

ZIF-67 衍生空心花状 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂的制备及电解水制氢应用

李 栋, 濮 雪, 邓 力, 吴琪琳, 巨安奇

(东华大学先进纤维材料全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要 过渡金属硫化物具有可媲美贵金属基催化剂的性能和价格低廉的优势, 但较差的本征活性阻碍了其大规模应用. 本文以 NiCo ZIF-67 为前驱体, 通过柯肯达尔效应驱动硫诱导形成具有空心结构的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 花状复合催化剂. 复合催化剂的空心框架通过有效锚定 MoS_2 纳米片协同增强循环稳定性, 同时其扩大的层间距可促进电解质充分渗透并优化电荷传输路径. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 花状复合催化剂展现出优异的电催化析氢性能, 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下过电势仅为 150 mV , 且通过恒电流稳定性测试 ($20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 持续 70 h) 和 2000 次循环伏安测试后, 过电势仅衰减 7 mV , 凸显其高活性和长效稳定性. 本研究为设计高效稳定的 TMS 电解水催化剂提供了新思路, 对推进绿氢技术的发展具有重要科学价值.

关键词 析氢反应; 过渡金属硫化物; 结构调控; 水热合成

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250144

Fabrication of ZIF-67-Derived Hollow Flower-like $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ Composite Catalysts for Hydrogen Production *via* Water Electrolysis

LI Dong, PU Xue, DENG Li, WU Qilin, JU Anqi*

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract Hydrogen energy, as one of the most promising clean energy vectors in the 21st century, has positioned its efficient production technology as a critical pathway for global energy transition. However, large-scale implementation of water electrolysis remains constrained by the high overpotentials of hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), resulting in inefficient energy conversion. Although noble-metal-based catalysts (Pt, $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$) exhibit exceptional catalytic activity, their scarcity and prohibitive costs severely restrict industrial deployment. Transition metal sulfides (TMS) have emerged as competitive alternatives to noble-metal catalysts due to their cost-effectiveness and tunable electronic structures, yet their inferior intrinsic activity hinders large-scale applications. Metal-organic frameworks (MOFs), featuring ordered porous architectures, high specific surface areas, and uniformly distributed metal nodes, can be converted through controlled sulfurization into cobalt-based sulfides with hierarchical porosity. This conversion not only preserves the three-dimensional skeletal advantages of the precursors but also effectively modulates the density of states at metal centers *via* sulfur-atom doping. In this work, NiCo ZIF-67 is employed as a precursor to construct a hollow-structured $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ flower-like composite

收稿日期: 2025-05-18. 网络首发日期: 2025-06-25.

联系人简介: 巨安奇, 男, 博士, 教授, 主要从事高性能碳纤维及复合电极材料方面的研究. E-mail: anqiju@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2024YFB3712800, 2023YFB3711500)、上海产业协同创新计划项目(批准号: XTCX-KJ-2023-53-2)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: CUSF-DH-T-2023006)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2024YFB3712800, 2023YFB3711500), the Industrial Collaborative Innovation Program of Shanghai, China (No. XTCX-KJ-2023-53-2) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No. CUSF-DH-T-2023006).

catalyst through sulfur-induced Kirkendall effect-driven synthesis. The hollow framework of the composite synergistically enhances cycling stability by effectively anchoring MoS₂ nanosheets, while its expanded interlayer spacing facilitates sufficient electrolyte infiltration and optimizes charge transfer pathways. The Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂ catalyst demonstrates exceptional electrocatalytic hydrogen evolution performance, achieving a low overpotential of 150 mV at 10 mA/cm². Remarkably, after galvanostatic stability testing (80 h at 10 mA/cm²) and 2000 cyclic voltammetry cycles, the overpotential increases by only 7 mV, highlighting its superior activity and long-term durability. This study provides a novel strategy for designing efficient and stable TMS-based electrocatalysts for water splitting, offering significant scientific value for advancing green hydrogen technologies.

Keywords Hydrogen evolution reaction; Transition metal sulfides; Structural engineering; Hydrothermal synthesis

氢能作为21世纪最具潜力的清洁能源载体之一,其高效制备技术已成为全球能源转型的关键突破口^[1],但当前全球约95%的氢能生产仍依赖化石燃料重整工艺,本质上仍未摆脱对不可再生资源的依赖^[2,3].以可再生能源驱动的电解水制氢技术因其全过程零碳排放特性,被视为氢能产业升级的核心方向^[4].然而,电解水技术的大规模应用仍受制于两个关键瓶颈:(1)电解过程中析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的高过电势导致能量转化效率低下^[5,6];(2)贵金属基催化剂(Pt, IrO₂/RuO₂)虽展现出卓越的催化活性,但其稀缺性和高昂成本严重制约了工业化应用,这促使研究者们将目光转向非贵金属催化体系的开发^[7,8].

过渡金属硫化物(TMS)因兼具成本优势与可调电子结构特性而成为替代贵金属催化剂的热门候选材料^[9].以铁、钴、镍等过渡金属硫化物为代表的TMS材料的催化活性主要来源于金属中心的d电子轨道与硫配体间的协同作用,这种独特的电子结构使其能够模拟贵金属的部分催化行为^[10-12].如,MoS₂因其边缘位点的硫空位可有效吸附质子并促进H—H键形成,在酸性介质中表现出接近商业Pt/C的HER活性^[13].但本征TMS材料的活性位点通常局限于纳米结构的边缘或缺陷处,导致本征活性位点密度不足;另外,在长期电化学循环过程中,硫化物的结构重构与活性组分溶出易导致催化稳定性快速衰减^[14,15].研究显示,单组分Ni₃S₂催化剂在10 mA/cm²电流密度下循环50 h后过电势增幅超过30 mV,这主要归因于硫元素在强还原电位下的动态流失及纳米颗粒的团聚效应^[11].

