

浸渍煅烧法在 CoNC 表面可控包覆 MoS₂ 提高电催化性能研究

余守宁, 刘少强, 张大伟, 刘文宏*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 高效电催化剂是提高锂空气电池 (LOBs) 存储容量和电化学稳定性的关键。为了制备高活性电催化剂, 将钴氮掺杂碳骨架 (CoNC) 浸渍在 (NH₄)₂MoS₄ 溶液中, 通过离心和煅烧在 CoNC 表面包覆二硫化钼纳米片。该复合材料具有介孔结构和丰富的活性位点 (Co、Co₉S₈、Co-N、Mo-N 键), 超薄二硫化钼纳米片的包覆可以提高 CoNC 骨架的稳定性, Mo 组分在煅烧过程中诱导 CoNC 的非晶碳向石墨碳转变, 以提高复合材料的导电性。结果表明, 该复合材料是 O₂ 还原和析出反应 (ORR/OER) 良好的电催化剂, 用作正极催化剂时, 锂空气电池表现出很高的比容量 (18 162 mA·h/g) 和循环稳定性 (304 次)。

关键词: MoS₂; Co₉S₈; CoNC; 锂空气电池; 电催化剂

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0116-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.021

Immersion calcination for controllable coating of MoS₂ on surface of CoNC to improve electrocatalytic performance

YU Shou-ning, LIU Shao-qiang, ZHANG Da-wei, LIU Wen-hong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The activity of electro-catalyst on oxygen cathode is a key factor affecting the property of lithium-O₂ batteries (LOBs). In this work, cobalt-nitrogen co-doped carbon skeleton (CoNC) is immersed in (NH₄)₂MoS₄ solution, and then MoS₂ nanosheets are grown on the surface of CoNC through centrifugation and calcination. The composite prepared has a mesoporous structure and abundant active sites such as Co, Co₉S₈, Co-N bond, and Mo-N bond. The coating of ultra-thin MoS₂ nanosheets can improve the stability of CoNC skeleton. Mo component induces the amorphous carbon of CoNC to transform to graphitic carbon during calcination in order to improve the conductivity. This study shows that MoS₂/Co₉S₈@CoNC is a good electro-catalyst for O₂ reduction and evolution reactions (ORR/OER). The LOBs with MoS₂/Co₉S₈@CoNC oxygen cathode show high specific discharge capacity (18 162 mA·h·g⁻¹) and good cycle stability (304 cycles).

Key words: MoS₂; Co₉S₈; CoNC; lithium-O₂ battery; electro-catalyst

锂空气电池 (LOBs) 具有超高理论比容量, 逐渐成为人们研究的热点^[1]。然而, 在实际应用中仍存在一些问题限制了其发展, 如 LOBs 氧电极在放电过程中氧还原反应 (ORR) 中会形成绝缘的放电产物 Li₂O₂, 堆积堵塞阴极孔隙, 阻碍传质和氧/离子扩散, 在充电过程中氧析出反应 (OER) 分解动力学缓慢^[2-7]。为了解决这些问题, 研究人员在 LOBs 的正极添加催化剂来改善电池的性能。贵金属虽然是理想的催化剂, 但资源稀缺性限制了其规模化应用^[8-10]。自掺杂碳材料对 ORR 和 OER 具有良好的电催化活性, 被广泛用作 LOBs 催化剂, 但碳骨架上的活性位点需要进一步保护, 以提高其结构稳定性和催化活性^[11-14]。在碳骨架上包覆 MoS₂ 纳米片可以实现这一目标^[15]。超薄二硫化钼纳米片不仅具有与石墨烯相似的结构和导电性, 而且具有比石墨

烯更好的带隙, 其边缘具有丰富的催化活性位^[16-18], 是 LOBs 氧电极良好的双功能电催化剂。课题组前期通过溶剂热法在 CoNC 表面包覆二硫化钼, 再进一步煅烧制备了 LOBs 的高效催化剂, 但该方法需要在高温、高压的条件下制备, 成本高且技术难度大。笔者采用浸渍煅烧包覆法, 避免了高压反应, 具有更好的应用前景。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

2.86 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 5.92 g 2-甲基咪唑在 50 mL 甲醇中反应, 静置 18 h 后过滤干燥得到 ZIF-67 粉末。在氩气保护下 700°C 煅烧 2 h 后得到 CoNC。0.01 g (NH₄)₂MoS₄ 溶于 50 mL 甲醇中, 加入 0.1 g CoNC 粉末和 5 mL 聚乙二醇 400, 搅拌 4 h

收稿日期: 2024-07-01; 修回日期: 2025-02-17

基金项目: 国家自然科学基金 (52272196)

作者简介: 余守宁 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为锂空气电池正极催化剂, 631085436@qq.com; 刘文宏 (1972-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为锂空气电池正极催化剂, 通讯联系人, liuwenhong136@126.com。

后静置 24 h, 经过滤、洗涤和干燥后置于管式炉中, 在氩气保护下 700℃ 煅烧 2 h 后得到样品, 命名为 MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1。其他条件和步骤相同情况下, 改用 0.02 g (NH₄)₂MoS₄ 制备的样品命名为 MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2。

1.2 催化剂的表征

利用 XRD (Rigaku D/MAX 2500VL/PC) 测试晶体结构。利用 HORIBA JobinYvon 公司生产的 Lab-RAM HR Evolution 仪器进行拉曼分析 (激光波长 532 nm)。利用 BET 法 (Autosorb-IQ3) 测定材料的孔径, 通过 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 计算比表面积。利用 SEM (Gemini 500) 和 TEM (JEM2100F) 分别对材料的形貌和介孔结构进行分析。利用 XPS (Thermo ESCALAB250Xi) 测试样品的化学成分。

