

铜、钴、铁掺杂对二硫化钼电催化析氢性能的影响

胡陈艳¹, 陈联合国²

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 武汉 430205; 2. 中国科学院 水生生物研究所, 武汉 430072)

摘要: 二硫化钼(MoS_2)作为有望替代贵金属铂,进行电催化析氢反应(HER)的良好催化剂,其性能受到自身活性位点密度的限制.采用一步水热法合成不同过渡金属铜(Cu)、钴(Co)、和铁(Fe)掺杂的花形 MoS_2 ,并利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X-射线衍射仪(XRD)及 X-射线光电子能谱分析仪(XPS)对所合成样品进行结构表征,电化学测试考察不同过渡金属掺杂的 MoS_2 电催化产氢性能.结果显示,摩尔分数为 0.50% 的 3 种过渡金属掺杂对 MoS_2 的形貌和晶体结构均没有明显影响,但 Cu 和 Co 掺杂可以显著提高 MoS_2 的电催化析氢效果,表现为 MoS_2 析氢过电位及 Tafel 斜率的降低,原因可能在于 Cu 和 Co 掺杂能减小 MoS_2 电催化析氢过程的电荷转移阻力.进一步对 Cu 和 Co 的掺杂量进行优化,结果表明摩尔分数为 0.75% 的 Cu 和 1.00% 的 Co 分别为最佳量,且制备所得材料 0.75%Cu@ MoS_2 和 1%Co@ MoS_2 在电催化析氢反应中具有一定的稳定性.

关键词: 过渡金属掺杂;电催化析氢;二硫化钼

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2024)05-0067-07

温室效应和能源枯竭是人类面临亟须解决的两大难题,可持续的非化石燃料能源的开发和利用迫在眉睫.氢气(H_2)燃烧热值高($285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),副产物绿色环保,是理想的能源载体.近年来,探究如何经济有效地制造氢气一直是氢能应用的重中之重^[1].电催化分解水产氢快速高效,同时具有高选择性和高性价比等特点,在高效制氢技术的研发方面具有很大优势,其核心依赖于具有高活性和稳定性的产氢催化剂,以提高电催化析氢反应的效率.目前,这一催化剂还主要局限于价格高、地球储量少的贵金属铂,无法满足大规模商业化应用的需要^[2].因而,对具有优异 HER 催化性能的非贵金属催化剂的寻找尤为紧迫和必要.

2005 年,科研人员通过计算发现,二维层状二硫化钼(2D MoS_2)的吸氢吉布斯自由能大约为 0.1 eV,能很好地平衡 HER 过程中氢在催化剂表面的吸附和解析,理论上具有可与铂媲美的催化活性^[3].同时, MoS_2 材料(电)化学性能稳定、成本低,因而在产氢方面引起了广泛关注^[4-7].然而,进一步的研究发现,纯 MoS_2 催化 HER 的活性位点主要集中于其少量暴露的边缘原子,而不是具有较大面积的内表面^[8].另外,低的本征电导率也使得 MoS_2 的电子传递速度较差.为了克服这些缺点,进一步提高 MoS_2 催化 HER 的实际性能,对其进行缺陷、形貌、结构相的调控和优化等策略已有所报道^[9-13].例如, XIE 等^[14]通过调节前驱体物质的比例,合成了富有丰富缺陷的高催化活性 MoS_2 纳米片.王易娜等^[15]将颗粒状 MoS_2 与石墨烯复合,有效提高其 HER 催化活性.然而,这些方法大多制备过程比较复杂,成本较高,例如对条件要求很高的气相沉积(CVD)或化学剥离等,对其 HER 催化性能的提高离实际应用也有一定的差距.

收稿日期: 2023-11-13; **修回日期:** 2024-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金(31971236); 武汉工程大学科学研究基金(K202251).

作者简介(通信作者): 胡陈艳(1983-),女,河南信阳人,武汉工程大学讲师,硕士生导师,研究方向为环境功能材料、污染物的毒性及去除研究, E-mail: huchenyan1984@126.com.

引用本文: 胡陈艳,陈联合国.铜、钴、铁掺杂对二硫化钼电催化析氢性能的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(5):67-73.(Hu Chenyan, Chen Lianguo. Effect of Cu, Co, and Fe doping on electrocatalytic hydrogen evolution of MoS_2 [J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(5): 67-73. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.11.13.0001.)

