400} > \text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 。为了探究造成催化性质差异的原因, 进行了电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 的测试, 表 S3 为材料的 Mo 和 Co 的物质的量比数据结果。 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 中 Mo 与 Co 的物质的量比为 0.98, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-200}$ 中 Mo 与 Co 的物质的量比为 0.98, 从 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 到 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-200}$ 的过程物质的量比保持恒定, 过电势较 $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$ 减小 89 mV, 体现基平面 S 活化对降低过电势的作用。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 中 Mo 与 Co 的物质的量比变为 0.96, 也就是 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 到 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-300}$ 的过程中, MoS_2 随温度升高而减少。主要原因是: 基平面 S 的活化对过电势降低起决定作用, 物质的量比由 0.98 到 0.96 的过程中, MoS_2 减少的较少, 而含量的微弱减小对过电势影响较小, 所以材料过电势较 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 降低了 96 mV。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-400}$ 中 Mo 与 Co 的物质的量比为 0.80, 活化作用使基平面的 S 更加活泼, MoS_2 也更易失去, 由 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 到 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2\text{-400}$ 的过程中, 活性的 MoS_2 在大量减少, 最终导致 HER 过电势比 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 只降低了 45 mV。其它 Mo 基材料相关的研究进展总结于表 S4。

另外, $\text{MoS}_2\text{-300}$ 与 Co_9S_8 材料的 XRD 如图 S8 所示, 14.4° 处的衍射峰对应 MoS_2 (002) 晶面, b 图的衍射峰与 Co_9S_8 (JCPDS No.73-1442) 对应。 $\text{MoS}_2\text{-300}$ 的 LSV 如图 5 所示, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其过电势为 291 mV, 高于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8\text{-300}$ (84 mV) 的过电势。数据表明: 在该体系中, Co_9S_8 的产生对 MoS_2 基平面 S 的活化具有重要促进作用。 CoS_2 和 Co_9S_8 的晶体结构模型分别如图 S10 和 S11 所示, 催化剂中的 Co 配位环境从 CoS_2 到 Co_9S_8 的转变过程中, Co 的八面体配位模式转变为八面体和四面体配位共存的模式, 这也从结构方面表明

CoS_x的变化影响了 MoS₂中的基面 S, 从而活化了 MoS₂的基平面。

为探究 Co₉S₈/MoS₂-300 的活性起源, 我们对系列还原温度下 Co₉S₈/MoS₂-X 样品进行了电化学活性面积(ECSA)的测试. 循环伏安法(CV)测试结果如图 S12 所示, 扫描速度为 10~50 mV·s⁻¹. 根据 Zhang 等^[33]报道的方法, 计算结果如图 5d 所示, 双电层电容(C_{dl})可以代表 ECSA 的大小. Co₉S₈/MoS₂-300 的 C_{dl} 值为 44.97 mF·cm⁻², 高于对比材料 Co₉S₈/MoS₂-200 (30.43 mF·cm⁻²), Co₉S₈/MoS₂-400 (9.75 mF·cm⁻²) 和 CoS₂/MoS₂ (11.21 mF·cm⁻²). 表明 Co₉S₈/MoS₂-300 材料具有较大的电化学活性面积, 能够提供较多的活性位点, 从而使其具备较高的 HER 性能. 材料的粗糙因子(R_f)通过电极和电解质界面的 C_{dl} 值可以得到, 由于在酸性电解液中理想光滑的电极表面 C_{dl} 为 40 mF·cm⁻²^[36], 因此使用公式: $R_f = C_{dl} / (0.04 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2})$ 来估算材料的 R_f, 结果如图 5e 所示. 数据表明: 活化后材料整体亲水性增加, ECSA 与粗

糙度均增加, 使电解质溶液与材料活性位点之间的离子交换速度相对提高. 进一步通过电化学阻抗结果(图 S9)的分析可知, Co₉S₈/MoS₂-300 具有小于其它对比材料的电荷转移电阻, 因此 Co₉S₈/MoS₂-300 具有较高的 HER 催化活性.

