

参赛学生姓名：蔡昊霖、赵邦诺、李悦然

中学：北京师范大学第二附属中学

省份：北京

国家/地区：中国

指导老师姓名：杨冬月

指导老师单位：北京师范大学第二附属中学

论文题目：简便绿色的方法构筑二维 LDH  
异质结材料及其应用研究

# 论文题目：简便绿色的方法构筑二维 LDH 异质结材料及其应用研究

作者：蔡昊霖、赵邦诺、李悦然

## 论文摘要：

随着化石燃料的日益枯竭和环境污染的不断加剧，推动可再生清洁能源的开发利用已然成为了人类可持续发展的必然选择。氢气因其零碳排放、燃烧热值高等优点，被认为是最有可能替代传统化石燃料的清洁能源。其中提高产氢催化剂的效率是氢能推广利用的关键性科学问题，对二维材料进行异质结的构筑是目前普遍采取的提升产氢的最有效的措施之一。针对现有异质结构筑方法步骤繁琐、对经济和环境有严重负担等问题，本研究致力于开发一种简便、绿色的异质结构筑方法，采用超临界二氧化碳（scCO<sub>2</sub>）技术对 Co-Fe 层状双氢氧化物（CoFe-LDH）和 MoS<sub>2</sub> 进行剥离，并在没有任何有机溶剂的帮助下使得 MoS<sub>2</sub> 晶体结构发生转变（部分 2H 相转变成 1T 相），制备出超薄 1T-MoS<sub>2</sub> 和 CoFe-LDH 纳米片。然后通过简单的正负电荷静电吸附，实现剥离的二维超薄 CoFe-LDH 与 MoS<sub>2</sub> 纳米片的有效复合，构建出 2D/2D 异质结构。实验结果表明，本方法所制备的二维超薄 CoFe-LDH-sc/PMS 异质结材料在碱性电解液中对于全解水反应展现出优异的电催化活性。本研究不仅提供了一种简便、绿色的构筑 2D/2D 异质结构的新方法，同时为电催化全解水催化剂的设计和应用提供了重要的实验数据和理论支持。

**关键词：**二维材料；电催化全解水；超临界二氧化碳；异质结材料；氢能；1T-MoS<sub>2</sub>

## **Abstract:**

With the depletion of fossil fuels and the intensification of environmental pollution, the advancement of renewable and clean energy has emerged as a necessary strategy for ensuring sustainable development of mankind. Hydrogen is considered to be the most likely clean energy alternative to traditional fossil fuels due to its zero carbon emissions and high calorific value of combustion. Improving the efficiency of hydrogen production catalysts is a key scientific issue for the promotion and utilization of hydrogen energy, and the construction of heterojunction of two-dimensional materials is one of the most effective measures to improve hydrogen production. In order to solve the problems of cumbersome steps and serious burden on the economy and environment of the existing heterostructure construction methods, this study is committed to developing a simple and green heterostructure construction method, using supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) technology to construct Ultrathin 1T-MoS<sub>2</sub> and CoFe-LDH nanosheets were prepared by stripping off CoFe layered double hydroxide (CoFe-LDH) and MoS<sub>2</sub>, and the crystal structure of MoS<sub>2</sub> was transformed without the help of any organic solvent (part of the 2H phase was converted to 1T phase). Then, the 2D/2D heterostructure was constructed by simple electrostatic adsorption of positive and negative charges, and the effective recombination of the stripped two-dimensional ultra-thin CoFe-LDH and MoS<sub>2</sub> nanosheets was realized. The experimental results show that the two-dimensional ultra-thin CoFe-LDH-sc/PMS heterojunction material prepared by this method exhibits excellent electrocatalytic activity for the total hydrolysis reaction in the alkaline electrolyte. This study not only provides a simple and green new method for constructing 2D/2D heterostructures, but also provides important experimental data and theoretical support for the design and application of electrocatalytic catalysts for total water hydrolysis.

**key words:** Two-dimensional materials; Electrocatalytic overall water splitting; Supercritical carbon dioxide; Heterojunction materials; Hydrogen energy; 1T-MoS<sub>2</sub>

# 目录

第一章 绪论.....	5
1.1 研究背景 .....	5
1.2 氢能的制备 .....	5
1.2.1 光催化全解水.....	5
1.2.2 电催化全解水.....	6
1.3 二维材料.....	8
1.3.1 CoFe-LDH 的结构与性质 .....	8
1.3.2 异质结构的构筑.....	9
1.4 异质结构构筑方法.....	12
1.4.1 水热法.....	12
1.4.2 原位生长法.....	13
1.5 超临界二氧化碳及应用.....	14
1.6 本文采用的 2D/2D CoFe-LDH-sc/PMS 复合材料制备方法.....	15
第二章 实验部分.....	16
2.1 实验试剂.....	16
2.2 复合材料制备方法.....	16
2.2.1 CoFe-LDH 的合成.....	16
2.2.2 CoFe-LDH 和 MoS <sub>2</sub> 的剥离.....	17
2.2.3 复合材料的制备.....	18
2.3 结构表征（仪器）.....	18
2.4 电催化测试.....	19
第三章 结果与讨论.....	21
3.1 样品的形貌及结构表征 .....	21
3.1.1 TEM、SEM、AFM 和 Mapping 分析 .....	21
3.1.2 氮气吸附-脱附测试.....	22
3.1.3 Raman 分析 .....	23
3.1.4 FT-IR 分析.....	24
3.1.5 XRD 分析.....	25
3.2 电化学性能测试 .....	25
3.2.1 电催化 HER 测试.....	25
3.2.2 电催化 OER 测试.....	26
3.3 电催化全解水应用.....	27
3.4 CoFe-LDH-sc/PMS 电催化全解水反应机理 .....	25
第四章 结论.....	29
参考文献.....	30
致谢.....	37



# 第一章 绪论

## 1.1 研究背景

第一次工业革命开启了人类大规模使用化石能源的时代，以煤炭为主的不可再生能源被不断开采。即使到了 21 世纪，煤炭、石油、天然气等化石能源仍然占据市场主导地位。这类能源在促进人类文明快速发展的同时，也面临着日渐枯竭的紧张局面，并带来严重的环境污染问题与温室效应。因此，人类社会必须从依赖矿物燃料的经济体系向更具可持续性的系统转变。开发可再生清洁能源成为人类可持续发展的必然选择<sup>[1]</sup>。可再生清洁能源包括风能、潮汐能、电能、氢能等。其中，氢能属于清洁、高效的二次能源，因其资源丰富、燃烧热值高、清洁无污染等优势，被认为是最有潜力替代碳基化石燃料的清洁能源之一<sup>[2]</sup>。

## 1.2 氢能的制备

氢能的推广利用需要绿色高效的制氢方法。现阶段，根据制备方法不同，氢气可分为灰氢、蓝氢和绿氢三类。灰氢即化石燃料制氢，常用的制备技术是碳氢化合物、煤或重质石油馏分的蒸汽重整和气化<sup>[3]</sup>。全球超过 95% 的氢能属于灰氢，其生产过程中会排放大量二氧化碳，本质上无法满足低碳化、无碳化的目标。相比之下，绿氢成为规模化应用的主要研究方向<sup>[4]</sup>。绿氢是指通过使太阳能、风能等可再生能源制取的氢气。由于生产过程基本不产生碳排放，绿氢被称为“零碳氢气”，是最清洁的氢能源。可再生能源制氢中最为主要的两种方式为光催化全解水和电催化全解水。

### 1.2.1 光催化全解水

光催化全解水的过程是利用光催化剂，将太阳能吸收并转化成化学能，使得水分子在光催化剂的引导下发生分解，从而产生氢气和氧气，最终将太阳能转化为氢能<sup>[5]</sup>。

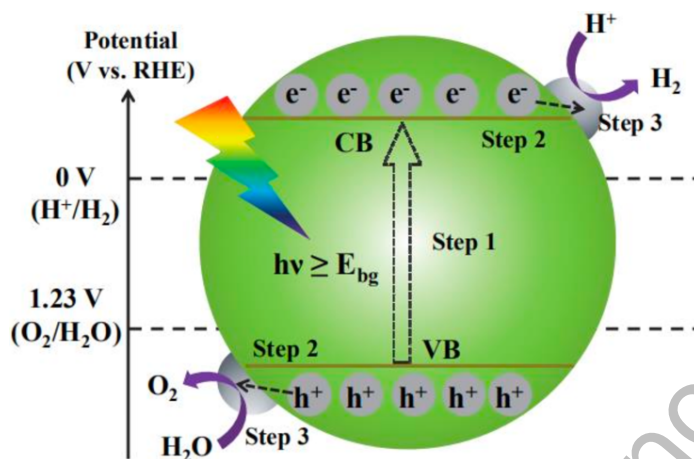


图 1-1 光电催化全解水示意图

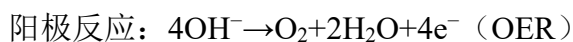
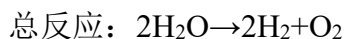
光催化材料通过吸收太阳光实现电子从基态跃迁到激发态并产生电子空穴的基本原理如图 1-1 所示。光催化过程始于光吸收，这一过程涵盖了三个关键阶段：（1）光吸收与光生载流子的产生：当光子的能量大于催化剂的禁带宽度，价带上的电子就会吸收这些能量跃迁到导带，价带上留下空穴，形成光生载流子；（2）载流子的迁移与分离：光生载流子产生后，电子和空穴分别迁移到催化剂的表面参与反应；（3）表面催化反应：电子跟空穴分别发生还原氧化反应。在太阳辐照下，催化剂材料的价带低于  $\text{H}_2\text{O}$  的氧化电位，导带高于  $\text{H}_2\text{O}$  的还原电位，则发生水分解反应生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ <sup>[6]</sup>。

为了提升光催化析氢效率，对于光催化剂的研究层出不穷。可追溯到 1972 年，Fujishima 和 Honda 首次报道了用 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  作为光催化全解水的催化剂<sup>[7]</sup>。随着近几十年来的研究，许多新型的光催化剂被报道，如  $\text{Pt}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{WO}_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[11]</sup>等。为了实现太阳能的最大利用效率，探索高催化活性的光催化剂是一项紧迫的任务<sup>[12]</sup>。

### 1.2.2 电催化全解水

电催化全解水是一种简便、安全、快速的制氢方法。如图 1-2 所示，该方法通过电化学反应将水分解为氢气和氧气<sup>[13-14]</sup>。全解水反应分为水氧化反应(或析氧反应，OER)和水还原反应(或析氢反应，HER)两个半反应<sup>[15-16]</sup>。

在碱性电解液中，全解水反应过程如下：



阴极反应： $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2+2\text{OH}^-$ （HER）

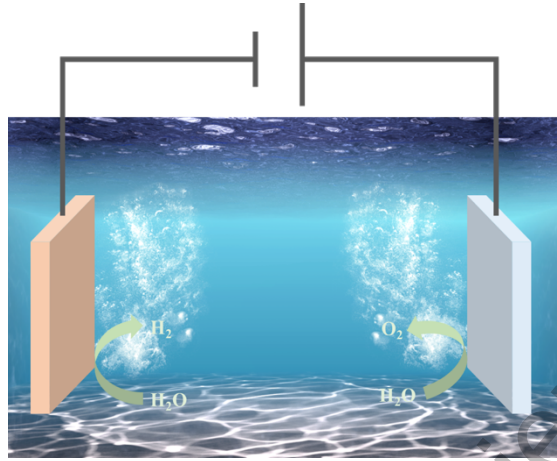


图 1-2 电催化全解水示意图

其中，阴极 HER 反应分为三步：Volmer 反应（电化学氢吸附）、Heyrovsky 反应（电化学脱附）和 Tafel 反应（化学吸附）<sup>[17]</sup>。在碱性介质中的 HER 催化剂表面包括两个连续的步骤<sup>[18]</sup>：首先， $\text{H}_2\text{O}$  分子与电子反应生成在催化剂表面吸附的氢原子（ $\text{H}^*$ ），对应 Volmer 反应（公式（1））。接下来， $\text{H}^*$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和电子（ $\text{e}^-$ ）结合形成  $\text{H}_2$  分子和氢氧根，对应 Heyrovsky 反应（公式（2））。此外，催化剂表面的两个  $\text{H}^*$  也可以结合形成  $\text{H}_2$ ，对应 Tafel 反应（公式（3））。整个 HER 反应可由公式（4）表示。



