

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.04.022

# 多孔气凝胶 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 的结构调控与 光电催化性能研究

王涛<sup>1</sup>, 廖鑫元<sup>1</sup>, 贺世杰<sup>1</sup>, 黄智<sup>1</sup>, 林华<sup>1,2</sup>

1. 西南大学材料与能源学院, 重庆 400715; 2. 重庆洁净能源与先进材料重点实验室, 重庆 400715

**摘要:** 增大比表面积、增加反应活性位点是提升过渡金属硫化物催化性能的重要途径. 本文采用溶胶—凝胶法与低温处理成功制备了结构合理的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  多孔气凝胶(CSA), 其比表面积和孔隙率是传统方法制备  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米片(CSS)的 4 倍以上. 析氧反应(OER)研究表明, CSA 在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下的过电位为 331 mV, Tafel 斜率仅为  $75 \text{ mV/dec}$ , 而相同条件下 CSS 分别为 400 mV 和  $82 \text{ mV/dec}$ ; 在光催化性能测试中, CSA 在 80 min 可降解亚甲基蓝(MB)达 98% 以上, 并保持较高的循环稳定性. 机理分析发现, CSA 由于气凝胶结构具有大的比表面积, 在 OER 过程中能够快速的进行表面重构, 形成更多的催化反应活性位点, 发达的孔结构能加快物质/电荷的转移与传输, 也有利于产生更多的电子空穴对促进光催化反应.

**关键词:** 气凝胶;  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ; 双功能催化剂; 析氧反应; 光催化

**中图分类号:** TB321 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2022)04-0187-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Structural Regulation of Porous Aerogel $\text{Co}_9\text{S}_8$ for Boosting Photoelectronic Catalytic Performance

WANG Tao<sup>1</sup>, LIAO Xinyuan<sup>1</sup>, HE Shijie<sup>1</sup>,  
HUANG Zhi<sup>1</sup>, LIN Hua<sup>1,2</sup>

1. School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory for Advanced Materials and Technologies of Clean Energies, Chongqing 400715, China

**Abstract:** Increasing specific surface area and active sites is an important way to improve the catalytic performance of transition metal sulfide. In this paper,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (CSA) aerogel has been prepared through sol-gel method, of which specific surface area and pore volume are more than four times of those of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (CSS) prepared by hydrothermal method. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) studies showed that the overpotential of CSA at the current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  was 331 mV, with a very low Tafel slope of  $75 \text{ mV/dec}$ , while the CSS was 400 mV and  $82 \text{ mV/dec}$ , respectively. Photocatalytic degradation experiments showed that CSA requires only 60 min to degrade more than 90% of methylene blue (MB), and its

收稿日期: 2021-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(52072310); 重庆市自然科学基金项目(cstc2019jcyj-msxmX0206).

作者简介: 王涛, 硕士研究生, 主要从事光电催化研究.

通信作者: 林华, 副教授, 硕士研究生导师.

degradation rate is three times than that of CSS. Mechanism analysis shows that CSA can rapidly carry out surface reconstruction in the OER process due to the large specific surface area of the aerogel structure, and form more catalytic reaction active sites. The developed pore structure can accelerate the transfer and transmission of matter/charge, and also facilitate the generation of more electron hole pairs to promote the photocatalytic reaction.

**Key words:** aerogel;  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ; bifunctional catalyst; oxygen evolution reaction; photocatalyst

能源危机和环境污染的日益严重促进了光电催化材料的发展<sup>[1]</sup>, 因此, 对于高效率催化剂的开发显得尤为重要. 过渡金属硫化物如硫化钴、硫化镍、硫化钼等<sup>[2-3]</sup>因其独特的结构特征和光电性质, 被广泛应用于光电催化中. 其中,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  由于出色的氧化还原能力、窄的带隙、高的导带位置和有效的电荷转移被认为是催化领域重要的催化材料之一<sup>[4-5]</sup>. 然而, 通常制备的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  由于比表面积小, 活性位点暴露不足, 因而限制了其进一步应用<sup>[6]</sup>.

气凝胶作为一种具有超低密度、高孔隙率和大比表面积的三维多孔固态材料, 自 1930 年问世以来一直受到研究者的高度关注<sup>[7]</sup>, 如  $\text{SiO}_2$  气凝胶<sup>[8]</sup>、金属氧化物气凝胶<sup>[9]</sup>、金属气凝胶<sup>[10]</sup>、石墨烯/碳气凝胶<sup>[11-12]</sup>等, 由于具有质量轻、光折射率高、内阻小、储量大、充放电能力强等优点, 在隔热阻燃、能量储能、航天航空等领域都有重要应用. 可以预见, 拥有纳米多孔网络结构、巨大的比表面积和介观尺度结构可控的气凝胶应用于催化反应, 能够显著增加反应的活性位点, 加快物质/电荷的转移和传输, 从而大大提升材料的催化效率<sup>[13]</sup>.