1.3 ORR and OER 性能测试

采用旋转圆盘电极 (RRDE-6A) 和 CHI604 电化学分析仪于室温、O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中测试 ORR 和 OER 性能。三电极系统由玻碳电极为工作电极、甘汞电极为参比电极和辅助电极组成。催化剂浆料的组成为: 将 5 mg 催化剂、1 mg Ketjen Black (KB) 和 20 μL Nanion 溶液 (5%) 在乙醇溶液 [V(乙醇):V(水)=1:1] 中溶解至 1 mL 混合物, 超声处理 40 min。将 3 μL 催化剂浆料沉积在抛光后的玻璃碳电极上, 干燥形成催化剂膜。在 Autolab 电化学工作站上, 用线性扫描伏安法 (LSV) 获得了室温下的极化曲线, 扫描速率为 10 mV/s。

1.4 锂空气电池性能测试

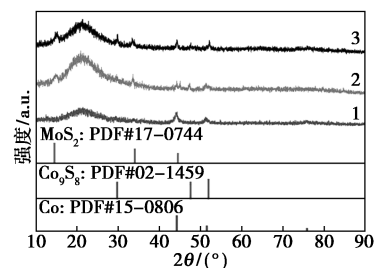
利用 CR2032 纽扣电池测试锂空气电池的催化剂性能。将 KB、催化剂和聚偏氟乙烯 (PVDF, 6%) 按 6:3:1 的质量比混合在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 制成均匀的浆料, 涂覆在碳纸上, 在 60℃ 真空气氛下干燥。在氩气气氛的手套箱中组装纽扣电池, 按顺序将负极壳、锂片 (6 mm)、玻璃纤维膜、电解液、碳纸、泡沫镍和正极壳组装后放置 4 h。所有电化学测试均在氧气净化室中进行, 使用 LAND (CT-2001A) 多通道电池测试仪, 电压窗口为 2.0~4.5 V。根据催化剂的质量分数计算电池的比容量和电流密度。利用荷兰的 Metrohm Autolab PGSTAT302N 进行循环伏安图 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测量。

2 结果与讨论

2.1 XRD、Raman 光谱分析及 N₂ 吸脱附曲线

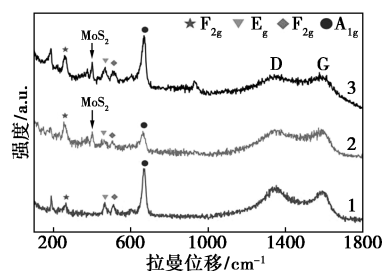
MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2 和 CoNC 的 XRD、Raman 光谱及 N₂ 吸脱附曲线如

图 1 所示。



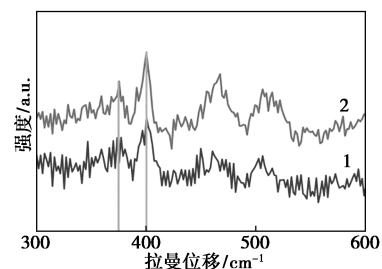
1—CoNC; 2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1; 3—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2

(a) XRD



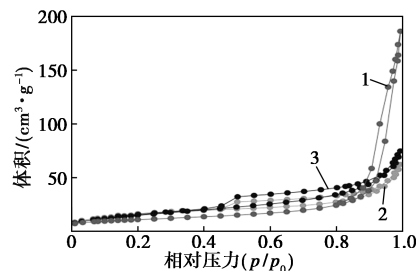
1—CoNC; 2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1; 3—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2

(b) Raman 光谱



1—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1; 2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2

(c) 高分辨 Raman 光谱



1—CoNC; 2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1; 3—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2

(d) N₂ 吸脱附曲线

图 1 MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2 和 CoNC 的 XRD、Raman 光谱及 N₂ 吸脱附曲线

从图 1 (a) 中可以看出, 3 种材料均在 44.2°、51.6° 及 75.8° 出现明显的衍射峰, 这是 Co (PDF#15-0806) 的 (111)、(220) 和 (220) 晶面。在约 23° 处有 1 个明显的宽峰, 这是石墨碳的 (002) 晶面衍射峰, 表明 ZIF-67 已碳化成 CoNC。与 CoNC 相比, 2 种 MoS₂/Co₉S₈@CoNC 的石墨碳峰更高, 这是由于 Mo

原子在煅烧过程中诱导了非晶碳向石墨碳的转变^[19],有利于提高材料的导电性。由于 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在合成过程中既是硫源也是钼源,在煅烧过程中部分Co被硫化成 Co_9S_8 ,而 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 则分解为 MoS_2 ,因此在2种 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}$ 的衍射图中,在 29.7° 、 47.5° 和 51.9° 观察到属于 Co_9S_8 (PDF#02-1459)的(311)、(511)和(440)的晶面,而 MoS_2 (PDF#37-1492)的(002)、(100)和(103)晶面的衍射峰出现在 14.3° 、 32.7° 和 39.5° 处。由于使用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 浸渍液的浓度不同, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 在 14.3° 的(002)晶面峰明显比 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 要强一些。表明 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的浓度越高,CoNC表面 MoS_2 包覆量也越大。 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 的Co衍射峰也更强,因为随着 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 浓度提高,新生成的 Co_9S_8 重新被硫元素还原成Co单质。