材料的稳定性也是评价催化剂性能的重要指标之一, Co₉S₈/MoS₂-300 的计时电流法(i-t)测试如图 5f 内插图所示. 48 h 的测试之后, 其电流下降 8.9%. 另外采用多电流测试, 分别设置电流密度为 10, 50 和 100 mA·cm⁻² 时的电压, 电流密度随时间的曲线, 皆无显著波动与偏移发生. 稳定性测试表明, 该 Co₉S₈/MoS₂-300 材料具有优异的催化碱性 HER 反应的稳定性. 将稳定性测试 18 h 之后的材料, 用去离子水冲洗三遍, 使电极材料表面覆盖的电解质溶液被冲洗干净, 再次做 SEM 测试. 如图 S13 所示, 图(a)为 Co₉S₈/MoS₂-300 纳米棒稳定性测试之前的 SEM, 纳米棒表面存在大量纳米片. 稳定性测试之后的形貌如图(b)所示, Co₉S₈/MoS₂-300 纳米棒表面的片状结构减少, 由于 Co₉S₈ 与 MoS₂ 的 S 产生了较强的相互作用, 因而具有良好的结构稳定性, 使 Co₉S₈/MoS₂-300 材料纳米棒的整体形貌仍然能够得到保持.

3 结论

本工作通过前驱物形貌导向法原位转变 CoMoO₄ 纳米棒, 生成了 Co₉S₈/MoS₂-300 异质结构纳米棒催化剂. 在该结构中, MoS₂ 的层间距减小, 并伴随产生大量缺陷, 促进了 H⁺ 在活性 S 上的吸附, 使 HER 的活性提高. 在 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中, 实现 84 mV 的过电势即可达到 10 mA·cm⁻² 电流密度. 此外, Co₉S₈/MoS₂-300 的接触角测试表明其具有良好的亲水性能, 可以直接作为自支撑电极, 避免高分子粘结剂所带来的接触电阻, 有利于催化剂与电解液之间的电子转移. 该研究阐述通过合成基面活化的 Co₉S₈/MoS₂-300 催化剂材料, 为过渡金属硫化物异质结构的合成及构效关系研究提供了新思路.

4 实验部分

4.1 化学试剂

实验所用化学试剂见支持信息.

4.2 实验操作

4.2.1 碳纤维布预处理

将一片 3 cm×4 cm 的碳纤维布浸没于 30 mL 去离子水中, 超声 30 min 除去表面灰尘, 接着用 30 mL 2 mol·L⁻¹ 的盐酸继续超声处理 30 min, 最后再用 30 mL 无水乙醇超声 0.5 h 备用.