本研究采用溶胶-凝胶法结合低温处理制备了多孔疏松的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  气凝胶(CSA), 与 CSS 相比, CSA 具有更大的比表面积和孔容量, 在 OER 反应过程中可以提供更多的反应活性位点及良好的离子输运通道, 从而提升 OER 反应速率. 在光催化降解亚甲基蓝(MB)的测试中发现, CSA 在可见光下能比 CSS 产生更大的光电流响应, 有效提高了催化效率. 该成果为拓展具有双催化功能的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  气凝胶的进一步应用奠定了理论和技术基础.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

所用化学品和试剂均为 AR 级分析纯, 无需纯化. 将 5 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 6 mmol 巯基丁二酸分别溶解于 5 mL 乙醇中, 并加入 0.5 mL 甲酰胺, 室温搅拌 2 h, 倒入体积为 20 mL 的玻璃容器中. 将溶液置于 60 °C 的烘箱内形成溶胶, 待溶胶形成后加入乙醇, 并每隔 24 h 更换一次新鲜的乙醇, 持续 7 d 以使凝胶老化, 再用去离子水多次离心置换乙醇, 得到水凝胶. 将水凝胶置于 -20 °C 的冰箱内冷冻 24 h, 然后放入冷冻干燥机内放置 36 h, 得干燥的气凝胶. 将气凝胶在 Ar 气下以 5 °C/min 升温至 350 °C, 保温 2 h, 冷却至室温得到黑色粉末, 标记为 CSA. 同理, 将在 700 °C 煅烧的样品标记为 CSA-700, 将未经煅烧的气凝胶标记为 CSA-0.

$\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米片(CSS)的制备过程: 在 70 mL 去离子水中加入 1 mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1 mmol 硫脲, 搅拌至完全溶解; 将该溶液密封在体积为 100 mL 的含聚四氟乙烯内胆的高压釜中, 在 160 °C 烘箱中放置 24 h; 反应结束后自然冷却至室温, 分别用去离子水和乙醇将产物离心清洗数次, 然后置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到黑色粉末样品.

### 1.2 表征分析

用 X-ray 衍射仪(XRD)分析样品物相结构, 扫描速率为 5°/min, 扫描范围  $2\theta$  角度为 10° ~ 80°. 分别采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌和晶体结构. 用 X 射线光电子能谱(XPS)采集样品的化学状态. 采用紫外-可见(UV-Vis)分光光度计检测光催化降解效率. 采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法在氮吸附仪上分析样品的孔径分布和比表面积. 用 CHI760E 电化学工作站进行电化学和光电化学测量. 在三电极体系中, 以石墨棒为对电极, 以  $\text{Ag}/\text{AgCl}(0.197\text{V})$  为参比电

极,在  $\text{O}_2$  饱和的 1.0 M KOH 电解质中记录 OER 反应. 准备工作电极时,将 5 mg 催化剂粉末分散在 1 mL 混合溶液中(490  $\mu\text{L}$  水,490  $\mu\text{L}$  乙醇和 20  $\mu\text{L}$  5 wt% Nafion),超声 30 min 得到均匀的油墨. 将 3  $\mu\text{L}$  墨水滴到用氧化铝粉末抛光的 3 mm 玻碳电极(GC)上. 线性扫描伏安法(LSV)以 5 mV/s 的扫描速率进行,本文中所测得的电压值都已转换为相对于可逆氢电极(RHE)的电压值,并采用 iR 补偿校准了极化曲线,以消除溶液电阻的影响. 在 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中以 0.204 V vs Ag/AgCl 偏压每间歇 20 s 对样品进行 Xe 灯照射,并记录样品在持续照射 20 s 下的电流响应信号. 将 5 mg 样品加入含有 50 mL(20 mg/L) MB 溶液的烧杯中,并暴露在由 300 W Xe 灯模拟的太阳光照射下,记录在给定时间间隔内 UV-Vis 光谱中 MB 最大吸收带(664 nm)的变化.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品的形貌和结构特征

图 1(a)是样品 X 衍射结果,CSA 和 CSS 的 XRD 衍射峰与  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (PDF # 86-2273)标准卡相对应. 其中位于  $15.5^\circ, 29.8^\circ, 31.2^\circ, 39.6^\circ, 47.6^\circ$  和  $52.1^\circ$  处的衍射峰,分别代表立方结构  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的(111),(311),(222),(331),(511)和(440)晶面. CSA-0 没发现明显的衍射峰,表明样品为非晶态,而 CSA-700 显示出了比 CSA 更高的衍射峰强度,说明随温度升高,气凝胶的结晶度也随之提高. 与水热法制备的纳米片 CSS 相比,溶胶-凝胶法制得的气凝胶没有高温高压的生长环境,因此需要进一步晶化处理才能得到相应的结晶材料<sup>[14]</sup>.