近年来,金属有机框架(MOFs)衍生策略为提升TMS催化性能提供了创新解决方案^[16].以沸石咪唑酯骨架材料ZIF-67为代表的MOFs前驱体因其规整的多孔结构、高比表面积及均匀分布的金属节点,成为构建高性能催化剂的理想模板^[17-19].通过可控硫化处理,ZIF-67可转化为具有分级多孔结构的钴基硫化物(如CoS₂^[20],Co₃S₄^[21]),其衍生过程不仅保留了前驱体的三维骨架优势,更通过硫原子掺杂有效调节金属中心的电子态密度.密度泛函理论计算表明,ZIF-67衍生Co₉S₈中Co原子的d带中心相较于传统水热合成样品上移0.15 eV,显著增强了其对反应中间体(H^{*})的吸附强度^[22].

本文以NiCo ZIF-67为前驱体,通过简单的一步水热法合成了一种具有空心结构的Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂花状复合催化剂.通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和X射线衍射(XRD)表征分析证实,三维互连的空心八面体框架结构通过机械限域效应有效抑制了MoS₂纳米片的层间堆叠,其(002)晶面层间距扩展至0.980 nm.八面体框架的刚性支撑作用可降低循环过程中MoS₂纳米片的体积形变,扩大的层间距(>0.9 nm)可显著提升析氢反应活性位点密度,促进电解质的渗透和质子的快速传输.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、二甲基咪唑[C₄H₆N₂]和二水合钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钾(KOH)、尿素(CH₄N₂O)和硫代乙酰胺(C₂H₅NS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电阻率≥18.2 MΩ·cm).

Zeiss GeminiSEM 560型热场发射扫描电子显微镜(SEM),德国Zeiss公司;Escalab 250Xi型X射线电子能谱仪(XPS)和Talos F200S型透射电子显微镜(TEM),美国赛默飞世尔科技有限公司;

D8 Advance 型原位电化学 X 射线衍射仪 (XRD), 德国布鲁克公司; Autosorb iQ 型全自动气体吸附仪, 美国康塔仪器公司; IVIUM 型电化学工作站, 荷兰艾维技术有限公司.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 NiCo ZIF-67 前驱体的制备 首先, 将 0.873 g (3 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.087 g (0.3 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解在 30 mL 无水甲醇中, 形成溶液 A; 然后, 将 1.97 g 二甲基咪唑充分溶解在 20 mL 无水甲醇中, 形成溶液 B. 将溶液 A 与溶液 B 充分混合, 在室温下静置 24 h, 得到紫色混合物. 使用甲醇离心洗涤 3 次后, 在 60 °C 下真空干燥 12 h, 即得到紫色 NiCo ZIF-67 正八面体. 不添加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 重复此步骤, 得到 Co ZIF-67.

1.2.2 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂的制备 采用一锅水热法制备双金属 NiCo ZIF-67 衍生的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂. 具体步骤如下: 称取 125 mg NiCo ZIF-67 置于 100 mL 烧杯中, 加入 25 mL 无水乙醇, 超声 30 min 使 NiCo ZIF-67 充分分散. 然后, 称量一定量的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺于 25 mL 去离子水中充分溶解, 搅拌 30 min 形成溶液 A. 将溶液 A 逐滴滴加至上述 NiCo ZIF-67 分散液中, 搅拌 30 min, 使其混合均匀. 将上述混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜中, 先在 120 °C 保温 4 h, 再以 5 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保温 16 h. 使用乙醇离心洗涤产物 3 次, 再于 60 °C 真空干燥 12 h, 即得到 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂. 其中, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 的具体用量分别为 0.2 和 1.25 mmol、0.4 和 1.25 mmol 和 0.8 和 2.5 mmol, 所得催化剂分别记为 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -1, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -2 和 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -3. 不添加 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 重复此步骤, 得到对比样品 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$.

1.3 电化学性能测试

所有电化学测试均在 IVIUM 型电化学工作站上进行.

工作电极 (WE) 的制备: 首先, 取 5 mg 制备的催化剂置于 1.5 mL 离心管中, 然后使用移液枪加入 480 μL 乙醇溶剂, 再加入 20 μL 5% (质量分数) 的 Nafion 溶液, 摇匀后置于超声清洗机中, 超声 5 min 使催化剂匀浆充分混合. 用移液枪移取 6 μL 催化剂匀浆, 滴加在 L 型玻碳电极表面, 待自然干燥后即制得工作电极.

实验中 HER 均在 1.0 mol/L KOH 碱性介质中进行, 其中氧化汞电极作为参比电极 (RE, 其标准电极电势为 0.098 V), 石墨棒电极作为对电极 (CE), 与工作电极构成三电极测试系统. 本文中的电势均通过能斯特方程进行可逆氢电极化实现电位均一化, 可逆氢电极化公式如下:

$$E(\text{V vs. RHE}) = E(\text{WE}) + E(\text{RE}) + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

Tafel 斜率由线性伏安曲线换算得到:

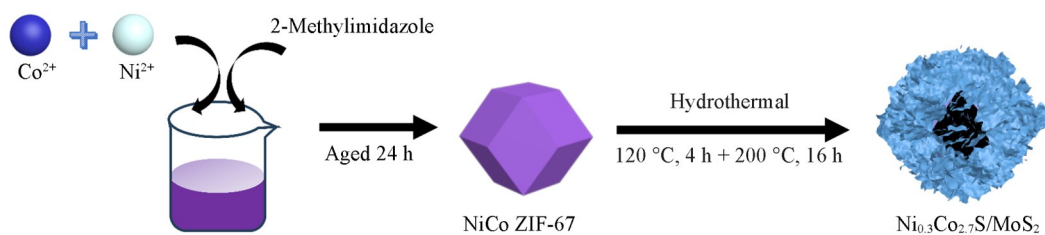
$$\eta = a + b \lg j \quad (2)$$

其中: a 为常数; j (mA/cm^2) 为电流密度; b (mV/dec) 为 Tafel 斜率. 通常, Tafel 斜率越小, 催化反应动力学越快. 电极材料的双电层电容 (C_{dl}) 与电化学表面积 (ESCA) 成正比, 可以通过比较双电层电容大小来定性比较样品催化活性位点数量的差异. 根据样品的线性伏安曲线, 在不发生极化的非法拉第区内, 测试不同扫描速率下的循环伏安曲线, 计算中间电位下电流密度的差值 (Δj), 对不同扫描速率下的 Δj 进行线性拟合, 斜率即为双电层电容的两倍. 在 10 mA/cm^2 电流密度对应的电位下测试样品的电化学阻抗谱 (EIS), 测试频率范围为 0.01~100000 Hz.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的制备与表征

