

微波硫化法制备铁基硫-氧复合化合物及其电催化析氧性能研究

杨宏麟, 储伟*, 张君君

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:针对一元铁基氧化物本征 OER 活性差及铁基硫化物制备方法效率不高的问题,通过微波加热硫化法制备了具有不同金属活性中心的过渡金属硫-氧复合化合物(记为 MOS_I-MW , $M=Fe, Co, Ni$) 和不同硫化程度的 $FeOS_I-MW$ 、 $FeOS_{II}-MW$ 和 $FeO-MW$ 共 5 例样品。电化学性能测试结果表明, $FeOS_I-MW$ 表现出该系列样品中最佳的 OER 性能,在 50 mA/cm^2 的电流密度下过电势仅为 294 mV , Tafel 斜率为 41.7 mV/dec , R_{ct} 为 $1.146\ \Omega$,且在 50 mA/cm^2 的电流密度下能稳定工作长达 12 h 。经过 XRD、XPS、SEM、TEM 等表征分析得出,随着硫化程度增强,材料结晶度更趋于非晶态、纳米结构更丰富、Fe-S 间电子调制作用更强烈,从而导致 $FeOS_I-MW$ 电极的 OER 性能增强。

关键词:过渡金属硫化物;非贵金属催化剂;析氧反应;快速制备

中图分类号:TQ116.2;TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.034

Preparation of iron-based sulfur-oxygen composite compounds by microwave vulcanizing method and study on their electrochemical oxygen evolution performance

YANG Hong-lin, CHU Wei*, ZHANG Jun-jun

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract:In the light of the issues that iron-based oxides have a poor intrinsic OER activity and the preparation methods for iron-based sulfides delivers a low efficiency, five samples, including MOS_I-MW ($M=Fe, Co$ and Ni) with different metal active centers and $FeOS_I-MW$ ($FeOS_{II}-MW$ and $FeO-MW$) with different degrees of vulcanization, are prepared via microwave-heating vulcanization method. Electrochemical performance tests show that $FeOS_I-MW$ exhibits the best OER performance among the samples. Under a current density of $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the overpotential of $FeOS_I-MW$ sample is 294 mV only, its Tafel slope is $41.7\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, and its R_{ct} is $1.146\ \Omega$. All the performance indexes of $FeOS_I-MW$ sample are better than other samples, and $FeOS_I-MW$ can work stably for up to 12 h at a current density of $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Characterization via XRD, XPS, SEM and TEM reveals that as the vulcanization degree enhances, the crystallinity of the material tends towards an amorphous state, the nanostructure becomes more abundant, and the electron modulation effect between Fe and S becomes stronger, ultimately leading to an enhancement in the OER performance of as-prepared $FeOS_I-MW$ electrode.

Key words: transition metal sulfide; non-precious metal catalyst; oxygen evolution reaction; rapid preparation

氢能具有能量密度高、热值高、来源广和无污染等优点,被认为是化石燃料的一种有力的替代品^[1-3]。电解水制氢技术是一种零碳排放、高产率的制氢途径,其涉及阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(OER)。与 HER 的两电子转移动力学过程相比, OER 为四电子转移过程,反应动力学缓慢。因此, OER 反应对电解水装置的整体能耗影响更大^[4-5]。因此,开发高效、稳定和低成本的 OER 催化剂对电解水制氢产业化具有重要意义。

目前贵金属 Ir、Ru 基材料是具有代表性的 OER 催化剂,但高昂的成本和较差的稳定性使其难以满

足实际应用。因此,人们将目光聚焦在由地壳富含的过渡金属元素组成的高效催化剂^[6-8]。近年来,由于丰富的缺陷、可调的电子结构和多种晶体形态,过渡金属硫化物(TMSs)在电解水反应中的应用越来越多^[9-10]。其中,铁基硫化物(FeS_x)因高储量、低成本和环境相容性等优势而备受关注。为了增强 FeS_x 在 OER 反应中的性能,研究者在催化剂的改性中应用了多种化学改性策略。Guo 等^[11]用冰醋酸对泡沫铁(IF)进行部分化学蚀刻,以 IF 为金属源和基底,在 IF 上形成垂直排列的 FeS/Fe_2O_3 非均匀异质结纳米片,构筑 $FeS/Fe_2O_3/IF$ 分级电极。

收稿日期:2024-07-01;修回日期:2025-02-05

作者简介:杨宏麟(1998-),男,硕士生,研究方向为电催化材料与器件,754365762@qq.com;储伟(1965-),男,博士,教授,研究方向为能源化工催化与纳米功能材料,通讯联系人,chuwei1965@foxmail.com。

