

锶改性二硫化钼自支撑电极的制备及其光电催化析氢性能

田园园, 王朋涛, 苗艳艳, 焦鑫, 马小芳, 高芳

(山西工学院 新能源功能材料重点实验室, 山西 朔州 036000)

摘要: 光电催化分解水制氢技术是制备“绿氢”的有效途径之一, 开发低成本、高稳定性、高光电析氢效率的光电阴极是推动光电水解技术发展的必要途径. 采用一步水热法制备了碱金属元素 Sr 改性的二硫化钼(MoS_2) 自支撑电极, 并进行了光电水解制氢反应的应用研究. 通过 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光发射光谱(PL)等测试对 Sr 改性的 MoS_2 电极的物相结构进行表征与分析. 结果表明, Sr 原子以 SrMoO_4 的形式进入 MoS_2 晶体结构中, 使其晶格缺陷增加, 从而增加了光电阴极的析氢活性位点. 此外, Sr 的引入同时可降低光生载流子的复合概率. 通过优化 Sr 的加入量并对所制备的自支撑电极光电催化析氢性能进行测试, 可以发现适量的 Sr 改性可有效提升光电催化析氢性能. 其中, 当 Sr 加入量为 5% 时, 所制备的 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极光电响应电流密度提升了 20%. 这种通过对 MoS_2 进行碱金属元素改性的方法, 为提升非贵金属催化剂的光电催化性能的研究提供了新的借鉴.

关键词: 锶改性; 二硫化钼; 光电催化析氢; 水分解

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2024)05-0059-08

当今社会能源危机和环境问题日益严峻, 我国提出的“双碳”战略旨在推动我国能源消费模式变革. 以氢能为代表的新型清洁能源受到了众多科研工作者的广泛关注, 因此绿色高效制氢方案的开发成为当前热点研究课题之一, 其中光电分解水制氢被认为是制备“绿氢”的有效途^[1]. 二维层状结构纳米材料二硫化钼(MoS_2) 因其价格低廉, 且具有和铂接近的氢结合能, 被认为是最具潜能的取代贵金属铂基催化剂的材料^[2]. 研究表明, 层状结构的 MoS_2 具有约 1.8 eV 的禁带宽度, 可有效吸收可见光产生光生载流子用以激发水解反应^[3-4]. 然而实际开发 MoS_2 光电催化剂的过程中发现, 层状 MoS_2 的析氢活性位点位于其层状边缘缺陷处^[5-6], 而 MoS_2 纳米层内则显示出化学惰性. 同时, 在可见光下产生的光生载流子易复合导致了 MoS_2 催化剂的光电催化性能差^[7]. 文献表明通过对催化剂进行元素掺杂^[8]、能带工程^[9]或负载贵金属纳米颗粒^[10]等方式, 可以达到增加催化剂活性位点和降低光生载流子复合概率的目的, 从而提升催化剂的光电催化效率.

通过元素掺杂改性的方式以增强 MoS_2 的电催化析氢性能被广泛研究. 密度泛函理论计算和相关的实验指出, 以过渡金属元素 Co ^[11]、 Ni ^[12]、 Fe ^[13] 等对 MoS_2 催化剂进行掺杂改性可以增加其缺陷浓度, 达到增加析氢电催化活性位点的目的, 而通过碱金属元素改性 MoS_2 增强光电催化析氢性能的研究却鲜有报道. 以 TiO_2 为代表的光催化剂的改性工作中, 碱金属 Sr 可有效地掺入 TiO_2 的晶格中, 改变其晶粒尺寸和电子结构, 如付国柱等^[14] 采用水热法制备了 Sr 掺杂改性的 TiO_2 , 其光电转化效率提升了 11.5%. 此外, 胡婕等^[15] 将

收稿日期: 2023-12-19; **修回日期:** 2024-03-13.

基金项目: 山西省基础研究计划资助项目(202203021222328); 山西省高等学校教学改革创新项目(J20221431); 山西工学院科研启动经费项目(200101).

作者简介(通信作者): 田园园(1992-), 男, 山西浑源人, 山西工学院讲师, 博士, 主要从事自支撑电极的制备与电解水制氢方向研究, E-mail: ty20220418@163.com.

引用本文: 田园园, 王朋涛, 苗艳艳, 等. 锶改性二硫化钼自支撑电极的制备及其光电催化析氢性能[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(5): 59-66. (Tian Yuanyuan, Wang Pengtao, Miao Yanyan, et al. Preparation and photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction property of a self-supported electrode based on Sr-modified molybdenum sulfide[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(5): 59-66. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.12.19.0005.)

碱金属 Sr 掺入钙钛矿型氧化钼 LaMnO_3 的晶格中,使其晶格中缺陷浓度增加,电催化性能得到有效提升.因此,碱金属元素的掺杂改性与过渡金属元素同样具备增强催化剂光电催化性能的潜力.

本文采用一步水热法在金属钛片上制备了 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极,通过调控 Sr 元素前驱体的浓度,确定 Sr 的最佳加入量;对所制备的光电析氢电极进行了组成成分、微观形貌及结构表征与分析.结果表明,在一步水热法制备电极的过程中,碱金属元素 Sr 形成 SrMoO_4 进入 MoS_2 的晶体结构中,致使其晶格缺陷增加,光生载流子复合概率下降;光电化学测试结果表明,当 Sr 引入量为 5% 时, Sr 改性的 MoS_2 自支撑电极在 -150 mV 的过电位下,其光响应电流密度提升了 20%.