杂原子掺杂在材料的物理化学及电子结构改性等方面具有广泛应用.在电催化析氢领域,非金属(氮,氟等)及金属(铂,镍等)掺杂亦可通过活化 MoS_2 部分内表面及/或边缘、优化吸氢自由能、增加电子传递速率等,提高其性能^[16-17].如溶剂热法合成的锌原子掺杂 MoS_2 活性点位明显增多,HER 活性显著提升^[18].镍掺杂也可以降低 HER 反应起始的水分解动力学屏障,利于氢氧根从催化剂表面的脱附,进而提高 HER 反应速度^[19].另外,过渡金属与 MoS_2 在电催化分解水产氢的“火山型曲线”图上(HER volcano chart)占据相反位置,即在氢的吸附和解析方面各具优势^[3].因而,利用过渡金属掺杂 MoS_2 ,有望进一步优化其表面吸氢自由能,提高其电催化析氢性能,但不同过渡金属掺杂的性能比较还未见报道.基于此,本研究利用一步水热合成法,在温和条件下制备了 3 种不同过渡金属铜(Cu)、钴(Co)和铁(Fe)掺杂 MoS_2 ,并通过各种物理化学表征和电化学分析,探究了过渡金属掺杂对 MoS_2 电催化 HER 性能的影响.结果显示,Cu 和 Co 掺杂在提高 MoS_2 催化析氢方面性能显著,且明显优于 Fe 掺杂.鉴于对高效水分解产氢催化剂的紧迫需求,本研究的开展可能会为其电极催化剂的设计和开发提供新思路.

1 材料与方法

1.1 不同金属(Cu、Co、Fe)掺杂 MoS_2 的制备

纯 MoS_2 的制备参照文献[14].简述如下:将 1 mmol 四水钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯,阿拉丁)和 30 mmol 硫脲(分析纯,阿拉丁)溶于 35 mL 去离子水,超声 10 min,然后转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中,220 °C 反应 18 h.自然冷却至室温后,反复离心洗涤得黑色固体,置于 60 °C 烘箱中干燥过夜,制备得纯 MoS_2 .

Cu 掺杂 MoS_2 的制备:按 Cu 原子与 MoS_2 物质的量之比为 0.25%、0.50%、0.75% 和 1.00% 的比例分别将 1.75×10^{-2} 、 3.50×10^{-2} 、 5.25×10^{-2} 、 7.00×10^{-2} mmol 硝酸铜与 MoS_2 合成前驱体一起溶于去离子水中,其余同 MoS_2 合成步骤,制备所得样品分别命名为 0.25%Cu@ MoS_2 ,0.5%Cu@ MoS_2 ,0.75%Cu@ MoS_2 和 1%Cu@ MoS_2 .

Co 和 Fe 掺杂 MoS_2 的制备分别利用硝酸钴和硝酸铁作为 Co 源和 Fe 源,其他步骤同上(Co 1.25% 掺杂比例中硝酸钴用量为 8.75×10^{-2} mmol,Fe 的掺杂只考察了 0.50% 比例).

1.2 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,Hitachi S-4800)对样品的形貌进行观察.X-射线衍射仪(XRD,Bruker AXS D8)利用 40 kV,40 mA 的 Cu $K\alpha$ 作为射线源,测试角度为 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$.采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ThermoFischer ESCALAB 250Xi)分析样品表面元素组成和价态,并用 284.8 eV 的 C 1s 标准峰对数据进行校准.

1.3 电化学测试和分析

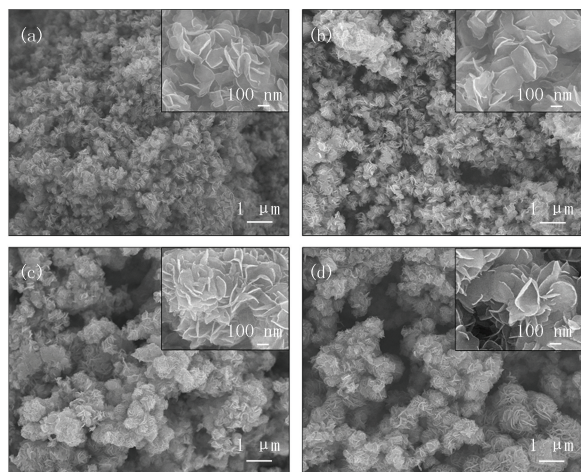
电化学测试在上海辰华电化学工作站(CHI660D,CH Instruments)上完成.以催化剂修饰的玻碳电极(直径 3 mm)为工作电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,组成三电极体系,电解液为氮气饱和的 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液.工作电极的制备是将含有不同 MoS_2 催化剂(2 mg/mL)的甲醇溶液分 5 次,共计 100 μL 滴加(20 $\mu\text{L}/\text{次}$)至打磨干净的玻碳电极上.线性扫描伏安(LSV)测试时扫描速率为 5 mV/s,不进行 iR 补偿校准.在 250 mV 过电位下进行电化学阻抗谱的测定,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz.所测电压利用能斯特方程 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \text{ V}$,转化为可逆氢电极电位(RHE).