FeS/Fe₂O₃/IF 仅需 266.5 mV 的过电位就能达到 10 mA/cm² 的电流密度。Wang 等^[12]报道了合成无定形/结晶杂化二硫化铁电催化剂简单策略,在混合 Fe₂O₃ 纳米立方体和硫粉末之后,通过在惰性气氛中煅烧制备预催化剂。这种杂化纳米结构表现出高 OER 活性,在 1.0 mol/L KOH 中,电流密度为 10 mA/cm² 时,其过电位仅为 189.5 mV,优于商用 RuO₂。

目前,大多数 FeS_x 催化剂采用反应釜-溶剂热法^[11,13]或高温热解法^[12,14]合成,这些方法普遍存在耗时长(制备周期通常为 12 h 及以上)、能耗高(热解温度大都超过 500℃)、反应体系浓度不均等缺点。因此,调整和创新催化剂的制备方法是增强 FeS_x 催化剂 OER 性能的另一个重要思路。与传统电炉由外向内的热传导相比,微波加热属于均匀的体相加热,能够极大程度地避免传热过程的热量损耗,从而显著缩短催化剂固体粉末的制备周期。Butala 等^[15]使用微波加热法在 40 min 的极短时间内完成了从金属盐到纯 FeS₂、CoS₂ 相及其固溶体的超快制备。

因此,笔者采用快速高效的微波加热硫化法,以硫脲作为简单易得的硫源,先后合成了具有不同金属活性中心的 MOS_I-MW (M=Fe、Co、Ni) 和不同硫化程度的 FeOS_I-MW (FeOS_{II}-MW、FeO-MW) 等硫-氧复合化合物用于 OER 反应。通过电化学性能测试得出硫化程度最高的 FeOS_I-MW 表现出最佳的 OER 性能,采用多种表征技术解析了关键变量“硫化程度”对 FeOS_I-MW 系列样品在结构、性能的影响。

1 试剂与仪器

主要试剂: FeSO₄·7H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、CO(NH₂)₂、CS(NH₂)₂、KOH、无水乙醇、乙二醇和丙酮,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP10),平均分子质量为 58 000, Macklin 生产;泡沫镍(NF),100×100×1.7 mm³,赛博电化学材料网购置;Nafion 溶液,5%,昆山翼尔晟国际贸易公司生产。

主要仪器: XH-MC-1 型微波合成仪,北京祥鹤科技有限公司生产; CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产; DX-2800 型 X 射线衍射仪,丹东浩元仪器有限公司生产; Kratos/AXIS Ultra DLD 型光电子能谱仪,英国生产; JSM7500F 型扫描电子显微镜,日本生产; Titan Themis GE ETEM 型透

射电子显微镜,美国生产。

2 实验方法

2.1 样品的制备

2.1.1 不同金属种类 MOS_I-MW 系列样品的制备

称取 3 mmol FeSO₄·7H₂O、15 mmol 硫脲、500 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP10)和 50 mL 乙二醇加入到三颈烧瓶中(100 mL),搅拌混合液至均一透明状态。将三颈烧瓶置于自制微波反应器中进行加热,设置微波加热功率为 800 W,反应温度为 180℃,反应时间为 60 min。反应完成后,体系自然冷却并老化 2 h,随后离心收集沉淀,并用去离子水和无水乙醇交替洗涤数次。最后,将收集到的沉淀置于 60℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h,得到产物 FeOS_I-MW。对于 CoOS_I-MW 和 NiOS_I-MW,将金属盐前驱体分别替换为相同摩尔量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O,其他条件均不变。

2.1.2 不同硫化程度的 FeOS_I-MW 系列样品的制备

制备方法同 2.1.1。对于 FeO-MW,将 15 mmol 硫脲调整为 15 mmol 尿素。对于 FeOS_{II}-MW,将 15 mmol 硫脲调整为 7.5 mmol 硫脲和 7.5 mmol 尿素。其他条件均不变。

2.1.3 工作电极的制备

首先将泡沫镍进行预处理,将其置于丙酮、无水乙醇、去离子水中依次超声洗涤 20 min,室温条件下自然干燥,并裁成 1 cm×1 cm 大小。将 10 mg 制备的催化剂固体粉末、950 μL 无水乙醇和 50 μL Nafion 溶液均匀混合并超声 30 min 以达到良好分散效果,制得浆料。用移液枪取 50 μL 浆料均匀滴涂在处理过的泡沫镍上,重复操作 4 次,室温自然干燥得到相应的工作电极。估算每片工作电极的催化剂负载量约为 2 mg/cm²。