1 实验部分

1.1 材料

用于水热法制备 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极的实验药品:硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫脲(NH_2CSNH_2)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)购自上海麦克林生化科技有限公司;实验用金属钛片($300\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$)购自中诺新材(北京)科技有限公司;实验用去离子水是通过纯水机(TTL-6B)自制获得.文中所涉及的药品均为购买后直接使用,未进一步进行提纯.

1.2 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极的制备

导电基底钛片预处理:将金属钛片裁剪成 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的矩形,随后依次用五洁粉、乙醇、水进行超声清洗 30 min,最后放置鼓风干燥箱中备用.

水热法制备 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极的流程如附录图 S1 所示,首先配置 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_2CSNH_2 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液,固定 NH_2CSNH_2 的用量不变,并控制金属阳离子总物质的量浓度不变,梯度设定锶钼原子数比分别为:0 : 100、5 : 95、10 : 90、20 : 80、30 : 70,具体配比见附录表 S1 所示.将混合溶液超声振荡 0.5 h 后转移至 25 mL 聚四氟乙烯内胆中,并将经过预处理的金属钛基底放入内胆中,随后将反应釜置于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱 20 h;待反应结束后,取出内胆中的电极,依次经去离子水、乙醇、去离子水冲洗干净后,置于鼓风干燥箱干燥,备用.对应上述不同金属原子比溶液所制备出的电极,分别标记为: $\text{MoS}_2/\text{Ti foil}$ 、 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 、 $0.1\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 、 $0.2\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 、 $0.3\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$.

1.3 电极材料的物性表征

Sr 改性 MoS_2 自支撑电极的晶体结构是采用日本株式会社 X 射线衍射仪(XRD, 2500VB2+PC)进行测试,测试范围为 10° 至 90° ,扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;微观形貌结构通过日本扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)进行测试,结合能谱仪(EDS)进行自支撑电极表面催化剂的成分分析;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250)对自支撑电极的元素组成及价态进行分析;采用日立荧光分光光度计测试电极的荧光发射峰强度(PL, F7000),激发波长设定为 410 nm.用于测试的待测样品均为所制备的自支撑电极直接裁剪成所需形状的小片.

1.4 电极的光电化学性能测试

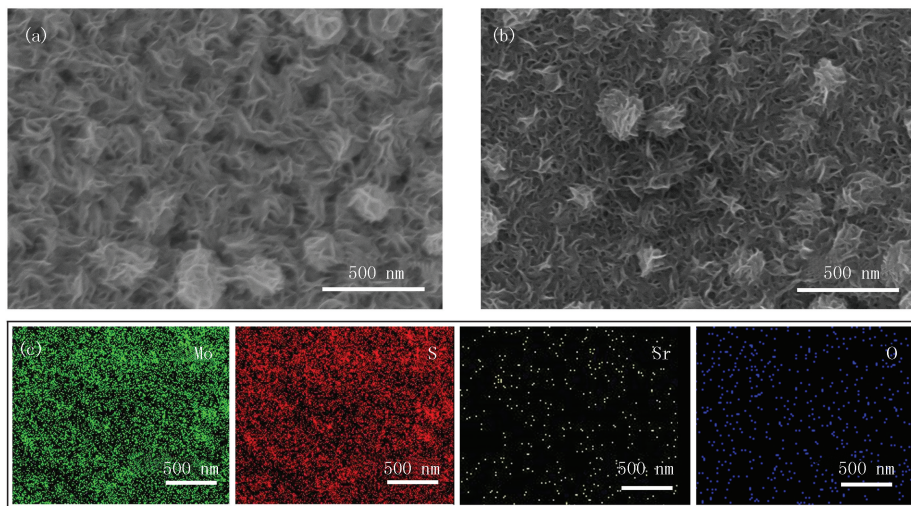
电极的光电催化性能是在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中采用标准的三电极体系测定.使用上海辰华工作站(CHI760E)作为电化学工作站,饱和甘汞电极(SCE)、石墨碳棒和所制备的自支撑电极分别作为参比电极、对电极和工作电极.模拟太阳光光源是通过使用配有 AM 1.5 滤波片的 300 W 氙灯实现的.电极的交流阻抗测试是在 -150 mV 的过电位下进行测试的,测试范围设定为 $10^{-1} \sim 10^4\text{ Hz}$;通过在非法拉第反应区间 $-0.05 \sim 0.05\text{ V}$ (vs RHE)进行不同扫描速率下的循环伏安测试其电极电容,电压扫描速率分别设定为:150、120、100、80 和 $60\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;电极的电化学析氢性能通过测试其极化曲线来表征,电压扫描速率设定为 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;电极的光响应电流密度值是在 -150 、 -200 mV 过电位下的有光无光计时电流曲线测定得到的.

2 实验结果与讨论

2.1 形貌结构表征

图 1(a, b)分别是 $\text{MoS}_2/\text{Ti foil}$ 自支撑电极和 5% Sr 改性的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 自支撑电极的 SEM

图.可以看出,一步水热法所制备的自支撑电极中,金属基底钛片被纳米片状催化剂均匀地包覆;5% Sr 改性的微观形貌与未进行改性的 MoS_2/Ti foil 自支撑电极几乎一致,均为较薄的纳米片堆叠形成.利用 EDS 对图 1(b)的 $0.05\text{Sr}-\text{MoS}_2/\text{Ti}$ foil 样品进行进一步扫描以分析其表面化学成分组成,结果如图 1(c)所示,Mo、S、Sr、O 4 种元素均匀分布,表明通过一步法水热反应引入 Sr 元素可以得到微观形貌和成分分布均匀的纳米片状结构的自支撑电极.



