

# CoS<sub>2</sub> 和 CoP 材料的合成及其催化析氧应用

高文君<sup>1,2\*</sup>, 王梦娇<sup>1,2</sup>, 杨阳<sup>1,2</sup>, 杜庶铭<sup>1,2</sup>, 徐冬<sup>1,2</sup>, 郭桦<sup>1,2</sup>

(1. 国电新能源技术研究院有限公司, 北京 102209;

2. 发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209)

**摘要:**通过溶剂挥发诱导自组装和硫化、磷化处理合成具有多孔结构的 CoS<sub>2</sub> 和 CoP 催化剂, 采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜等表征方法对材料的晶体结构和形貌进行分析。将这 2 种材料用于析氧反应的催化剂, 结果表明, 当电流密度达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 2 种催化剂均需要较小过电位。CoS<sub>2</sub> 和 CoP 催化剂相应的塔菲尔曲线显示其斜率值较小, 分别为 78 mV/dec 和 77 mV/dec, 说明这 2 种催化剂在析氧催化反应过程中表现出优异的催化性能和很好的析氧反应动力学性能。

**关键词:**析氧; 全解水; CoS<sub>2</sub>; CoP; 催化

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0124-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.027

## Synthesis of cobalt sulfide and cobalt phosphide materials and their applications in oxygen evolution reaction

GAO Wen-jun<sup>1,2\*</sup>, WANG Meng-jiao<sup>1,2</sup>, YANG Yang<sup>1,2</sup>, DU Shu-ming<sup>1,2</sup>, XU Dong<sup>1,2</sup>, GUO Hua<sup>1,2</sup>

(1. Guodian New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China;

2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209, China)

**Abstract:** CoS<sub>2</sub> and CoP catalysts with porous structure are synthesized via a solvent volatilization-induced self-assembly method followed by sulfurization and phosphorization treatment. X-ray diffraction and scanning electron microscopy are used to analyze the crystal structure and morphology of synthesized catalysts. The catalytic performances of the obtained CoS<sub>2</sub> and CoP catalysts are evaluated in oxygen evolution reaction (OER). The results demonstrate that the catalysts exhibit good activity and need a low over-potential when the current density reaches 10 mA · cm<sup>-2</sup>. The corresponding Tafel curves of CoS<sub>2</sub> and CoP show small slope values, 78 mV · dec<sup>-1</sup> and 77 mV · dec<sup>-1</sup>, respectively, suggesting the superior catalytic behavior and high OER rates in oxygen evolution process.

**Key words:** oxygen evolution; total hydrolysis of water; CoS<sub>2</sub>; CoP; catalysis

电解水制氢是一种清洁的能源转化过程和能源储存技术, 电解水包括析氢 (HER) 和析氧 (OER) 2 个半反应, 但是该反应需要在催化剂的作用下有效进行<sup>[1-2]</sup>。作为电解水的重要半反应, 析氧涉及 4 个电子的转移和氧-氧键的形成, 是一个相对缓慢的反应, 因此对于电解水反应速率至关重要<sup>[3-4]</sup>。目前, 析氧反应中最有效的催化剂是 RuO<sub>2</sub> 和 IrO<sub>2</sub> 这 2 种贵金属催化剂, 但是贵金属资源贫乏、价格昂贵, 限制了其工业上的大规模应用<sup>[4-6]</sup>。因此迫切需要开发一种基于廉价金属的有效催化剂。

钴作为一种资源丰富的过渡金属, 其氧化物<sup>[7-9]</sup>、硫化物<sup>[10-13]</sup>、磷化物<sup>[14-17]</sup>具有优异的析氧催化性能。为了提高催化性能, 各种具有不同组分和形貌结构的钴基纳米材料被开发, 并用于析氧反

应催化剂<sup>[18-20]</sup>。

本研究中采用溶剂挥发诱导自组装的方法合成了钴氧化物, 分别采用硫粉、次亚磷酸钠为硫源和磷源, 经过 300℃ 高温处理得到相应的多孔 CoS<sub>2</sub> 和 CoP 催化剂材料。将上述材料用于电解水析氧反应催化剂, 并通过电化学催化实验方法考察了 2 种材料的析氧催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 钴氧化物的合成