$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 由简单的两步法合成 (Scheme 1). 首先, 由于 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 具备相近的离子半径和电负性, 因此, 直接在 Co ZIF-67 合成过程中添加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得到了双金属 NiCo ZIF-67. NiCo ZIF-67 与 Co ZIF-67 具有相同的正八面体形貌 [图 1(A) 和 (B)], 并且粒径也基本一致 (400 nm 左右), 说明 Ni^{2+} 离子进入到 Co ZIF-67 的框架结构中形成了均一相. 通过 XRD 和 FTIR 对 NiCo ZIF-67 进行了定性分析. 在图 2(A) 中, Co ZIF67 的 FTIR 光谱在 600~1000 cm^{-1} 和 1100~1500 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于咪唑基



Scheme 1 Preparation of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ composite catalyst

团的伸缩和弯曲模式, 包括 $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{NH}$ 和 $-\text{CH}_3$ 等基团, 其中 1575 和 1418 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动. NiCo ZIF-67 的 FTIR 光谱显示的主要吸收峰与 Co ZIF-67 的重叠, 说明 NiCo ZIF-67 的化学结构没有发生改变. 同时, 在 NiCo ZIF-67 的 XRD 谱图[图 2(B)]中能观察到与 Co ZIF-67 位置相同的衍射峰, 与理论模拟的 ZIF-67 的衍射峰位置十分吻合, 说明 Ni^{2+} 的引入未明显改变 Co ZIF-67 的晶体结构. 然后, 采用水热法在 NiCo ZIF-67 表面合成 MoS_2 纳米片, 硫代乙酰胺分解产生的 H_2S 有利于 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂产生空心框架结构, 该结构将有利于生成气体的排出, 同时增加催化剂与电解质的接触面积, 缩短电荷传输路径, 有效促进 HER 的进行.

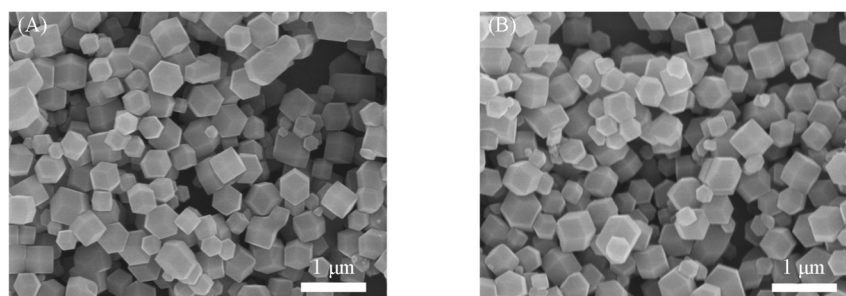


Fig. 1 SEM images of Co ZIF-67 (A) and NiCo ZIF-67 (B)

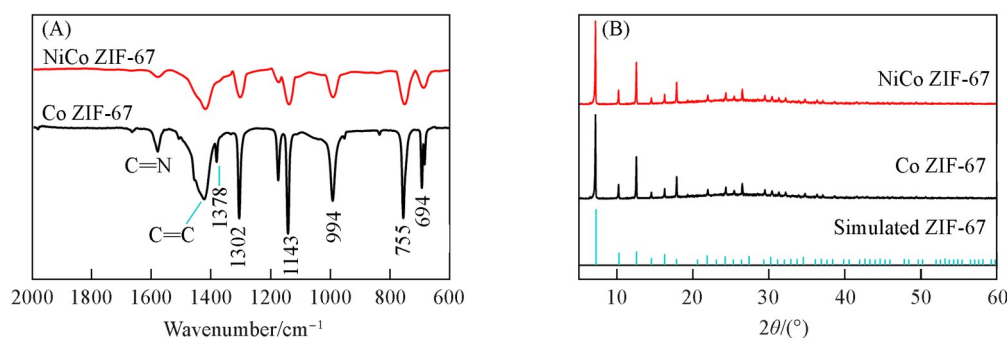


Fig. 2 FTIR spectra(A) and XRD patterns(B) of Co ZIF-67 and NiCo ZIF-67

所制备的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合催化剂的 SEM 照片如图 3 所示. 在 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -1 中, 多面体的形貌得到了基本保持[图 3(A)], 但是多面体表面纳米片较少, 且交错分布. 同样地, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -2 中

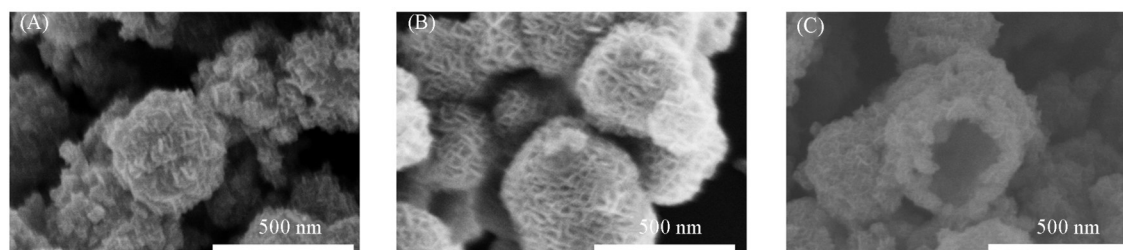


Fig. 3 SEM images of composite catalysts with different MoS_2 loadings

(A) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -1; (B) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -2; (C) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ -3.