从图1(b)中可以看出,3种材料均在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处观察到2个明显的峰,这是碳材料D峰和G峰^[20-23],且 I_D/I_G 的比值表明石墨化程度,比值越低则材料中石墨化程度越高,导电性能也更好。 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 、 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 和CoNC的 I_D/I_G 值分别为0.998、0.975和1.11,可见 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 的 I_D/I_G 的值最低,CoNC的 I_D/I_G 值最高,这是因为Mo原子在煅烧过程中进一步诱导了非晶态碳向石墨碳的转变^[22],提高碳的石墨化程度,由于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 在合成过程中使用的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶液的浓度比 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 更高,因此具有更高的石墨化程度,该结论与XRD一致。在2个 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}$ 的拉曼光谱中,可以看到在约 400 cm^{-1} 处存在1个明显的 MoS_2 特征峰(E_{2g}^1 和 A_{1g})^[23],此外,3个样品均在 260 、 470 、 512 cm^{-1} 和 674 cm^{-1} 处出现属于Co的4个伸缩振动特征峰(F_{2g} 、 E_g 、 F_{2g} 和 A_{1g})^[24]。与 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 相比, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 具有更强的Co和 MoS_2 峰,这也与XRD分析结果一致。

从图1(c)中可以看出, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 和 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 的高分辨拉曼光谱中, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 在 385 cm^{-1} 和 407 cm^{-1} 处 MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰间距更小,表明其具有更薄的二硫化钼包覆层。

从图1(d)中可以看出,3种材料均具有介孔结构,且从 $0.5 p/p_0$ 开始, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 和 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 就具有明显的迟滞回线,而直到 $0.9 p/p_0$,CoNC才出现迟滞回线,表明 $\text{MoS}_2/$

$\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 和 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 具有分层的多孔结构且孔径要小于CoNC,这是由于超薄 MoS_2 纳米片的包覆改善了孔道结构。通过计算, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 的比表面积为 $57.0475\text{ m}^2/\text{g}$,略大于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ ($55.408\text{ m}^2/\text{g}$),小于CoNC($77.6549\text{ m}^2/\text{g}$)。由于二硫化钼包覆提高了材料的密度,导致材料的比表面积发生下降。

2.2 XPS 分析

利用XPS进一步分析 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 的元素组成和化学状态,结果如图2(a)所示。从图2(b)中可以看出, $\text{Mo}^{4+}3d_{5/2}$ 、 $\text{Mo}^{4+}3d_{3/2}$ 、 Mo^{6+} 和S 2s的峰分别位于 228.88 、 232.13 、 235.13 eV 和 226.33 eV 。从图2(c)中可以看出,S 2p能谱中结合能为 162.08 、 163.28 eV 处的2个峰分别属于S $2p_{3/2}$ 、S $2p_{1/2}$ 。从图2(d)中可以看出, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 中的Co存在2种离子价态(Co^{2+} 和 Co^{3+}),且2种价态的离子都有2种自旋状态^[25],在结合能为 785.88 eV 和 796.58 eV 的峰为 Co^{2+} 的 $\text{Co}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+}2p_{1/2}$,结合能为 781.13 eV 和 793.73 eV 的峰为 Co^{3+} 的 $\text{Co}^{3+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+}2p_{1/2}$ 。从图2(e)中可以

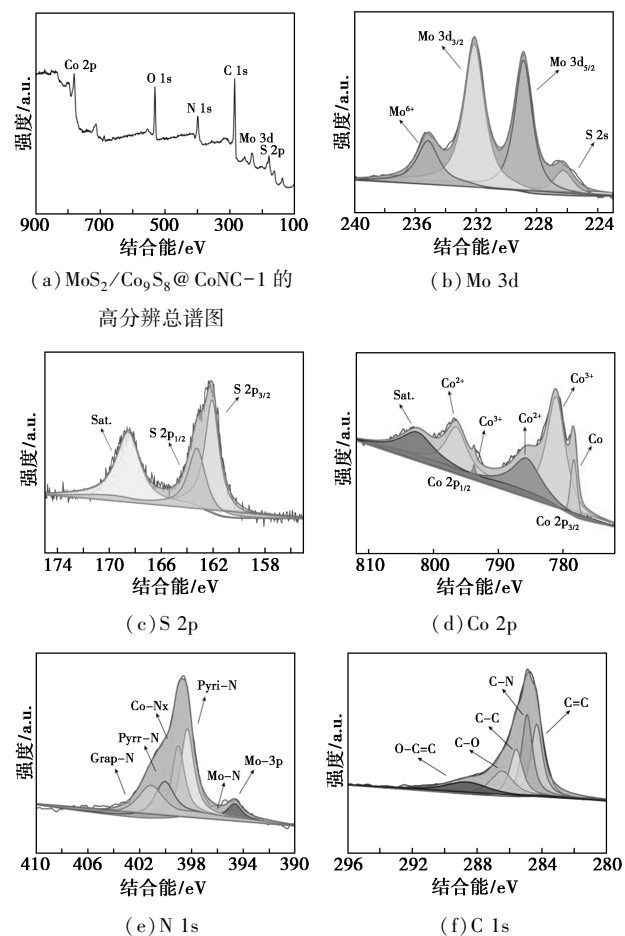
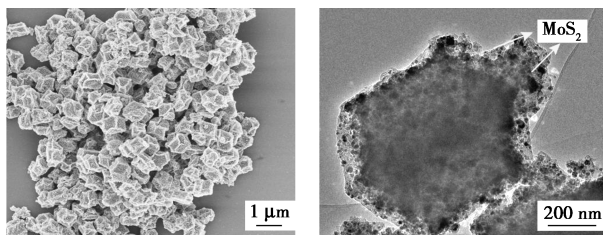