将 2.5 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 加入到含有 1.32 mL 浓硝酸、1.25 g 三嵌段共聚物 P123 (分子质量为 5 800) 和 11 mL 正丁醇混合溶液中, 磁力搅拌 30 min, 将混合溶液转移到 120℃ 烘箱中加热 3.5 h,

收稿日期: 2019-06-13; 修回日期: 2019-08-06

作者简介: 高文君 (1980-), 女, 博士, 研究方向为催化剂材料的开发和应用, 通讯联系人, wjgaowj@163.com。

溶剂挥发后剩余物质用乙醇洗4次,离心分离,40℃真空烘箱过夜干燥后,将所得材料置于马弗炉中以5℃/min的升温速率升温到150℃,并在该温度下焙烧12 h得到钴氧化物。

## 1.2 硫化处理

取上述材料20 mg和100 mg硫粉混匀放入瓷舟并置于管式炉中,另在进气口端加入含有1 g硫粉的磁舟,持续通入N<sub>2</sub>(流速约为25 mL/min),设置管式炉程序,以2℃/min的升温速率升温到300℃,该温度下保持2 h,冷却到室温得到CoS<sub>2</sub>催化剂材料。

## 1.3 磷化处理

取钴氧化物20 mg和400 mg一水合次亚磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,进气口端)分别放于2个磁方舟,置于管式炉中并持续通入N<sub>2</sub>,设置管式炉程序,以2℃/min的升温速率升温到300℃,该温度下保持2 h,冷却到室温得到CoP催化剂材料。

## 1.4 样品的表征

利用德国Bruker公司生产的D8 Endeavor X射线粉末衍射仪进行XRD测试。利用Hitachi S-4800型高分辨扫描电子显微镜进行SEM分析。利用JEOL JEM-2100F型高分辨透射电镜进行TEM分析。

## 1.5 电催化析氧性能测试

催化剂电极制备方法:取4 mg活性物质和16 μL Nafion溶液(质量分数为5%),加入到含有264 μL异丙醇和520 μL的去离子水混合溶液中,超声10~20 min得到样品溶液。取12 μL上述混合均匀的溶液滴到新打磨干净的旋转圆盘玻碳电极上并晾干。析氧电催化测试实验采用CHI760E电化学工作站三电极测试体系,工作电极分别为CoS<sub>2</sub>和CoP催化剂制得的电极,对电极为碳棒,参比电极为Hg/HgO电极。电解液为1 mol/L KOH溶液,所有测试均在旋转圆盘电极上进行,所有循环伏安和线性扫描伏安(LSV)的测试扫速为5 mV/s。测试LSV曲线前进行循环伏安活化测试,LSV测试过程进行了IR补偿,电势均用可逆氢电位(RHE)表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CoS<sub>2</sub>和CoP催化剂材料晶体结构和形貌的表征

#### 2.1.1 催化剂材料晶体结构表征

将钴氧化物通过硫化、磷化处理得到的催化剂材料进行XRD测试,结果如图1所示。

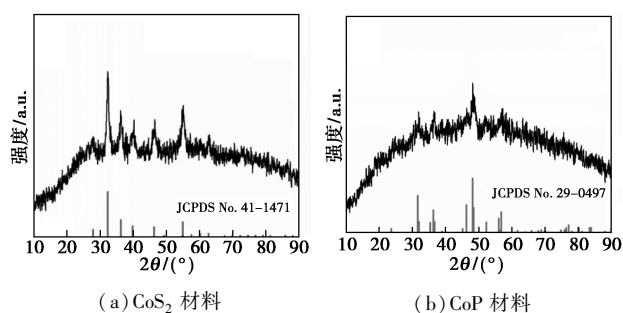


图1 CoS<sub>2</sub>、CoP材料的广角XRD谱图

从图1(a)中可以看出,硫化处理后的材料具有5个明显的衍射峰,分别归属于CoS<sub>2</sub>的(200)、(210)、(211)、(220)和(311)晶面(JCPDS: 41-1471)<sup>[21-22]</sup>,说明经过硫化处理后得到对应的CoS<sub>2</sub>材料。衍射峰强度大且尖锐,说明材料经过硫化处理后具有很好的结晶度,其他衍射峰可以忽略,材料硫化产物唯一。由图1(b)可以看出,磷化处理后的材料具有4个明显的衍射峰,分别归属于CoP的(011)、(111)、(211)、(301)晶面(JCPDS: 29-0497)<sup>[14]</sup>,说明材料经过磷化处理得到了相应的磷化物,且结晶度较好。材料分别经过硫化或磷化处理,产物衍射峰较强,无明显的杂质衍射峰,可认为没有杂质产物,也没有硫或磷粉的残留,氧化物全部转化为相应单一的硫化物或磷化物,目标产物唯一、结晶度高。