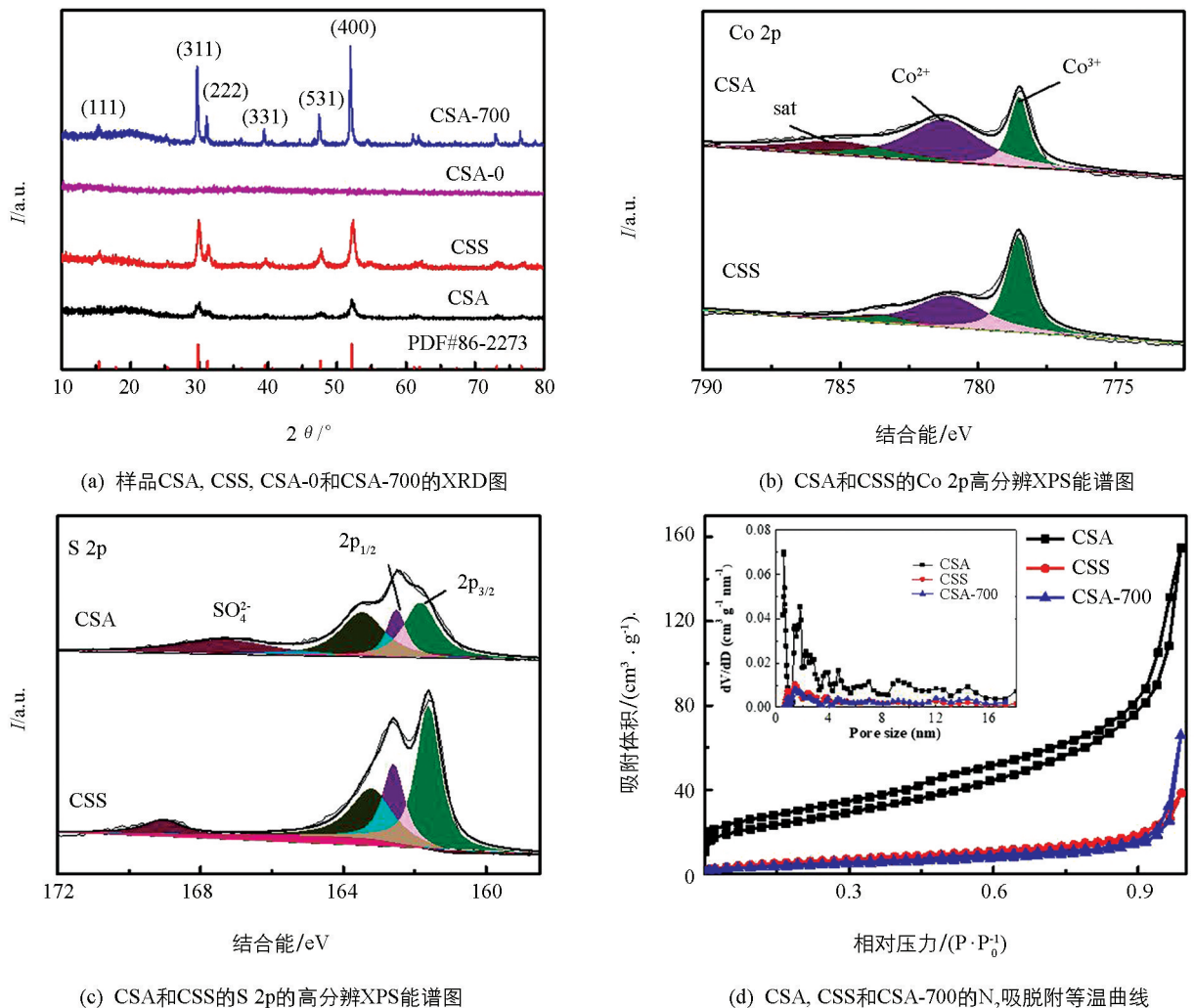


图 1 样品的物相与孔隙结构特征



图 1(b)为 Co 2p 的高分辨 XPS 谱图, 结合能在 778.5 eV 和 793.6 eV 处的峰应分别对应于  $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ , 在 781.3 eV 和 797.4 eV 的两峰也分别为  $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ , 而结合能在 785.4 eV 与 803.3 eV 处的两个峰属于强卫星峰<sup>[15]</sup>. 图 1(c)中 S 2p 轨道位于 161.8 eV( $2p_{3/2}$ )和 162.5 eV( $2p_{1/2}$ )的两个拟合峰, 通常被认为是属于金属硫化物中的  $\text{S}^{2-}$ <sup>[16]</sup>, 结合能为 162.8 eV 处的峰与低配位时表面的硫离子有关<sup>[17]</sup>, 而位于 167.2 eV 处的拟合峰对应于样品表面被氧化后得到的硫氧化物.

图 1(d)为样品的 BET 测试结果, 可见 CSA( $91.2 \text{ m}^2/\text{g}$ )的比表面积是 CSS( $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$ )的 4 倍多, 并且 CSA 的孔容( $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ )也远大于 CSS( $0.044 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), 表明气凝胶具有大的比表面积和发达的孔结构. 与 CSA 相比, CSA-700 的比表面积( $15.7 \text{ cm}^2/\text{g}$ )和孔容( $0.046 \text{ cm}^3/\text{g}$ )大幅减小, 孔径分布也发生明显变化, 部分尺寸在 1 nm 左右的微孔急剧减少或消失, 只留下少量更大尺度的微孔, 表明 CSA 在高温下容易团聚结块, 导致孔隙结构坍塌, 比表面积减小. 以上结果表明, 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  低温处理的样品具有更丰富的多孔网状结构和稳定的结晶相.

从图 2(a)CSA 的 SEM 图可以看出, 样品具有由大量纳米颗粒组成的凝胶骨架结构, 其中含有丰富的孔隙. 图 2(b)是水热法制备的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的 SEM 图, 样品呈纳米片状, 表面规则、尺寸均匀, 虽也有较大的比表面积, 但不具有孔结构. 图 2(c)样品的 TEM 结果也证实, CSA 是由纳米颗粒堆叠而成的三维网状结构, 内含大量孔隙; 从图 2(d)~(h)HRTEM、SAED 和 EDS 的结构微观分析, 可清楚地观察到样品由 Co 与 S 两种元素组成, 组分均匀, 以及属于  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的 (311)晶面的晶格条纹<sup>[18]</sup>, 进一步证实溶胶-凝胶法合成的样品经低温处理后得到  $\text{Co}_9\text{S}_8$  气凝胶.