2.2 电化学性能测试的参数设置

电催化剂性能测试均在室温条件下使用上海晨华 CHI660E 电化学工作站完成。测试在三电极体系中进行,工作电极为制备的催化剂,对电极为 Pt 电极,参比电极为 Hg/HgO 电极,电解质选用 1 mol/L KOH 溶液。线性扫描伏安测试(LSV)在 0~1.2 V 的电压范围内以 5 mV/s 的扫描速率进行,并对所有极化曲线进行 90% 的手动 *iR* 补偿,以消除测量系统(包括溶液和导线)中的欧姆电阻。Tafel 曲线通过 LSV 曲线测试数据计算得到。

电化学阻抗测试(EIS)在频率为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz范围内进行,测试电压选用过电势为0.3 V时对应的电压。稳定性采用计时电流法来进行评价,设定电压使初始电流密度为 50 mA/cm^2 ,工作一段时间后,比较结束电流密度相对于初始电流密度的衰减程度,衰减值越低则稳定性越好。

所有测量的电压都使用以下方程校准为可逆氢电极电压(E vs. RHE):

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{Hg/HgO}) + 0.059\text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

过电势计算式为:

$$\eta = E(\text{vs. RHE}) - 1.23\text{V} \quad (2)$$

Tafel斜率计算式为:

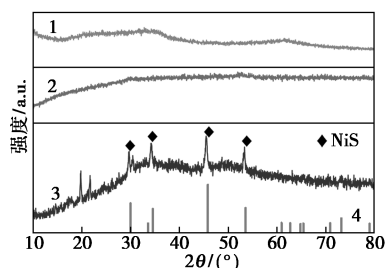
$$\eta = a + b \log |j| \quad (3)$$

其中; j 为电流密度, mA/cm^2 ; b 为Tafel斜率, mV/dec 。

3 结果与讨论

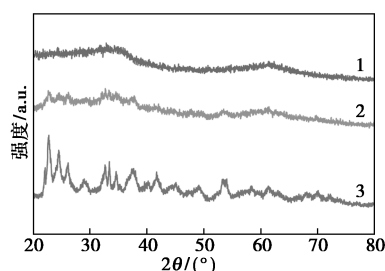
3.1 物相组成分析(XRD)

利用X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成,结果如图1所示。从图1(a)中可以看出, FeOS_I -MW 和 CoOS_I -MW 中没有发现明显的衍射峰,表明二者具有无定形结构。 NiOS_I -MW 在 29.7° 、 34.3° 、 45.6° 和 53.3° 处出现衍射峰,分别对应于六方相NiS(PDF#89-7141)的(100)、(101)、(102)和(110)晶面。从图1(b)中可以看出,在



1— FeOS_I ; 2— CoOS_I ; 3— NiOS_I ; 4—NiS(PDF#89-7141)

(a) FeOS_I -MW、 CoOS_I -MW、 NiOS_I -MW 的 XRD 图



1— FeOS_I ; 2— FeOS_{II} ; 3—FeO

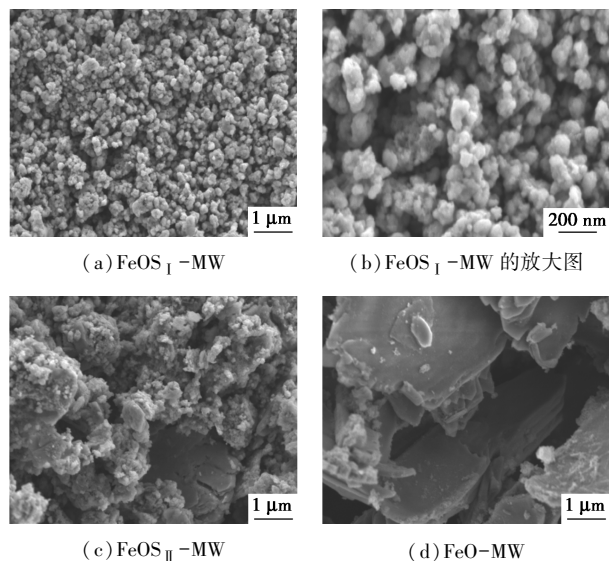
(b) FeOS_I -MW、 FeOS_{II} -MW、FeO-MW 的 XRD 图

图1 FeOS_I -MW、 CoOS_I -MW、 NiOS_I -MW、 FeOS_{II} -MW 和 FeO-MW 的 X 射线衍射图

FeOS_I -MW 中可以观察到一些小而密集的杂峰,由于在制备过程中使用到有机结构导向剂,这些杂峰归属于Fe的有机络合物。随着硫化程度(硫脲/尿素摩尔比)的增加,在 FeOS_{II} -MW中上述杂峰强度减弱。当硫化程度最高(仅使用硫脲)时,在 FeOS_I -MW中几乎观察不到杂峰的存在,取而代之的是位于 $29.7 \sim 37.5^\circ$ 之间和 $57.8 \sim 66.5^\circ$ 之间的2个宽的“晕峰”^[16],表明高度的非晶态无定形结构。非晶态的长程无序和短程有序原子排列赋予了材料亚稳态结构和各种微小晶界^[16]。亚稳态结构允许 FeOS_I -MW在不同的化学环境中调整其结构,使得Fe成分在OER过程中更容易被氧化为高氧化态 FeOOH 活性物种^[17];微小晶界则有助于为OER反应提供大量的表面反应位点。