4.2.2 前驱体 CoMoO₄ 的水热制备

将 0.7416 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加入 60 mL 的去离

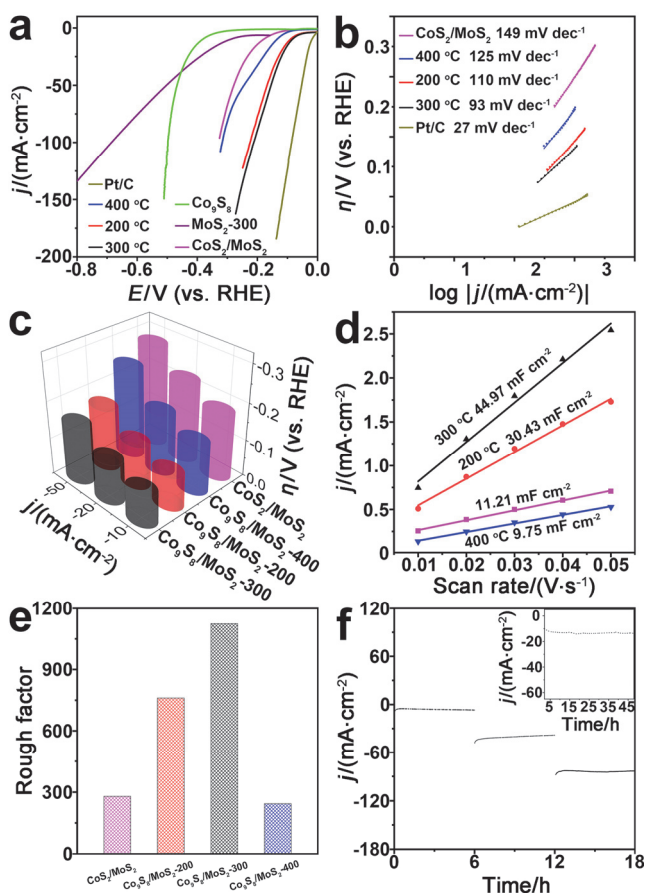


图5 Co₉S₈/MoS₂-X 和对比材料的 (a) LSV, (b) Tafel, (c) 不同电流密度下 HER 的过电势总结, (d) C_{dl} 图和 (e) R_f 测试. (f) MoS₂/Co₉S₈-300 在电流密度为 10, 50 和 100 mA·cm⁻² 下测试 6 h 的 i-t 曲线. 内插图为 MoS₂/Co₉S₈-300 在电流密度为 10 mA·cm⁻² 下测试 48 h 的 i-t 曲线

Figure 5 (a) LSV, (b) Tafel, (c) summary of HER overpotentials in different current densities, (d) C_{dl} images and (e) R_f of Co₉S₈/MoS₂-X and controls. (f) i-t curves of Co₉S₈/MoS₂-300 recorded at current density of 10, 50 and 100 mA·cm⁻² for 6 h. Insert is i-t curve of Co₉S₈/MoS₂-300 recorded at current density of 10 mA·cm⁻² for 48 h

子水中, 搅拌 15 min 至溶解, 向其中加入 0.6985 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 继续搅拌 15 min 至完全溶解. 再向该混合溶液中逐滴加入氨水, 调节溶液 pH 为 7.0 后, 转入 100 mL 的高压反应釜中, 并投入一片预先处理过的碳纤维布, 升温至 150 °C 并保持 6 h 反应. 自然冷却至室温并取出碳纤维布, 用去离子水和无水乙醇各冲洗三次, 最后放入 50 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到 CoMoO_4 .

4.2.3 $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$ 纳米棒的制备

将 CoMoO_4 装入高温管式炉, 投入 3 g 升华硫, 在 Ar 气氛保护下以 50 mL/min 的流速和 5 °C/min 的升温速率, 在 300 °C 下反应 2 h, 得到 $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$.

4.2.4 高温还原法制备 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300

将上述 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ 装入高温管式炉, 控制 H_2 与 Ar 的流量比为 (50 mL/min) : (100 mL/min) (1 : 2), 以 5 °C/min 的速率升温至 300 °C, 并在 300 °C 下反应 2 h, 得到 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 材料.

4.2.5 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -200 与 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -400 的制备

将 $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ 在氢氩混合气中分别以 200 和 400 °C 的温度还原 2 h 得到. 其余条件与 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 的制备保持一致.

4.2.6 层状 MoS_2 -300 的制备

将 0.6049 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.9134 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 与 0.4 g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)同时加入 50 mL 的乙二醇当中, 搅拌 15 min 后溶解. 转入 100 mL 的高压反应釜, 加热到 200 °C 反应 48 h 后降至室温. 用去离子水和无水乙醇以 (3 mL) : (3 mL) (1 : 1) 的比例离心粉末, 烘干后的粉末前驱体装入管式炉, 在 N_2 气氛保护下, 升温到 650 °C 反应 3 h 即可得到层状 MoS_2 ^[37]. 使用与 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ -300 相同的活化方法, 控制 H_2 与 Ar 的流量比为 (50 mL/min) : (100 mL/min) (1 : 2), 以 5 °C/min 的速率升温至 300 °C, 并在 300 °C 下反应 2 h, 得到 MoS_2 -300 材料.