多面体的形貌也得到了基本保持[图3(B)],表面纳米片分布均匀,数量适中,形貌规整性较好,粒径与 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$ 基本一致,在400 nm左右。 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$ 中多面体的形貌有所破坏,说明随着钼源和硫源量的增加,ZIF-67的八面体结构有所坍塌,失去了框架对二硫化钼的支撑作用,同时出现了与普通 MoS_2 相同的纵横交错的纳米片结构[图3(C)],这种结构不利于催化过程中的传质。高的比表面积和介孔结构有利于催化反应过程中催化活性位点的充分暴露以及缓解气体生成带来的体积膨胀,对催化剂性能的提升十分有利^[23]。

$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 的氮气吸附-脱附等温线[图4(A)]为典型的IV型等温线,表明样品均为介孔材料,其介孔分布如图4(B)所示。 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 的比表面积($S_{\text{BET}}=119.120\text{ m}^2/\text{g}$)比 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$ ($S_{\text{BET}}=98.952\text{ m}^2/\text{g}$)和 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-1}$ ($S_{\text{BET}}=57.484\text{ m}^2/\text{g}$)更大(表1),并且具备最大的介孔表面积($S_{\text{meso}}=89.311\text{ m}^2/\text{g}$),这有利于缓解气体生成带来的体积膨胀,提供了更多的催化活性位点,有助于催化过程中OH⁻的吸附。因此,选择 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 进行后续实验,以获得最佳催化性能。

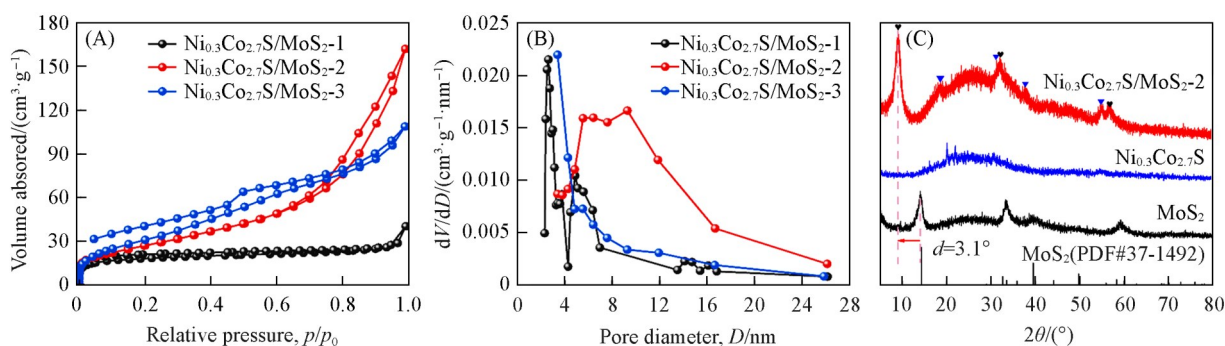


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution curves(B) of composite catalysts with different molybdenum disulfide loadings, and XRD patterns of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$ and MoS_2 (C)

Table 1 BET specific surface area, mesoporous surface area and mesoporous volume of three composite catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{meso}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$	119.120	89.311	0.241
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$	98.952	71.764	0.125
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-1}$	57.484	21.135	0.043

$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 的XRD谱图[图4(C)]中出现了 MoS_2 (PDF#37-1492)和 Co_3S_4 (PDF#41-1448)的特征衍射峰。值得注意的是, MoS_2 在 $2\theta=14.1^\circ$ 处对应(002)晶面的典型尖锐衍射峰在 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 的XRD谱中向小角度偏移($2\theta=9.04^\circ$)。根据布拉格方程可得^[24], $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 中的 MoS_2 纳米片(层间距0.978 nm)与原始 MoS_2 (层间距0.628 nm)相比具有更大的层间距,其原因是水热过程中的乙醇可以辅助形成具有宽层间距的氧掺杂和富含缺陷的 MoS_2 片层。

TEM照片证实了 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 中空结构的形成[图5(A)].基于柯肯达尔效应^[25],TAA在高温下水热水解生成硫化物(如 S^{2-} 或 H_2S), S^{2-} 与NiCo ZIF-67表面的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 发生快速反应,形成一层薄薄的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$ 。 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 从ZIF-67内部向外扩散的速度快于 S^{2-} 向内扩散,导致反应界面从外向

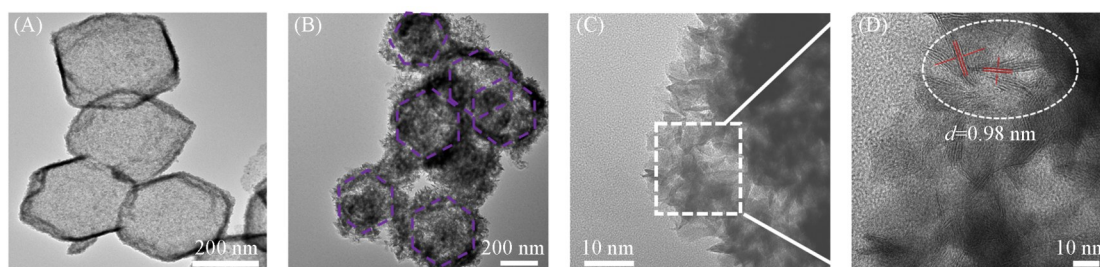


Fig. 5 TEM images(A, B) and HRTEM images(C, D) of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$

内推进. 内部 Co^{2+} 持续向外迁移并与外部 S^{2-} 反应, 内部逐渐被掏空, 形成空心结构. 同时, S^{2-} 可能部分破坏ZIF-67的咪唑配体与 Co^{2+} 的配位键, 导致内部结构溶解.