(a) MoS_2/Ti foil; (b, c) $0.05\text{Sr}-\text{MoS}_2/\text{Ti}$ foil.

图1 样品的SEM图(a, b)和元素分布图(c)

Fig.1 SEM images(a, b) and elemental mapping images(c) of samples

为了进一步了解 Sr 改性对晶体结构的影响,将电极表面的催化剂用刮刀刮下后,采用透射电子显微镜进行观察分析,结果如图 2 所示.由图 2 (a, c)可知,电极表面的催化剂均是由纳米片状结构堆叠而成.图 2(b, d)分别是 MoS_2/Ti foil 和 $0.05\text{Sr}-\text{MoS}_2/\text{Ti}$ foil 电极表面催化剂的高分辨率透射图像(HRTEM),可以清晰地观察到未进行 Sr 改性所制备的纳米片层中(图 2(b))出现了典型的 2H 相的 MoS_2 晶面结构^[16],晶面间距约为 0.61 nm.经过 Sr 改性所制备的样品中(图 2(d)),其纳米片上的晶格条纹出现了多处缺陷结构,并且晶面间距为 0.67 nm,宽于典型的 0.61 nm 的 MoS_2 的晶格条纹,这可能是由于 Sr 的改性引起的^[17].

电极表面催化剂的晶体结构通过 X 射线衍射仪(XRD)表征,测试结果如图 3 所示.参照标准 PDF 卡片可知,位于 35.1° 、 38.4° 、 40.2° 、 53.0° 、 63.0° 、 70.6° 、 76.2° 、 77.4° 、 82.2° 处的峰均是来自于金属钛基底的衍射峰.这表明经过 140°C 高温和 20 h 长时间的水热反应后,金属钛基底可以保持优越的化学稳定性以承载催化剂.位于 14.1° 、 36.0° 、 60.8° 处的峰分别对应于 2H 相 MoS_2 的(002)、(102)、(112)晶面.位于 18.0° 、 27.7° 、 29.7° 、 33.2° 处的峰分别对应于 SrMoO_4 的

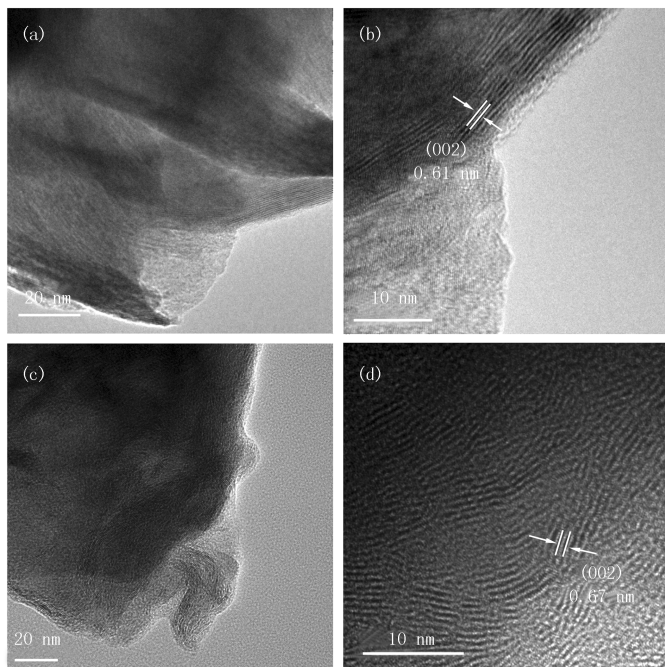


图2 MoS_2/Ti foil(a, b)和 $0.05\text{Sr}-\text{MoS}_2/\text{Ti}$ foil(c, d)的TEM和HRTEM图

Fig.2 TEM and HRTEM images of MoS_2/Ti foil(a, b) and $0.05\text{Sr}-\text{MoS}_2/\text{Ti}$ foil(c, d)

(101)、(112)、(004)、(200)晶面.由图3可知,未进行改性的 MoS₂/Ti foil 电极的 XRD 谱图中在 14.1°处出现了 2H 相 MoS₂ 的(002)晶面衍射峰.当 Sr 加入量为 5%时,所制备的 0.05Sr-MoS₂/Ti foil 电极的 XRD 衍射图谱的(002)晶面衍射峰发生宽化并产生了负移^[17],根据布拉格衍射方程可知,Sr 改性后的 MoS₂ (002)晶面间距扩大,晶格缺陷增加;此外,在 Sr 引入后所制备的各样品电极衍射图谱中出现了 SrMoO₄ 的衍射峰,表明了 Sr 是以 SrMoO₄ 的形式进入了 MoS₂ 的晶格结构中,且随着 Sr 加入量的增大,MoS₂ 相含量降低,SrMoO₄ 相含量相对增加.