3.2 微观形貌分析(SEM、TEM)

通过扫描电子显微镜(SEM)表征了 FeOS_I -MW、 FeOS_{II} -MW和FeO-MW三个样品的形貌结构,结果如图2所示。从图2(a)、图2(b)中可以看出, FeOS_I -MW的微观结构为尺寸较小且分布均匀的纳米颗粒;从图2(c)中可以看出, FeOS_{II} -MW的微观结构呈现出复合结构,可以观察到一些细小纳米颗粒附着在块状物或厚重微米片上;从图2(d)中可以看出,FeO-MW的微观结构相对单一,表现为厚重微米片层状结构。SEM结果表明,3个样品呈现出完全不同的3种微观结构, FeOS_I -MW中均匀纳米颗粒的形成与硫脲的用量密切相关。硫脲会在最初生成的晶胞上发生吸附从而抑制纳米晶体的定向生长,最终导致晶粒尺寸变小^[18-19]。均匀的纳米



(a) FeOS_I -MW

(b) FeOS_I -MW 的放大图

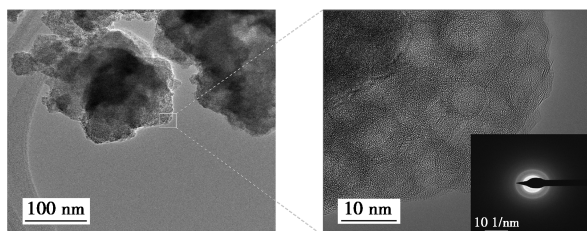
(c) FeOS_{II} -MW

(d) FeO-MW

图2 FeOS_I -MW、 FeOS_{II} -MW 和 FeO-MW 的 SEM 图

结构有利于增大电催化剂的活性面积,为 OER 反应提供丰富的活性位点^[20]。

通过透射电子显微镜(TEM)进一步对 FeOS_I-MW 的纳米结构进行表征,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出直径约为 100 nm 的纳米颗粒单体。从图 3(b)中观察不到清晰的晶格条纹,表明 FeOS_I-MW 具有非晶化无定形结构^[16,21],这与 XRD 分析结果相匹配。



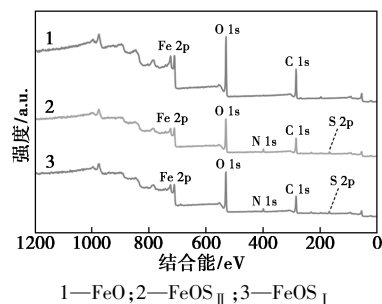
(a) FeOS_I-MW (b) FeOS_I-MW 放大图

图 3 FeOS_I-MW 的 TEM 图

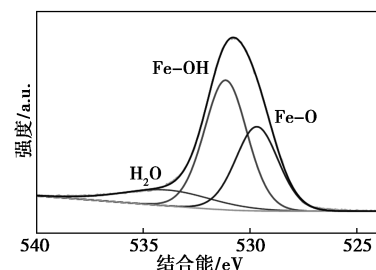
3.3 元素价态分析(XPS)

为了揭示不同硫化程度的 FeOS_I-MW 系列样品的表面化学状态,采用 X 射线光电能谱(XPS)研究了样品的元素组成和表面电子结构,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,FeOS_I、FeOS_{II} 和 FeO 样品中均含有 Fe、O 和 C 三种元素,其中 FeOS_I 和 FeOS_{II} 额外检测出 S 元素,其含量分别占总元素组成的 2.08% 和 1.35%。由图 4(b)可知,FeOS_I 的 O 1s 精细谱可分峰拟合为 3 种类型的峰,分别代表位于 529.68 eV 的铁-氧键(Fe-O)、位于 531.14 eV 的铁-氢氧化物键(Fe-OH)和位于 533.87 eV 的表面吸附水分子(H₂O)^[22-24]。从图 4(c)中可以看出,位于 710.16 eV 和 723.66 eV 的 2 个峰分别归属于 Fe²⁺ 2p_{3/2} 和 Fe²⁺ 2p_{1/2}^[25-26],该组峰相对于 FeOS_{II} 的对应峰发生了 0.10 eV 的正移(高结合能方向移动),且相对于 FeO 的对应峰发生了 0.30 eV 的正移;位于 712.03 eV 和 725.53 eV 的 2 个峰归属于 Fe³⁺ 2p_{3/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2}^[27-28],该组峰相对于 FeOS_{II} 和 FeO 的对应峰发生了更显著的正移,分别为 0.19 eV 和 0.34 eV。结合能的正向移动意味着 Fe 物种的价态被抬升^[11,23,29],且随着硫化程度的逐渐增强,该结合能正移的趋势变大。高氧化态的过渡金属位点对含氧中间体有很强的亲和力,导致 OER 性能的增强^[21,30]。从图 4(d)中可以看出,FeOS_I 的 S 2p 精细谱在 162.39 eV 和 163.59 eV 处显示出 2 个峰,可归属于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2},表明 Fe-S 键的存在^[12,23]。此外,位于 167.48 eV 和