图2 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 的XPS谱图

看出,N 1s的XPS能谱中,394.68、395.91、398.33、399.03、400.13 eV和401.13 eV处的6个峰分别对应Mo 3p、Mo-N、Pyri-N、Co-Nx、Pyrr-N和Grap-N轨道^[26-27];Pyri-N和Grap-N的轨道峰强表明形成共轭体系,这是由于2-甲基咪唑中的N原子在煅烧过程中与石墨碳进行掺杂。在以前的研究中,已经证明Mo-N有利于提高催化剂的氧还原反应(ORR)活性和稳定性^[28]。从图2(f)中可以看出,C 1s的XPS能谱中,284.33、284.93、285.58、286.48 eV和288.78 eV处分别对应C=C、C-N、C-C、C-O和O-C=C,表明N元素成功掺杂到C中。

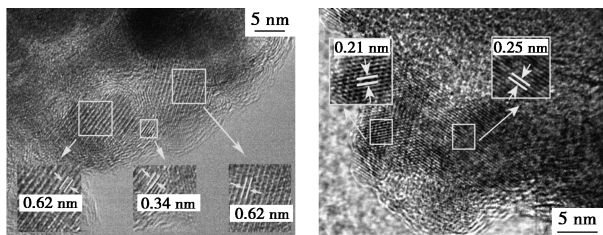
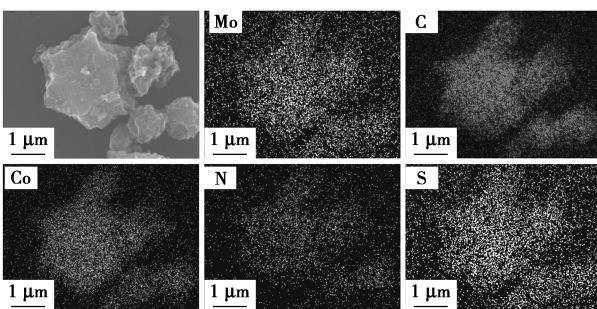
2.3 SEM、TEM及EDS表征

利用扫描电镜和透射电镜对合成材料进行形貌分析,结果如图3所示。从图3(a)中可以看出,合成的材料几乎都保持菱形十二面体结构,可见ZIF-67经过高温煅烧后依然保留着其结构。从图3(b)中可以看出,MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1中观察到立体结构表面包覆着层片状物质,表面负载着许多小颗粒,



(a) SEM图

(b) TEM图

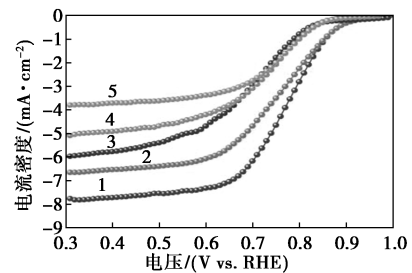
(c) HR-TEM图(插图分别为MoS₂和C的HR-TEM图)(d) HR-TEM图(插图分别为Co和Co₉S₈的HR-TEM图)

(e) EDS能谱图

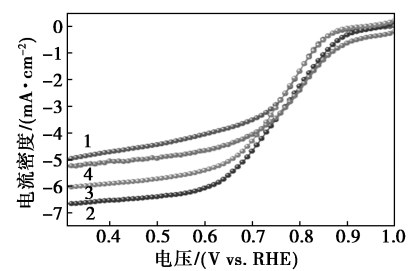
图3 MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1的SEM、TEM及EDS分析

这是由于(NH₄)₂MoS₄在碳化过程中分解为MoS₂并包覆在CoNC的表面。而这些小颗粒则是ZIF-67中一部分Co²⁺被硫元素还原成Co,另一部分则被硫化形成Co₉S₈,附着在十二面体结构表面。从图3(c)、图3(d)中可以看出,0.62 nm对应MoS₂的(002)面晶格间距^[29],MoS₂的周围分布晶格间距为0.34 nm的物质是ZIF-67高温碳化形成的石墨烯;而0.21 nm晶格间距则对应Co的(111)晶面,附近也分布着晶格间距为0.25 nm的Co₉S₈。从图3(e)中可以看出,MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1中有Mo、C、Co、N和S元素存在和均匀分布。

采用旋转圆盘电极在碱性水溶液中测试3种材料的ORR和OER性能,结果如图4所示。从图4(a)中可以看出,随着转速的提高,极限电流密度也

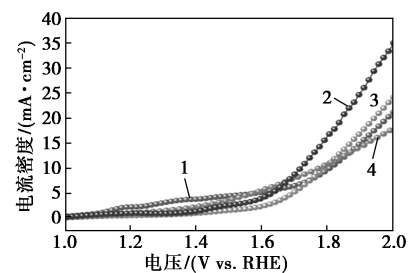


1—2 000 r/min;2—1 600 r/min;3—1 200 r/min;
4—800 r/min;5—400 r/min

(a) MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1在不同的转速下的ORR极化曲线

1—CoNC;2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1;
3—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2;4—Pt/C