而阳极 OER 反应中更复杂的电子转移过程使其催化动力学相对缓慢<sup>[19]</sup>。在碱性条件下，羟基（ $\text{OH}^-$ ）通过四个电子转移步骤转化为  $\text{O}_2$  分子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子。首先， $\text{OH}^-$  在活性位点上被吸附，形成  $\text{OH}^*$ （方程式（5））。 $\text{OH}^*$  与  $\text{OH}^-$  相互作用得到  $\text{O}^*$ （方程式（6））。生成  $\text{O}_2$  有两条不同的路径。一种是两个  $\text{O}^*$  结合直接生成  $\text{O}_2$ （方程式（7））。另一种是， $\text{OH}^-$  对  $\text{O}^*$  进行亲核攻击，从而形成过氧化物中间体（ $\text{OOH}^*$ ）（方程式（8））。随后通过质子与电子的耦合转移，释放  $\text{O}_2$ ，并且恢复了活性位点（方程式（9））。





在上述四电子转移过程中，存在 O-O 键的形成<sup>[20]</sup>，属于动力学迟缓过程，影响了反应进程。为了克服动力学障碍，需要在水电解中施加远高于平衡电势的电势。过高的过电势会导致更多的能量消耗和更低的能量转换效率。因此，过电势越低，电催化剂的性能越好<sup>[21]</sup>。

为减少能源消耗和降低过电势，用于电催化全解水的高催化活性的电催化剂吸引着广泛的关注和研究<sup>[22]</sup>。其中，贵金属（如 Pt、Ru）和贵金属氧化物（如 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>）具备高催化活性和优异的电化学稳定性，常被用作高效 HER 和 OER 的电催化剂<sup>[23]</sup>，但其稀缺性和高成本制约了它们在大规模应用中的可行性。因此，高效、廉价的非贵金属基材料成为研究重点，包括大量零维材料（0D）如纳米簇和纳米颗粒<sup>[24-25]</sup>、一维材料（1D）如纳米棒、纳米带、纳米管、纳米线和纳米纤维<sup>[19,26]</sup>、和二维材料（2D）如纳米片、纳米板和纳米薄膜等<sup>[9-11]</sup>。

## 1.3 二维材料

在三种维度的材料中，二维材料在催化领域有许多优势：较大的比表面积能够提供高密度的表面活性位点，表面低配位原子丰富<sup>[27]</sup>，电子迁移率优良、可以诱导电子超快地从内部域转移到界面，从而更有效地分离催化剂中的载流子<sup>[28]</sup>；通过减小二维材料厚度，可以缩短电荷载流子的迁移距离，从而减轻电子-空穴的复合<sup>[29]</sup>；而且，许多二维材料的带隙可以通过改变厚度来调节<sup>[30]</sup>。基于这些优点，各种二维材料如过渡金属二硫族化合物、碳氮化物、金属氧化物等被开发和应用于电催化全解水。在众多二维材料中，钴铁层状双金属氢氧化物（CoFe-LDH）由于具有结构独特、比表面积大、金属阳离子分布均匀、原料成本低等优点<sup>[31-32]</sup>，成为电催化全解水催化剂的研究热点。

### 1.3.1 CoFe-LDH 的结构与性质

层状双金属氢氧化物（LDH）是一种典型的二维层状结构材料如图 1-3 所示，由两种或者两种以上的金属元素构成层板，每个单独的 LDH 层都可以被视为一个相对独立的二维纳米片。这种材料由带正电荷的层和中和层间阴离子构成，层

间的阴离子和层之间的相互作用力较弱。LDH 的化学通式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，其中  $M^{2+}$ 和  $M^{3+}$ 分别表示二价和三价金属离子 [15]。

CoFe-LDH 指的是由 Co 作为二价金属,Fe 作为三价金属的双金属氢氧化物。CoFe-LDH 能够作为电催化全解水的催化剂,但 CoFe-LDH 等 LDH 材料在酸性介质中易与电解液反应,只能在碱性电解液中稳定存在。

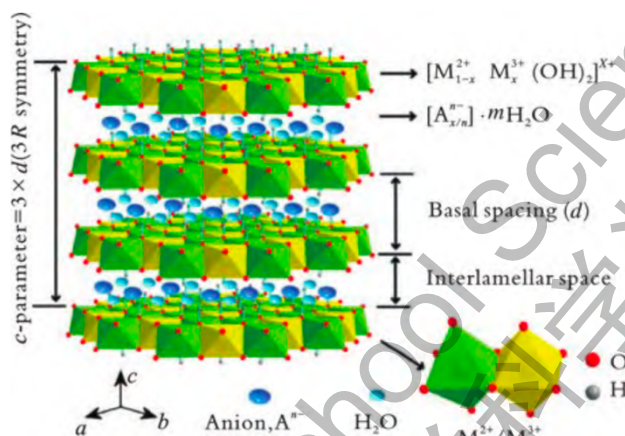


图 1-3 LDH 的晶体结构示意图<sup>[16]</sup>

但是,实验室中合成的 CoFe-LDH 往往表现为多层堆积的三维块状而非二维片层结构,这种块状形态的 CoFe-LDH 通常呈现出较低的比表面积,活性位点的数量受限,这在催化应用中不利于反应物的吸附和反应的进行。因此,为了提高 CoFe-LDH 的催化能力,需要对 CoFe-LDH 进行剥离,得到二维纳米片。

此外,虽然 CoFe-LDH 有着优异的电催化 HER 活性,但 OER 活性并不尽人意。因此,寻找提升 CoFe-LDH 电催化 OER 活性的方法十分重要。

### 1.3.2 异质结构的构筑

针对 CoFe-LDH 电催化 OER 活性较差的问题,常用的解决办法是将 CoFe-LDH 与有着高 OER 活性的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 复合,构筑 2D/2D 异质结。异质结指的是由两种或两种以上不同的材料组成的界面结构。如图 1-4,在 HER 中,异质结构赋予了 HER 催化剂同时进行  $\text{H}^*$ 吸附和  $\text{H}_2$ 解吸的能力。首先,异质结催化剂的界面是完全暴露的,这可以提供更多的活性位点进行  $\text{H}^*$ 吸附,从而促进了 Heyrovsky 反应<sup>[33]</sup>。其次,异质结构可以增加质量扩散的速率,这有利于  $\text{H}_2$ 的解吸<sup>[34]</sup>。而后,异质结构可以提高催化剂的稳定性和耐用性<sup>[35]</sup>。最后,异质结



构可以增加 HER 中载流子分离和传递的速率。许多研究表明，异质结中的界面工程可以促进电子转移并影响 HER 中  $H^*$  的吸附/解吸能量<sup>[36]</sup>，这是异质结催化剂具有出色 HER 活性的关键。在 HER 反应过程中，由于独特的电子效应，异质结构在接触界面处形成独特的空间电荷区。由于费米能级的差异，电子会从一个相驱动至另一个相，直到它们处于平衡状态。因此，在界面处产生了相同数量的正负电荷。在异质界面产生的电子流和强耦合效应促进了  $H_2O$  分子在正负两层界面发生电化学氢吸附反应和电化学脱附反应。

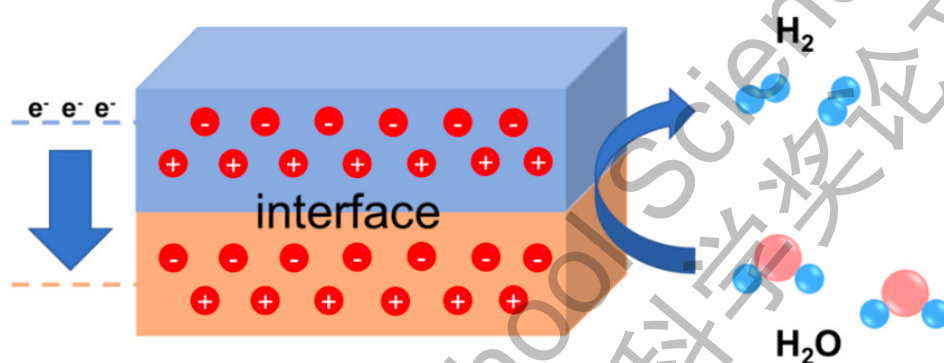


图 1-4 异质结构界面处的 HER 反应示意图<sup>[37]</sup>

在 OER 中，与单一材料的 OER 催化剂相比，异质结催化剂具有许多优点，包括不同组分之间的电子互动、界面处的晶格应变、以及两种材料的协同效应。

在异质结催化剂体系中，电子能够通过界面从一个组分向另一个组分转移。这种跨材料的电子迁移能够调控活性位点周围的电流密度，进而增强异质结构的 OER 催化效率<sup>[38]</sup>。与 HER 过程中异质结构的促进效应类似，如图 1-5，异质结构界面处存在的正负电荷界面也可以促进 OER 过程中的电子传输，以获得良好的催化性能。

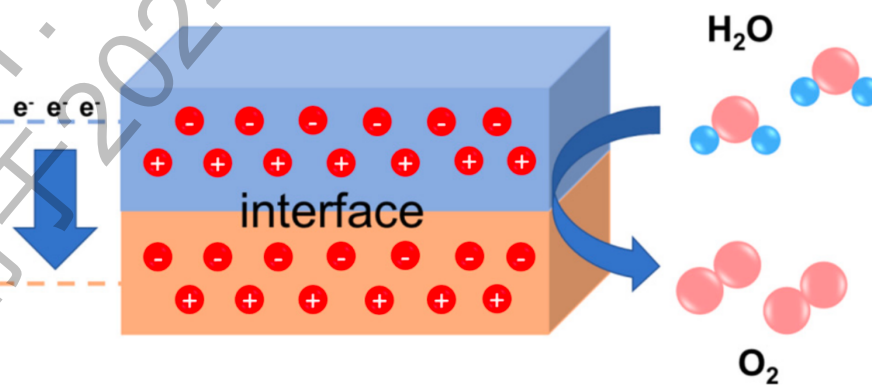


图 1-5 异质结构界面处的 OER 反应示意图<sup>[37]</sup>

如图 1-6, 二维材料包括 0D/2D、1D/2D 和 2D/2D 三种异质结构<sup>[39]</sup>。与 0D/2D 和 1D/2D 相比, 2D/2D 异质结构因其独特的界面特性, 在电催化应用中展现出显著优势。这些结构由两种二维材料复合而成, 能够在界面处产生丰富的缺陷和活性位点, 从而增强催化效率。并且, 与 0D/2D 和 1D/2D 异质结构相比, 二维材料更高的电子迁移率能够实现快速的界面电荷传输。通过调整 2D/2D 异质结构中两种材料的相互作用可以优化材料的能带结构, 进而提升二维材料的催化性能。