#### 2.1.2 催化剂材料形貌表征

材料硫化、磷化处理前后的SEM图如图2所示。

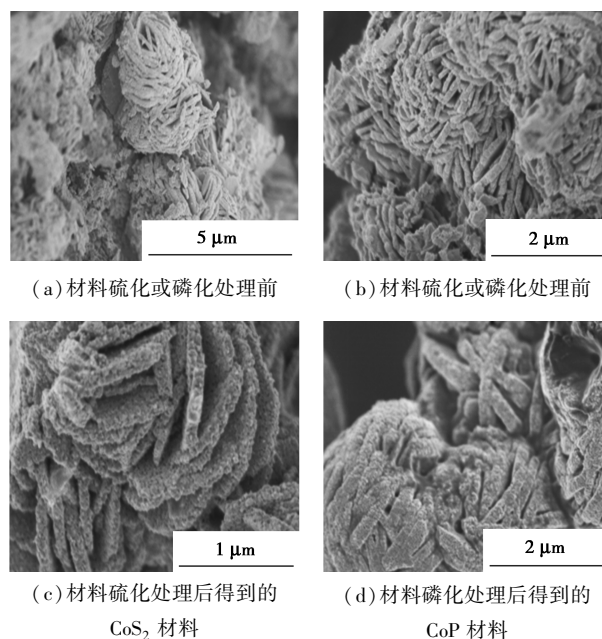


图2 材料硫化、磷化处理前后SEM图

从图 2(a)、图 2(b)可以看出,材料在空气中焙烧后的产物具有类似纳米片堆积而成的多孔结构,这种结构有利于材料硫化或磷化处理过程中材料和硫、磷充分接触反应生成对应的化合物。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出,材料分别经过 300℃ 焙烧硫化或磷化处理后没有发生形貌结构的变化,依然保持原有形貌结构,说明材料结构比较稳定。经过硫化或磷化处理后表面没有明显的杂质附着,并且依然保持多孔结构。这种结构优点是在催化剂反应过程中催化剂会暴露更多的活性位点,并且这种多孔结构有利于反应物和活性位的接触,提高催化剂的催化活性。

## 2.2 催化性能测试

为了探究 2 种催化剂材料的催化性能,对 2 种材料分别进行电解水析氧性能测试。试验过程中,为了得到稳定的曲线,所有电极材料在催化测试之前均在相应的电位区间进行 30 圈循环伏安扫描。通过线性扫描伏安法考察 CoS<sub>2</sub>、CoP 两种材料的 OER 催化性能,结果如图 3 所示。

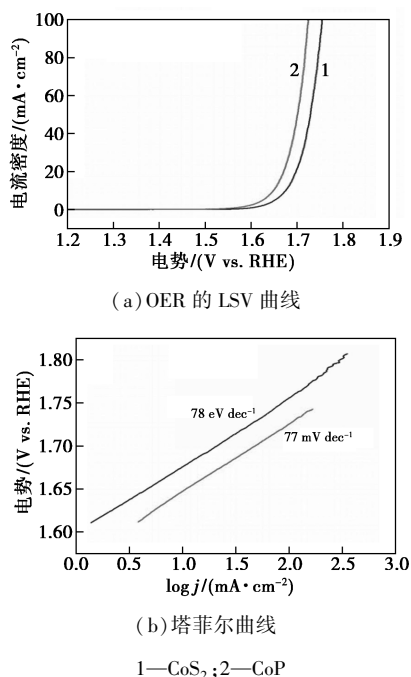


图 3 催化剂材料 CoS<sub>2</sub>、CoP 的电化学催化性能测试图

注:测试在室温下 1 mol/L KOH 溶液中进行,扫速为 5 mV/s。

从图 3(a)中可以看出,CoP 析氧启动电位约为 1.57 V,相对于 CoS<sub>2</sub> 材料启动电位(约 1.6 V)略小,说明 CoP 材料具有相对较好的析氧催化性能。随着过电位的增加,CoS<sub>2</sub>、CoP 两种材料电极的阳极电流密度大幅增加。当电流密度达到 10 mA/cm<sup>2</sup>