由图5(B)可见, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 保持了NiCo ZIF-67模板的多面体形貌, 具有明确的中空内腔, 尺寸(约400 nm)与NiCo ZIF-67的尺寸相近. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 的表面较粗糙, 这主要是因为微小的 MoS_2 纳米片随机堆叠造成的. HRTEM照片[图5(C)]表明中空的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$ 可以有效地支持和分散 MoS_2 , 使 MoS_2 边缘催化活性位点充分暴露, 提升催化活性. 进一步放大的HRTEM照片[图5(D)]表明, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 的外层 MoS_2 的层间距约为0.98 nm, 大于普通 MoS_2 的层间距(0.630 nm)^[26], 这与XRD谱图的结果一致. 由图6可见, Ni, Co, Mo和S元素均匀分散在 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 中, 表明 MoS_2 纳米片均匀分布在中空的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}$ 多面体表面.

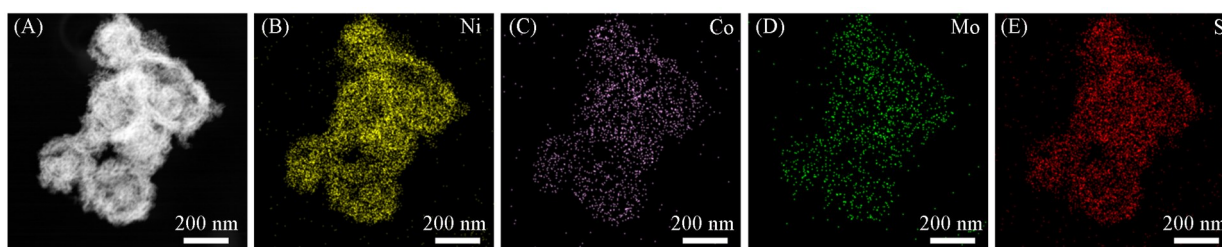


Fig. 6 HAADF-STEM image(A) and elemental mapping of Ni(B), Co(C), Mo(D) and S(E) of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$

对 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 进行了XPS表征(图7), 以确定催化剂的元素组成和表面化学状态. 由图7(A)中可以看到观察到 $\text{Ni}_{2p_{1/2}}$ (877.10和873.70 eV), $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ (855.72 eV)和Ni—P键(850.7 eV) 3个特征峰, 同时 Ni_{2p} XPS谱图中也存在卫星峰(Sat.)^[27]. 同样, Co_{2p} XPS谱图[图7(B)]可以分解为2个自旋轨道偶极子双峰, 即 $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ (792.88和796.88 eV)和 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ (777.78和779.78 eV)和两个振动卫星峰^[28], 证明了复合催化剂中 Co_3S_4 的存在. 如图7(C)所示, Mo_{3d} 的XPS谱图可以分解为5个峰, 分别归属于 $\text{Mo}_{3d_{3/2}}$ (228.84 eV), $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ (231.97 eV), $\text{Mo}_{3d_{3/2}}^{6+}$ (233.39 eV), $\text{Mo}_{3d_{5/2}}^{6+}$ (235.61 eV)和 S_{2s} (226 eV)^[29]. S_{2p} 的XPS谱图中也存在 $\text{S}_{2p_{1/2}}$ (161.58 eV)和 $\text{S}_{2p_{3/2}}$ (160.28 eV)两个特征峰[图7(D)]^[30].

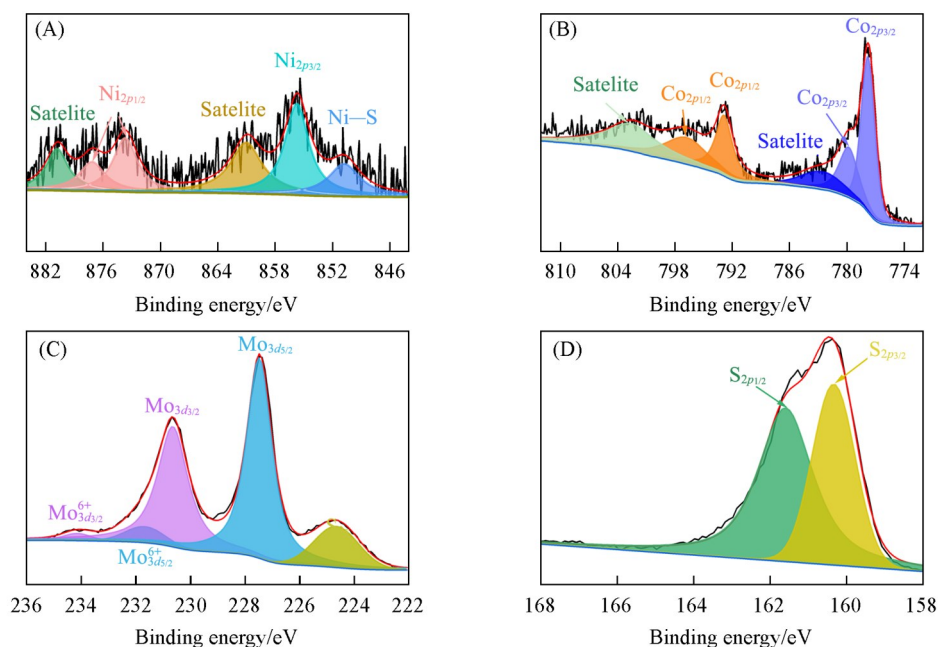


Fig. 7 XPS spectra of Ni_{2p} (A), Co_{2p} (B), Mo_{3d} (C) and S_{2p} (D) of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$