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

图 1 为所制备的纯 MoS_2 及 0.5%TM@ MoS_2 (TM=Cu,Co,Fe)样品的 FESEM 形貌图.从图 1(a)可以看出,纯 MoS_2 呈花形,包含数片尺寸在 300~400 nm,厚度仅有 2~4 nm 的超薄花瓣.这一超薄结构能暴露更多 MoS_2 边缘析氢活性位点,有利于其电催化析氢^[14,20].0.5%Cu@ MoS_2 (图 1(b)),0.5%Co@ MoS_2 (图 1(c)),0.5%Fe@ MoS_2 (图 1(d))显示出与纯 MoS_2 相似的形貌结构,说明过渡金属掺杂对 MoS_2 形貌的影响不显著.

利用 XRD 对所合成样品的物相结构进行分析,结果如图 2 所示.纯 MoS_2 与 $0.5\% \text{TM}@\text{MoS}_2$ ($\text{TM} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 均显示出明显的衍射峰,且与 $2\text{H}-\text{MoS}_2$ 标准卡(JCPDS card No.73-1508)相吻合,说明制备所得材料为 2H 相 MoS_2 . 14.39° 、 39.65° 、 58.56° 处的衍射峰分别归属于 MoS_2 的 (002)、(103) 及 (110) 晶面, (100) 与 (101) 晶面对应衍射峰有所重叠,在 33° 附近显示出一个较宽的峰. $0.5\% \text{TM}@\text{MoS}_2$ ($\text{TM} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 的 XRD 谱图与纯 MoS_2 没有明显区别,可能因为掺杂的过渡金属的量比较少,已很好地分散在 MoS_2 的晶格中,因而不会明显影响其晶体结构.



(a) 纯 MoS_2 ; (b) $0.5\% \text{Cu}@\text{MoS}_2$; (c) $0.5\% \text{Co}@\text{MoS}_2$ 和 (d) $0.5\% \text{Fe}@\text{MoS}_2$; 内插图图为各材料的局部放大图.

图1 不同样品的FESEM形貌图

Fig.1 FESEM morphologies of different samples

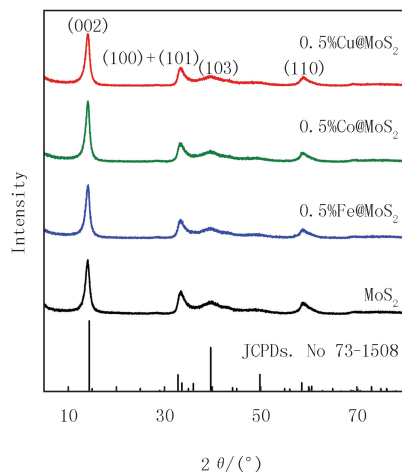


图2 纯 MoS_2 及不同过渡金属 (Cu, Co 和 Fe) 掺杂 MoS_2 的 XRD 图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of different transition metals (Cu, Co and Fe) doped MoS_2 and pristine MoS_2