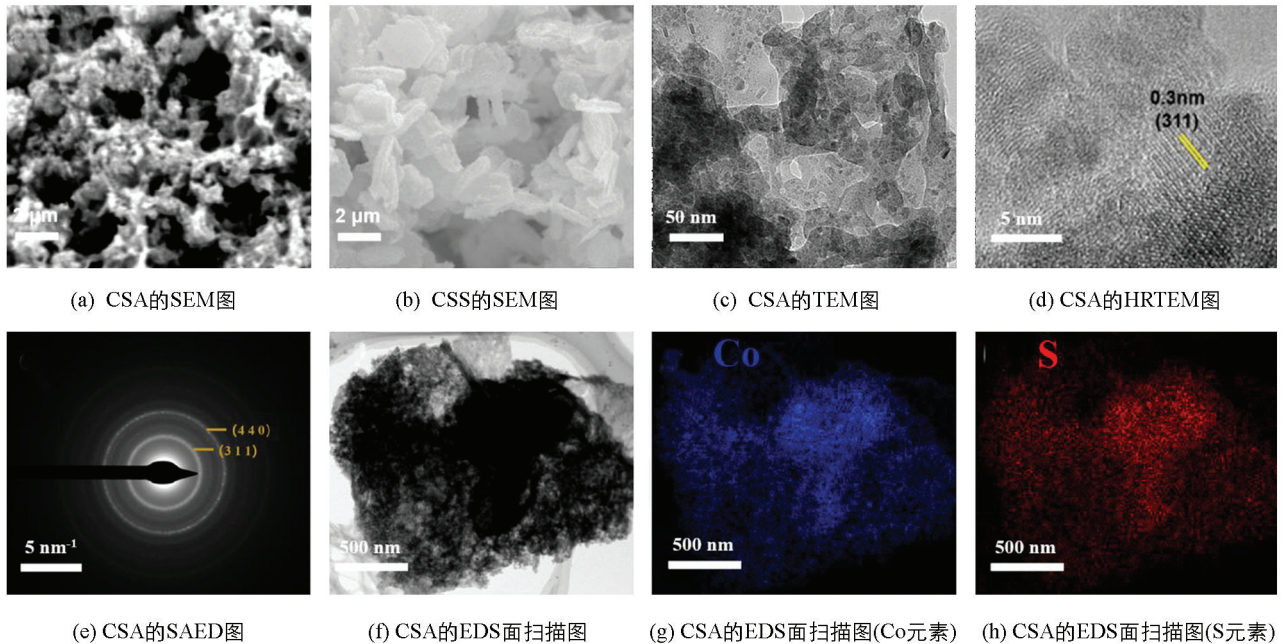


图 2 样品的微观结构表征

## 2.2 OER 性能分析

以商业化的  $\text{RuO}_2$  为参考, 对所制样品进行 OER 测试, 通过 LSV 记录了样品的极化曲线, 如图 3(a)所示. CSA 在达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的过电位为 331 mV, 这大大低于 CSS(400 mV)和  $\text{RuO}_2$ (347 mV)及 CSA-700(427 mV). 图 3(b)进一步分析了 CSA 的本征催化活性, CSA 的 Tafel 斜率为 75 mV/dec, 也低于 CSS(82 mV/dec)和  $\text{RuO}_2$ (100 mV/dec)及 CSA-700(89 mV/dec), 说明它具有更优的 OER 反应动力学性能. 图 3(c)的结果表明, CSA 拥有更大的双电层电容( $27 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ), 明显大于 CSS( $14 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )和  $\text{RuO}_2$ ( $3 \text{ mF}/\text{cm}^2$ )及 CSA-700( $9 \text{ mF}/\text{cm}^2$ ), 这也是 CSA 具有优异的 OER 性能的重要原因之一. 电化学阻抗分析表明, 虽然图 3(d) $\text{RuO}_2$  的 Nyquist 曲线圆弧半径小于 CSA 和 CSS, 但 CSA 的圆弧半径仍小于

CSS 和 CSA-700, 说明 CSA 具有更好的导电性. 值得一提的是, CSA-700 的 OER 性能对比 CSA 表现出明显的下降, 这是因为经低温调控的 CSA 保留了气凝胶的典型结构和  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米颗粒特有性能, 带来了更优异的 OER 催化活性<sup>[19]</sup>. 图 3(e) 显示 CSA 在 2000 次 CV 扫描后过电位只增加了 12 mV, 在 1.55 V vs RHE 的长期计时电流法测试后, CSA 在 20 h 内仅有 7% 的负电流衰减, 表明 CSA 具有良好的 OER 催化稳定性, 如图 3(f) 所示.