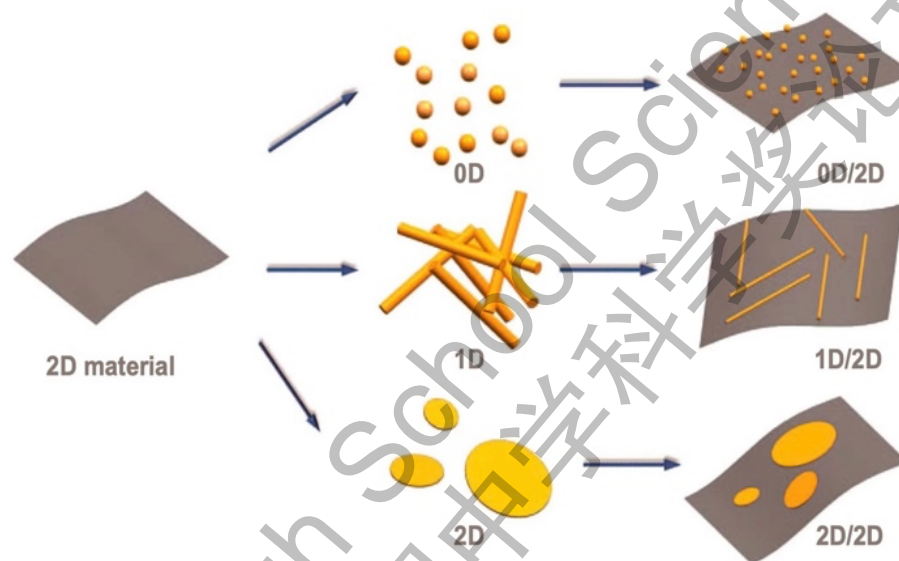


图 1-6 (a) 0D-2D、(b) 1D-2D、(c) 2D-2D 异质结构示意图<sup>[39]</sup>

与 CoFe-LDH 复合的二硫化钼这一二维材料作为典型的过渡金属硫化物, 具有层状结构, 层内由 S-Mo-S 组成三明治结构, 层间距较大。纳米结构的 MoS<sub>2</sub> 因其高电催化活性、高稳定性、经济性以及可调的电子结构而备受关注, 被认为是替代贵金属 Pt 基催化剂的有前途的材料<sup>[40-42]</sup>。

MoS<sub>2</sub> 具有两个多晶结构, 如图 1-7, 分别由半导体 (2H) 相和金属 (1T) 相对应的三角棱柱和八面体配位组成, 与 2H-MoS<sub>2</sub> 相比, 1T 相的 MoS<sub>2</sub> 具有更高的电导率和更多的暴露边缘和基面<sup>[43]</sup>, 从而导致电荷快速传输和更多的电催化反应位点。同时, 也有报道称金属 1T-MoS<sub>2</sub> 在异质结复合材料中起电子介质的作用。在通常条件下, MoS<sub>2</sub> 的 2H 相更稳定, 其带隙为 1.3–1.9 eV<sup>[44]</sup>, 1T-MoS<sub>2</sub> 在自然条件下的热力学不稳定特性使其难以直接合成, 并且很容易通过重新堆积转变为 2H 相, 导致电化学性能较差。由于金属的 1T-MoS<sub>2</sub> 只有经过一定的处理才能形成<sup>[45-47]</sup>, 极大地阻碍了它的进一步应用。目前报道的使 2H-MoS<sub>2</sub> 转变为 1T-

MoS<sub>2</sub>的方法有机械剥离、化学气相沉积等<sup>[48]</sup>。本工作使用 scCO<sub>2</sub> 剥离 MoS<sub>2</sub>，使 2H-MoS<sub>2</sub> 成功转变为 1T-MoS<sub>2</sub>。

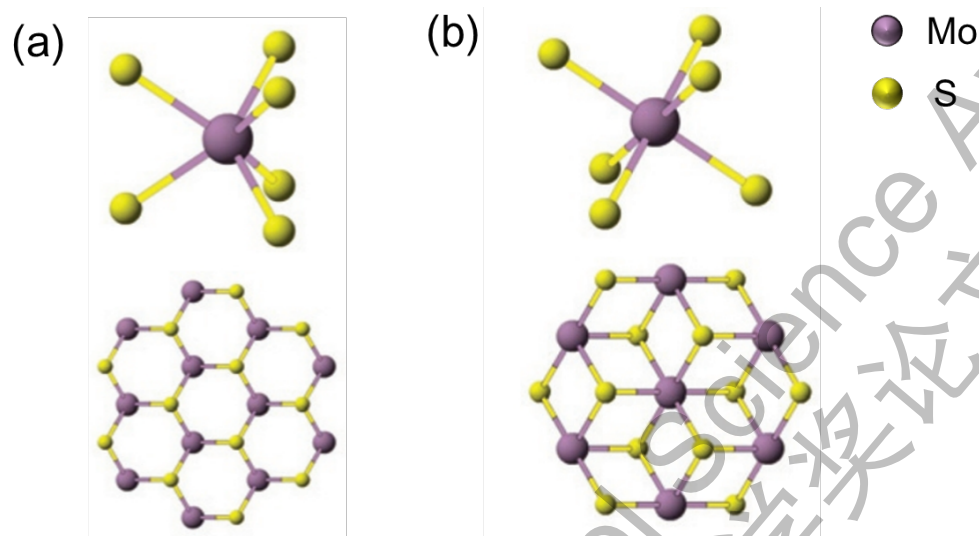


图 1-7 (a) 2H-MoS<sub>2</sub> 晶体结构、(b) 1T-MoS<sub>2</sub> 晶体结构示意图<sup>[48]</sup>

## 1.4 异质结构构筑方法

近年来，为了制备应用于电催化全解水的异质结，许多物理和化学方法被应用于异质结构的构筑。目前常用的 2D/2D CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结构构筑方法为水热合成法和原位生长法。

### 1.4.1 水热法

基本操作步骤如图 1-8，是以水热法合成的 CoFe-LDH，即以水为溶剂，加入合成 CoFe-LDH 的前驱体，在一定条件下先合成出 CoFe-LDH，而后再制备异质结。而对于制备 CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结材料，是先用水热法合成 CoFe-LDH，并进行剥离得到二维片状 LDH，并将二维 CoFe-LDH 与 MoS<sub>2</sub> 前驱体混合，在高温下 CoFe-LDH 与 MoS<sub>2</sub> 前驱体发生水热反应，形成 CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结构。



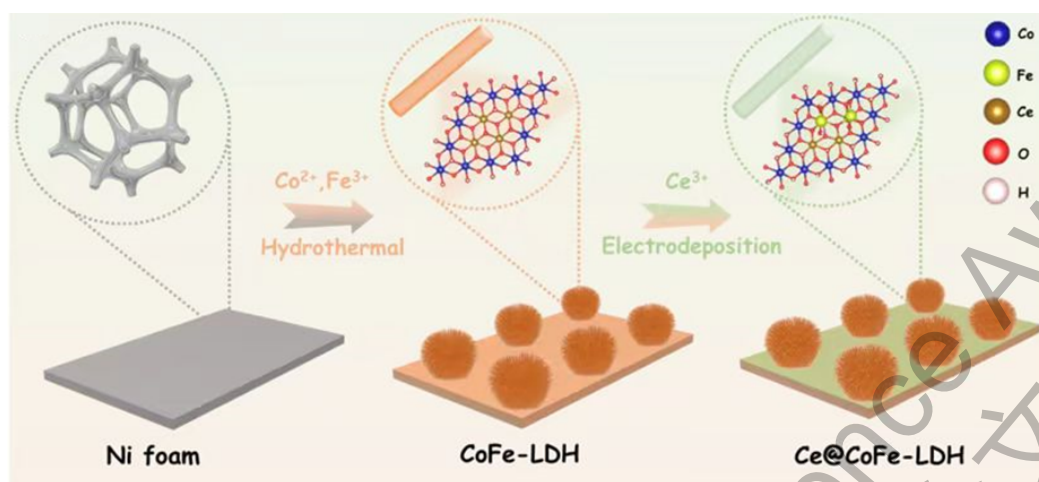


图 1-8 制备 Ce@CoFe-LDH 过程图<sup>[49]</sup>

### 1.4.2 原位生长法

原位生长法是一种在已有材料表面原位生长出另一种材料的异质结构构筑方法。如图 1-9 所示，先水热制备了 NiFe-LDH，并在 NiFe-LDH 上原位生长了 FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>，形成 NiFe-LDH@FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结材料。而原位生长 CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结材料具体操作为将 MoS<sub>2</sub> 纳米片作为基底材料，通过超声分散在适当的溶剂中形成均匀的悬浮液，而后再将 CoFe-LDH 的金属前驱体溶液滴加到 MoS<sub>2</sub> 悬浮液中，在一定的混合比例和 pH 值下 CoFe-LDH 在 MoS<sub>2</sub> 纳米片表面均匀成核。将混合后的悬浮液在设定的温度下反应一段时间，以促进 CoFe-LDH 的生长，得到 CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结构。

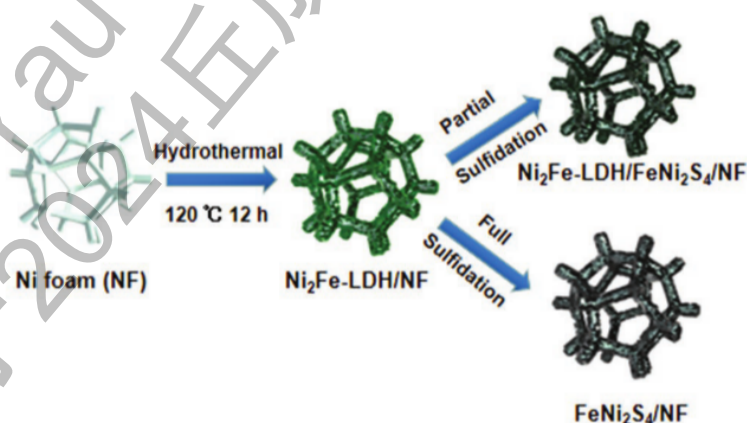


图 1-9 制备 NiFe-LDH@FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 过程图<sup>[50]</sup>

对于二维材料来说，它们是通过层与层间的范德华力堆叠在一起的，由于层间的范德华力固有的吸引作用，这些单独剥离的超薄纳米片容易发生堆积和聚集，从而大大降低剥离效率和后续异质结的性能<sup>[51]</sup>。因此，开发简

便、绿色的 2D/2D CoFe-LDH/MoS<sub>2</sub> 异质结构筑方法十分重要<sup>[52-56]</sup>。本研究创新性使用了 scCO<sub>2</sub> 构筑 2D/2D CoFe-LDHs-sc/PMS 复合材料，是一种简便、绿色的制备方法。

## 1.5 超临界二氧化碳及应用

物质在不同的温度和压力条件下，可以呈现气态、液态和固态三种形态。在特定的条件下，这三种状态能够达到平衡并共存，这一平衡点被称作三相点。当物质的温度和压力达到某一特定值时，液态和气态的界面将不复存在，这个状态称为超临界状态，此时对应的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。不同物质的临界温度和压力不同。一旦物质的温度和压力均超过其临界值，它将进入超临界状态。超临界态是一种独特的物质状态。超临界流体兼具气态与液态的物理化学性质，具有对溶质溶解度大、易于扩散和运动、较好的流动性、渗透性及传递性等特点<sup>[57]</sup>。相比其他超临界流体，scCO<sub>2</sub> 的临界温度和压力（31.1 °C，7.38 Mpa）较为温和，没有毒性，易于工业化，可应用于多方面。

scCO<sub>2</sub> 可用于萃取，即在超临界状态下，scCO<sub>2</sub> 与待分离的物质接触，使其有选择性地把极性大小、沸点高低和分子量大小不同的成分依次萃取出来，从而达到转发到分离提纯的目的。此外，scCO<sub>2</sub> 作为溶剂、插层剂可应用于改性二维材料中，二维材料是片层结构，可以看作是单层的材料通过范德华力一层层堆叠而形成，超临界流体的高分散性和渗透能力使其易于进入材料层间，形成插层的材料，然后快速泄压释放出大量的能量克服二维材料层间范德华力作用，得到单层或少层的材料，scCO<sub>2</sub> 能在剥离二维材料为更少的薄层结构时，更有进一步对于二维材料相态转变的作用。