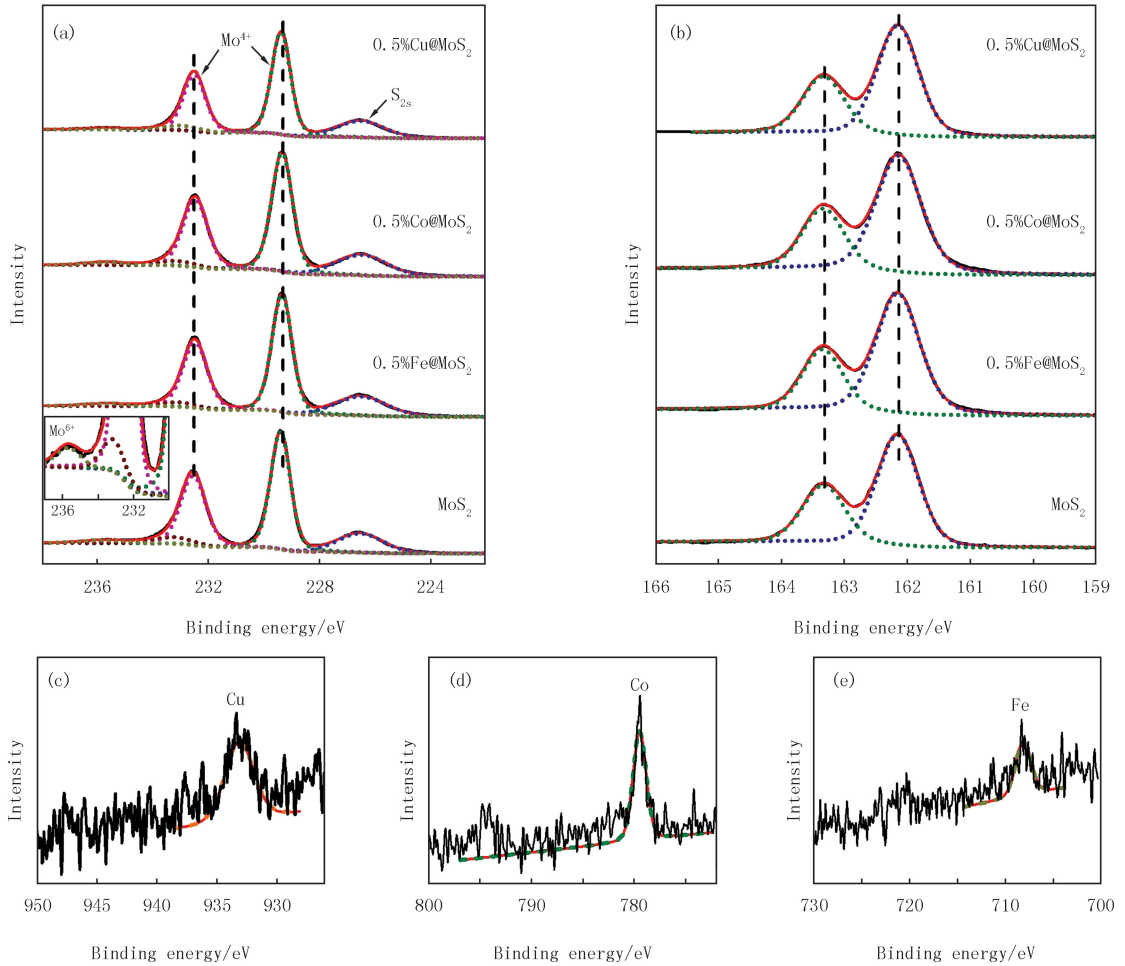
为了进一步了解所制备材料的元素组成及价态,对样品进行了 XPS 分析.图 3(a) 为纯 MoS_2 及 $0.5\% \text{TM}@\text{MoS}_2$ ($\text{TM} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 的 $\text{Mo} 3\text{d}$ 谱分峰图,其中 229.4 和 232.5 eV 分别对应于 MoS_2 的 $\text{Mo}^{4+} 3\text{d}_{5/2}$ 和 $3\text{d}_{3/2}$ 轨道. 233.3 和 236.0 eV 处也观察到 Mo^{6+} 对应的峰(图 3(a) 内插图),可能由于样品放置于空气中,表面 Mo^{4+} 氧化所致^[16]. 另外, 226.4 eV 处对应的峰则属于 S 元素的 2s 轨道.图 3b 为样品的 S 2p 图, 163.3 及 162.2 eV 分别对应 S^{2-} 的 $2\text{p}_{1/2}$ 及 $2\text{p}_{3/2}$,证明所制备材料为 MoS_2 ,无其他价态.图 3(c-e) 分别为 $0.5\% \text{Cu}@\text{MoS}_2$ 样品的 Cu 2p, $0.5\% \text{Co}@\text{MoS}_2$ 的 Co 2p, 及 $0.5\% \text{Fe}@\text{MoS}_2$ 的 Fe 2p 图.这些明显存在的各掺杂元素轨道图,说明其已成功掺入 MoS_2 中.

2.2 不同过渡金属掺杂对 MoS_2 电催化析氢性能的影响

在标准三电极体系下,测试分析纯 MoS_2 及 $0.5\% \text{TM}@\text{MoS}_2$ ($\text{TM} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) 的电催化析氢性能,电解液为氮气饱和的 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液.图 4(a) 为各电极阴极极化曲线.优异的电催化析氢催化剂需要具有较低的 HER 过电位,即析氢反应的起始电位较低.从图 4(a) 分析可知, $0.5\% \text{Cu}$ 和 $0.5\% \text{Co}$ 掺杂的 MoS_2 均具有比纯 MoS_2 低的起始电位,且随着阴极电位的增加,电流迅速上升.进一步对比分析各电极在电流为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位 (η_{10}) 可知(图 4(b)), $0.5\% \text{Cu}@\text{MoS}_2$ 和 $0.5\% \text{Co}@\text{MoS}_2$ 电极的 η_{10} 分别为 250 mV 和 309 mV ,远小于纯 MoS_2 (352 mV),表明 Cu 和 Co 的掺杂可显著提高 MoS_2 的电催化析氢活性. 相比而言, Fe 的掺杂不利于 MoS_2 电催化析氢,其 η_{10} 需要达到 439 mV .与其他报道相比^[14],本研究测试的 MoS_2 HER 活性相对较弱,可能与电极的制备有关,在后续的研究中还需重点关注.