0.05Sr-MoS₂/Ti foil 电极的化学元素价态通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征,结果如图4所示.由图4(a)的 XPS 全谱图可知,0.05Sr-MoS₂/Ti foil 电极表面的化学元素主要包含有 Mo、S、Sr 和 O.图4(b)中,结合能位于 226.3 eV 的衍射峰来自于 S²⁻ 2s 轨道;结合能位于 229.2 和 232.3 eV 的衍射峰分别来自于 Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 轨道和 Mo⁴⁺ 3d_{3/2} 轨道;结合能位于 233.1 和 236.3 eV 的衍射峰分别来自于 Mo⁶⁺ 3d_{5/2} 轨道和 Mo⁶⁺ 3d_{3/2} 轨道.图4(c)的 XPS 高分辨图谱来自于 Sr 3d 轨道,结合能位于 134.0 和 135.8 eV 的衍射峰分别来自于 Sr²⁺ 3d_{5/2} 轨道和 Sr²⁺ 3d_{3/2} 轨道^[18].图4(d)的 XPS 高分辨图谱来自于 S 2p 轨道,结合能位于 161.8 和 163.0 eV 的衍射峰分别来自于 S²⁻ 2p_{3/2} 轨道和 S²⁻ 2p_{1/2} 轨道.图4(e)的 XPS 高分辨图谱来自于 O 1s 轨道,结合能位于 532.1 和 530.5 eV 的衍射峰分别归因于吸附氧和晶格氧^[19].综上,通过对电极进行 SEM、EDS、TEM、XRD 以及 XPS 表征与分析,可知通过一步水热法可以成功地在金属钛基底上制备 Sr 改性 MoS₂ 自支撑电极.

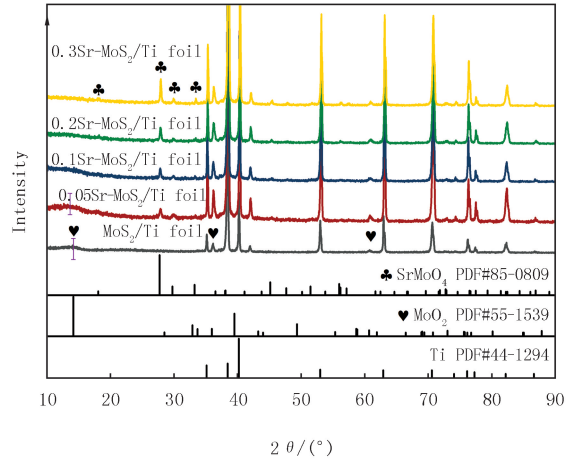


图3 不同Sr加入量自支撑电极的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns for self supported electrodes prepared with different amounts of Sr

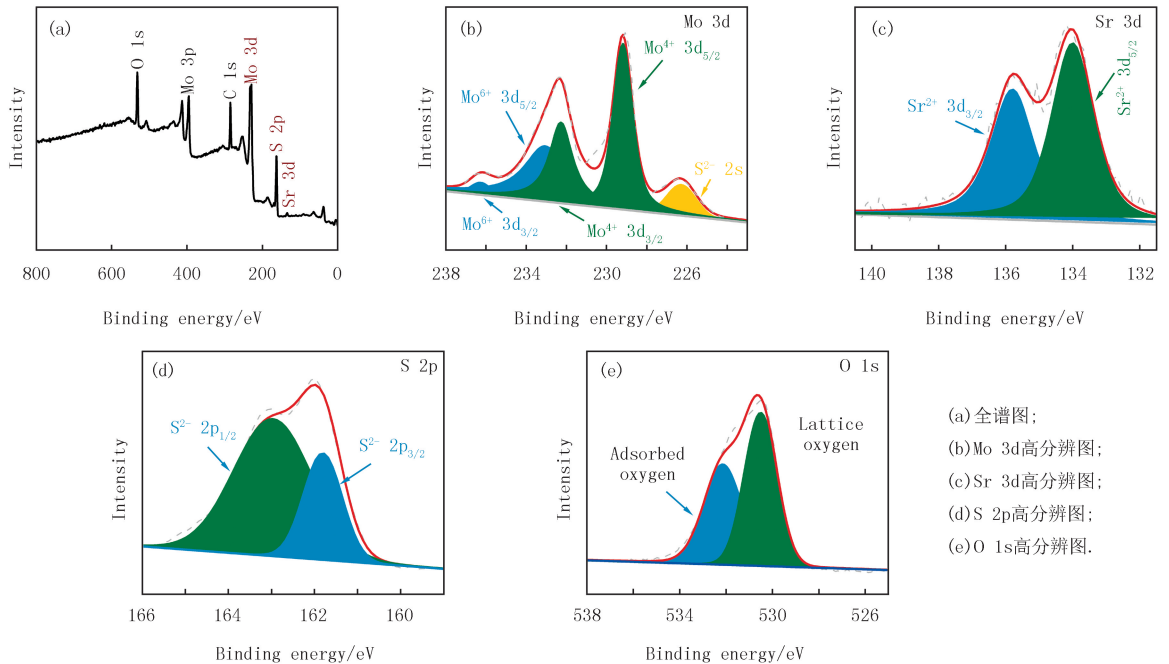


图4 0.05Sr-MoS₂/Ti foil的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of 0.05Sr-MoS₂/Ti foil

2.2 光电催化析氢性能表征

自支撑电极的光电催化析氢性能是通过在恒定过电位下,模拟明场暗场条件下的光响应电流密度差值

表征的.如图 5(a,b)所示,所制备的自支撑电极均表现出稳定的析氢催化活性和显著的光电响应活性,并且在不同的过电位下,5% Sr 加入量制备的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 电极均表现出最为优异的光电响应性能.不同 Sr 加入量制备的 MoS_2 自支撑电极在明场和暗场下的光响应电流密度值分别取自于 120 s 至 150 s 区间,图 5(c,d)是分别对应于 -150 mV 和 -200 mV 过电位下的明场暗场光响应电流密度差值,可以看出在 -150 和 -200 mV 的恒定过电位下,随着 Sr 加入量的增加,其光响应电流密度值减小,这表明所制备的 Sr 改性 MoS_2 自支撑电极的光电响应性能对应减弱.对照未改性的 MoS_2 自支撑电极 ($\text{MoS}_2/\text{Ti foil}$) 的光响应电流值 $69.4\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-150 mV)、 $483.8\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-200 mV), $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 电极的光响应电流值分别为 $80.9\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-150 mV)、 $583.2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-200 mV),表明 5% Sr 改性制备的 MoS_2 自支撑电极的光电析氢性能较未改性的 MoS_2 自支撑电极提升了近 20% 的光电催化析氢活性.