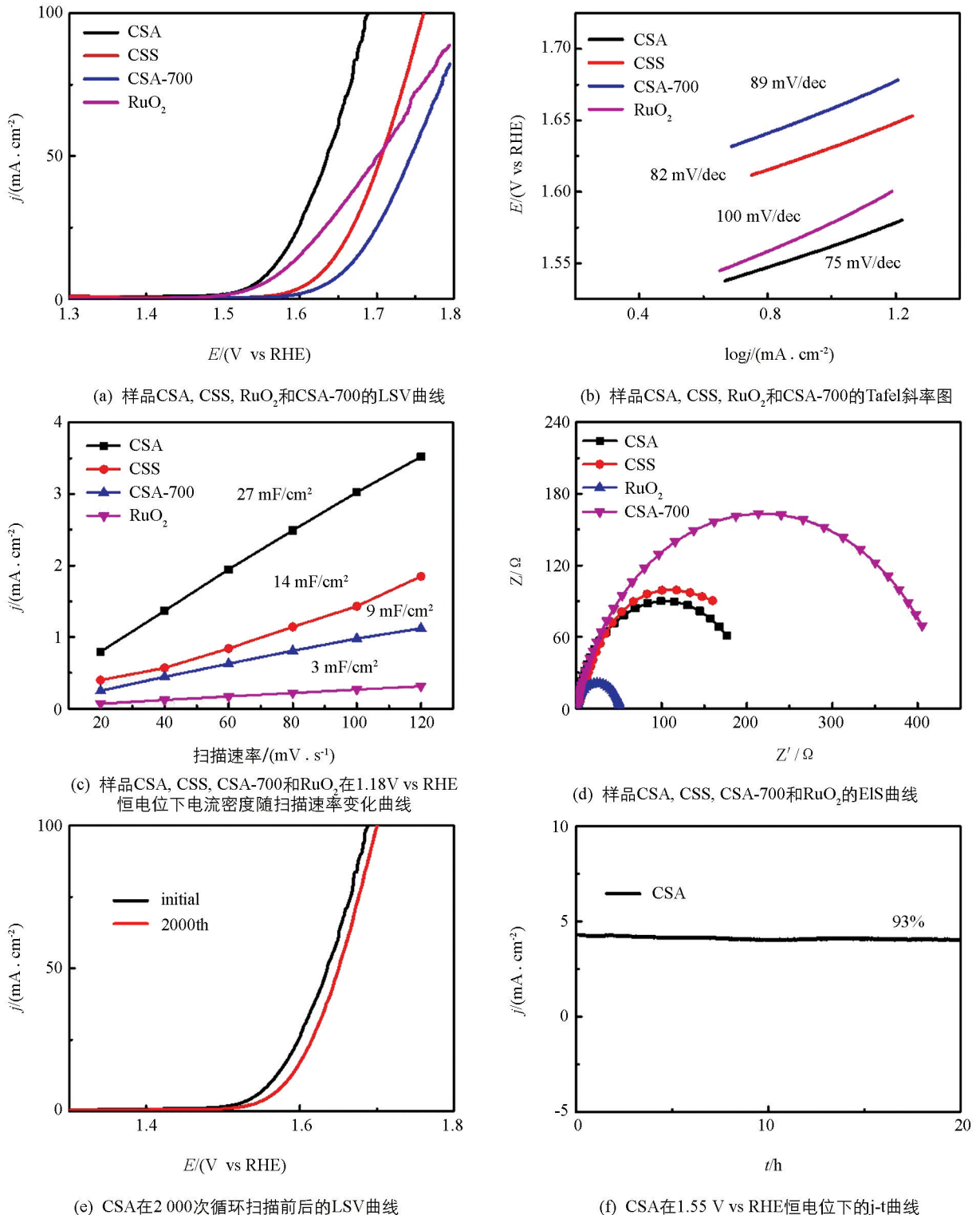
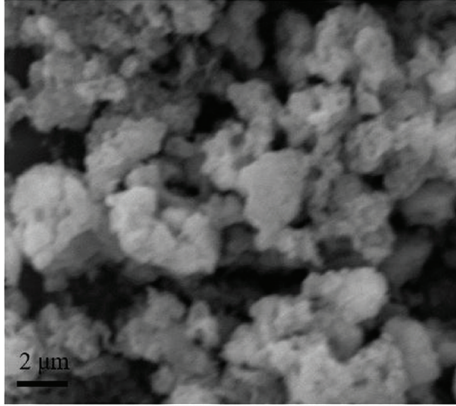
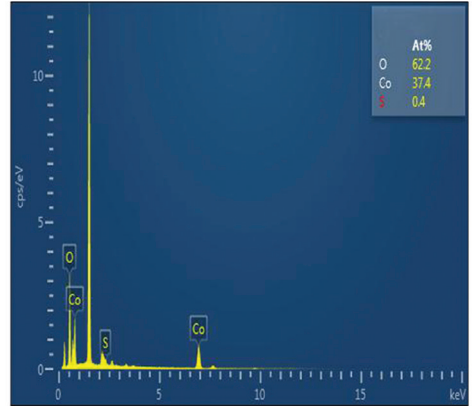


图 3 样品的电化学性能图

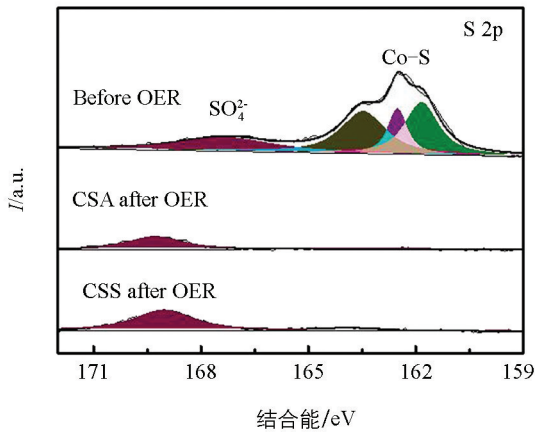
对 OER 反应后的 CSA 样品进行 SEM 检测,以探究催化活性来源,结果如图 4(a)所示. OER 反应后样品的形貌和结构没发生明显变化,仍保持着多孔结构特征,但图 4(b)能谱图显示,催化剂中的 S 元素含量急剧减少. 图 4(c)比较了 OER 反应前后 CSA 和 CSS 的 XPS 光电子能谱,发现反应前后 Co 2p 高分辨率 XPS 谱发生了较大变化,778.5 eV 和 781.3 eV 的 Co-S 峰在反应后消失,出现了 781 eV 的 Co-O 峰. 比较图 4(d)~(e)OER 反应前后的 S 2p 和 O 1s 的 XPS 谱图,也发现 CSA 中属于  $S^{2-}$  的峰在反应后全部消失,而在 O 含量增加的同时,也观察到了 Co-O 特征峰.



