ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-018-04501-4 **OPEN**

効率的な水素発生に向けた原子パラジウムの自発的界面ドーピングによるMoS2の化学的活性

Zhaoyan Luo[[1]](#footnote-1),2, Yixin Ouyang3, Hao Zhang4, Meiling Xiao1, Junjie Ge1, Zheng Jiang 4,

Jinlan Wang3,5, Daiming Tang6, Xinzhong Cao7, Changpeng Liu1 & Wei Xing1



1234567890():

,;

カルコゲルの本質的な活性、サイト密度、電気輸送、および安定性の問題に同時に対処するための戦略がないため、触媒水素製造への応用が制限されています。本研究では、自発的界面酸化還元法を用いて原子状パラジウムの含有量が少ないことをドープすることにより、二硫化モリブデン(MoS2)表面基底面を化学的に活性化することにより、これらの課題を同時に解決します。パラジウム置換はモリブデン部位で起こり、同時に硫黄空孔を導入し、2Hを安定化された1T構造に変換する。理論計算によると、パラジウムサイトの隣の硫黄原子は-0.02eVで低い水素吸着エネルギーを示します。わずか1wt%のパラジウムをドープした最終的なMoS2は、805μA cm−2の交換電流密度と10mA cm−2で78mVの過電位を示し、良好な安定性を伴います。当社の表面活性化技術の複合的な利点は、MoS2の触媒性能を白金に匹敵するように操作する可能性を開きます。

Ptの費用対効果の高い代替品の欠如は、水素電気化学製造のスケールアップを悩ませています-2Hþþ2e!何十年もの間H2Þ。代替触媒材料は、触媒効率が低いか、寿命が短いかによって根本的に制限されます1, 2。ラメラMoS2は、その金属エッジの活性(ΔGH = 0.06 eV)がNorskøvらによって理論的に予測され3、後にJaramilloらによって実験的に証明されたため、水素発生反応(HER)に対して非常に有望であると考えられてきました4, 5。MoS2触媒効率を高めるための現在の指針は次のとおりです:まず、三方角柱相(2H)MoS2の原子的に配位不足の活性点密度を、優先的に露出するエッジサイトまたは面内硫黄空孔(SV)を作成することによって増加させます6–8。しかし、本質的に高い活性を解き放つことは、反応界面での電子の不足によって電荷移動効率が制限される2H–MoS2の半導体特性によって遅れます9, 10。次に、2H相MoS2を導電性、したがってより触媒的に活性な1T相に駆動します11、12。基底面S原子は1T–MoS2の活性部位とみなされる。しかし、これらのSサイトは、サイト密度が大幅に増加しているにもかかわらず、水素吸着特性(ΔGH = 0.17 eV)に苦しんでいます13。

上記の2H–MoS2および1T–MoS2の問題に加えて、欠陥のある2H–MoS2は高い硫黄浸出率14に悩まされ、1T–MoS2は本質的に準安定であるため、これらの材料の両方が直面する15つの大きな問題は安定性の低下です。どうやら、MoS2は、電子伝導率、サイト密度、固有の活性、および安定性の問題が同時に解決された場合にのみ、HERに真に適用できるようになります。

本研究では、表面基底面を化学的に活性化することで実現した高活性で長寿命のMoS2系HER触媒について報告する。我々は、熱力学的に自発的に界面MoS2/Pd(II)酸化還元反応を考案することによってこれを達成する。Pdは元のMoサイトに原子的にドープされ、SVの生成、安定化された1T相への変換、欠陥部位の安定化、および1T基底面の固有の活性化を引き起こしました。最終的なPd–MoS2は、酸性溶液中のヘテロ原子ドープMoS2ベースの材料でこれまでに達成された最高のHER性能を示し、優れたサイクリング安定性と、ドープされていないMoS2を超える優れた浸出防止機能を備えています。

# Results

|  |
| --- |
| **a**  6  4  2  0  2520  Energy (eV)  Binding energy (eV)  2  H-MoS  2  )  standard  (  Mo L  3  edge  MoS  2  )  HM  (  MoS  2    (  HM  )  Mo  3+  Mo  4+  XANES (a.u.)  Intensity (a.u.)  2525  2530  228  230  232  234  2540  2535  **b**  Pd  2+  Mo  3+  Mo  3+  /Mo  4+  Mo  3+  Pd  0  Mo  4+  /Mo  3+  Pd  2+  S  2  –  2  H-MoS  2  1  T-PdMoS  2  **c**  Fig. 1 Design of a Pd–MoS2 material based on recognizing the redox characteristics of MoS2. a Mo L3-edge XANES spectra of the homemade MoS2. b Highresolution XPS results (Mo 3d region) of the homemade MoS2. c Schematic illustration of the spontaneous MoS2/Pd (II) redox reaction |