2.2 电催化析氢性能

在碱性电解质溶液(1 mol/L KOH)中, 使用三电极体系测定了 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-X}$ 的HER电催化性能. 通过LSV曲线测定 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-X}$ 在不同电流密度下的过电势[图8(A)], 其中, MoS_2 纳米片均

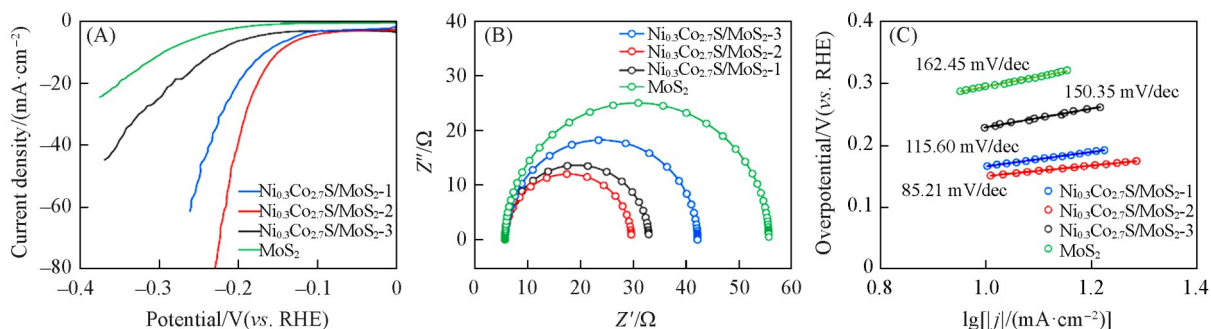


Fig. 8 LSV curves(A), electrochemical impedance spectra(B) and Tafel slopes(C) of Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-1, Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2, Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-3 and MoS₂

均匀分布的 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2 拥有最佳的 HER 性能 (η_{10} =150 mV), 相对于普通 MoS₂ (η_{10} =295 mV) 过电势降低 145 mV. MoS₂ 纳米片锚定在金属硫化物表面后, 其基面硫原子因界面电子极化转变为类边缘活性位点, 同时, 高比表面积和丰富的孔隙显著增加了 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂ 活性位点的暴露密度. 由于空心结构缩短了电解质离子传输路径, 降低了传质阻力^[31], 因此, Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2 具有最小的电荷转移电阻 [图 8(B)] 和快速的电荷转移效率. 这可以通过 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2 (85.21 mV/dec) 和普通 MoS₂ (162.45 mV/dec) 的 Tafel 斜率证实 [图 8(C)]. MoS₂ 的载量对 HER 性能也存在影响, 当 MoS₂ 载量较小 (Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-1) 时, 由于 MoS₂ 催化活性位点的减少, 其 HER 性能有所降低, 使得过电势 (η_{10} =163 mV) 相对 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2 较大. 但是, 当 MoS₂ 载量过大 (Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-3) 时, 表面 MoS₂ 片层相互堆叠, 影响了传质, 减慢了动力学, 相对于 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-1 (115.60 mV/dec) 和 Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2 (85.21 mV/dec) 有着更大的 Tafel 斜率 (150.35 mV/dec) 和更大的过电势.

为了进一步探究影响 HER 催化活性的原因, 通过对非法拉第区间循环伏安曲线 (图 9) 的计算, 推断出催化剂的双电层电容来评估催化剂电化学活性表面积的大小, 从而比较催化剂催化活性位点

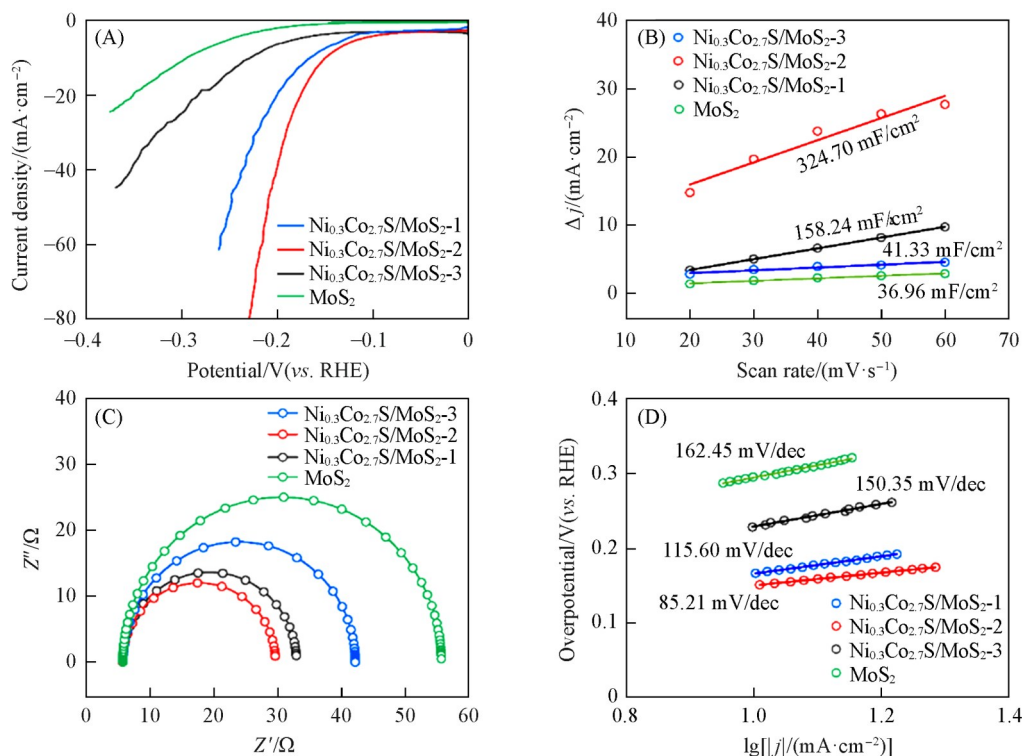


Fig. 9 Cyclic voltammograms of Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-1(A), Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-2(B), Ni_{0.3}Co_{2.7}S/MoS₂-3(C) and MoS₂(D) in the non-Faradaic region