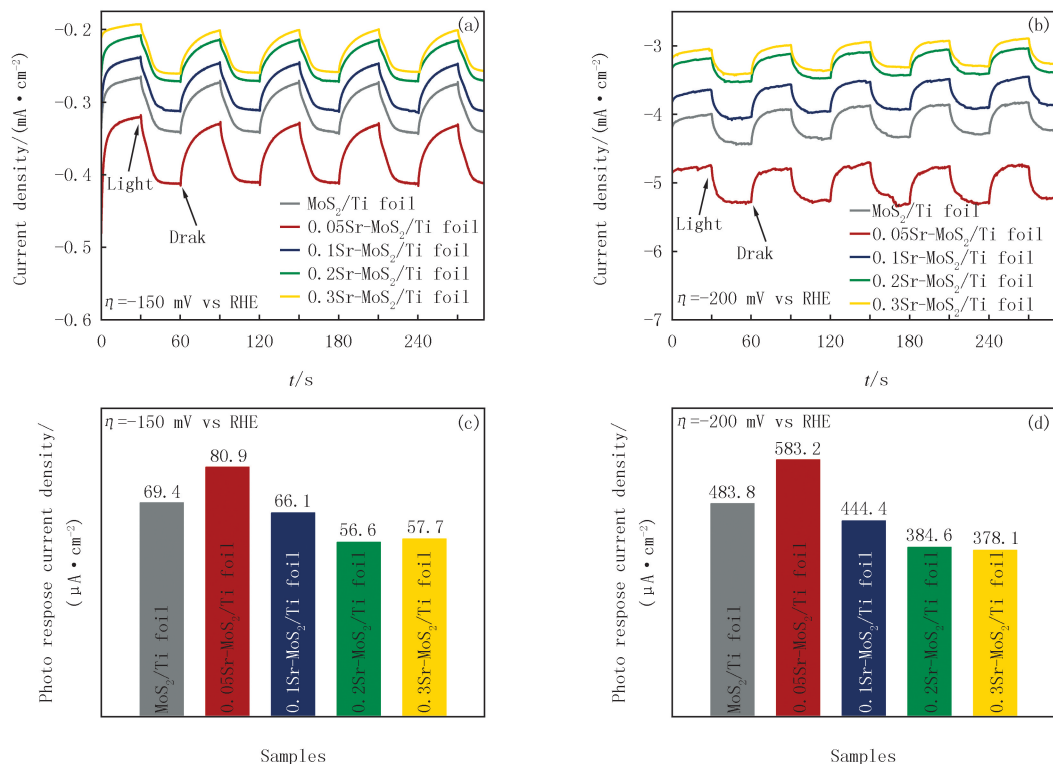


图5 不同Sr加入量自支撑电极的明场暗场环境下过电位为 -150 mV (a)和 -200 mV (b)的电流密度-时间曲线图;(c,d)图为120 s至150 s之间分别与(a,b)相应的光响应电流密度差值柱状图

Fig. 5 $J-t$ curves under bright and dark fields for self supported electrodes prepared with different amounts of Sr at overpotential of 150 mV (a) and -200 mV (b);The column charts(c,d) represent the photo response current density between 120 s and 150 s corresponding to pictures(a,b)

一步法制备的 Sr 改性自支撑电极的光电析氢性能通过测试在明场暗场下的线性极化曲线进一步表征.如图 6(a)所示,单一的 $\text{SrMoO}_4/\text{Ti foil}$ 电极几乎没有析氢活性,5% Sr 改性后的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 自支撑电表现出优于纯 MoS_2 电极的析氢性能,位于 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度处所对应的析氢过电位仅为 201 mV .图 6(b)显示 5% Sr 改性后的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 表现出的析氢活性最佳,并且随着 Sr 加入量的不断增多,制备的自支撑电极所表现出的析氢活性不断衰减,这可能是 Sr 加入量的增多致使 MoS_2 相减少所致.

2.3 光电析氢性能影响机制分析

光生载流子的二次复合是影响光电极光电催化析氢活性的重要因素之一.通过测定在一定波段下光电阴极材料的荧光发射光谱强度,可分析其光电阴极材料的光生载流子的复合概率^[20].图 7 为不同 Sr 加入量自支撑电极在 410 nm 激发波长下的荧光发射光谱图.可以清晰地观察到,未进行改性的 $\text{MoS}_2/\text{Ti foil}$ 电极具有最高荧光发射峰.5% Sr 改性后的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti foil}$ 电极具有最低荧光发射峰,并且随着 Sr 加入量的升高,其荧光发射峰值显著增强.说明 5% Sr 改性制备的 MoS_2 自支撑电极光生载流子复合概率显著降低.