References

- [1] Wang, Y.; Zhang, L. M.; Hu, T. J. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 316 (in Chinese). (王瀛, 张丽敏, 胡天军, 化学学报, **2015**, 73, 316.)
- [2] Li, Y.; Wei, X. F.; Chen, L. S.; Shi, J. L.; He, M. Y. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5335.
- [3] Chen, F.; Chen, H.; Wu, Q.; Luo, S. *Chin. J. Org. Chem* **2020**, 40, 339 (in Chinese). (陈锋, 陈浩, 吴庆安, 罗书平, 有机化学, **2020**, 40, 339.)
- [4] Huang, G.; Chen, Y. Z.; Jiang, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 113 (in Chinese). (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, 74, 113.)
- [5] Song, F. Y.; Ding, Y.; Zhao, C. C. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 133 (in Chinese). (宋芳源, 丁勇, 赵崇超, 化学学报, **2014**, 72, 133.)
- [6] Staszak-Jirkovský, J.; Malliakas, C. D.; Lopes, P. P.; Danilovic, N.; Kota, S. S.; Chang, K.-C.; Genorio, B.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Kanatzidis, M. G.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 197.
- [7] Liu, W.-Q.; Yang, X.-L.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 861 (in Chinese). (刘文强, 杨修龙, 佟振合, 吴骊珠, 化学学报, **2019**, 77, 861.)
- [8] Dong, K.; Liu, Q.; Wu, L.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 299 (in Chinese). (董奎, 刘强, 吴骊珠, 化学学报, **2020**, 78, 299.)