(b) 3样品在1 600 r/min下的ORR极化曲线



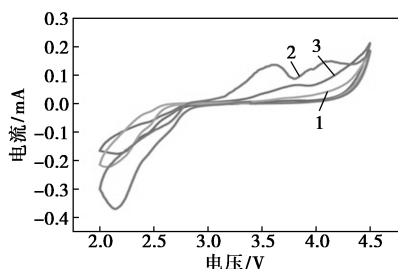
1—CoNC;2—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-1;
3—MoS₂/Co₉S₈@CoNC-2;4—Pt/C

(c) OER极化曲线

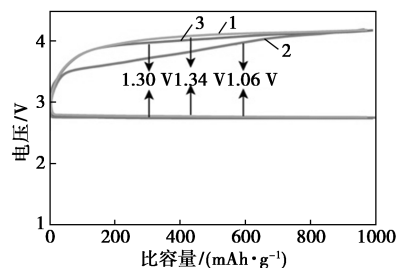
图4 样品的ORR极化曲线及OER极化曲线

在不断增大。从图 4(b) 中可以看出, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 具有最高的电流密度 ($6.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 而 CoNC 的极限电流密度最低, 仅 $4.99 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 同时, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 拥有更高的半波电位。二硫化钼在 CoNC 表面包覆后会产生更多的活性官能团, 如 $\text{Mo}-\text{N}$ 键、 Co_9S_8 和 MoS_2 边缘活性位等, 这有利于提高 ORR 性能。但是由于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 表面的 MoS_2 纳米片较厚, Co_9S_8 含量减少, 导致材料表面催化活性位点数量下降。而 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 在合成过程中的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 浓度较低, 因此复合材料表面包覆更薄的 MoS_2 纳米片, 使活性位点最大程度地暴露出来, 催化性能大大提高, 因此 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 的 ORR 性能优于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 。从图 4(c) 中可以看出, 3 种材料的 OER 极化曲线对比发现, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 也具有最高的极限电流密度, 也优于 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 和 CoNC 。

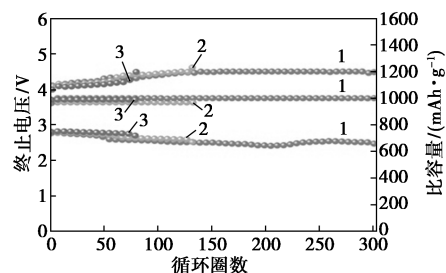
分析结果表明, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 具有最优异的电催化性能, 因此将 3 种材料组装成 CR2320 型电池, 对比 3 种材料在 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池中的性能。LOBs 的反应可以简述为: 在放电过程中形成 Li_2O_2 , 在充电过程中 Li_2O_2 分解, 电极的 ORR 和 OER 反应分别对应 Li_2O_2 的形成和分解。因此通过循环伏安法进一步分析材料的 ORR 和 OER 催化活性。锂空气电池的电化学性能如图 5 所示。从图 5(a) 中可



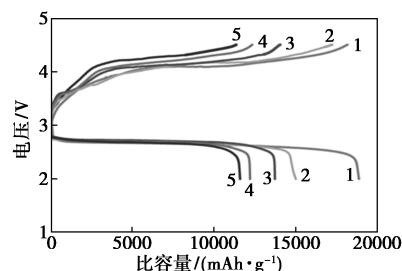
1— CoNC ; 2— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$; 3— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$
(a) $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 和 CoNC 的 CV 图



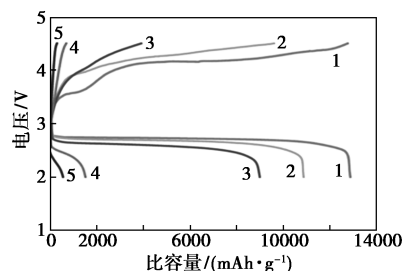
1— CoNC ; 2— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$; 3— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$
(b) $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 和 CoNC 过电势图



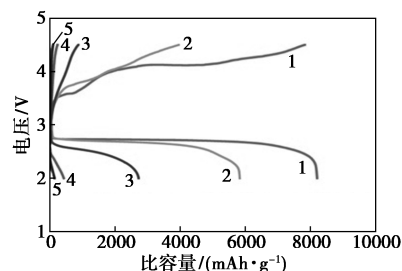
1— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$; 2— $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$; 3— CoNC
(c) $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 和 CoNC 循环图



1— $100 \text{ mA}/\text{g}$; 2— $200 \text{ mA}/\text{g}$; 3— $300 \text{ mA}/\text{g}$; 4— $400 \text{ mA}/\text{g}$; 5— $500 \text{ mA}/\text{g}$
(d) $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 在不同电流密度下的倍率性能



1— $100 \text{ mA}/\text{g}$; 2— $200 \text{ mA}/\text{g}$; 3— $300 \text{ mA}/\text{g}$; 4— $400 \text{ mA}/\text{g}$; 5— $500 \text{ mA}/\text{g}$
(e) $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-2$ 在不同电流密度下的倍率性能



1— $100 \text{ mA}/\text{g}$; 2— $200 \text{ mA}/\text{g}$; 3— $300 \text{ mA}/\text{g}$; 4— $400 \text{ mA}/\text{g}$; 5— $500 \text{ mA}/\text{g}$
(f) CoNC 在不同电流密度下的倍率性能