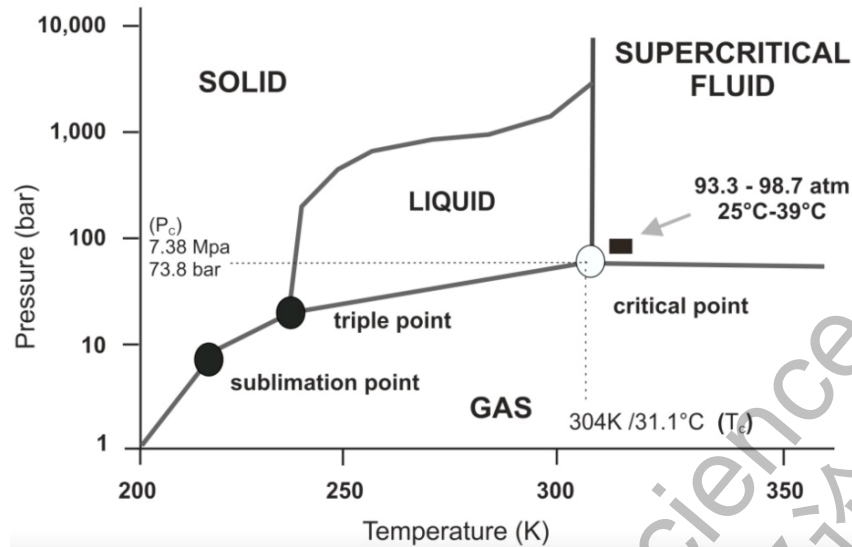


图 1-10 二氧化碳状态示意图<sup>[58]</sup>

## 1.6 本文采用的 2D/2D CoFe-LDH-sc/PMS 复合材料制备方法

在前人的研究中已证明，scCO<sub>2</sub> 能使得二维材料被剥离为更少的薄层结构。经过 scCO<sub>2</sub> 剥离后的 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 在水溶液中具有相反的电荷。因此，可以在水溶液中利用简单的静电吸附法制备 CoFe-LDH-sc/PMS 复合材料。此外，在 scCO<sub>2</sub> 剥离 MoS<sub>2</sub> 的过程中，可以将部分 2H-MoS<sub>2</sub> 部分转化为 1T-MoS<sub>2</sub>，由于 1T 金属相具有良好导电性，其与 CoFe-LDH-sc 复合形成的异质结材料具有更好的析氢性能

在常用剥离构筑异质结构方法中，剥离过程用到的有机溶剂多具有毒性，同时其易挥发特点导致有机溶剂的使用容易对环境造成破坏。相比之下，scCO<sub>2</sub> 作为一种绿色介质具有无毒、不易燃、容易循环利用、廉价易得等特点，能够替代有机溶剂。

综上，本研究选择使用 scCO<sub>2</sub> 对 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 一起剥离，得到这两种材料的二维纳米片，再通过静电吸附法制备得到 CoFe-LDH-sc/PMS 复合材料。这种合成过程相较于其它制备方法更为方便、成本低、易于控制且环保。同时，由于该方法避免了繁琐的多步骤合成过程，减少了因多次处理导致的纳米片堆叠和团聚，实现了高效的剥离和复合材料制备。

## 第二章 实验部分

### 2.1 实验试剂

六水合硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、九水合硝酸铁 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、二硫化钼、尿素、氢氧化钾、Nafion117 全氟化树脂溶液均购自上海阿拉丁生化技术有限公司，尿素购自麦克林试剂有限公司，所有化学品的使用都没有进一步的净化，所有溶液都使用了去离子水。

### 2.2 复合材料制备方法

如图 2-1 所示, CoFe-LDHs-sc/PMS 异质结复合材料的主要制备工艺中包括水热法合成 CoFe-LDH, 剥离 CoFe-LDH、 $\text{MoS}_2$ , 以及静电吸附法合成复合材料 CoFe-LDHs-sc/PMS 共三个步骤。

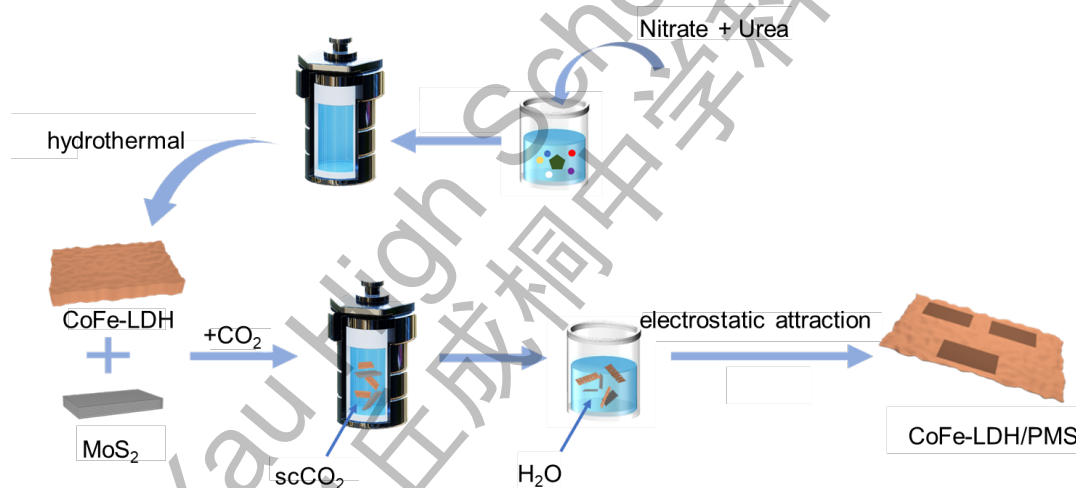


图 2-1 2D/2D CoFe-LDHs-sc/PMS 复合材料的合成工艺示意图

#### 2.2.1 CoFe-LDH 的合成

将六水合硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和九水合硝酸铁 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )，按 3:1 的摩尔比例加入烧杯中，再向其中加入 0.9 g 尿素，20 mL 去离子水，搅拌 10 min，使其混合均匀。将上述溶液用滴管滴加到 50 mL 水热反应釜中，120 °C、600 r 反应 12 h。而后将得到的样品放置于离心管中，分别用水和乙醇洗涤。取洗涤后的上层悬浊液，放入离心机以 7000 r/min 离心 7 min，60 °C 真空烘箱干燥，得到固体样品记为 CoFe-LDH。

## 2.2.2 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 的剥离

取上述得到的 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 按质量比 1:2 的比例放入研钵中，将样品研磨均匀。如图 2-2，利用超临界二氧化碳萃取仪（美国应用分离公司的 Spe-ed SFE-2 系统）对 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 的混合粉末在 45°C，30 MPa 下剥离 24 h：（1）检查 scCO<sub>2</sub> 萃取仪装置管路接通完好；（2）打开总电源；（3）打开低温恒温槽，温度降至 5°C 以下；（4）取滤纸，将滤纸剪成正方形，侧边折三次后将放入折后的纸构成的槽内，用滤纸将样品包好；（5）将滤纸包好的样品放入萃取釜中，将萃取釜固定在炉箱中；（6）打开 scCO<sub>2</sub> 萃取仪，调节炉箱温度，将 over temperature 调至 45 °C, valve temperature 调至 100 °C，出气阀关，进气阀开，通二氧化碳气体；（7）到目标温度后，进气阀关，出气阀开，将空气排出，确定排完空气后，使出气阀关，进气阀开；（8）打开空气压缩机，调节控制压力旋钮加压至 30 MPa。此外，使用 scCO<sub>2</sub> 对 MoS<sub>2</sub> 进行剥离，具体步骤同上，所制备的黑色粉末被命名为 PMS-x，其中 x 代表压力。

将得到复合样品加入到体积分数为 40% 的乙醇溶液中，超声处理 30 min，静置 3 h，取上层悬浊液，以 9000 r/min 转速离心 7 min，取沉淀，用真空烘箱干燥 60 min，得到固体样品。



图 2-2 超临界二氧化碳萃取仪（美国应用分离公司的 Spe-ed SFE-2 系统）



### 2.2.3 复合材料的制备

将上述得到的固体样品放入如图的瓶中，如图 2-3 所示，加入三分之二的去离子水中，搅拌 24 h，以 4500 r/min 转速离心 7 min，真空烘箱干燥 60 min，将得到粉末状样品用研钵研磨，样品记为 CoFe-LDH-sc/PMS。

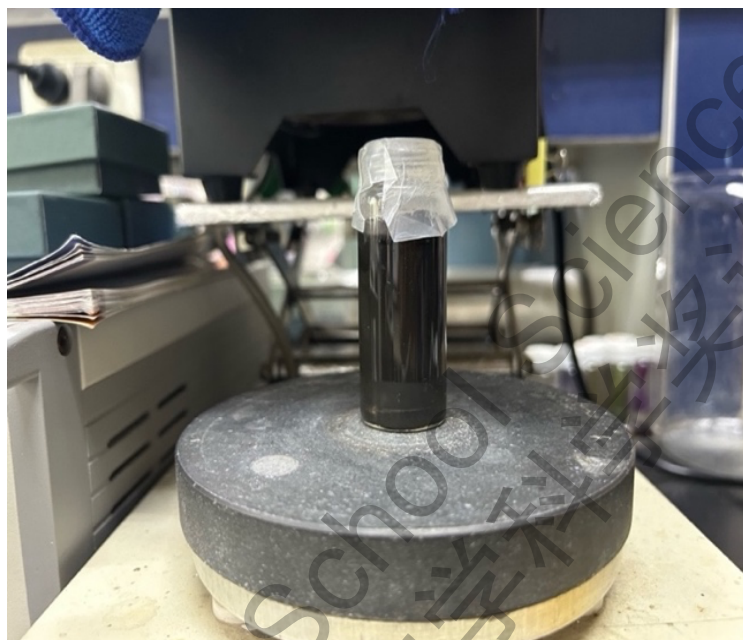


图 2-3 使用 90-3 恒温双向磁力搅拌器对固体样品搅拌 24 h

### 2.3 结构表征（仪器）

表征仪器如图 2-4 所示，采用 FEI Tecnai G2F30 和 JEOL JEM2100F 的透射电子显微镜（TEM）（含高分辨率 TEM（HRTEM）和元素映射）对其结构和组成进行了表征。用日立 CU8010 进行扫描电子显微镜（SEM）观察材料的结构。原子力显微镜（AFM）采用 OMCL-AC160TS 探针，购自牛津 Cypher VRS。JEM-ARM 200F 设备用于高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）观测。用 Cu K $\alpha$  辐射在 Rigaku D/Max 2500 上进行 x 射线衍射（XRD）。采用 Thermo Scientific Nicolet 6700 光谱仪进行傅里叶变换红外（FTIR）光谱测试。采用 LabRAM HR 仪进行拉曼光谱测试。用 Belsorp-Max 系统测定氮气吸附-脱附等温线。Zeta 电位采用动态光散射分析仪（Zetasizer Nano ZS90，英国）进行测量。



图 2-4 (a) FEI Tecnai G2F30 透射电子显微镜、(b) 日立 CU8010 扫描电子显微镜、(c) Belsorp-Max 化学吸附分析仪、(d) Rigaku D/Max 2500x 射线衍射、(e) Nicolet 6700 光谱仪、(f) Zetasizer Nano ZS90、(g) LabRAM HR 拉曼光谱仪、(h) 原子力显微镜

## 2.4 电催化测试

电催化测试均在 CHI 760e 工作站上进行。HER 测试采用三电极测试体系。将负载催化剂的玻碳电极作为工作电极，碳棒电极作为对电极，Hg/HgO 电极作为参比电极。

用分析天平称取 14.025 g 氢氧化钾，将氢氧化钾放到 250 ml 容量瓶中，制得 1M KOH 溶液。将 4 mg CoFe-LDH-sc/PMS，加入小离心管。再用移液枪分别取 900  $\mu$ L 乙醇、70  $\mu$ L 去离子水、30  $\mu$ L Nafion 溶液，加入小离心管中。将小离心管超声 30 min，形成均匀的悬浮液。将麂皮平铺在一块厚玻璃