Tafel 斜率是电催化析氢材料的内在特性,反映电催化析氢过程的动力学特征,是分析电极材料性能的一个重要指标. Tafel 方程可表述为 $\eta = a + b \cdot \lg |j|$,其中 η 、 a 、 b 、 j 分别为过电位、常数、Tafel 斜率及电流密度.由 Tafel 方程可知 Tafel 斜率越小,电催化反应速度越快,析氢性能越好.图 4(c) 展示了纯 MoS_2 、 $0.5\% \text{Cu}@\text{MoS}_2$ 、 $0.5\% \text{Co}@\text{MoS}_2$ 及 $0.5\% \text{Fe}@\text{MoS}_2$ 的 Tafel 斜率,分别为 199 、 134 、 129 及 $147 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. 3 种过渡金属掺杂 MoS_2 的 Tafel 斜率均比纯 MoS_2 小,即电势往阴极推动过程中,其电流上升较快,析氢反应速度增加较快.

纯 MoS_2 及 Cu、Co、Fe 掺杂 MoS_2 电极的电化学阻抗谱如图 4(d) 所示。0.5% Cu 和 0.5% Co 掺杂 MoS_2 电极在 HER 过程中阻抗谱半圆明显比纯 MoS_2 小, 即其界面电荷转移阻力明显较小, 这也意味着 Cu 和 Co 的掺杂可以提高 MoS_2 表面电荷转移速度, 进而加快析氢反应。Fe 掺杂虽然可以减小 MoS_2 电极的 Tafel 斜率, 但其界面电荷转移阻力明显大于纯 MoS_2 , 因而所需 HER 析氢过电位较高, 具体原因还需要进一步深入研究。



(a) Mo 3d; (b) S 2p; (c) 0.5%Cu@MoS₂ Cu 2p; (d) 0.5%Co@MoS₂ Co 2p; (e) 0.5%Fe@MoS₂ Fe 2p 高分辨图。

图3 纯 MoS_2 及不同过渡金属(Cu, Co和Fe)掺杂 MoS_2 的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectra of pristine MoS_2 and different transition metals(Cu, Co and Fe) doped MoS_2

2.3 Cu 和 Co 掺杂量的优化

0.5% Cu 和 Co 掺杂对 MoS_2 电催化析氢性能有显著提高(图 4), 因而为了优化 Cu 和 Co 的掺杂量, 进一步合成了摩尔分数为 0.25%、0.75%、1.00% Cu 掺杂的 MoS_2 , 以及 0.25%、0.75%、1.00%、1.25% Co 掺杂的 MoS_2 . 各电极的电催化析氢性能结果见图 5. 从图 5(a) 可知, Cu 的掺杂明显提高 MoS_2 电催化析氢活性, 且随着掺杂比例的增多, 效果越来越显著, η_{10} 析氢过电位从 352 mV (0.25% Cu@ MoS_2) 降至 248 mV (0.75% Cu@ MoS_2) (图 5(a) 内插图). 然而, 随着 Cu 掺杂量的进一步增加, 其析氢活性有所下降, 1% Cu@ MoS_2 的 η_{10} 过电位增至 311 mV, 这可能是由于掺杂量过多引起材料活性位点的减少等原因. 各电极对应的 Tafel 斜率也呈现出相同规律, 具体表现为 0.75% Cu@ MoS_2 的 Tafel 斜率最小 ($113 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 其次为 0.5% Cu@ MoS_2 ($134 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 1% Cu@ MoS_2 ($149 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 0.25% Cu@ MoS_2 ($189 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), MoS_2 ($199 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$).