图 5 锂空气电池的电化学性能

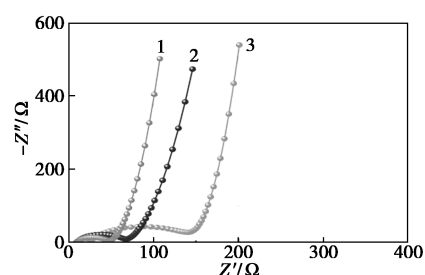
以看出, $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 具有 1 对明显的氧化还原峰, 同时具有最高的峰值电流和峰面积, 表明 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 具有更好的 ORR 和 OER 活性, 可以更好地改善电池充放电过程中的性能。从

图 5(b) 中可以看出, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 具有最低的过电势(0.69 V)。

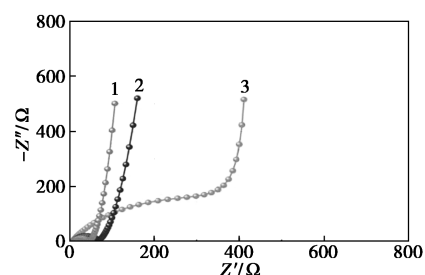
循环性能也是评判电池稳定性的重要指标。从图 5(c) 中可以看出, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 具有最佳的循环能力, 可以运行 304 圈, 远远高于 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2(129 圈) 和 CoNC(88 圈)。表明适当厚度的 MoS₂ 纳米片修饰的 CoNC 具有更好循环性能。3 种材料中 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 循环 304 圈时容量才开始衰减, 而 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 分别循环 129 圈和 88 圈后电池的容量开始下降, 同时充放电的电压也会发生变化, 说明 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 复合材料的电池具有很好的充放电可逆性。

随着电流密度的增加, 电池的充放电比容量都会降低, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 在 100、200、300、400、500 mA/g 时对应的充放电比容量分别如图 5(d) ~ (f) 所示。从图 5(d) 中可以看出, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 的放电比容量分别为 18 162、15 072、13 783、12 266 mA·h/g、和 11 629 mA·h/g, 容量保持率分别为 83%、75.9%、67.5% 和 64%, 在大电流密度下 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 容量保持依旧出色, 而 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 的容量在大的电流密度下的保持率下降的特别快。因此, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 具有最优异的倍率性能, 表明超薄的 MoS₂ 纳米片封装可有效保护 Co-N 活性位点, 提高催化活性。

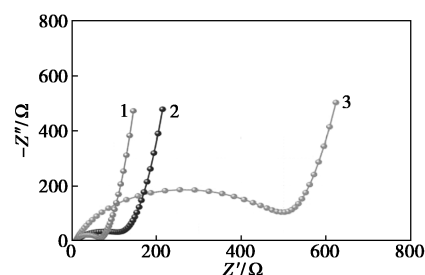
利用电化学阻抗谱(EIS)分析 3 种材料用于 Li-O₂ 电池后在原始状态、充电状态和放电状态下的电池阻抗, 结果如图 6 所示。通常, 由于放电后形成了 Li₂O₂ 而导致电池的阻抗增大, 在充电后放电产物 Li₂O₂ 分解而导致电池的阻抗降低。半圆代表电荷转移阻抗(R_{ct})。从图 6(a) 中可以看出, 在原始状态下, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 的电池原始阻抗最小, 仅为 38.7 Ω , 而 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 为 56 Ω , CoNC 为 119 Ω 。从图 6(b) ~ (d) 中可以看出, MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 在放电后阻抗迅速增加, 这是由于 Li₂O₂ 的形成导致导电性能下降, 充电后由于 Li₂O₂ 分解而阻抗都有所降低, 3 种材料中 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 在充电后阻抗几乎回到了原始状态, 为 57.3 Ω , 而 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 充电后阻抗为 112 Ω , CoNC 为 182 Ω , 证明 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 具有最优异电荷转移速率性能, 从而表现出最佳的充放电的可逆性和电池的循环稳定性。



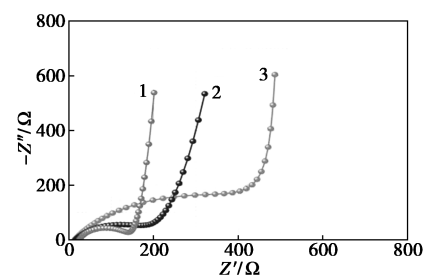
1—MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1; 2—MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2; 3—CoNC
(a) MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 的初始状态的电池阻抗图



1—初始状态; 2—充电后; 3—放电后
(b) MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1 在初始状态、放电后和充电后的电池阻抗图



1—初始状态; 2—充电后; 3—放电后
(c) MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 在初始状态、放电后和充电后的电池阻抗图



1—初始状态; 2—充电后; 3—放电后
(d) CoNC 在初始状态、放电后和充电后的电池阻抗图

图 6 MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-1、MoS₂/Co₉S₈@ CoNC-2 和 CoNC 在初始状态、放电后和充电后的电池阻抗图