时,CoS<sub>2</sub> 和 CoP 两种材料的过电位分别为 428 mV 和 409 mV。在相同电流密度下(10 mA/cm<sup>2</sup>),CoP 比 CoS<sub>2</sub> 的过电位稍低,说明 CoP 材料的电催化析氧性能更好。由图 3(b)可以看出,催化剂 CoS<sub>2</sub> 和 CoP 的塔菲尔斜率分别为 78 mV/dec 和 77 mV/dec,两种材料的塔菲尔斜率差别不大,说明两种材料在析氧反应过程中均表现出很好的析氧反应动力性能<sup>[23]</sup>,且性能相近。与文献中报道的钴基催化剂相比,其塔菲尔值比 CoS<sub>2</sub>(500)/N, S-GO(80 mV/dec)<sup>[24]</sup>、NiCoP/C(96 mV/dec)<sup>[25]</sup>、NiCoP(115 mV/dec)<sup>[25]</sup> 和 CoP NP/C(99 mV/dec)<sup>[26]</sup> 的塔菲尔值小,说明 CoS<sub>2</sub> 和 CoP 材料具有较好的析氧反应动力性能。

## 3 结论

通过溶剂挥发诱导自组装的简单方法合成了钴氧化物,并进一步硫化或磷化处理得到相应具有多孔结构的 CoS<sub>2</sub> 或 CoP 催化剂材料,这种多孔结构有利于催化反应中催化剂和反应物的接触,提高催化剂的催化活性。实验结果表明,这 2 种催化剂材料在析氧反应中均表现出较好的析氧反应动力性能和催化性能,其相应的塔菲尔斜率较小,分别为 78 mV/dec(CoS<sub>2</sub>) 和 77 mV/dec(CoP)。