数量^[32]. 线性拟合结果(图 10)表明, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-1}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$ 和 MoS_2 的双电层电容分别为 158.24, 324.70, 41.33 和 36.96 mF/cm^2 , 表明 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 具有最大的电化学活性表面积, 这得益于其表面均匀分布的 MoS_2 纳米片增大了活性位点的暴露. 通过比较催化剂的电化学阻抗谱[图 8(B)]中电荷转移电阻(中高频区半圆直径)的大小来比较催化剂表面电荷转移的快慢, 从而比较动力学过程快慢^[33]. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-1}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$ 和 MoS_2 的电荷转移电阻分别为 27.2, 23.9, 36.5 和 50.0 Ω , 其中, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 表现出最小的电荷转移电阻, 表明 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2$ 复合结构可以加快电荷转移. 以上结果表明, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 拥有最佳的 MoS_2 载量, 表现出最低的电势, 可以促进 HER 反应的进行, 并加快反应动力学.

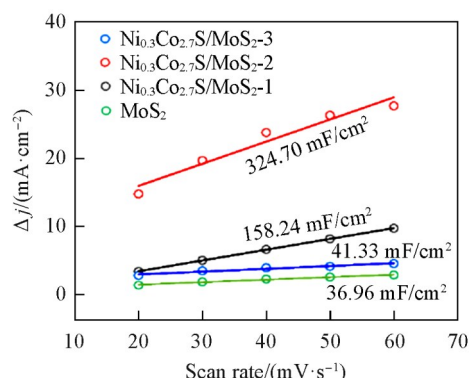


Fig. 10 Double-layer capacitance of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-1}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$, $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-3}$ and MoS_2

稳定性是评价催化电极使用效能的重要参数, 对实际工业生产应用至关重要. 图 11(A)给出了 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 复合电极的稳定性测试结果. 可见, 在经过 2000 次 CV 循环后, LSV 曲线只增加了 7 mV 的过电势, 通过计时电位法使 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 在 20 mA/cm^2 的电流密度下稳定运行超过 70 h, 过电位仅仅增加 11 mV[图 11(B)], 可证实 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 催化剂具有优异的稳定性, 这可归因于柯肯达尔效应驱动硫诱导的空心结构在促进水电解性能方面的重要作用. 复合催化剂的空心框架通过有效锚定 MoS_2 纳米片提供更大的比表面积, 有助于在催化过程中快速释放气体, 减轻体积膨胀和应力集中, 防止循环过程中纳米片脱落或堆叠, 从而使催化剂具有良好的稳定性.

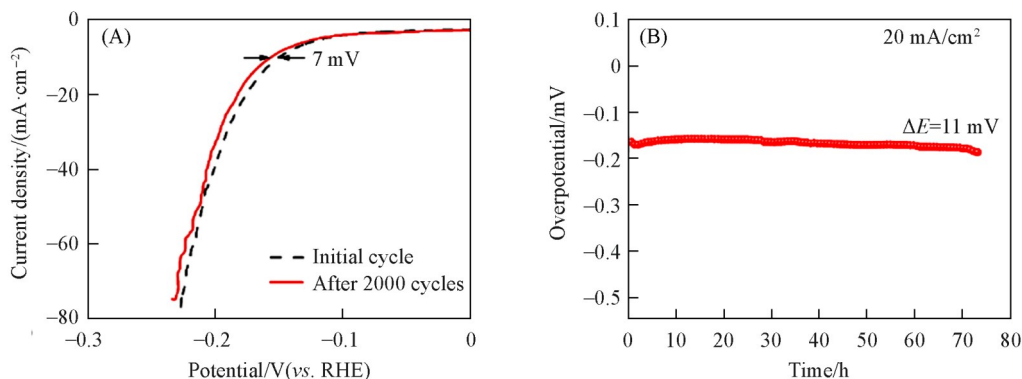


Fig. 11 LSV curves of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ before and after 2000-cycle CV test(A) and stability test $E-t$ curve of $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{S}/\text{MoS}_2\text{-2}$ (B)

3 结 论

以 ZIF-67 作为前驱体, 通过简单的一步水热法合成了一种具有空心结构的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}/\text{MoS}_2$ 花状复合催化剂. 复合催化剂的空心框架通过有效锚定 MoS_2 纳米片协同增强循环稳定性, 同时其扩大的层间距可优化电荷传输路径并提升析氢反应活性位点密度. $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}/\text{MoS}_2\text{-2}$ 花状复合催化剂展现优异的电催化析氢性能, 在 10 mA/cm^2 电流密度下过电势仅为 150 mV, 且通过恒电流稳定性测试(20 mA/cm^2 持续 70 h)和 2000 次循环伏安测试后, 过电势仅衰减 7 mV, 凸显其高活性和长效稳定性. 因此, 该方法制备的 TMS 催化剂在电化学制氢领域具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

[1] Chi L. P., Niu Z. Z., Liao J., Tang K. B., Gao M. R., *Chem. J. Chinese Universities*, 2023, 44(5), 20220740(池丽萍, 牛壮壮, 廖洁,