Li-O₂ 电池以金属锂为负极、O₂ 为正极。在放电反应过程中, 正极首先溶解氧并与催化剂的活性部位结合, 然后接受电子形成亚稳态的 O₂⁻, 负极 Li

失去电子变成 Li^+ , O_2^- 与 Li^+ 结合生成不稳定的 LiO_2 , 然后通过歧化反应形成稳定的 Li_2O_2 ; 在充电过程中, 与催化剂的活性位点相互作用释放电子和 Li^+ , 然后通过催化剂本身的还原机理释放 O_2 和活性位点。因此采用 XRD 和 SEM 对 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 用于电池中后其原始状态和充放电后的电池碳片表面产物进行分析, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, 放电后, 3 种状态在 32.9° 、 35° 和 70.5° 出现属于 Li_2O_2 的衍射峰, 而在充电后的 XRD 谱图中, 衍射峰消失, 表明 Li_2O_2 分解, 这与 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池反应机理一致。此外, 从图 7(b)~(d) 中可以看出, 在初始状态下, 碳片表面平整, 充电后, 碳片表面出现了许多凸起的圆状物质, 结合 XRD 分析结果, 这是放电产物 Li_2O_2 , 然而在充电后, 碳片表面的 Li_2O_2 消失, 证明了电池具有良好的可逆性。这得益于催化剂中超薄的 MoS_2 纳米片可有效保护 $\text{Co}-\text{N}$ 活性位点, 提高催化活性, 且 $\text{Mo}-\text{N}$ 键的可进一步增强 ORR 活性; CoNC 自身的介孔结构便于 Li^+ 的存储, 且提高了复合材料的电导率, 从而提高电池的可逆性。

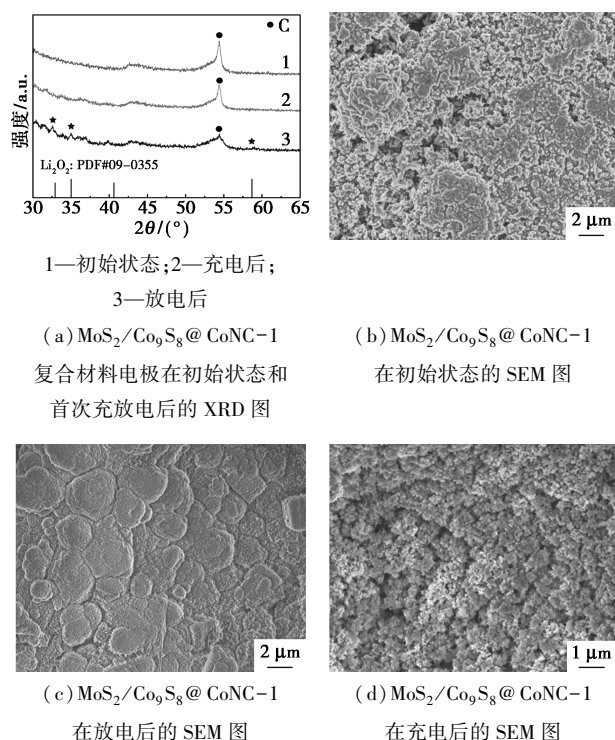


图 7 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}-1$ 复合材料电极的 XRD 图及在不同状态的 SEM 图

3 结论

以 CoNC 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为原料, 采用浸渍煅烧

法制备了 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8@ \text{CoNC}$ 。该复合材料具有介孔结构和丰富的活性官能团 (Co 、 Co_9S_8 、 $\text{Co}-\text{N}$ 、 $\text{Mo}-\text{N}$ 键), 通过调节 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶液的浓度调控二硫化钼包覆层的厚度和 Co_9S_8 的量。浓度越低, 二硫化钼包覆层越薄。在适当浓度下有利于 Co_9S_8 的生成, 浓度过大, 反而使 Co_9S_8 还原为 Co 。超薄二硫化钼纳米片的包覆可以提高 CoNC 骨架的稳定性, Mo 组分在煅烧过程中诱导 CoNC 的非晶碳向石墨碳转变, 以提高复合材料的导电性。研究表明, 该复合材料是 O_2 还原和析出反应良好的电催化剂, 用其作锂空气电池的正极催化剂时表现出很高的比容量 ($18162 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 和循环稳定性 (304 次)。

参考文献

- [1] Carbone L, Greenbaum S G, Hassoun J. Lithium sulfur and lithium oxygen batteries: New frontiers of sustainable energy storage [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(2): 228-247.
- [2] Bhargava A, Fu Y. A rechargeable lithium-oxygen battery with Li_2O_2 cathode in closed systems [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2015, 1(2): 365.
- [3] Lu Y C, Gasteiger H A, Shao Horn Y. Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(47): 19048-19051.
- [4] Ponrouch A, Palacín M R. Post-Li batteries: Promises and challenges [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2019, 377(2152): 20180297.
- [5] Littauer E L, Tsai K C. Anodic behavior of lithium in aqueous electrolytes: I. Transient passivation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123(6): 771.
- [6] Johnson L, Li C, Liu Z, et al. The role of LiO_2 solubility in O_2 reduction in aprotic solvents and its consequences for $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(12): 1091-1099.
- [7] Aetukuri N B, McCloskey B D, García J M, et al. Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 50-56.
- [8] Ma S, Wu Y, Wang J, et al. Reversibility of noble metal-catalyzed aprotic $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8084-8090.
- [9] Jung W B, Park H, Jang J S, et al. Polyelemental nanoparticles as catalysts for a $\text{Li}-\text{O}_2$ battery [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4235-4244.
- [10] Xu C, Gallant B M, Wunderlich P U, et al. Three-dimensional Au microlattices as positive electrodes for $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 5876-5883.
- [11] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9): 351-355.
- [12] Sun B, Wang G. Mesoporous carbon nanocube architecture for high-