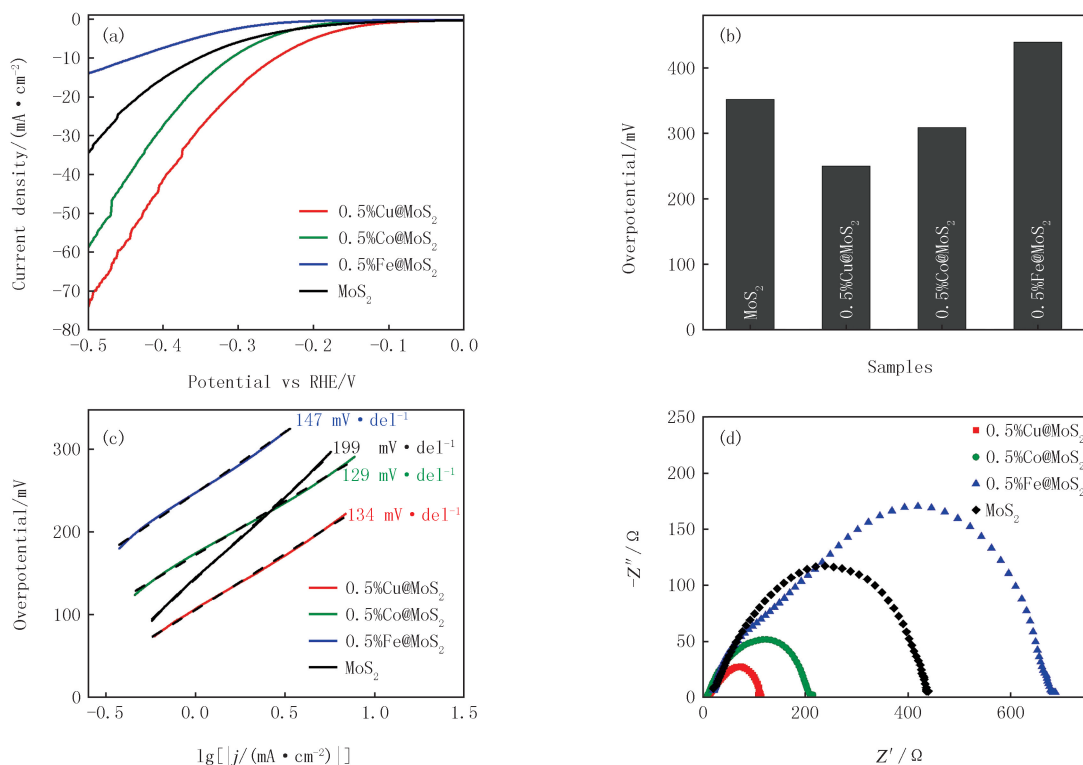
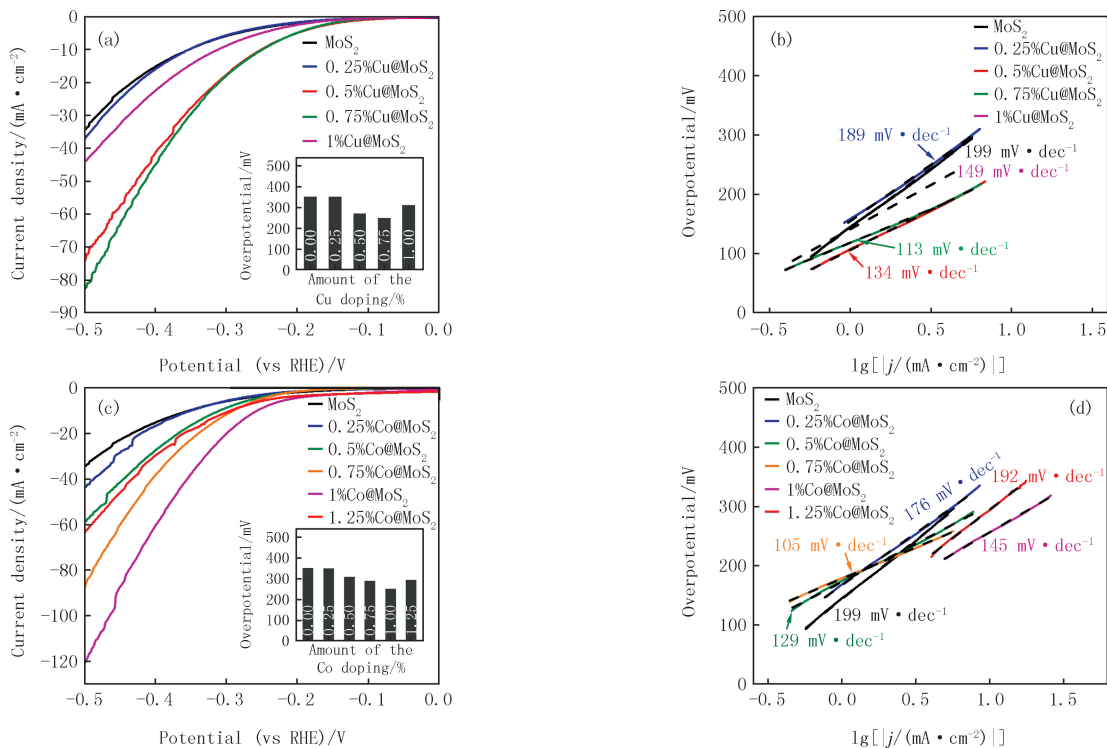


图4 纯 MoS_2 及0.5%TM@ MoS_2 (TM=Cu, Co, Fe)在氮气饱和0.5 mol/L H_2SO_4 电解液中的极化曲线(a), 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流时对应过电位(b), Tafel曲线(c)及电化学阻抗图(d)

Fig. 4 Polarization curves(a), overpotential at 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b), Tafel plot(c) and impedance spectra(d) of pristine MoS_2 and 0.5%TM@ MoS_2 (TM=Cu, Co, Fe) catalysts in N_2 -pergued 0.5 mol/L H_2SO_4



(a, b) MoS_2 及Cu@ MoS_2 ; (c, d) MoS_2 及Co@ MoS_2 ; (a, c) 内插图分别为各催化剂在10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流时对应的过电位.