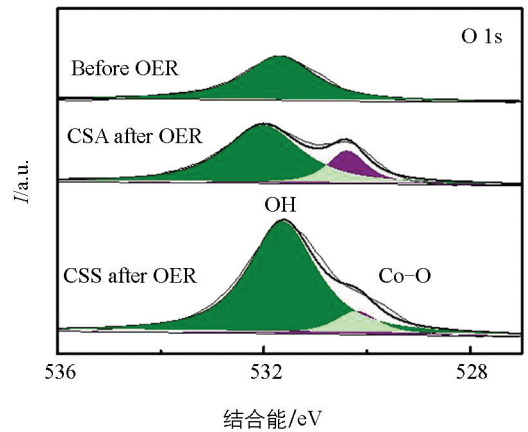
(a) CSA在OER后的SEM图



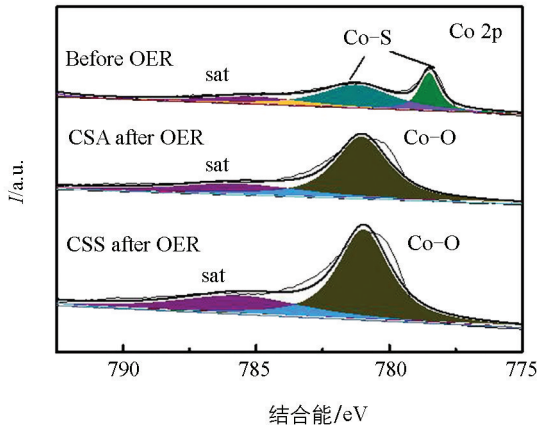
(b) CSA在OER后的能谱图



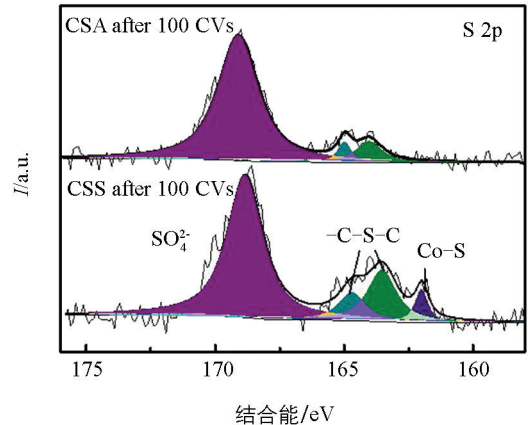
(c) CSA和CSS在OER前后的S 2p高分辨XPS能谱



(d) CSA和CSS在OER前后的O 1s高分辨XPS能谱



(e) CSA和CSS在OER前后的Co 2p高分辨XPS能谱



(f) CSA和CSS在100次CV循环后的S 2p高分辨XPS能谱

图 4 样品在析氧反应后的形貌和能谱图

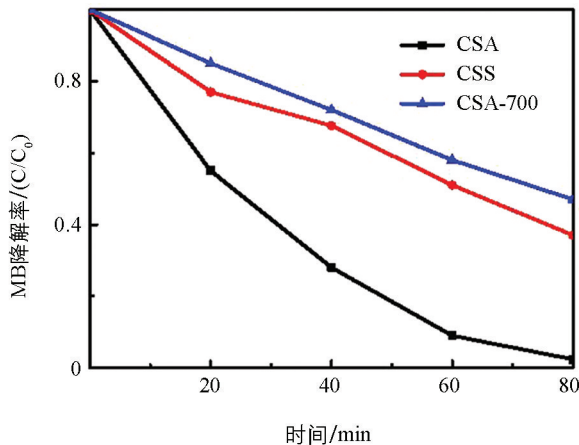
综合以上结果并结合文献报道,可以说明在 OER 过程中,  $Co_9S_8$  中的 S 原子与 O 原子结合,进而不



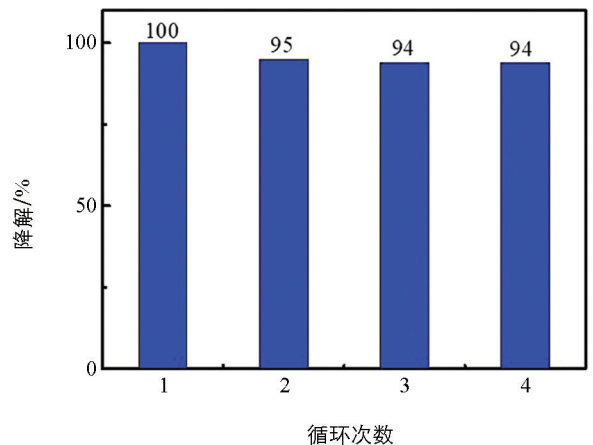
断地通过电化学反应浸出为  $\text{SO}_4^{2-}$  并溶解于水中,使得  $\text{OH}^-$  接近 Co 缺陷位点并最终发生生物相变化,形成  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$  作为反应的活性物质<sup>[20]</sup>,该物质已被证明是一种良好的 OER 催化剂<sup>[21]</sup>. 测试 CSA 和 CSS 进行 100 次 CV 循环测试后的 S 2p 的 XPS 能谱,如图 4(f),发现 CSA 中属于 Co-S 的峰已消失,仅存 -C-S-C-[164 eV ( $2p_{3/2}$ ), 165 eV ( $2p_{1/2}$ )]和被氧化的  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[22]</sup>,而 CSS 中仍含有少量的 Co-S 峰,这表明 CSA 在 OER 过程中能更快地进行表面重构形成反应活性中心. 以上结果表明,CSA 特有的大比表面积与丰富的孔结构暴露了更多的阴离子( $\text{S}^{2-}$ ),可加速其刻蚀和溶解以产生更多空位,能加快电子/物质的转移以及反应物表面的自我重构,促进 OER 反应过程<sup>[23]</sup>. 此外,有研究者证明,催化剂表面重构后,溶解在电解液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  还可以提升 OER 反应速率<sup>[24]</sup>.