## 参考文献

- [1] Gong M, Dai H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts [J]. *Nano Research*, 2015, 8(1): 23-39.
- [2] Suen N, Hung S, Quan Q, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337-365.
- [3] Tahir M, Pan L, Idrees F, *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 136-157.
- [4] Yang Y, Luan X, Dai X, *et al.* Partially sulfurated ultrathin nickel-iron carbonate hydroxides nanosheet boosting the oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 309: 57-64.
- [5] Shen M, Ruan C, Chen Y, *et al.* Covalent entrapment of cobalt-iron sulfides in N-doped mesoporous carbon: Extraordinary bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1207-1218.
- [6] Yao M, Sun B, He L, *et al.* Self-assembled Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheets with mesoporous structure tightly held on Ni foam as a highly efficient and long-term electrocatalyst for water oxidation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5430-5439.
- [7] Xu L, Jiang Q, Xiao Z, *et al.* Plasma-engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2016, 55(17):5277–5281.
- [8] Liang Y, Li Y, Wang H, *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Materials*, 2011, 10:780–786.
- [9] Du S, Ren Z, Qu Y, *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets as a high-performance catalyst for oxygen evolution proceeding via a double two-electron process [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(40):6705–6708.
- [10] Cai P, Huang J, Chen J, *et al.* Oxygen-containing amorphous cobalt sulfide porous nanocubes as high-activity electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in an alkaline/neutral medium [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(17):4858–4861.
- [11] Feng X, Jiao Q, Liu T, *et al.* Facile synthesis of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> hollow spheres as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2):1863–1871.
- [12] Zheng M, Ding Y, Yu L, *et al.* In situ grown pristine cobalt sulfide as bifunctional photocatalyst for hydrogen and oxygen evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(11):1605846.
- [13] Chen B, Li R, Ma G, *et al.* Cobalt sulfide/N,S codoped porous carbon core-shell nanocomposites as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(48):20674–20684.
- [14] Pan Y, Sun K, Liu S, *et al.* Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7):2610–2618.
- [15] Qiu B, Cai L, Wang Y, *et al.* Fabrication of nickel-cobalt bimetal phosphide nanocages for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17):1706008.
- [16] Surendranath Y, Kanan M, Nocera D. Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction by a cobalt-phosphate catalyst at neutral pH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(46):16501–16509.
- [17] Yang H, Zhang Y, Hu F, *et al.* Urchin-like CoP nanocrystals as hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction dual-electrocatalyst with superior stability [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(11):7616–7620.
- [18] Chauhan M, Reddy K, Gopinath C, *et al.* Copper cobalt sulfide nanosheets realizing a promising electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9):5871–5879.
- [19] Liu Y, Jiang S, Li S, *et al.* Interface engineering of (Ni, Fe)S<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> heterostructures for synergistic electrochemical water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247:107–114.
- [20] Liu K, Zhang C, Sun Y, *et al.* High-performance transition metal phosphide alloy catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1):158–167.
- [21] Guan C, Liu X, Elshahawy A, *et al.* Metal-organic framework derived hollow CoS<sub>2</sub> nanotube arrays: An efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6):342–348.
- [22] Xing J, Zhu Y, Zhou Q, *et al.* Fabrication and shape evolution of CoS<sub>2</sub> octahedrons for application in supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136:550–556.
- [23] 孟会杰. 三维多孔过渡金属基磷/硫纳米电极的制备及其电催化性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [24] Ganesan P, Prabu M, Sanetuntikul J, *et al.* Cobalt sulfide nanoparticles grown on nitrogen and sulfur Co-doped graphene oxide: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5:625–637.
- [25] He P, Yu X, Lou X, *et al.* Carbon-incorporated nickel-cobalt mixed metal phosphide nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56:3897–3900.
- [26] Chang J, Xiao Y, Xiao M, *et al.* Surface oxidized cobalt-phosphide nanorods as an advanced oxygen evolution catalyst in alkaline solution [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5:6874–6878. ■
- .....
- (上接第123页)
- [14] Ruesgas-Ramón M, Figueroa-Espinoza M C, Durand E. Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(18):3591–3601.
- [15] Karim W O, Abbott A P, Cihangir S, *et al.* Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents [J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(4):200–205.
- [16] Zhang Y, Ji X, Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> separation: Review and thermodynamic analysis [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97:436–455.
- [17] Lü H, Wu K, Zhao Y, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and propylene oxide (PO) with deep eutectic solvents (DESs) based on amino acids (AAs) and dicarboxylic acids [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 22:400–406.
- [18] 侯良培, 赵荣祥, 李秀萍, 等. 甲基咪唑盐酸盐/草酸型低共熔溶剂的制备及其在模拟油中氧化脱硫中的应用, 2016, 67(9):3972–3980.
- [19] Mao C, Zhao R, Li X. Phenylpropanoic acid-based DESs as efficient extractants and catalysts for the removal of sulfur compounds from oil [J]. *Fuel*, 2017, 189:400–407.
- [20] Mao C, Zhao R, Li X. Propionic acid-based deep eutectic solvents: Synthesis and ultra-deep oxidative desulfurization activity [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(67):42590–42596.
- [21] Zhang J, Zhu W, Li H, *et al.* Deep oxidative desulfurization of fuels by Fenton-like reagent in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(11):1801–1807.
- [22] 安莹, 陆亮, 李才猛, 等. 磷钼杂多酸离子液体催化氧化脱硫 [J]. *催化学报*, 2009, 30(12):1222–1226.
- [23] 许本静, 孙新, 田辉平, 等. 负载氧化钼催化剂催化氧化脱硫研究 [J]. *工业催化*, 2009, 17(6):30–34.
- [24] Xie D, He Q H, Su Y Y, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(8):1205–1213.
- [25] Dai B, Wu P, Zhu W S, *et al.* Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(1):140–147.
- [26] 张薇, 丁永萍, 宫摇敬, 等. 羧基功能化离子液体催化二苯并噻吩氧化脱硫 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 5(40):628–632.
- [27] 王鑫博, 赵荣祥, 李秀萍, 等. 棒状氧化铁制备及其改性-超声脱硫研究 [J]. *石油高等学校学报*, 2018, 31(1):30–34. ■