上，在厚玻璃上撒上一些粒径为  $0.05\ \mu\text{m}$  的抛光粉，用蒸馏水略微润湿形成浆状，而后将玻碳电极沿 8 字型在麂皮上画圈打磨如图 2-5 (a)，打磨 20 min。将打磨好的玻碳电极放入盛有无水乙醇的离心管中超声 5 至 6 s，将玻碳电极上的残留的抛光粉清洗干净。

取  $7\ \mu\text{L}$  悬浮液滴于工作面积为  $0.07\ \text{cm}^2$  的玻碳电极上来制备工作电极。将负载催化剂的玻碳电极与 Hg/HgO 电极插入 H 型电解槽的阴极室，碳棒电极插入 H 型电解槽的阳极室。如图 2-6 所示，将电化学工作站中的绿色电极夹夹在负载催化剂的玻碳电极上，白色电极夹夹在 Hg/HgO 电极上，红色电极夹夹在碳棒电极上。

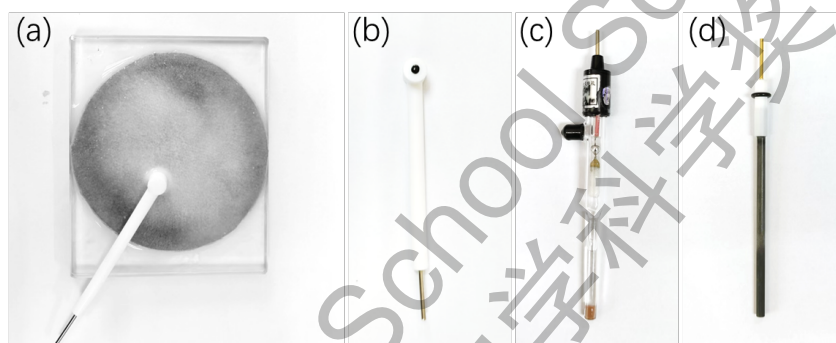


图 2-5 (a) 电极打磨图、(b) 玻碳电极、(c) Hg/HgO 电极、(d) 碳棒

在溶液里通入高纯氮气并达到饱和，在测试材料的循环伏安 (CV) 曲线后测试材料的线性扫描伏安 (LSV) 曲线，从而得到在电流为  $10\ \text{mA}$  时对应的过电势。

循环以上测试，直至找到电催化剂的最好过电势。

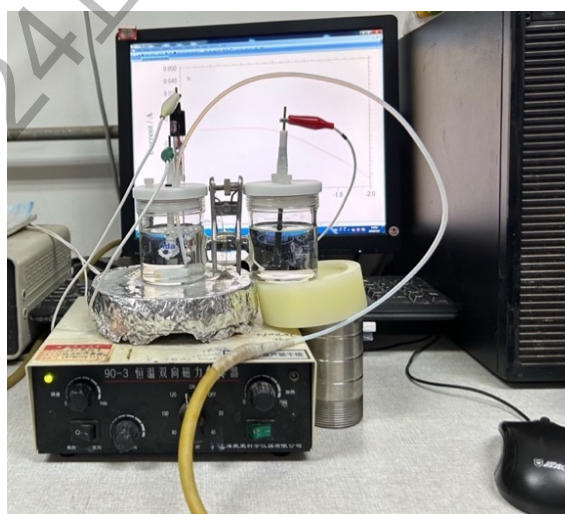


图 2-6 CHI 760e 电化学工作站



## 第三章 结果与讨论

### 3.1 样品的形貌及结构表征

#### 3.1.1 TEM、SEM、AFM 和 Mapping 分析

利用 TEM、SEM、AFM、HRTEM 和 mapping 图像可以揭示制备样品的形貌、结构和厚度。其中 TEM 与 SEM 都是电子显微镜，SEM 用于观察样品的表面结构和形态，TEM 用于分析物质的内部结构。与 SEM 和 TEM 分别采用电子束扫描和透射来探究样品形貌不同，AFM 利用探针与样品表面之间的作用力来获取表面形貌，可用于确定样品表面不同区域的相对高度差。元素映射图像能够展示各种元素在样品中的空间分布。

结果如图 3-1 所示。如图 3-1a 和 3-1b 所示，CoFe-LDH 表现为较厚的片状结构，厚度约为 175.5 nm；而经过超临界剥离后，CoFe-LDHs-sc 则表现为更薄且尺寸更小的二维片状结构，宽度大约为 100 nm，厚度约为 22.5 nm。这意味着材料具有更大的比表面积，更多的活性位点被暴露，对于催化反应有利。从图 3-1a3 与 3-1b3 中可看出剥离前后的 CoFe-LDH 的晶格宽度均为 0.27 nm，对应于 LDH 的 (012) 晶面。图 3-1c 展示了在 PMS 基底复上负载了 CoFe-LDH 的纳米片。由图 3-1c1 与 3-1c2 可看出 CoFe-LDH 纳米片零散地附着在较为完整的 PMS 基底上。此外，我们还发现图 3-1c3 中显示的 0.24 nm 和 0.27 nm 晶格间距分别对应于 1T-MoS<sub>2</sub> 的 (100) 晶面和 CoFe-LDH 的 (012) 晶面。1T-MoS<sub>2</sub> 的出现说明 scCO<sub>2</sub> 成功将部分 2H-MoS<sub>2</sub> 转化为 1T-MoS<sub>2</sub>，形成 2 H 和 1 T 晶格匹配的异质结构，由于 1T 金属相具有良好导电性，这种具有横向异质结构的 MoS<sub>2</sub> 显示出高效的水裂解催化活性，其与 CoFe-LDH-sc 复合形成的异质结材料具有更好的析氢性能<sup>[59]</sup>。图 3-1c5 表明，负载的 CoFe-LDH 纳米片的厚度约为 29.5 nm，PMS 基底的厚度约为 69.4 nm。图 3-2d 表明，CoFe-LDH-sc/PMS 样品中含有 Mo、S、O、Fe 和 Co 五种元素。Co、Fe 和 O 元素在元素映射图像中的像素点呈稀疏状，Mo 与 S 的像素点较为密集整齐，与图 3-1c1 与 3-1c2 所反映出的材料分布形态相符。以上表征证实了异质结的成功构建。

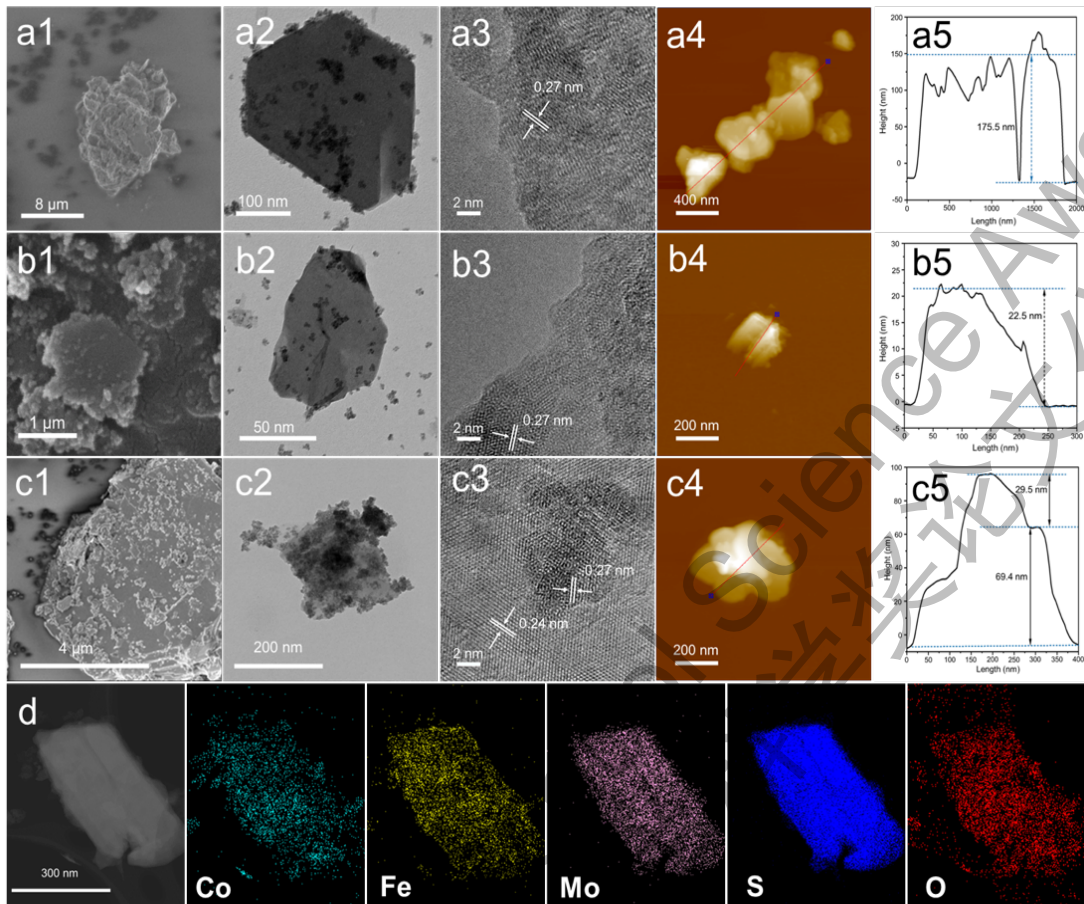


图 3-1 (a) CoFe-LDH、(b) CoFe-LDH-sc、(c) CoFe-LDH-sc/PMS 的 SEM、TEM、HRTEM、AFM 图像及相关厚度、(d) CoFe-LDH-sc/PMS 的元素映射图像

### 3.1.2 氮气吸附-脱附测试

由于固体表面的结构非常复杂，一般不会是光滑的表面，而是存在各种类型、大小的孔结构，又因为固体粉末极其微小，不能用直接的方法去测量，所以为了详细了解样品的孔隙信息，对所得样品 CoFe-LDH、CoFe-LDH-sc、CoFe-LDH-sc/PMS 进行了氮气吸附脱附测试，得到了样品氮气吸附-脱附曲线图和孔径分布图。根据 Brunauer-Emmet-Teller 方法，由表 3-1 得到 CoFe-LDH-sc 样品的比表面积最大，为  $126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，且根据 t-plot 方法分析了样品中应的微孔面积和孔体积，具体数据呈现在表 3-1 中。数据表明  $\text{scCO}_2$  处理后，会使得样品的比表面积增大，暴露更多的活性位点，促进电催化水分解中的快速质量传输。

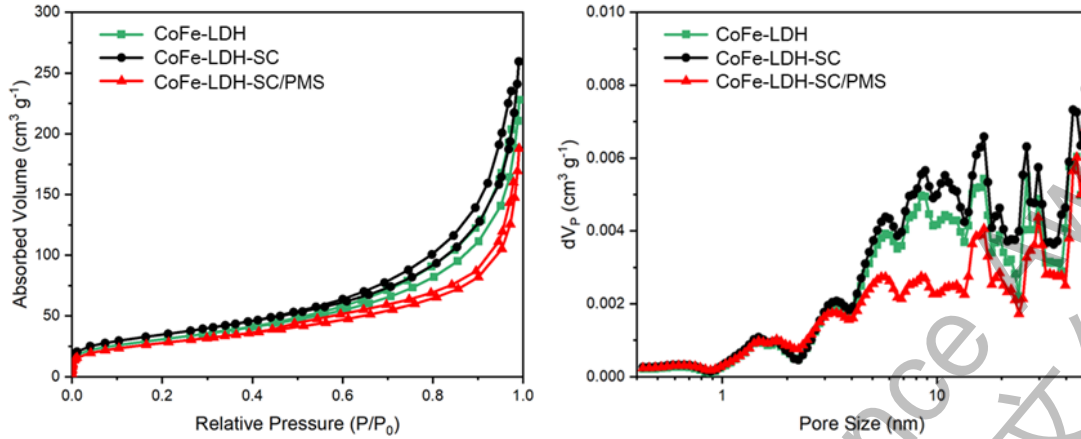


图 3-2 样品的 (a) 氮气吸附-脱附曲线图; (b) 孔径分布

表 3-1 由氮气吸附-脱附测试获得的不同温度样品的结构特征

样品	SSA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )			孔体积 ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	
	$S_{\text{BET}}^a$	$S_{\text{micro}}^b$	$S_{\text{ext}}^b$	$V_{\text{total}}^c$	微孔尺寸 (nm)
CoFe-LDH	112	7	105	0.34	0.33,1.88
CoFe-LDH-sc	126	8	118	0.40	0.39,1.88
CoFe-LDH-sc/PMS	102	18	84	0.28	0.27,1.66