- 唐凯斌, 高敏锐. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220740)
- [2] Peng M., Ge Y. Z., Gao R., Yang J., Li A., Xie Z. H., Yu Q. L., Zhang J., Asakura H., Zhang H., Liu Z., Zhang Q., Deng J., Zhou J. H., Zhou W., Huchings G. J., Ma D., *Science*, **2025**, *387*(6735), 769—775
- [3] Zhang F. F., Hong S. H., Qiao R. X., Huang W. H., Tang Z., Tang J. Y., Pao C. W., Yeh M. H., Dai J., Chen Y., Lu J., Hu Z. W., Gong F., Zhu Y. L., Wang H. T., *ACS Nano*, **2025**, *19*(11), 11176—11186
- [4] Lin J. W., Wang X., Zhao Z. Y., Chen D. L., Liu R. M., Ye Z. Z., Lu B., Hou Y., Lu J. G., *Carbon Energy*, **2024**, *6*(11), 555—586
- [5] Pomerantseva E., Bonaccorso F., Feng X. L., Cui Y., Gogotsi Y., *Science*, **2019**, *366*(6468), 969—981
- [6] Yuan Y. L., Fang H. L., Chen K., Huang J. H., Chen J. X., Lu Z. W., Wang H. B., Zhao Z. X., Chen W. X., Wen Z. H., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(18), 2501607
- [7] Chen G. Z., Chen W., Lu R. H., Ma C. Zhang Z. D., Huang Z. Y., Weng J. N., Wang Z. Y., Han Y. H., Huang W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(40), 22069—22078
- [8] Su L. X., Zhang S. K., Cui C. X., Zhou S. N., Pang H., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(4), 2414628
- [9] Duan X., Zhang H., *Chem. Rev.*, **2024**, *124*(19), 10619—10622
- [10] Shi C., Zhou J., Boda M. A., Zhao K. F., Yang Z. Q., Yuan D. W., Yi Z. G., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, *13*(6), 4538—4549
- [11] Huang J. J., Mu L., OU Y. Y., Zhao G., Huang J. Z., Wang X., Zhang B. J., *CrystEngComm*, **2024**, *26*(33), 4478—4488
- [12] Yang Z., Chen H. B., Bei S. Y., Bao K. Y., Zhang C. Y., Xiang M., Yu C. B., Dong S., Qin H. F., *Small*, **2024**, *20*(24), 2310286
- [13] Jia Y., Zhang Y. C., Xu H. Q., Li J., Gao M., Yang X. T., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(7), 4601—4637
- [14] Chen X. Y., Yao J. S., Geng J. M., Zhou M. M., *China Molybdenum Ind.*, **2023**, *47*(6), 1—9(陈宇欣, 姚金实, 葛静敏, 周明明. 中国铝业, **2023**, *47*(6), 1—9)
- [15] Ali Shan S., Xu L., Sayyar R., Bian T., Liu Z. Y., Yuan A. H., Shen X. P., Khan I., Tahir A. A., Ullah H., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 132126
- [16] Zhang G. G., Feng W. C., Du G. Y., Zhang Y., Yang Y., Xu D., Wang T. Y., Chen H. Y., Xue H. G., Shakouri M., Pang H., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(26), 2503814
- [17] An B., Bian R. C., Dong J. P., Liu W. L., Su H., Li N., Gao Y. Q., Ge L., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *485*, 149903
- [18] Shi M. J., Sultanta F., Qin X. J., Zhang P., Qian K. C., Wei T., Duan Y., Li T. T., Bai J. M., Li R. H., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2025**, *371*, 125210
- [19] Su L. X., Zhang S. K., Wu H., Zhou S. N., Cui C. X., Pang H., *Nano Energy*, **2024**, *130*, 110177
- [20] Yao C., Wang Q. Q., Peng C. Y., Wang R. C., Liu J. L., Tsidaeva N., Wang W., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *479*, 147924
- [21] Lu M., Y, Zhao X., Zhang S. F., Jian H. X., Wang M., Lu T. B., *Sci. China Mater.*, **2024**, *67*(6), 1882—1890
- [22] Liu W. L., Teng Z. Y., AN B., Dong J. P., Li N., Gao Y. Q., Ge L., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *504*, 158932
- [23] Li X. Y., Chen X., Li M., Wei H. R., Yang X. M., Ye S. H., Li L. W., Chen J., Ren X. Z., Ouyang X. P., Liu J. H., Meng X. T., Qiu J. S., Xiao B. W., Zhang Q. L., Hu J. T., *Nano-Micro Lett.*, **2025**, *17*(1), 177—208
- [24] Yang C. G., Huang R., Wang D. E., Tian Z. J., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2023**, *43*(1), 465—472(杨成功, 黄蓉, 王冬娥, 田志坚. 化工进展, **2023**, *43*(1), 465—472)
- [25] Zhang T., Hang L. F., Liu Q. Y., Tao S., Bao H. M., Fan H. J., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(36), 2405386
- [26] Yan W. Q., Xian J. L., Zhang S. N., Zhang J. R., Liu K. S., Yang J. L., Tao F., Liu R. P., Liu Q., Yang P. H., *Adv. Sci.*, **2025**, *12*(26), 2502834
- [27] Li M., Li H., Fan H. F., Liu Q. F., Yan Z., Wang A. Q., Yang B., Wang E., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 6154—6163
- [28] Xu Z. Y., Chen Q., Chen Q. X., Wang P., Wang J. X., Guo C., Qiu X. Y., Han X., Hao J. H., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(45), 24137—24146
- [29] Zhang Y. C., Yang T. R., Li J., Zhang Q., Li B. Z., Gao M., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *33*(3), 2210939
- [30] Jin H., Zhang Y., Cao Z. W., Liu J., Ye S., *Adv. Mater.*, **2025**, doi: 10.1002/adma.202502977
- [31] Li R. S., Miao Z. P., Li J., Tian X. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220730(李瑞松, 苗政培, 李静, 田新龙. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220730)
- [32] Shi Y., Zhang D., Miao H. F., Wu X. K., Wang Z. C., Zhan T. R., Lai J. P., Wang L., *Sci. China Chem.*, **2022**, *65*(9), 1829—1837
- [33] Zhao L., Liang S. J., Zhang L., Huang H. L., Zhang Q. H., Ge W. Y., Ting S. W., Tan T., Huang L. B., An Q., *Small*, **2024**, *20*(40), e2401537

(Ed.: Y, K, M)