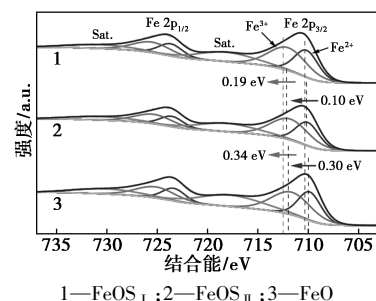
168.68 eV 的 2 个峰属于表面氧化 S 物种的特征峰^[11]。FeOS_I 的 S 2p_{3/2} 峰相对于 FeOS_{II} 的对应峰发生了约为 0.24 eV 的负移(低结合能方向移动),表明 S 显示出富电子态,且该富电子态是 Fe 与 S 之间发生强烈电子调制作用后的结果^[29,31]。



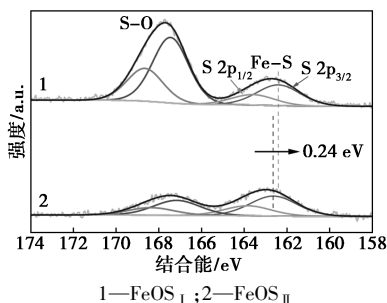
(a) FeOS_I-MW、FeOS_{II}-MW、FeO-MW 的 XPS 全谱



(b) FeOS_I-MW 的 O 1s 精细谱



(c) FeOS_I-MW、FeOS_{II}-MW、FeO-MW 的 Fe 2p 精细谱



(d) FeOS_I-MW、FeOS_{II}-MW 的 S 2p 精细谱

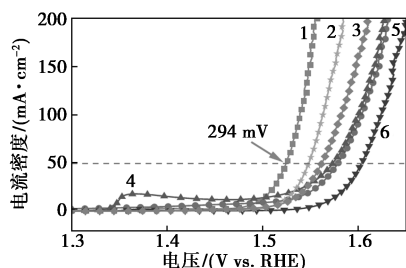
图 4 FeOS_I-MW、FeOS_{II}-MW 和 FeO-MW 的 XPS 谱图

3.4 电化学性能分析

3.4.1 析氧极化曲线分析(LSV)

电化学测试的 OER 极化曲线(LSV)直观地反

映各种材料的催化活性。经过 iR 补偿后的 LSV 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出, $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 表现优于其他样品的催化活性, 在 50 mA/cm^2 的电流密度下仅需要 294 mV 的过电势。分别低于 $\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$ (318 mV)、 FeO-MW (332 mV)、 $\text{CoOS}_I\text{-MW}$ (349 mV) 和 $\text{NiOS}_I\text{-MW}$ (344 mV)。

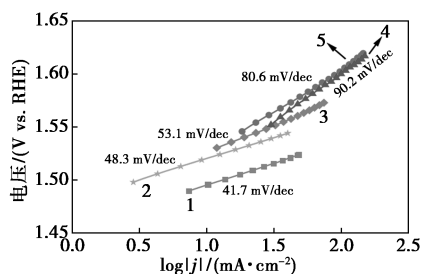


1— FeOS_I ; 2— FeOS_{II} ; 3— FeO ; 4— NiOS_I ; 5— CoOS_I ; 6—NF

图 5 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$ 、 FeO-MW 、 $\text{NiOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{CoOS}_I\text{-MW}$ 、NF 的线性扫描伏安曲线

3.4.2 塔菲尔曲线 (Tafel)