### 2.3 光催化分析

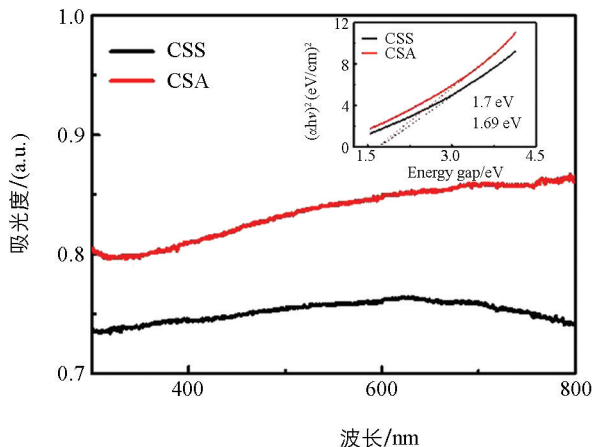
采用 UV-Vis 紫外可见分光光度计,以亚甲基蓝在 664 nm 的吸收峰变化来研究制备样品对降解 MB 的效率. 如图 5(a)~(b)所示,80 min 后 CSA, CSS, CSA-700 这 3 种样品分别使 MB 降解了 98%, 63%, 53%, 并在 4 次循环后 CSA 仍有 94% 以上的催化降解效率,表明 CSA 拥有更优的光催化降解 MB 的能力和光催化稳定性. 紫外/可见漫发射光谱(DRS)被用于研究样品的光吸收特性以及他们的带隙. 如图 5(c)所示,CSA 和 CSS 在 300~800 nm 处都显示出宽的吸收边缘,说明  $\text{Co}_9\text{S}_8$  在 UV 和可见光区域均具有很强的光吸收能力. CSA 与 CSS 的带隙值是由  $T_{\text{auc}}$  曲线  $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n/2$  估算,计算结果显示 CSA 的带隙值(1.69 eV)与 CSS(1.7 eV)没有明显差异,这表明形貌结构的改变并没有改变  $\text{Co}_9\text{S}_8$  本征的光学特性<sup>[25]</sup>.



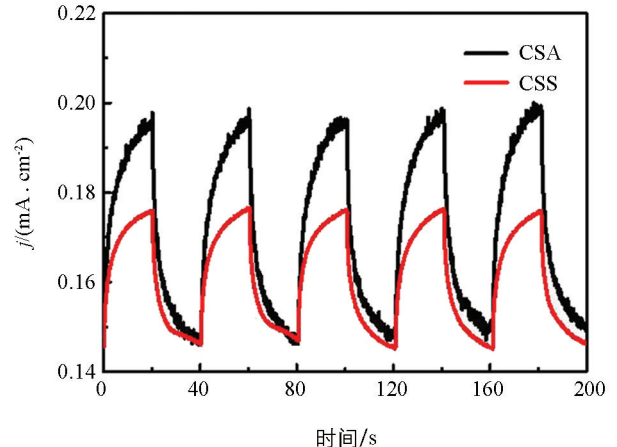
(a) CSA, CSS和CSA-700对亚甲基蓝的催化降解率随时间的变化



(b) CSA降解亚甲基蓝的4次循环测试效率图



(c) CSA和CSS的UA-Vis吸光谱



(d) CSA和CSS在Xe灯照射下的光电流响应(0.204 V vs Ag/AgCl偏压)

图5 样品的光催化降解性能

为研究 CSA 的光催化活性来源,测试了样品的光电流响应,图 5(d)可以观察到两种电极产生的光电流具有可重复的开/关循环响应,并且在光照条件下 CSA 产生了相较于 CSS 更大的光电流,而这种结果都来源于 CSA 更大的比表面积暴露了更多的活性位点,增加了对光的利用率,从而产生了更多的光生电子和空穴.同时,其丰富的孔结构增加了反应物的扩散效率,使得反应物与反应产物能够快速地在样品之间吸附与脱附,增强了光催化效率.

### 3 结论

本论文通过溶胶-凝胶法与低温热处理成功制备了具有多孔气凝胶结构的  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,并在 OER 反应和光降解 MB 中展现出优异的催化性能.研究表明,其优异的性能主要缘于 CSA 大的比表面积和丰富的孔隙结构,这不仅大大地增加了反应物与催化剂之间的接触面积,也暴露了更多的  $\text{S}^{2-}$ ,加速了其电化学反应过程中不断地溶解析出以及样品的表面重构,产生更多的催化活性位点,而且其丰富的孔隙结构还能够加快电荷/物质的转移,从而展现出优异的 OER 性能.同时,CSA 独特的结构优势有利于产生更多的光电子和空穴,提升光催化降解 MB 的效率.