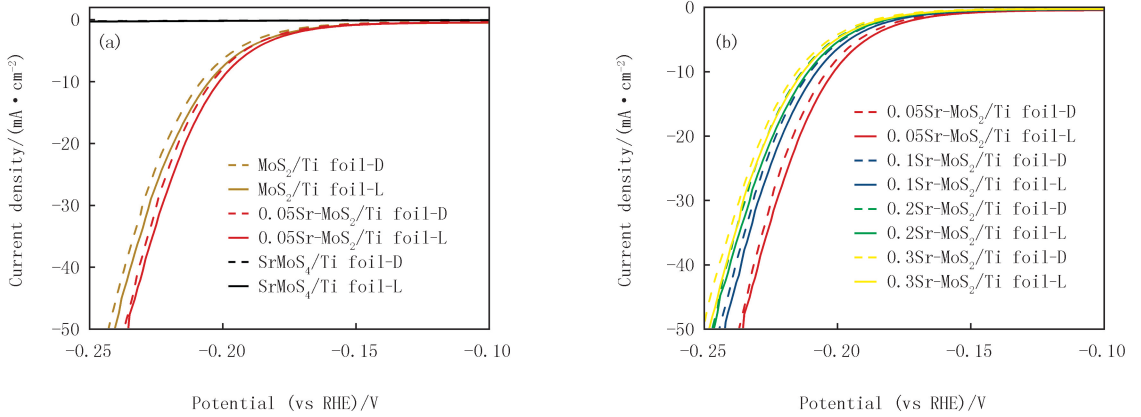


图6 不同样品明(L)暗(D)场下的极化曲线测试图

Fig. 6 J - V curves for different samples under bright(L) and dark(D) fields

提高电极表面催化剂的电化学活性比表面积和改善电极界面析氢反应动力学过程是提升电极光电催化性能的有效途径^[21].研究表明,电极界面的电化学活性比表面积与电极界面双电层电容呈正比^[3].图 8(a)是采用循环伏安法测得的电极电容图,随着 Sr 加入量的降低,电极电容值不断增大,其中,0.05Sr-MoS₂/Ti foil 电极的电容值达到了 38.21 mF · cm⁻²,是未进行改性的 MoS₂/Ti foil 电极电容(29.21 mF · cm⁻²)的 1.3 倍.图 8(b)是通过测定电极在 -150 mV 过电位的电化学阻抗谱导出的奈奎斯特图,半圆的直径表示电极界面电荷转移电阻.与未进行改性的 MoS₂/Ti foil 电极相比,适量的 Sr 加入时(5%),电极界面 MoS₂ 的晶格缺陷增加从而降低了其电荷转移电阻^[5],此后随着 Sr 加入量的增加,反应体系中的 MoS₂ 析氢活性物质逐渐转变为 SrMoO₄ 析氢惰性物质,使其电极界面电荷转移电阻增大.实验结果表明,通过对 MoS₂ 电极进行少量的(5%)Sr 改性后,电极界面的电化学活性比表面积获得有效提升,同时可为电极提供更快的析氢动力学过程.

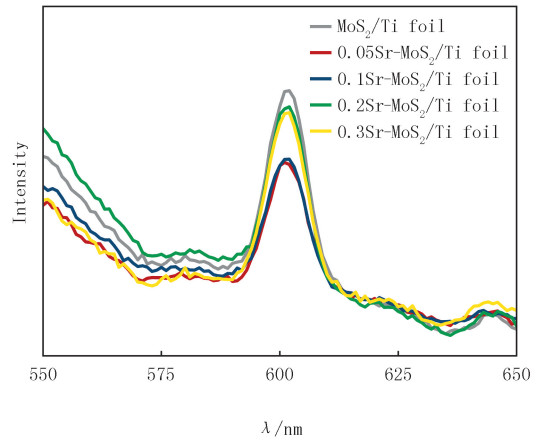


图7 不同Sr加入量自支撑电极的荧光发射光谱图

Fig. 7 PL spectra for self-supported electrodes prepared with different amounts of Sr

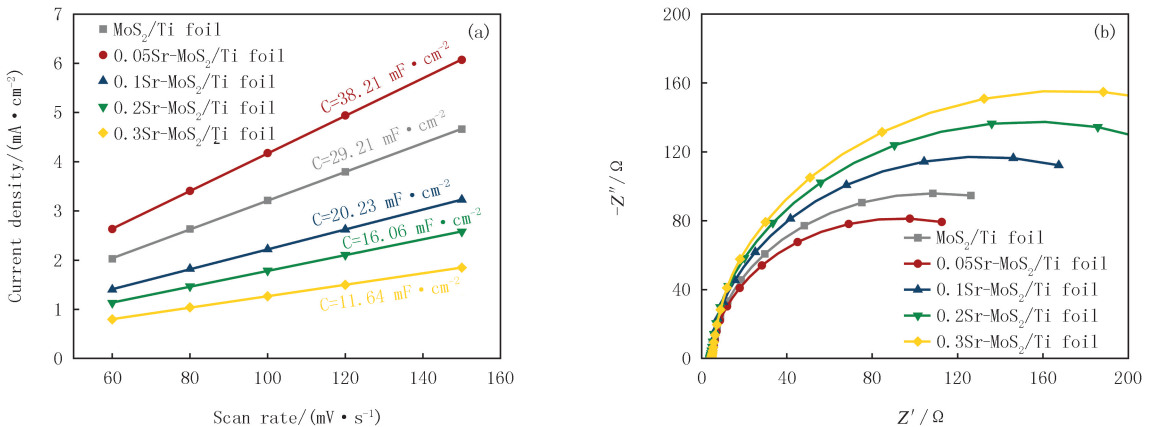


图8 不同Sr加入量自支撑电极的估算的双电层电容图(a)和电化学阻抗谱-奈奎斯特图(b)

Fig. 8 Estimation of electronic double layer capacitor(a), and electrochemical impedance spectroscopy Nyquist plots(b) for self-supported electrodes prepared with different amounts of Sr

2.4 自支撑电极的析氢稳定性测试

光电极的实际开发与应用中,其电化学过程稳定性也是其重要的考察环节.如图9所示,通过对电极测定其在 -150 mV 过电位下长时间的计时电流测试,考察所制备的自支撑电极的电化学过程稳定性.测试结果表明,在 -150 mV 过电位下,电极电流密度很快趋于平稳,并长时间维持在 $0.35\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度平台上.在长达 $100\,000\text{ s}$ 的测试中,电流密度仅出现了微弱的衰减,且金属钛基底表面并未出现催化剂脱落等现象,这表明了所制备的Sr改性 MoS_2 自支撑电极具备良好的电化学析氢稳定性.