- performance lithium-oxygen batteries[J]. ECS Meeting Abstracts, 2016, 03(2): 792.
- [13] Lin H, Liu Z, Mao Y, *et al.* Effect of nitrogen-doped carbon/Ketjen-black composite on the morphology of Li₂O₂ for high-energy-density Li-air batteries[J]. Carbon, 2016, 96: 965–971.
- [14] Yang R, Li J, Zhang D, *et al.* Grain-refining Co_{0.85}Se@CNT cathode catalyst with promoted Li₂O₂ growth kinetics for lithium-oxygen batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 33: 109595.
- [15] Long J, Hu A, Shu C, *et al.* Three-dimensional flower-like MoS₂@Carbon nanotube composites with interconnected porous networks and high catalytic activity as cathode for lithium-oxygen batteries[J]. Chem Electro Chem, 2018, 5(19): 2816–2824.
- [16] Zhang X, Lai Z, Tan C, *et al.* Solution-processed two-dimensional MoS₂ nanosheets: Preparation, hybridization, and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(31): 8816–8838.
- [17] Balendhran S, Ou J Z, Bhaskaran M, *et al.* Atomically thin layers of MoS₂ via a two step thermal evaporation-exfoliation method[J]. Nanoscale, 2012, 4(2): 461–466.
- [18] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, *et al.* Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10274–10277.
- [19] Salunkhe R R, Young C, Tang J, *et al.* A high-performance supercapacitor cell based on ZIF-8-derived nanoporous carbon using an organic electrolyte[J]. Chemical Communications, 2016, 52(26): 4764–4767.
- [20] Kong D, Wang H, Cha J J, *et al.* Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers[J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1341–1347.
- [21] Guo J, Li F, Sun Y, *et al.* Oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets grown on graphene for efficient electrochemical hydrogen evolution[J]. Journal of Power Sources, 2015, 291: 195–200.
- [22] Qi Y, Zhang H, Du N, *et al.* Highly loaded CoO/graphene nanocomposites as lithium-ion anodes with superior reversible capacity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(6): 2337–2342.
- [23] Liu W, Feng Y, Tang H. Immobilization of silver nanocrystals on carbon nanotubes using ultra-thin molybdenum sulfide sacrificial layers for antibacterial photocatalysis in visible light[J]. Carbon, 2016, 96: 303–310.
- [24] Yang Z D, Yang X Y, Liu T, *et al.* In situ CVD derived Co-N-C composite as highly efficient cathode for flexible Li-O₂ batteries[J]. Small, 2018, 14(43): 1800590.
- [25] Zhao S, Yang J, Han M, *et al.* Synergistically enhanced oxygen reduction electrocatalysis by atomically dispersed and nanoscaled Co species in three-dimensional mesoporous Co, N-codoped carbon nanosheets network[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118207.
- [26] Amiin I S, Pu Z, Liu X, *et al.* Multifunctional Mo-N/C@MoS₂ electrocatalysts for HER, OER, ORR, and Zn-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(44): 1702300.
- [27] Lv Z, Tahir M, Lang X, *et al.* Well-dispersed molybdenum nitrides on a nitrogen-doped carbon matrix for highly efficient hydrogen evolution in alkaline media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(39): 20932–20937.
- [28] Kreider M E, Stevens M B, Liu Y, *et al.* Nitride or oxynitride? Elucidating the composition-activity relationships in molybdenum nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(7): 2946–2960.
- [29] Xu J J, Liu Q C, Yu Y, *et al.* In situ construction of stable tissue-directed/reinforced bifunctional separator/protection film on lithium anode for lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(24): 1606552. ■

(上接第 115 页)

- [8] 赵蕊, 苏瑞, 白胤文, 等. 有色冶炼砷碱渣与铁砷渣共处理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024, (9): 164–171.
- [9] 郝怡臣, 李明杰. 电石渣的资源化利用技术工业化进展[J]. 中国氯碱, 2023, (6): 44–48.
- [10] 杨厅, 王强, 李二平, 等. 铁盐类复合稳定剂对砷钙渣中 As 的稳定化作用及机理[J]. 环境化学, 2020, (11): 2999–3008.
- [11] 胡迪飞, 毛明春, 刘学炎, 等. 工业电石渣在新疆地区的资源化应用现状及前景[J]. 环境工程, 2023, 41(S1): 420–424.
- [12] Su R, Ma X, Yin X L, *et al.* Arsenic removal from hydrometallurgical waste sulfuric acid via scorodite formation using siderite (FeCO₃) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130522.
- [13] 张楠, 方紫薇, 龙华, 等. 砷碱渣稳定化处理合成臭葱石晶体固砷[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 203–213.
- [14] Fujita T, Fujieda S, Shinoda K, *et al.* Environmental leaching characteristics of scorodite synthesized with Fe(II) ions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 111: 87–102.
- [15] Ma X, Su R, Zhu XY, *et al.* An innovative strategy for efficient and economical arsenic removal in hydrometallurgical waste sulfuric acid by co-treatment with Fe-As coprecipitation residue via scorodite formation[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 375: 134168.
- [16] Ma X, Su R, Zhu XY, *et al.* A novel method for preparing an As(V) solution for scorodite synthesis from an arsenic sulphide residue in a Pb refinery-ScienceDirect[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 1–8.
- [17] 李井懿, 王秋侠, 廖漓文, 等. 废弃电石渣处理酸性废水[J]. 山东化工, 2022, 51(13): 189–191.
- [18] 邵岚, 马丽萍, 杨杰, 等. 电石渣的资源化利用现状[J]. 现代化工, 2024, 44(3): 79–83.
- [19] Su X R, Su R, Gao Y J, *et al.* Resource and stabilization cotreatment of metallurgical arsenic-alkali slag and siderite via scorodite formation[J]. Desalination and Water Treatment, 2023, 315: 364–372. ■