<sup>a</sup> 使用 BET 方法计算得到的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) ;

<sup>b</sup> 使用 t-plot 方法计算得到的微孔面积( $S_{\text{micro}}$ ) ;

<sup>c</sup> 在相对压力为 0.97 时获得的孔体积( $V_{\text{total}}$ )。

### 3.1.3 Raman 分析

为进一步探究 2H-MoS<sub>2</sub> 转化为 1T-MoS<sub>2</sub> 所涉及的化学结构、相和形态等信息, 对块状 MoS<sub>2</sub> 和不同 scCO<sub>2</sub> 剥离压力的 MoS<sub>2</sub> 样品进行了拉曼光谱测试。当激光光源的高强度入射光被分子散射时, 大多数散射光与入射激光具有相同的波长, 但有极小一部分散射光的波长与入射光不同。这部分散射光波长的改变由测试样品的化学结构所决定, 如图 3-3 所示。对于初始谱, 378 和 402  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别归属于 2H-MoS<sub>2</sub> 的面内振动 E<sub>2g</sub> 模式和面外振动 A<sub>1g</sub> 模式<sup>[60]</sup>。经 scCO<sub>2</sub> 处理后, 在 145, 193, 226 和 326  $\text{cm}^{-1}$  处观察到 4 个新的拉曼峰, 分别属于 1T-MoS<sub>2</sub> 的 J1, J2, J2 和 J3 模式进一步证明形成了 1T 相 MoS<sub>2</sub><sup>[61]</sup>。以上说明在 scCO<sub>2</sub> 的作用下 2H-MoS<sub>2</sub> 成功转化为 1T-MoS<sub>2</sub>。

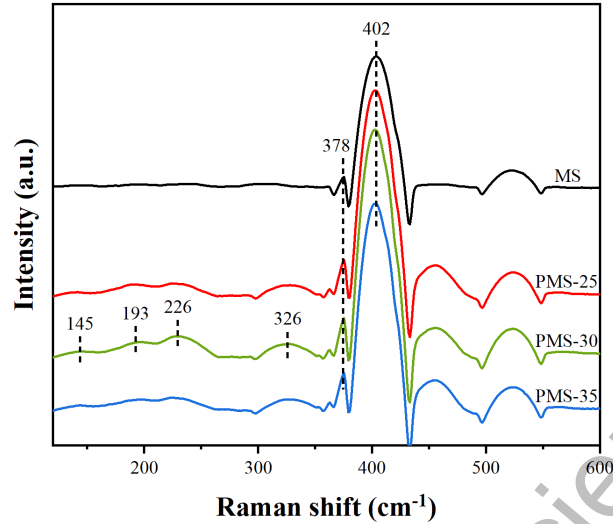


图 3-3 块状 MoS<sub>2</sub> 及在不同压力下剥离的 MoS<sub>2</sub> 样品的 Raman 图谱

### 3.1.4 FT-IR 分析

红外吸收光谱是由分子振动和转动跃迁所引起的，组成化学键或官能团的原子处于不断振动（或转动）的状态，其振动频率与红外光的振动频率相当。所以，用红外光照射分子时，分子中的化学键或官能团可发生振动吸收，不同的化学键或官能团吸收频率不同，可获得分子中含有何种化学键或官能团的信息。如图 3-4 所示，CoFe-LDH 的傅里叶变换红外光谱包含三个主要信号峰。以 3433 cm<sup>-1</sup> 为中心的宽而强的条带归因于羟基和层间水分子的 O-H 拉伸振动，1650 cm<sup>-1</sup> 和 1355 cm<sup>-1</sup> 的振动峰分别归因于吸附水分子的 H-O-H 弯曲振动和层间碳酸根离子的对称伸缩振动<sup>[62]</sup>。而在与 PMS 复合后，CoFe-LDH 的红外谱图主体没有发生大变化，说明 PMS 的加入未改变 CoFe-LDH 的构型。

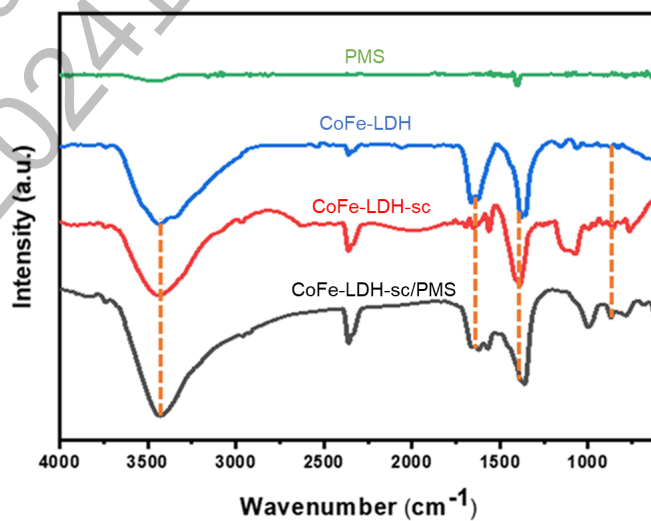


图 3-4 PMS、CoFe-LDH、CoFe-LDH-sc、CoFe-LDH-sc/PMS 的红外光谱图

### 3.1.5 XRD 分析

通过对样品进行粉末 X 射线衍射分析, 我们能够确定其晶体结构。如图 3-5, X 射线衍射图谱显示 CoFe-LDH 和 CoFe-LDH-sc 中  $11.4^\circ$ 、 $22.9^\circ$ 、 $34.4^\circ$  和  $60.3^\circ$  附近的衍射峰分别为 LDH 的 (003)、(006)、(012) 和 (110) 面, 说明了它们的 LDH 结构<sup>[63]</sup>。而经过  $\text{scCO}_2$  处理, CoFe-LDH-sc 相较 CoFe-LDH 来说 003 晶面衍射峰强度变低, 这是由于 CoFe-LDH 被剥离所致。CoFe-LDH-sc/PMS 中不仅含有上述 LDH 特征衍射峰, 还具有  $\text{MoS}_2$  的特征衍射峰, 分别位于  $14.4^\circ$ 、 $29.0^\circ$ 、 $32.7^\circ$ 、 $33.5^\circ$ 、 $35.9^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $49.9^\circ$ 、 $56.0^\circ$ 、 $58.3^\circ$  和  $60.1^\circ$ , 分别对应于  $\text{MoS}_2$  (ICDD Card No. 37-1492) 的 (002)、(004)、(100)、(101)、(102)、(103)、(006)、(104)、(106)、(110) 和 (108) 晶面<sup>[64]</sup>, 证明 CoFe-LDH 与  $\text{MoS}_2$  成功复合, 构建了异质结。

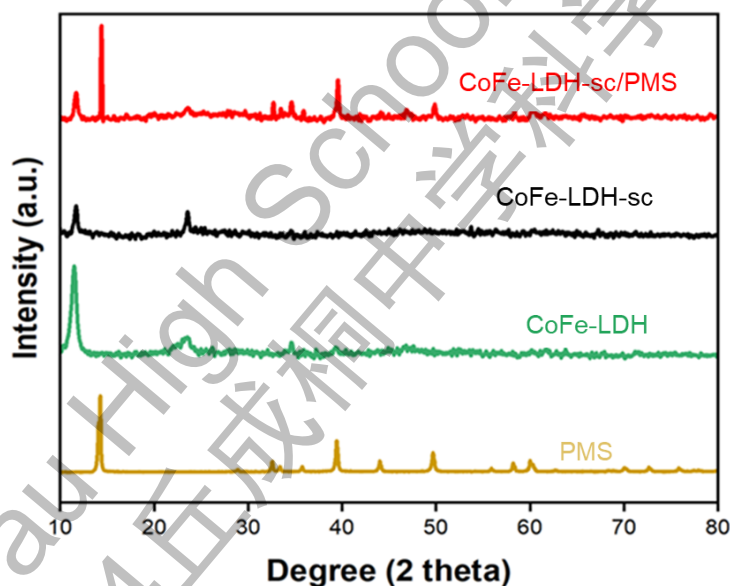


图 3-5 PMS、CoFe-LDH、CoFe-LDH-sc、CoFe-LDH-sc/PMS 的 XRD 图

## 3.2 电化学性能测试

### 3.2.1 电催化 HER 测试

图 3-6 为 CoFe-LDH-sc/PMS 电催化剂在 1 M KOH 溶液中的 HER 极化曲线。通过极化曲线可以读出不同材料在相同电流密度下的过电势。在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度 ( $j$ ) 下, CoFe-LDH-sc/PMS 电催化剂的过电势是 346 mV。相比之下, PMS、CoFe-LDH、CoFe-LDH-sc 这三种催化剂当电流密度到达  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时,



具有的过电势分别为 710、614 和 446 mV，对应的 HER 性能低。说明经过与复合 PMS 形成异质结，材料的电催化 HER 性能有所提高。

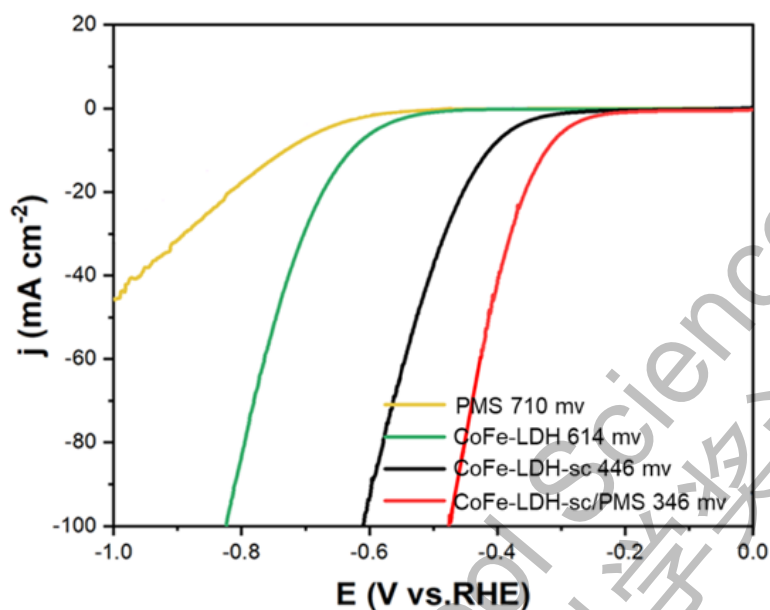


图 3-6 不同催化剂在 1 M KOH 溶液中，扫描速率为  $10 \text{ mV}^{-1}$  下的 HER 极化曲线

### 3.2.2 电催化 OER 测试

OER 测试与 HER 测试同理。不同催化剂在 1 M KOH 溶液中的 OER 极化曲线如图 3-7 所示。PMS、CoFe-LDH、CoFe-LDH-sc 在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下的过电势分别为 686、671 和 598 mV。CoFe-LDH-sc/PMS 在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下的过电势为 464 mV，电催化 OER 性能相较于前三种电催化剂有很大提升。