- [9] Zhang, X.-L.; Hu, S.-J.; Zheng, Y.-R.; Wu, R.; Gao, F.-Y.; Yang, P.-P.; Niu, Z.-Z.; Gu, C.; Yu, X. X.; Zheng, X.-S.; Ma, C.; Zheng, X.; Zhu, J.-F.; Gao, M.-R.; Yu, S.-H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5338.
- [10] Podjaski, F.; Weber, D.; Zhang, S. Y.; Diehl, L.; Eger, R.; Duppel, V.; Alarcón-Lladó, E.; Richter, G.; Haase, F.; Morral, A. F. i.; Scheu, C.; Lotsch, B. V. *Nat. Catal.* **2019**, 3, 55.
- [11] Men, Y. N.; Li, P.; Zhou, J. H.; Cheng, G. Z.; Chen, S. L.; Luo, W. *ACS Catal.* **2019**, 9, 3744.
- [12] Qi, K.; Cui, X. Q.; Gu, L.; Yu, S. S.; Fan, X. F.; Luo, M. C.; Xu, S.; Li, N. B.; Zheng, L. R.; Zhang, Q. H.; Ma, J. Y.; Gong, Y.; Lv, F.; Wang, K.; Huang, H. H.; Zhang, W.; Guo, S. J.; Zheng, W. T.; Liu, P. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5231.
- [13] Li, H.; Tsai, C.; Koh, A. L.; Cai, L. L.; Contryman, A. W.; Fragapane, A. H.; Zhao, J. H.; Han, H. S.; Manoharan, H. C.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Zheng, X. L. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 48.
- [14] Li, G. Q.; Chen, Z. H.; Li, Y. F.; Zhang, D.; Yang, W. T.; Liu, Y. Y.; Cao, L. Y. *ACS Nano* **2020**, 14, 1707.
- [15] Lu, Q.; Yu, J.; Zou, X. H.; Liao, K. M.; Tan, P.; Zhou, W.; Ni, M.; Shao, Z. P. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1904481.
- [16] Wu, H. B.; Xia, B. Y.; Yu, L.; Yu, X.-Y.; Lou, X. W. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6512.
- [17] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805.
- [18] Smith, R. J.; King, P. J.; Lotya, M.; Wirtz, C.; Khan, U.; De, S.; O'Neill, A.; Duesberg, G. S.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Chen, J.; Wang, J. Z.; Minett, A. I.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3944.
- [19] Xiong, Q. Z.; Wang, Y.; Liu, P.-F.; Zheng, L.-R.; Wang, G. Z.; Yang, H.-G.; Wong, P.-K.; Zhang, H. M.; Zhao, H. J. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801450.
- [20] Shi, Y.; Zhou, Y.; Yang, D.-R.; Xu, W.-X.; Wang, C.; Wang, F.-B.; Xu, J.-J.; Xia, X.-H.; Chen, H.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15479.
- [21] Xie, J. F.; Zhang, H.; Li, S.; Wang, R. X.; Sun, X.; Zhou, M.; Zhou, J. F.; Lou, X. W.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5807.
- [22] Cai, L.; He, J. F.; Liu, Q. H.; Yao, T.; Chen, L.; Yan, W. S.; Hu, F. C.; Jiang, Y.; Zhao, Y. D.; Hu, T. D.; Sun, Z. H.; Wei, S. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2622.
- [23] Toh, R. J.; Sofer, Z.; Luxa, J.; Sedmidubský, D.; Pumera, M. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3054.
- [24] Wang, S.; Zhang, D.; Li, B.; Zhang, C.; Du, Z. G.; Yin, H. M.; Bi, X. F.; Yang, S. B. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801345.
- [25] Chen, Y. P.; Wang, X. Y.; Lao, M. M.; Rui, K.; Zheng, X. B.; Yu, H. B.; Ma, J.; Dou, S. X.; Sun, W. P. *Nano Energy* **2019**, 64, 103918.
- [26] 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.
- [27] Uddin, N.; Zhang, H. Y.; Du, Y. P.; Jia, G. H.; Wang, S. B.; Yin, Z. Y. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1905739.
- [28] Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5308.
- [29] Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. *Science* **2007**, 317, 100.
- [30] Yin, J.; Li, Y. X.; Lv, F.; Lu, M.; Sun, K.; Wang, W.; Wang, L.; Cheng, F. Y.; Li, Y. F.; Xi, P. X.; Guo, S. J. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1704681.
- [31] An, L.; Li, Y. X.; Luo, M. C.; Yin, J.; Zhao, Y.-Q.; Xu, C. L.; Cheng, F. Y.; Yang, Y.; Xi, P. X.; Guo, S. J. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1703779.
- [32] Yin, J.; Li, Y. X.; Lv, F.; Fan, Q. H.; Zhao, Y.-Q.; Zhang, Q. L.; Wang, W.; Cheng, F. Y.; Xi, P. X.; Guo, S. J. *ACS Nano* **2017**, 11, 2275.
- [33] Zhang, H. B.; Yu, L.; Chen, T.; Zhou, W.; Lou, X. W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1807086.
- [34] Deng, J.; Li, H. B.; Wang, S. H.; Ding, D.; Chen, M. S.; Liu, C.; Tian, Z. Q.; Novoselov, K. S.; Ma, C.; Deng, D. H.; Bao, X. H. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14430.
- [35] Yang, R.; An, L.; Zhang, Y.; Zhang, N.; Dai, T. Y.; Xi, P. X. *ChemCatChem* **2019**, 11, 6002.
- [36] Cai, Z.; Li, L. D.; Zhang, Y. W.; Zhao, Y.; Yang, J.; Guo, Y. J.; Guo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4189.
- [37] Bai, J. M.; Meng, T.; Guo, D. L.; Wang, S. G.; Mao, B. G.; Cao, M. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 1678.

(Cheng, B.)