通过对 LSV 曲线进行拟合计算得到 Tafel 斜率, 结果如图 6 所示。Tafel 斜率是表征电解水反应动力学的关键参数, 该值越小意味着更高的析氧速率和更快的反应动力学。从图 6 中可以看出, $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 的 Tafel 斜率为 41.7 mV/dec , 显著低于 $\text{CoOS}_I\text{-MW}$ (80.6 mV/dec) 和 $\text{NiOS}_I\text{-MW}$ (90.2 mV/dec), 较低于 $\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$ (48.3 mV/dec) 和 FeO-MW (53.1 mV/dec)。高价 Fe 物种 (如 FeOOH) 具有适当的键能来吸附中间体以推进 OER^[17], 这是 Fe 活性中心相较 Co 和 Ni 具有更快的反应动力学的原因。此外, S 元素的引入可以提升 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 系列样品的 OER 性能表现, 随着硫化程度增强, 样品的 OER 性能逐渐提升。



1— FeOS_I ; 2— FeOS_{II} ; 3— FeO ; 4— NiOS_I ; 5— CoOS_I

图 6 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$ 、 FeO-MW 、 $\text{NiOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{CoOS}_I\text{-MW}$ 的 Tafel 斜率

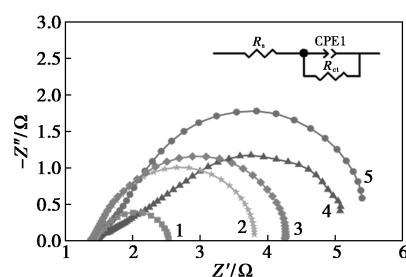
3.4.3 电化学交流阻抗 (EIS)

电化学交流阻抗谱图可以从电子转移的角度来

说明电催化剂的反应动力学。Nyquist 图可以拟合为由电荷转移电阻 (R_{ct})、恒相元件 (CPE) 和溶液内阻 (R_s) 3 个分量组成的 Randle 等效电路模型, 如图 7 所示, EIS 等效模拟电路参数如表 1 所示。从图 7、表 1 中可以看出, 圆弧的大小与电极表面的 R_{ct} 有关, 较小的圆弧半径代表电极具有较小的电荷转移阻力。与其他样品相比, $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 具有最小的 R_{ct} (1.146Ω), 再次说明了 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 的快速反应动力学。

表 1 EIS 等效模拟电路参数

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
$\text{FeOS}_I\text{-MW}$	1.433	1.146
$\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$	1.451	2.422
FeO-MW	1.421	2.931
$\text{CoOS}_I\text{-MW}$	1.443	4.970
$\text{NiOS}_I\text{-MW}$	1.483	4.790

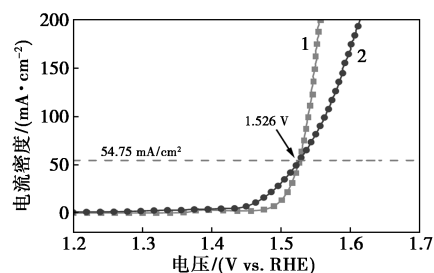


1— FeOS_I ; 2— FeOS_{II} ; 3— FeO ; 4— NiOS_I ; 5— CoOS_I

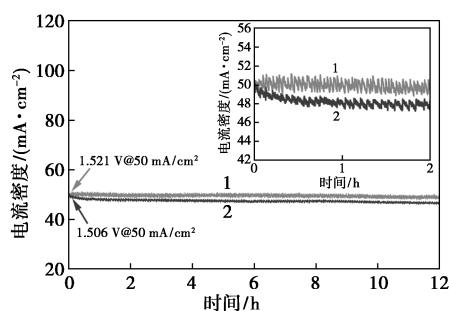
图 7 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{FeOS}_{II}\text{-MW}$ 、 FeO-MW 、 $\text{NiOS}_I\text{-MW}$ 、 $\text{CoOS}_I\text{-MW}$ 的电化学阻抗图

3.4.4 与商业催化剂对比及稳定性测试

将最优样品 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 与商业催化剂 RuO_2 进行性能对比, 如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, 在电流密度小于 54.75 mA/cm^2 的区间, RuO_2 表现出优异的 OER 本征活性, 性能优于 $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 。当电流密度跨越 54.75 mA/cm^2 这一临界值后, $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 性能超越 RuO_2 , 并且在之后的测试电压范围内都优于 RuO_2 。计时电流法对长时稳定



(a) $\text{FeOS}_I\text{-MW}$ 、商业 RuO_2 的极化曲线



(b) FeOS_1 -MW、商业 RuO_2 的计时电流测试图
1— FeOS_1 ; 2— RuO_2

图 8 FeOS_1 -MW 与商业 RuO_2 的性能对比图

性的评估结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, FeOS_1 -MW 在 1.521 V vs. RHE 下能够进行长时间稳定工作。初始电流密度为 50 mA/cm^2 , 电解 12 h 后, FeOS_1 -MW 的结束电流密度为 48.93 mA/cm^2 , 电流密度保持率高达 97.86%。