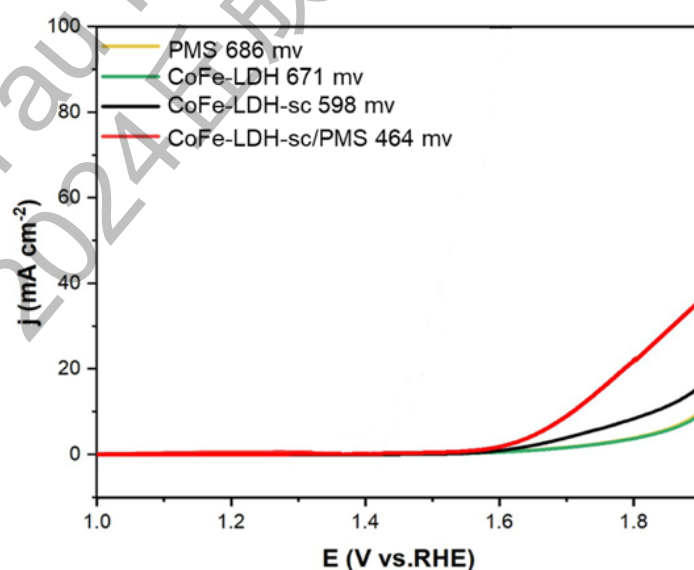


图 3-7 不同催化剂在 1 M KOH 溶液中，扫描速率为  $10 \text{ mV}^{-1}$  下的 OER 极化曲线

### 3.3 电催化全解水应用

如图 3-8 为复合材料 CoFe-LDH-sc/PMS 在 1 M KOH 溶液中催化全解水的照片。照片左边为发生析氧反应的碳棒电极，右边为发生析氢反应的铂碳电极。可以看出该催化剂对于电催化全解水有着良好的催化作用。在全解水反应过程中我们还观察到产氢的速率略快于产氧的速率，推测原因为上文中提到的 CoFe-LDH-sc/PMS 对应的电催化 HER 过电势略低于 OER 过电势。

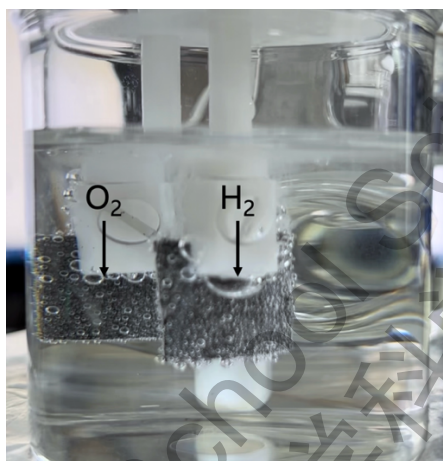


图 3-8 CoFe-LDH-sc/PMS 在 1 M KOH 溶液中催化全解水图片

### 3.4 CoFe-LDH-sc/PMS 电催化全解水反应机理

本工作 CoFe-LDH-sc/PMS 异质结材料全解水的微观示意图如图 3-9 结构图所示，阳极发生析氧反应，阴极发生析氢反应。在使用 scCO<sub>2</sub> 分别对 CoFe-LDH 和 MoS<sub>2</sub> 进行剥离过程中，2H-MoS<sub>2</sub> 转化为 1T-MoS<sub>2</sub>，形成 2 H 和 1 T 晶格匹配的异质结构，由于 1T 金属相具有良好导电性，这种具有横向异质结构的 MoS<sub>2</sub> 表现出高效的水裂解催化活性。

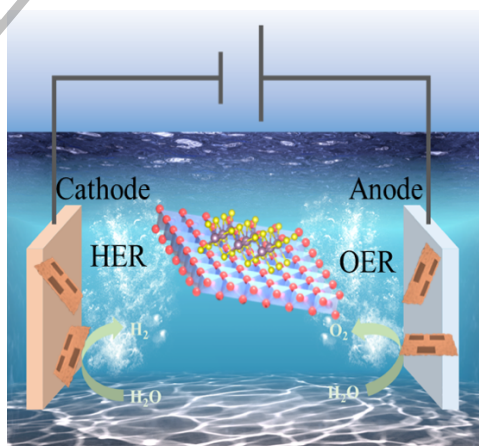


图 3-9 CoFe-LDH-sc/PMS 电催化全解水过程示意图

此外，我们通过测两种材料在水中的 Zeta 电位来表征胶体或纳米颗粒在溶液中表面电荷性质，如图 3-10 所示，通过测得的 Zeta 电位可以得知，CoFe-LDHs-sc 分散在水中所带电荷为正电，Zeta 电位约为+21.4 mV；而 PMS 分散在水中所带电荷为负电，Zeta 电位约为-42.5 mV。从理论上，CoFe-LDHs-sc 与 PMS 可以通过静电自组装的方法构建 2D/2D 异质结构，这是因为二者具有相反的表面电荷，从而在相互接近时会发生静电吸附作用，形成异质结构。

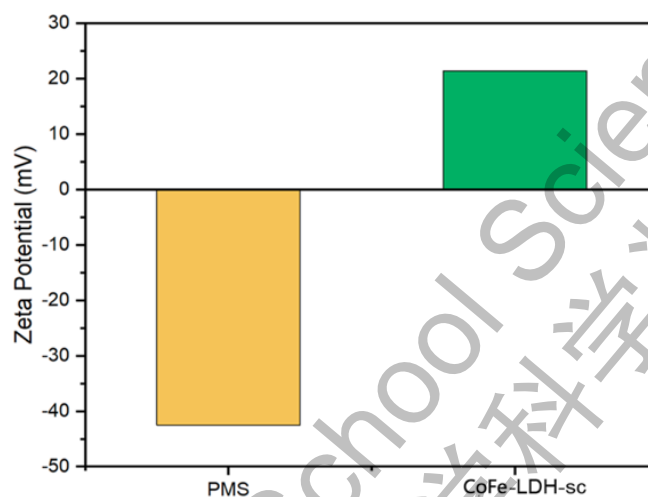


图 3-10 CoFe-LDH-sc 和 PMS 的 Zeta 电位

对于单组分催化剂的性能不是很理想，结合两种或两种以上催化材料来构建异质材料已成为一种提高催化剂活性的有效措施。CoFe-LDH 与 MoS<sub>2</sub> 组合成异质结，可以在两种材料接触的界面处产生电子再分布、产生协同效应，其中 2H-MoS<sub>2</sub> 转化为 1T-MoS<sub>2</sub> 使结构的组成和晶相改变产生新的界面结构，实现高效的全解水催化功能。CoFe-LDH-sc/PMS 异质结形成所带来的协同效应、电子相互作用等，可以调控异质结构的导电性、活性位点密度、影响位点对中间体的吸附能进而提高材料催化活性以及由于不同相的不同能带排列会导致在界面处发生电荷转移，有利于异质结构的表面电子调制。



## 第四章 结论

本研究采用水热法制备得到 CoFe-LDH, 而后利用  $scCO_2$  技术成功对块状 CoFe-LDH 和  $MoS_2$  进行剥离, 并在没有任何有机溶剂的帮助下使得  $MoS_2$  发生相转变, 制备了超薄 1T- $MoS_2$  和 CoFe-LDH 纳米片。进而, 利用简单的静电吸附法得到复合材料 CoFe-LDH- $sc/PMS$ 。与传统方法步骤繁琐、剥离后纳米片易团聚、使用有机溶剂污染环境等问题相比, 本研究所采用的复合材料制备方法不但合成过程简便、成本低、绿色环保, 还由于避免了繁琐的多步骤合成过程, 减少了纳米片的堆叠和团聚, 从而实现由二维材料剥离和静电吸附组成的高效异质结构筑方法。

TEM、SEM 等表征证实 CoFe-LDH 与  $MoS_2$  成功复合, 没有出现堆积和团聚现象, 且具有良好的利于电催化全解水的结构。经过在 1M KOH 溶液中分别进行 HER 和 OER 测试, 得到 CoFe-LDH- $sc/PMS$  的 HER 和 OER 过电势在  $10\text{ mA cm}^{-2}$  下分别为 346 mV 和 464 mV, 说明 CoFe-LDH- $sc/PMS$  同时具有着良好的 HER 和 OER 性能, 证实了制得的催化剂具有良好的电催化全解水性能。

## 参考文献

- [1] Wu, F., et al. (2024). Enhanced spin-polarized electric field modulating p-band center on Ni-doped CdS for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Small*, 2309439.
- [2] Guo, Z., Ye, W., Fang, X., Wan, J., Ye, Y., Dong, Y., Cao, D., & Yan, D. (2019). Amorphous cobalt-iron hydroxides as high-efficiency oxygen-evolution catalysts based on a facile electrospinning process. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(3), 687-693.
- [3] Dufour, J., et al. (2011). Hydrogen production from fossil fuels: Life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions. *Energy & Fuels*, 25(5), 2194-2202.
- [4] Gielen, D., & Boshell, F. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38-50.
- [5] Zhang, F., & Qi, Y. (2022). Photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Acta Chimica Sinica*, 80(6), 827-838.
- [6] Farhan, A., Murad, M., Qayyum, W., Nawaz, A., Sajid, M., Shahid, S., & Qamar, M. A. (2024). Transition-metal sulfides with excellent hydrogen and oxygen reactions: A mini-review. *Journal of Solid State Chemistry*, 329, 124445.
- [7] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- [8] Zhang, J., et al. (2023). Mechanistic insight into the synergy between platinum single atom and cluster dual active sites boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 35(25), 2300902.
- [9] Wu, F., et al. (2024). Enhanced spin-polarized electric field modulating p-band center on Ni-doped CdS for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Small*, 2309439.
- [10] Cai, J., et al. (2024). Interfacial synergistic effect of Ru nanoparticles embedded onto amorphous/crystalline WO<sub>3</sub> nanorods on boosting the pH-universal hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 343, 123502.

- [11] Liu, D., et al. (2022). Construction of rGO-coupled C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 2D/2D Z-scheme heterojunction to accelerate charge separation for efficient visible light H<sub>2</sub> evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 318, 121822.
- [12] He, R., & Ran, J. (2023). Dilemma faced by photocatalytic overall water splitting. *Journal of Materials Science & Technology*, 157, 107-109.
- [13] Chu, S., & Majumdar, A. (2022). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 488(7411), 294-303.
- [14] Muradov, N. (2017). Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(20), 14058-14088.
- [15] Gupta, S., et al. (2020). Metal boride-based catalysts for electrochemical water-splitting: A review. *Advanced Functional Materials*, 30(1), 1906481.
- [16] Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J., & Buisman, C. J. N. (2006). Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(12), 1632-1640.
- [17] Zang, Y., Lu, D.-Q., Wang, K., Li, B., Peng, P., & Lan, Y.-Q. (2023). A pyrolysis-free Ni/Fe bimetallic electrocatalyst for overall water splitting. *Nature Communications*, 14, 41542.
- [18] Li, Z., Hu, M., Wang, P., Liu, J., Yao, J., & Li, C. (2021). Heterojunction catalyst in electrocatalytic water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, 439, 213953.
- [19] Shao, Y., Yin, G., & Gao, Y. (2007). Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171(2), 558-566.
- [20] Li, G., Han, L., Wang, X., Cui, N. K., Moehring, P. R., Kidambi, D.-E., & Sun, Y. (2023). Dual hydrogen production from electrocatalytic water reduction coupled with formaldehyde oxidation via a copper-silver electrocatalyst. *Nature Communications*, 14, 41542.