### 参考文献:

- [1] 钱萍,马彩虹.中国能源消费碳排放时空动态变化[J].西南大学学报(自然科学版),2019,41(10):93-100.
- [2] 郇亚欢,朱莉杰,李宁,等.二维金属性过渡金属硫属化合物的可控制备和潜在应用[J].科学通报,2021,66(1):34-52.
- [3] ZHANG K J, MENG W, WANG S, et al. One-Step Synthesis of  $\text{ZnS}@\text{MoS}_2$  Core-Shell Nanostructure for High Efficiency Photocatalytic Degradation of Tetracycline [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(2): 472-477.
- [4] ZHONG H X, LI K, ZHANG Q, et al. In Situ Anchoring of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  Nanoparticles on N and S co-Doped Porous Carbon Tube as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts [J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8: e308.
- [5] MA X X, SU Y, HE X Q. Use of Cobalt Polyphthalocyanine and Graphene as Precursors to Construct an Efficient  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{N}$ , S-G Electrocatalyst for the Oxygen Electrode Reaction in Harsh Media [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(2): 308-315.
- [6] HUANG Y, ZHU X S, CAI D P, et al.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Spheres Coated with MOF-Derived  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and N-Doped Carbon Composite Layer for Half/Full Sodium-Ion Batteries with Superior Performance [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 473-481.
- [7] ZIEGLER C, WOLF A, LIU W, et al. Modern Inorganic Aerogels [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(43): 13200-13221.
- [8] WANG W J, QIAO M H, LI H X, et al. Amorphous  $\text{NiP}/\text{SiO}_2$  Aerogel: Its Preparation, Its High Thermal Stability and Its Activity During the Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to Cyclopentene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 166(2): L243-L247.
- [9] 谢倩,赵秀兰.  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  负载型光催化剂的制备及光催化性能的研究 [J].西南大学学报(自然科学版),2011,33(3):63-67.
- [10] JIANG B, WAN Z, KANG Y Q, et al. Auto-Programmed Synthesis of Metallic Aerogels: Core-Shell  $\text{Cu}@\text{Fe}@\text{Ni}$  Aerogels for Efficient Oxygen Evolution Reaction [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105644.
- [11] 赵慧,姜日娟,张勇,等.用于锌-空气电池的  $\text{MnO}_2$  纳米片@Ni-氮掺杂石墨烯气凝胶 [J].科学通报,2021,66(14):1758-1766.
- [12] DEERATTRAKUL V, YIGIT N, RUPPRECHTER G, et al. The Roles of Nitrogen Species on Graphene Aerogel Supported Cu-Zn as Efficient Catalysts for  $\text{CO}_2$  Hydrogenation to Methanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 580: 46-52.
- [13] CAI B, EYCHMUELLER A. Promoting Electrocatalysis Upon Aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31):



1804881.

- [14] GAO Q, SHI Z Y, XUE K M, et al. Cobalt Sulfide Aerogel Prepared by Anion Exchange Method with Enhanced Pseudocapacitive and Water Oxidation Performances [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(21): 215601.
- [15] XIONG D H, ZHANG Q Q, THALLURI S M, et al. One-Step Fabrication of Monolithic Electrodes Comprising  $\text{Co}_9\text{S}_8$  Particles Supported on Cobalt Foam for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(36): 8749-8755.
- [16] HUANG S C, MENG Y Y, HE S M, et al. N-, O-, and S-Tridoped Carbon-Encapsulated  $\text{Co}_9\text{S}_8$  Nanomaterials: Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(17): 1606585.
- [17] JIA R Y, ZHU F, SUN S, et al. Dual Support Ensuring High-Energy Supercapacitors Via High-Performance  $\text{NiCo}_2\text{S}_4 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$  Anode and Working Potential Enlarged  $\text{MnO}_2$  Cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 427-434.
- [18] FENG L L, FAN M H, WU Y Y, et al. Metallic  $\text{Co}_9\text{S}_8$  Nanosheets Grown on Carbon Cloth as Efficient Binder-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Media [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(18): 6860-6867.
- [19] ZHU Q L, XIA W, ZHENG L L, et al. Atomically Dispersed Fe/N-Doped Hierarchical Carbon Architectures Derived from a Metal-Organic Framework Composite for Extremely Efficient Electrocatalysis [J]. *Acs Energy Letters*, 2017, 2(2): 504-511.
- [20] CHEN W, LIU Y Y, LI Y Z, et al. In Situ Electrochemically Derived Nanoporous Oxides from Transition Metal Dichalcogenides for Active Oxygen Evolution Catalysts [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7588-7596.
- [21] CHEN C F, WU A P, YAN H J, et al. Trapping  $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  Clusters Into Pre-Synthesized ZIF-67 toward  $\text{Mo}_x\text{Co}_x\text{C}$  Particles Confined in Uniform Carbon Polyhedrons for Efficient Overall Water Splitting [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(21): 4746-4755.
- [22] QIAN H Y, TANG J, WANG Z L, et al. Synthesis of Cobalt Sulfide/Sulfur Doped Carbon Nanocomposites with Efficient Catalytic Activity in the Oxygen Evolution Reaction [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2016, 22(50): 18259-18264.
- [23] LI S L, LI Z C, MA R G, et al. A Glass-Ceramic with Accelerated Surface Reconstruction toward the Efficient Oxygen Evolution Reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(7): 3773-3780.
- [24] SHI Y M, DU W, ZHOU W, et al. Unveiling the Promotion of Surface-Adsorbed Chalcogenate on the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(50): 22470-22474.
- [25] WANG S B, GUAN B Y, WANG X, et al. Formation of Hierarchical  $\text{Co}_9\text{S}_8 @ \text{ZnIn}_2\text{S}_4$  Heterostructured Cages as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(45): 15145-15148.

责任编辑 汤振金