图5 样品的极化曲线(a, c)及其对应的Tafel图(b, d)

Fig. 5 Polarization curves(a, c) and their co-responding Tafel plots(b, d)

Co 掺杂量的影响与 Cu 有着相似趋势,所需 η_{10} 过电位随着掺杂量的增加,逐渐从 350 mV(0.25%Co@MoS₂)降至 250 mV(1%Co@MoS₂) (图 5(c) 内插图). 因为过渡金属特性的不同,Co 掺杂的最优量为 1.00%,其 Tafel 斜率为 145 mV · dec⁻¹ (图 5d),远低于纯 MoS₂ (199 mV · dec⁻¹).

稳定性是拓展催化剂应用必然要考虑的重要因素,因此本实验利用多次循环伏安法测试所制备掺杂材料(0.75%Cu@MoS₂ 和 1%Co@MoS₂) 的电化学析氢反应的稳定性.图 6(a) 为起始和 100 次循环后的两种材料的极化曲线.通过对比可发现,在 100 次循环伏安测试之后,这两种材料仍然具有良好的电化学析氢性能,表现出一定的电化学稳定性.图 6(b) 中析氢过电位循环后略有上升,可能是由于测试过程中,部分材料的脱落所引起的.

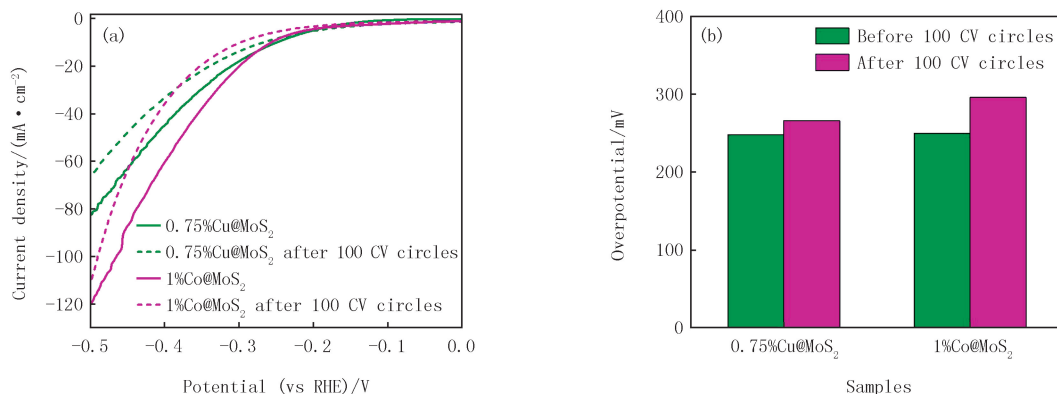


图6 起始以及100次循环伏安后0.75%Cu@MoS₂和1%Co@MoS₂样品的极化曲线(a)及其在10 mA · cm⁻²电流时对应过电位(b)

Fig. 6 Polarization curves of 0.75%Cu@MoS₂ and 1%Co@MoS₂ before and after 100 CV circles(a) and their corresponding overpotentials at 10 mA · cm⁻² (b)

3 结 论

本研究采用温和的一步水热合成法,成功将 3 种过渡金属(Cu,Co,Fe)掺入二维片层花状 MoS₂ 电催化剂.尽管过渡金属掺杂没有明显影响 MoS₂ 的形貌和晶体结构,但电化学分析结果证明,Cu 和 Co 掺杂可显著增强 MoS₂ 电催化析氢活性,具体表现为适当的掺杂量可降低析氢过电位及 Tafel 斜率,可能原因是 Cu 和 Co 掺杂能减小 MoS₂ HER 过程的界面电荷转移阻力,进而促进其表面析氢反应.Fe 掺杂对 MoS₂ 析氢性能的影响较复杂,其所需过电位较高,但 Tafel 斜率较小.