4 结论

(1) 以硫脲为硫源, 采用微波辅助先后制备得到了不同金属活性中心的 MOS_1 -MW ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 和不同硫化程度的 FeOS_1 -MW、 FeOS_2 -MW 和 FeO -MW 共 5 个样品。有别于传统的溶剂热法和高温热解法, 微波法制备效率极高, 仅需 60 min 就能完成制备。

(2) 关键变量“硫化程度”对 FeOS_1 -MW 系列样品的形貌结构和电子结构有重要影响。XRD 分析结果表明, 随着硫化程度的增强, 样品的结晶度逐渐下降。TEM 结果表明, FeOS_1 -MW 表现出高度的非晶态。SEM 表征结果表明, 随着硫化程度的增强, 样品的微观形貌由厚重微米片 (FeO -MW) 转变为分布均匀的细小纳米颗粒 (FeOS_1 -MW)。通过 XPS 表征可以得出, 随着硫化程度的增强, Fe 和 S 之间的电子调制作用愈发强烈。得益于高度非晶化、均匀的纳米结构, S 元素引发的强烈电子调控等诸多优势, FeOS_1 -MW 表现出系列样品中最佳的 OER 性能, 在 50 mA/cm^2 的电流密度下过电势仅为 294 mV, Tafel 斜率为 41.7 mV/dec , 电荷转移电阻拟合值为 1.146Ω , 各项性能指标均优于其他样品。对比商业 RuO_2 电催化剂, FeOS_1 -MW 具有更优异的整体催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] Li Y, Sun Y, Qin Y, *et al.* Recent advances on water-splitting electrocatalysis mediated by noble-metal-based nanostructured materials [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1903120.
- [2] 倪耀琪, 朱恒恺. “双碳”目标下氢能发展机遇、难点与路径选择 [J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 1-13.
- [3] Winsche W E, Hoffman K C, Salzano F J. Hydrogen: Its future role in the nation's energy economy [J]. *Science*, 1973, 180(4093): 1325-1332.
- [4] Du X, Zhang C, Wang H, *et al.* Controlled synthesis of Co_9S_8 @ NiCo_2O_4 nanorod arrays as binder-free electrodes for water splitting with impressive performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 160972.
- [5] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1571-1580.
- [6] Dai Z, Du X, Wang Y, *et al.* Promoting urea oxidation and water oxidation through interface construction on a CeO_2 @ CoFe_2O_4 heterostructure [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(35): 12301-12307.
- [7] Li G, Li S, Ge J, *et al.* Discontinuously covered IrO_2 - RuO_2 @ Ru electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: How high activity and long-term durability can be simultaneously realized in the synergistic and hybrid nano-structure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17221-17229.
- [8] Wang H, Zhang K H L, Hofmann J P, *et al.* The electronic structure of transition metal oxides for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19465-19488.
- [9] Zhang S, Cheng Y, Wang P, *et al.* Research progress on surface reconstruction of transition metal sulfides (TMS, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) as precatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 545-560.
- [10] Ma W, Dong Y, Li J, *et al.* Recent strategies for improving the catalytic activity of ultrathin transition metal sulfide nanosheets toward the oxygen evolution reaction [J]. *Materials Today Energy*, 2024, 40: 101492.
- [11] Guo W H, Zhang Q, Fu H C, *et al.* Semi-sacrificial template growth of $\text{FeS}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ heterogeneous nanosheets on iron foam for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 909: 164670.
- [12] Wang G, Jin C, Zhang G, *et al.* Surface self-reconstructed amorphous/crystalline hybrid iron disulfide for high-efficiency water oxidation electrocatalysis [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(18): 6333-6342.
- [13] Zhang R, Zhu Z, Lin J, *et al.* Hydrolysis assisted in-situ growth of 3D hierarchical FeS/NiS /nickel foam electrode for overall water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135534.
- [14] Sun W, Liu S, Li Y, *et al.* Monodispersed FeS_2 electrocatalyst anchored to nitrogen-doped carbon host for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(43): 2205471.
- [15] Butala M M, Perez M A, Arnon S, *et al.* Rapid microwave-assisted preparation of binary and ternary transition metal sulfide compounds [J]. *Solid State Sciences*, 2017, 74: 8-12.
- [16] Li X, Zhang H, Hu Q, *et al.* Amorphous NiFe oxide-based nanoreactors for efficient electrocatalytic water oxidation [J]. *Angewandte*