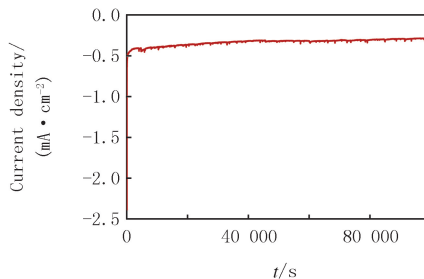


图9 0.05Sr-MoS₂/Ti foil电极在-150 mV过电位下的长时间稳定性测试图
Fig.9 Long term stability test of 0.05Sr-MoS₂/Ti foil electrode at -150 mV overpotential

3 总结

本文通过一步水热法在金属钛基底上成功制备了Sr改性 MoS_2 自支撑电极.实验结果表明,碱金属元素Sr以 SrMoO_4 的形式进入 MoS_2 晶体结构,使 MoS_2 晶格缺陷增加,从而提升 MoS_2 光电催化活性比表面积,并有效抑制光生载流子的复合概率.所制备的 $0.05\text{Sr-MoS}_2/\text{Ti}$ foil电极的光电析氢性能相较于未改性的 MoS_2/Ti foil电极提升了20%.此外,Sr改性 MoS_2 自支撑电极还表现出了良好的析氢稳定性.通过碱金属元素改性提升 MoS_2 光电催化性能,可为开发低成本、高析氢效率的非贵金属析氢光电极提供新的借鉴.

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.12.19.0005).

参 考 文 献

- [1] FU W S, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Progress in promising semiconductor materials for efficient photoelectrocatalytic hydrogen production[J]. *Molecules*, 2024, 29(2): 289.
- [2] MUHYUDDIN M, TSEBERLIDIS G, ACCIARRI M, et al. Molybdenum disulfide as hydrogen evolution catalyst: from atomistic to materials structure and electrocatalytic performance[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 87: 256-285.
- [3] TIAN Y Y, QI C N, ZHOU R H, et al. Photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction stimulated by the surface plasmon resonance effect of copper and silver surrounded with MoS_2 [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(36): 25246-25252.
- [4] LIU Y Q, LIU D S, HUANG B W, et al. $\text{Bi}_2\text{O}_3@/\text{MoS}_2$ heterojunction for enhanced photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 957: 118127.
- [5] TAN J, YANG W, OH Y, et al. Controlled electrodeposition of photoelectrochemically active amorphous MoS_x cocatalyst on Sb_2Se_3 photocathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 10898-10908.
- [6] KO D, JIN X Z, SEONG K D, et al. Few-layered MoS_2 vertically aligned on 3D interconnected porous carbon nanosheets for hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 357-365.
- [7] GANGULY P, BYRNE C, BRENN A, et al. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 51-75.
- [8] LI W Y, JIANG J J, HUANG Z Y, et al. Strontium doped Fe-based porous carbon for highly efficient electrocatalytic ORR and MOR reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 659: 799-810.
- [9] LING Y L, ZHOU J H, FANG R, et al. Fabrication of WO_3 nanorod arrays modified by BiOBr and their enhanced photoelectrocatalytic activity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126456.
- [10] XU X H, WANG H R, CHEN K Y, et al. Novel ternary composite catalyst $2\text{H}/1\text{T-MoS}_2/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ru}$ for photoelectrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149922.
- [11] LU J W, HAN Y, YAO L, et al. In-situ synthesis of $\text{Co-NC}/\text{MoS}_2$ derived from ZIF-67 for enhancing the selectivity of electrochemical nitrogen reduction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 948: 169547.
- [12] YANALAK G, EROGLU Z, YILMAZ S, et al. Metal doped black phosphorus/molybdenum disulfide ($\text{BP}/\text{MoS}_2\text{-Y}$ (Y: Ni, Co)) heterojunctions for the photocatalytic hydrogen evolution and electrochemical nitrite sensing applications[J]. *International Journal of Hydrogen*