- [21] Que, R., et al. (2021). Core-shell structure  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NiCo}$  LDH was used as a high-efficiency catalyst for overall water splitting. *Materials Letters*, 288, 129364.
- [22] Sun, L., Luo, Q., Dai, Z., & Ma, F. (2021). Material libraries for electrocatalytic overall water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, 444, 213953.
- [23] Ma, W., et al. (2023). Advanced Pt-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Nanoscale*, 15(28), 11759-11776.
- [24] Li, X., Cui, P., Zhong, W., et al. (2016). Graphitic carbon nitride supported single-atom catalysts for efficient oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 52(90), 13233-13236.
- [25] Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., et al. (2017). Molecule-level g- $\text{C}_3\text{N}_4$  coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 139(9), 3336-3339.
- [26] Li, T.-T., Wang, K., Sueyoshi, T., & Wang, D. D. (2021). ESG: Research progress and future prospects. *Sustainability*, 13(21), 11663.
- [27] Shi, J., Meng, N., Guo, Y., Yu, Y., & Zhang, B. (2021). Recent advances of two-dimensional materials for electrocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 42(2), 492-503.
- [28] Qiu, P., Xu, C., Zhou, N., Chen, H., & Jiang, F. (2018). Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with C-P bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 27-35.
- [29] Luo, B., Liu, G., & Wang, L. (2016). Recent advances in 2D materials for photocatalysis. *Nanoscale*, 8(13), 6904-6920.
- [30] Liao, G., Fang, J., Li, Q., Li, S., Xu, Z., & Fang, B. (2019). Ag-based nanocomposites: Synthesis and applications in catalysis. *Nanoscale*, 11(15), 7062-7096.
- [31] Stamate, A.-E., Pavel, O. D., Zavoianu, R., & Marcu, I.-C. (2020). Highlights on the catalytic properties of polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides: A review. *Catalysts*, 10(1), 57.

- [32] Yu, J., Yu, F., Yuen, M.-F., & Wang, C. (2021). Two-dimensional layered double hydroxides as a platform for electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(15), 9389-9430.
- [33] Qu, Q., Zhang, J. H., Wang, J., Li, Q. Y., Xu, C. W., & Lu, X. (2017). Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors. *Scientific Reports*, 7(1), 41542.
- [34] Wang, D. Y., Gong, M., Chou, H. L., Pan, C. J., Chen, H. A., Wu, Y., Lin, M. C., Guan, M., Yang, J., & Chen, C. W. (2015). Highly active and stable hybrid catalyst for overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5), 1587-1592.
- [35] Yang, L., Zhou, W., Hou, D., Zhou, K., Li, G., Tang, Z., Li, L., & Chen, S. (2015). Nanoscale phase engineering of MoS<sub>2</sub> with enhanced hydrogen evolution activity. *Nanoscale*, 7(12), 5203-5208.
- [36] Yang, S., Wang, Y., Zhang, H., Zhang, Y., Liu, L., Fang, L., Yang, X., Gu, X., & Wang, Y. (2019). MoS<sub>2</sub>/graphene hybrid for efficient hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis*, 371, 20-26.
- [37] Li, Z., Hu, M., Wang, P., Liu, J., Yao, J., & Li, C. (2021). Heterojunction catalyst in electrocatalytic water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, 439, 213953.
- [38] Kim, J., Heo, J. N., Do, J. Y., Chava, R. K., & Kang, M. (2019). Hybridization of MoS<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Nanomaterials*, 9(10), 1486.
- [39] Bazghale, F. S., Gilak, M. R., Pedram, M. Z., Torabi, F., & Naikoo, G. A. (2024). 2D nanocomposite materials for HER electrocatalysts—A review. *Heliyon*, 10(1), e23450.
- [40] Wei, H., et al. (2022). Interface engineering-induced 1T-MoS<sub>2</sub>/NiS heterostructure for efficient hydrogen evolution reaction. *Catalysts*, 12(9), 947.
- [41] Yang, J., et al. (2022). Phase engineering of metastable transition metal dichalcogenides via ionic liquid assisted synthesis. *ACS Nano*, 16(9), 15215-15225.



- [42] Wang, J., Fang, W., Hu, Y., Zhang, Y., Dang, J., Wu, Y., Zhao, H., & Li, Z. (2020). Different phases of few-layer MoS<sub>2</sub> and their silver/gold nanocomposites for efficient hydrogen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology*, 10(1), 154-163.
- [43] Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W. J., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., Yu, Y. C., Wang, J. T. W., Chang, C. S., & Li, L. J. (2012). Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 24(17), 2320-2325.
- [44] Yan, J., Huang, Y., Zhang, X. Y., Gong, X., Chen, C., Nie, G. D., Liu, X. D., & Liu, P. B. (2021). MoS<sub>2</sub>-decorated/integrated carbon fiber: Phase engineering well-regulated microwave absorber. *Nano-Micro Letters*, 13(1), 114-128.
- [45] Zhang, Q., Wang, Y., Zhu, X., Liu, X., & Li, H. (2021). 1T and 2H mixed phase MoS<sub>2</sub> nanobelts coupled with Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light. *Applied Surface Science*, 556, 149768-149777.
- [46] Nguyen, T. X., & Ting, J. M. (2017). Hybridized 1T/2H MoS<sub>2</sub> having controlled 1T concentrations and its use in supercapacitors. *Chemistry - A European Journal*, 23(68), 17348-17355.
- [47] Zhang, Y., Kuwahara, Y., Mori, K., Louis, C., & Yamashita, H. (2020). Hybrid phase 1T/2H-MoS<sub>2</sub> with controllable 1T concentration and its promoted hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 12(22), 11908-11915.
- [48] Kappera, R., Voiry, D., Yalcin, S. E., Branch, B., Gupta, G., Mohite, A. D., & Chhowalla, M. (2014). Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Materials*, 13(12), 1128-1134.
- [49] Sun, X., Wang, R., Wang, Q., & Ostrikov, K. K. (2024). Interface-engineered urchin-like CoFe-layered double hydroxide for high-efficiency electrocatalytic oxygen evolution. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 11(5), 1458-1471.

- [50] Tan L , Yu J , Wang C ,et al. Partial Sulfidation Strategy to NiFe-LDH@FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Heterostructure Enable High-Performance Water/Seawater Oxidation[J]. *Advanced functional materials*, 2022.
- [51] Tan, C., Cao, X., Wu, X. J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., Chen, J., Zhao, W., Han, S., & Nam, G. H. (2017). Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9), 6225-6331.
- [52] Deng, L., et al. (2021). Rational design of Schottky heterojunction with modulating surface electron density for high-performance overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 299, 120660.
- [53] Williams, G. R., & O'Hare, D. (2006). Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 16(30), 3065-3074.
- [54] Mohapatra, L., & Parida, K. (2016). A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28), 10744-10766.
- [55] Yan, K., Wu, G., & Jin, W. (2016). Recent advances in the synthesis of layered, double-hydroxide-based materials and their applications in hydrogen and oxygen evolution. *Energy Technology*, 4(3), 354-368.
- [56] Jia, X., Zhao, Y., Chen, G., Shang, L., Shi, R., Kang, X., Wu, L.-Z., Tung, C.-H., & Zhang, T. (2016). Ni<sub>3</sub>FeN nanoparticles derived from ultrathin NiFe-layered double hydroxide nanosheets: An efficient overall water splitting electrocatalyst. *Small*, 12(10), 1502585-1502585.
- [57] Ge, T., Wei, Z., Zheng, X., & Xu, Q. (2021). CO<sub>2</sub>-assisted synthesis of 2D amorphous MoO<sub>3-x</sub> nanosheets: From top-down to bottom-up. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(5), 1554-1559.
- [58] Budisa, N., & Schulze-Makuch, D. (2014). Supercritical carbon dioxide and its potential as a life-sustaining solvent in a planetary environment. *Life*, 4(3), 331-340.

- [59] Qi, Y., Xu, Q., Wang, Y., Yan, B., Ren, Y., & Chen, Z. (2016). CO<sub>2</sub>-induced phase engineering: Protocol for enhanced photoelectrocatalytic performance of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets. *ACS Nano*, 10(2), 2903-2909.
- [60] Qi, Y., Xu, Q., Wang, Y., Yan, B., Ren, Y., & Chen, Z. (2016). CO<sub>2</sub>-Induced phase engineering: Protocol for enhanced photoelectrocatalytic performance of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets. *ACS Nano*, 10(2), 2903-2909.
- [61] D.S. Lei, W.T. Gui, X. Zhao, X.Z. Tian, W. Xiao, J.Q. Xue, Y.B. Wang, X.Y. Peng, New insight into poor flotation recovery of fine molybdenite: An overlooked phase transition from 2H to 1T MoS<sub>2</sub>, *Sep. Purif. Technol.* 304 (2023) 122286-122294.
- [62] Nguyen, T. X., Ting, J. M., & Liu, G. (2023). High entropy promoted active site in layered double hydroxide for ultra-stable oxygen evolution reaction electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 466, 143352.
- [63] Kwon, D., Han, J., & Kim, S. (2020). Tuning the base properties of Mg-Al hydrotalcite catalysts using their memory effect. *Journal of Energy Chemistry*, 46, 229-236.
- [64] Chen, X. L., Shi, T., Zhong, K. L., Wu, G. L., & Lu, Y. (2020). Capacitive behavior of MoS<sub>2</sub> decorated with FeS<sub>2</sub>@carbon nanospheres. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122238.

## 致谢

三位参赛学生均为北京师范大学第二附属中学国际部高三学生。指导老师杨冬月老师为校内化学老师，负责教学及化学实验室管理。杨老师为本研究提供了无偿指导。

本研究选题来自于三位同学对环境问题的持续关注。我们小学时经历都过北京雾霾最严重的阶段，当时了解到雾霾有毒颗粒物的主要来源是燃烧化石燃料的机动车尾气。这段经历一直促使着我们持续思考是否有更为清洁、绿色的能源。北京冬奥会期间，我们看到了氢能源汽车示范运行的新闻，了解到氢燃料是一种极具潜力的绿色能源。作为化学方向学生，我们希望通过深入了解氢能制取和利用过程，为新技术的推广和进步做出点滴贡献。

结合文献研读，我们认识到电催化全解水是一种重要的绿色制氢方法。在电催化全解水中需要使用催化剂，二维材料在催化剂中应用广泛，但存在两个问题：容易堆叠，需要进行剥离；单一一种二维材料无法兼具优异的水氧化和水还原性能。针对第一个问题，超临界二氧化碳能够将二维材料剥离成更薄的纳米片。针对第二个问题，则可以构建异质结材料。所以我们选择先用超临界二氧化碳将剥离二维材料，再用两种材料构建异质结。

要完整实施这一过程，我们需要专业化学实验室的支持。校内实验室可以为我们提供烘箱、水热反应釜等基础实验设备，及所需药品。但超临界二氧化碳仪等设备需要大学实验室支持，此处得到杨老师的热心助力，通过她在北京师范大学化学课题组的资源，为我们争取到了超临界二氧化碳萃取仪和电化学工作站的使用权限。实验过程中，杨老师为我们提供了实验设计和仪器操作方面的帮助。为了快速熟悉和适应设备，杨老师还邀请了在读研究生为我们提供答疑。

最后，经反复实验得到的样品，我们联系“科学指南针”这所检测机构进行扫描电子显微镜、傅立叶红外等表征。收到检测机构给出的数据以及电化学测试数据后，赵邦诺同学负责使用OriginX这一软件进行数据处理和绘图。

论文写作环节，蔡昊霖负责组织三位同学分工编写，共同完成论文。具体分工为，李悦然负责第一章研究背景中光/电催化全解水机理和第三章电催化测试相关的内容，赵邦诺负责第三章表征相关的内容与第四章结论。蔡昊霖负责研究背景中与二维材料和超临界二氧化碳以及第二章实验部分的内容及终稿修改。杨老

师从文章的逻辑连贯性和内容丰富度等角度，曾多次给出有益的建设性意见。大家齐心协力完成了论文写作。

在此由衷感谢杨冬月老师、北师大二附国际部、北师大在研究中提供的指导和帮助。

2024 S.-T. Yau High School Science Award  
仅用于2024丘成桐中学科学奖论文公示