- Chemie International Edition, 2023, 62(15): e202300478.
- [17] Zou S, Burke M S, Kast M G, *et al.* Fe (Oxy) hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: Intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(23): 8011–8020.
- [18] Liu J, Zhu D, Ling T, *et al.* S-NiFe₂O₄ ultra-small nanoparticle built nanosheets for efficient water splitting in alkaline and neutral pH [J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 264–273.
- [19] Xie J, Zhang H, Li S, *et al.* Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40): 5807–5813.
- [20] Shen J, Li B, Zheng Y, *et al.* Engineering the composition and structure of superaerophobic nanosheet array for efficient hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133517.
- [21] Yue C, Zhang X, Yin J, *et al.* Highly efficient FeS₂@FeOOH core-shell water oxidation electrocatalyst formed by surface reconstruction of FeS₂ microspheres supported on Ni foam [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123171.
- [22] Moysiadou A, Lee S, Hsu C S, *et al.* Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: Cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(27): 11901–11914.
- [23] Huang C, Zhou Q, Duan D, *et al.* The rapid self-reconstruction of Fe-modified Ni hydroxysulfide for efficient and stable large-current-density water/seawater oxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(11): 4647–4658.
- [24] Fang M, Han D, Xu W B, *et al.* Surface-guided formation of amorphous mixed-metal oxyhydroxides on ultrathin MnO₂ nanosheet arrays for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27): 2001059.
- [25] Niu S, Jiang W J, Tang T, *et al.* Autogenous growth of hierarchical NiFe(OH)_x/FeS nanosheet-on-microsheet arrays for synergistically enhanced high-output water oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(36): 1902180.
- [26] Chen X, Wang X, Zhang X, *et al.* Facile and scalable synthesis of heterostructural NiSe₂/FeSe₂ nanoparticles as efficient and stable binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(71): 35198–35208.
- [27] Yu L, Wu L, McElhenny B, *et al.* Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy) hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3439–3446.
- [28] Wang K, Du H, He S, *et al.* Kinetically controlled, scalable synthesis of γ -FeOOH nanosheet arrays on nickel foam toward efficient oxygen evolution: The key role of in-situ-generated γ -NiOOH [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2005587.
- [29] Zang Z, Guo Q, Li X, *et al.* Construction of a S and Fe co-regulated metal Ni electrocatalyst for efficient alkaline overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(9): 4661–4671.
- [30] Zhao Q, Yang J, Liu M, *et al.* Tuning electronic push/pull of Ni-based hydroxides to enhance hydrogen and oxygen evolution reactions for water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5621–5629.
- [31] Wang P, Wang T, Qin R, *et al.* Swapping catalytic active sites from cationic Ni to anionic S in nickel sulfide enables more efficient alkaline hydrogen generation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(8): 2103359. ■

(上接第 200 页)

参考文献

- [1] Yao Z C, Tang T, Hu J S, *et al.* Recent advances on nonprecious-metal-based bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6380–6401.
- [2] Wang P, Jia T, Wang B. Review-recent advance in self-supported electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(11): 110564.
- [3] Fang W, Zhao J, Zhang W, *et al.* Recent progress and future perspectives of flexible Zn-Air batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 158918.
- [4] Chen P, Zhang K Y, Tang D J, *et al.* Recent progress in electrolytes for Zn-air batteries [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 372.
- [5] Jiao L, Jiang H L. Metal-organic frameworks for catalysis: Fundamentals and future prospects [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 45(2): 1–5.
- [6] 左兴萍, 夏春光, 雷舒霖, 等. Nafion 掺杂聚苯胺纳米阵列的构筑及电容性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(11): 11–17.
- [7] 曹桐, 彭军, 冯炎, 等. 侧链磺化聚芳醚质子交换膜的研究进展 [J]. *应用化学*, 2022, 39(12): 1783–1802.
- [8] 陈炜, 李晓寿, 王思远, 等. 聚偏氟乙烯在动力锂离子电池中的应用 [J]. *电池*, 2019, 49(3): 240–243.
- [9] 彭黎波, 叶诚曦, 童庆松, 等. 改性 PVDF 或替代 PVDF 粘结剂在锂电池中的应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 5174–5180.
- [10] 刘雨亭, 赵璇, 刘尊兴, 等. PVDF 黏结剂对微生物燃料电池阴极性能的影响 [J]. *大连工业大学学报*, 2019, 38(3): 191–195.
- [11] 杨仁俊, 郭琳, 韩艳辉, 等. 聚偏氟乙烯应用及合成技术进展 [J]. *塑料工业*, 2023, 51(S1): 1–5.
- [12] 金虹, 苏强, 查国君, 等. 复合粘结剂对 Fe-MOF 衍生催化剂组装锌空电池稳定性影响研究 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 616–622.
- [13] Yu H M, Ziegler C, Oszcipok M, *et al.* Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membranefuel cells [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(7): 1199–1207.
- [14] 芦艳, 和树立, 王琦旗, 等. PVDF 膜改性方法研究进展 [J]. *化学通报*, 2014, 77(11): 1054–1057. ■