参 考 文 献

- [1] YANG W, CHEN S W. Recent progress in electrode fabrication for electrocatalytic hydrogen evolution reaction: a mini review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124726.
- [2] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [3] HINNEBANN B, MOSES P G, BONDE J, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(15): 5308-5309.
- [4] WANG H, XIAO X, LIU S Y, et al. Structural and electronic optimization of MoS₂ edges for hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(46): 18578-18584.
- [5] GAO Y P, HOU Z Q, HUANG K J. Nanosheets assembling three-dimensional molybdenum disulfide nanospheres for efficient hydrogen evolution reaction[J]. Materials Letters, 2019, 255: 126594.
- [6] MARINOV A D, BRAVO PRIEGUE L, SHAH A R, et al. Ex situ characterization of 1T/2H MoS₂ and their carbon composites for energy applications, a review[J]. ACS Nano, 2023, 17(6): 5163-5186.
- [7] MONDAL A, VOMIERO A. 2D transition metal dichalcogenides-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(52): 2208994.
- [8] TSAI C, ABILD-PEDERSEN F, NØRSKOV J K. Tuning the MoS₂ edge-site activity for hydrogen evolution via support interactions[J]. Nano Letters, 2014, 14(3): 1381-1387.

- [9] JIAO S L, YAO Z Y, XUE F, et al. Defect-rich one-dimensional MoS₂ hierarchical architecture for efficient hydrogen evolution: coupling of multiple advantages into one catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117964.
- [10] KWAK I H, KWON I S, DEBELA T T, et al. Two-dimensional MoS₂-melamine hybrid nanostructures for enhanced catalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(39): 22571-22578.
- [11] 李渊, 唐佳莹, 初园园, 等. 不同形貌 MoS₂ 电催化剂的制备及其析氢性能[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(1): 31-35.
LI Y, TANG J Y, CHU Y Y, et al. Preparation of MoS₂ electrocatalyst with different morphologies and catalytic performance of hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(1): 31-35.
- [12] XIE J F, YANG X Y, XIE Y. Defect engineering in two-dimensional electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4283-4294.
- [13] NIU S W, CAI J Y, WANG G M. Two-dimensional MoS₂ for hydrogen evolution reaction catalysis: the electronic structure regulation[J]. *Nano Research*, 2021, 14(6): 1985-2002.
- [14] XIE J F, 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.
- [15] 王易娜, 杜记民, 李凯迪, 等. MoS₂-石墨烯的制备及其电催化析氢性能的研究[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(4): 690-696.
WANG Y N, DU J M, LI K D, et al. Preparation of MoS₂/graphene composites and its electrocatalytic water splitting performance[J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(4): 690-696.
- [16] XUE J Y, LI F L, ZHAO Z Y, et al. In situ generation of bifunctional Fe-doped MoS₂ nanocanopies for efficient electrocatalytic water splitting[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(16): 11202-11209.
- [17] LI R Z, LIANG J, LI T S, et al. Recent advances in MoS₂-based materials for electrocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(14): 2259-2278.
- [18] SHI Y, ZHOU Y, YANG D R, et al. Energy level engineering of MoS₂ by transition-metal doping for accelerating hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(43): 15479-15485.
- [19] ZHANG J, WANG T, LIU P, et al. Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(9): 2789-2793.
- [20] 高志永, 胡战强. 纳米片状 CuCo₂O₄ 的合成及析氧性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(1): 34-41.
GAO Z Y, HU Z Q. Synthesis of CuCo₂O₄ nanoflakes for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2024, 52(1): 34-41.

Effect of Cu, Co and Fe doping on electrocatalytic hydrogen evolution of MoS₂

Hu Chenyan¹, Chen Lianguo²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: As a potential candidate to replace noble metal Pt for electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER), MoS₂ shows the performance limit in its active site density. In this work, one step hydrothermal synthesis was employed to prepare different transition metal (Cu, Co, Fe) doped flower-like MoS₂. Meanwhile, FESEM, XRD, XPS technologies were used to characterize the as-prepared materials, and electrochemical measurement was conducted to examine their HER properties. The results show that doping of 0.50% (molar fraction) transition metal in MoS₂ had no obvious influence on its morphology and phase structure. However, Cu and Co doping could significantly enhance the HER activities of MoS₂, exhibiting the reduced overpotential and Tafel slope. The possible reason could be the decreased charge transfer resistance during the HER process, as a result of the Cu and Co doping. The further optimization of the doping amounts of Cu and Co showed that 0.75% Cu and 1.00% Co (molar fraction) were their individual best concentrations for improving the HER performance of MoS₂, and thereby obtaining materials (0.75% Cu@MoS₂ and 1% Co@MoS₂) displayed good stability in HER reaction.

Keywords: transition metal doping; electrocatalytic hydrogen evolution; MoS₂

[责任编辑 赵晓华 陈留院]