- Energy, 2023, 48(38):14238-14254.
- [13] CHEN J X, XU J Y, ZHONG Y H, et al. MoS₂ nanoflowers decorated with single Fe atoms catalytically boost the activation properties of peroxymonosulfate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 665:131173.
- [14] 付国柱, 杨彦秋, 邓利, 等. 铈掺杂 TiO₂ 薄膜电极的制备及其光电性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013, 40(5):51-55.
FU G Z, YANG Y Q, DENG L, et al. Fabrication and photoelectric properties of Sr²⁺-doped TiO₂ film electrodes[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition), 2013, 40(5):51-55.
- [15] 胡婕, 邵光杰, 黄浩, 等. 铈掺杂对钙钛矿型氧化物 LaMnO₃ 电催化性能的影响研究[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(3):351-356.
HU J, SHAO G J, HUANG H, et al. Effect of strontium doping on electrical catalysis of perovskite-type oxide LaMnO₃[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(3):351-356.
- [16] XIN J J, PANG H J, ULLAH KHAN S, et al. Polyoxometalate-based metal-organic frameworks directed fabrication of defective-1T/2H-MoS₂/ZnS heterostructured nanozyme for colorimetric determination of hydroquinone[J]. Applied Surface Science, 2023, 619:156713.
- [17] 周漪雯, 黄匡正, 刘文晓, 等. 铈掺杂 MoS₂(101)晶面的增长及压电增强近红外光催化氨硼烷制氢[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2021, 38(4):56-66.
ZHOU Y W, HUANG K Z, LIU W X, et al. Doping of strontium in MoS₂ widened d-spacing of plane(101) and piezo-enhanced photocatalytic evolution of hydrogen from ammonia borane upon near-infrared irradiation[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2021, 38(4):56-66.
- [18] 刘福明. 铈掺杂磁性二氧化钛光催化剂的制备及其对 BPA 的降解[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
LIU F M. Preparation of magnetically separable Sr²⁺ doped TiO₂ and their utilization for the degradation of bisphenol A[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014.
- [19] SATHIYAN A, RAJKUMAR S, DHINESHKUMAR S, et al. Electrochemical performance of SrMoO₄ as electrode material for energy storage systems[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 129:521-530.
- [20] 田园园. 新型光电阴极的制备及其在水解制氢反应的性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
TIAN Y Y. The preparation of a novel photocathode and its performance in hydrogen evolution reaction by water splitting[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [21] TIAN Y Y, SONG Y, LIU J J, et al. MoS₂ coated copper nanowire on copper foam as a highly stable photoelectrode for enhanced photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction via plasmon-induced hot carriers[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398:125554.

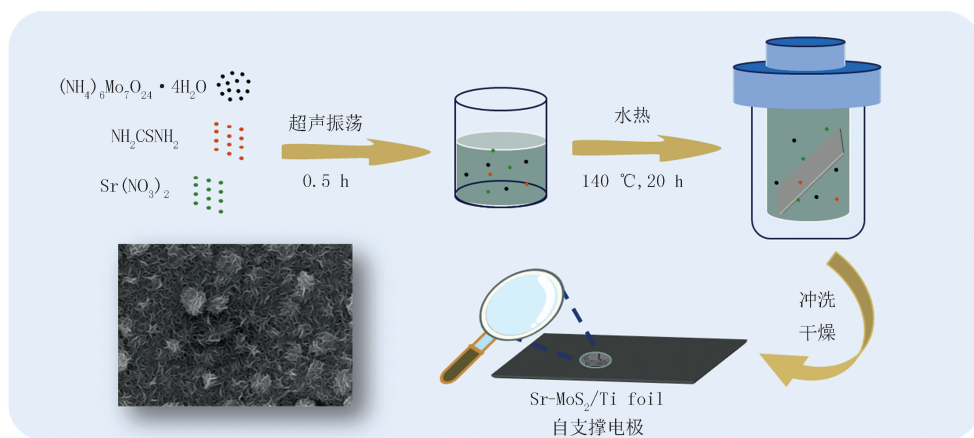
Preparation and photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction property of a self-supported electrode based on Sr-modified molybdenum sulfide

Tian Yuanyuan, Wang Pengtao, Miao Yanyan, Jiao Xin, Ma Xiaofang, Gao Fang

(Key Laboratory of New Energy Functional Materials, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China)

Abstract: Photoelectrocatalytic hydrogen production technology represents an effective approach to synthesize of 'Green Hydrogen'. It is imperative to enhance the development of low-cost, highly stable, and efficient photocathodes for advancing the progress of photoelectrocatalytic water splitting technologies. In this paper, a self-supported electrode of molybdenum sulfide (MoS₂) modified with the alkali metal element Sr was prepared via a one-step hydrothermal method, and the utilization of photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction was investigated. The Sr-modified MoS₂ electrode was characterized and analyzed using XRD, TEM, SEM, PL, etc. The results demonstrate that the incorporation of Sr atoms, in the form of SrMoO₄, into the crystal lattice of MoS₂ leads to an increase in lattice defects, thereby enhancing the active sites for hydrogen evolution on the photocathode. Additionally, the incorporation of Sr can effectively reduce the recombination rate of photogenerated carriers. By optimizing the addition of Sr and conducting performance tests on self-supported electrodes, it has been observed that an appropriate amount of Sr modification significantly enhances the photoelectrochemical hydrogen evolution. The photocurrent density of the self-supported electrode modified with 5% Sr was enhanced by 20%. The modification of MoS₂ with alkali metal elements offers a novel reference for the investigation of enhancing the photoelectrochemical performance of non-precious metal catalysts.

Keywords: Sr-modified; MoS₂; photoelectrocatalytic hydrogen evolution; water splitting



图S1 铈改性二硫化钼自支撑电极的制备流程图

Fig.S1 Schematic illustration of the synthesis process for Sr-modified MoS₂ self-supporting electrode

表 S1 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, NH₂CSNH₂ 和 Sr(NO₃)₂ 前驱体浓度

Tab. S1 The precursor concentrations of (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, NH₂CSNH₂ and Sr(NO₃)₂

mmol · L⁻¹

样品	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	Sr(NO ₃) ₂	NH ₂ CSNH ₂
MoS ₂ /Ti foil	8.0	0	11.2
0.05Sr-MoS ₂ /Ti foil	7.6	2.8	11.2
0.1Sr-MoS ₂ /Ti foil	7.2	5.6	11.2
0.2Sr-MoS ₂ /Ti foil	6.4	11.2	11.2
0.3Sr-MoS ₂ /Ti foil	5.6	16.8	11.2