Pd–MoS2の設計まず、化学合成したMoS2の酸化還元特性を認識することから始めました。標準的なMoS2サンプルとは異なり、化学合成されたMoS2には一般に一定濃度の欠陥が含まれているため、最終的なMo対Sの化学量論は理論比1:2から逸脱しています。欠陥化学における電荷保存の原理によれば、混合原子価を作り出すことができ、それによってMoS2に酸化還元力を与えることができる。我々は、典型的な湿式化学法(自家製、MoS2-HM、以下ではさらにMoS2と表記し、詳細については方法のセクションを参照)でMoS2を合成した。サンプルは最初に誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によって特徴付けられ、これは1:1.87のMoからSへの化学量論を示し(補足表1)、3.74のMo平均原子価状態に対応します。X線吸収端近傍構造(XANES)試験をさらに実施し、標準2H–MoS2を参照試料として使用しました。Mo L3エッジXANESの結果(図1a)は、標準の2H MoS2サンプルと比較して白線共鳴強度の低下を示し、Mo 4dの空位密度(DOS)の減少とIV.16よりも低い平均原子価状態を確認しました。 高分解能Mo 3d X線光電子分光法(XPS)測定は、Mo(III)とMo(IV)の同時存在を直接証明し(図1b)、Mo(III)に明確に割り当てられたデコンボリューションダブレット(231.5 eVで3d3/2、228 eVで3d5/2)およびMo(IV)(231.9 eVで3d3/2、228.7 eVで3d5/2)がそれぞれ発生しました。

|  |
| --- |
| 概略図 が含まれている画像  自動的に生成された説明 |

Mo(III)/Mo(IV)結合は、–0.04Vでの標準電極電位を表します。別の酸化還元対と適切に対をなすと、MoS2/液体または気体界面で酸化還元反応が起こると予想されます。MoS2酸化還元プロセス中に、欠陥化学の原理、すなわち質量と電荷の保存、およびホスト構造に従って、構造空孔がMoS2表面に作成できることに留意されたい。式に示すように。図1および図2において、Mo(III)の酸化はMo空孔を生成するが、Mo(IV)の還元はSVの形成をもたらす。一方、2つのイオン17と豊富なSVs18の間の原子価間電荷移動も、1T構造への相変態を誘発することができます。

遷移元素を慎重にスクリーニングした後、図2に示すように、MoS2との界面反応を達成するために意図的にPd(II)を選択しました。1c.まず、式3の酸化還元過程は熱力学的に自発的な反応(Eθ 1/4 1:031 V;ΔrGθ 1/4 198:98 kJ、補足注1)であり、Pdの還元とMoの酸化をもたらし、電荷保存の原理によりMo空孔を生成する。しかし、その後、金属Pdは、MoS2骨格への取り込み(Eθ 1/4 0:75 V;ΔrGθ 1/4 144:75 kJ、補足注1)に取り込まれることにより、エネルギーMo空孔に固定し、より安定なPd-S結合(Ksp=2.03 × 10−58、補足表2)を自発的に形成するのに熱力学的に有利である。MoS2基板に電子を注入することにより、Mo(IV)はMo(III)に還元され、溶液へのSの浸出(電荷保存則)とS空孔の形成を引き起こします(式1–2を参照)。したがって、MoS2基底面は、Pd–S共有結合を自発的に取り込み、豊富なSVを形成するように駆動され、おそらく1TPd–MoS2を形成するための相変換を伴う。

|  |
| --- |
| テキスト, 手紙  自動的に生成された説明 |

Pd原子ドーピングによる構造変化。MoS2の酸化還元力は、原始的なMoS2試料とPd(II)、Pt(IV)、およびAu(III)錯体溶液との間の一連の計画実験によって最初に確認され、詳細な結果と説明はサポート情報(補足注2、補足図1-2、および補足表3-4)に示されています。最終的なPd–MoS2サンプルでは、含有量が変化するPd(1〜15%Pd–MoS2)がMoS2にPd(II)として固定化されると予想され、336.7 eV(3d5/2)および342 eV(3d3/2)に結合エネルギーピークが存在することで確認されました(図2a)。Pd導入は、MoS2ナノシートに観察可能な形態学的変化を誘発せず(補足図3-4)、高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)および元素マッピングによって均一に分布し、Pdベースの結晶相は観察されない(図2b)。in situ熱処理TEMと電子エネルギー損失分光法(EELS、補足図6)およびX線回折(XRD、補足図7)を組み合わせたテストの結果は、Pdが600°Cでも位相偏析なしにMoS2骨格にしっかりと統合されていることを示唆しています。

|  |
| --- |
| **a**  **b**  **c**  **d**  0  Pd  330335  d  2  /  5  d  2  /  3  002  100  1  01  Pd–S  × 0.5  Pd–Pd  Mo–Mo  Mo–S  MoS  2  Pd–MoS  2  11  0  340345  Intensity (a.u.)  Intensity (a.u.)  Intensity (a.u.)  Intensity (a.u.)  40  6  80  1  01  23  23  45  45  MoS  2  Pd–MoS  2  Pd foil  Pd–MoS  2    Fig. 2 Structural characterization of 1%Pd–MoS2 and MoS2. a High-resolution XPS results (Pd 3d region) of the 1%Pd–MoS2. b XRD patterns. c Fourier transform of the k3-weighted Pd K-edge of the EXAFS spectra. d Fourier transform of the k3-weighted Mo K-edge of the EXAFS spectra. e Dark-field scanning transmission electron microscopy image of the 1%Pd–MoS2. Blue and yellow balls indicate Mo and S atoms, respectively. Scale bar: 1 nm. f ESR spectra. g Raman spectra of 1%Pd–MoS2 and MoS2. h Bode spectra obtained through electrochemical impedance spectroscopy with a frequency range from 0.1 Hz to 10 kHz and amplitude of 5.0 mV |

MoS2におけるPd局所結合環境と占有部位を明らかにするために、拡張X線吸収微細構造(EXAFS)とサブオングストローム分解能収差補正HAADF-STEMを行った。Pd–MoS2のk3強調Pd K端EXAFSスペクトル(図2c、R空間)のフーリエ変換は、Pdフォイルと比較して2.51 Åに第一殻Pd-Pd散乱ピークが消失し、Pd種が金属Pdナノ粒子としてもPdクラスターとしても形成されていないことを示しています。代わりに、はるかに低いR位置を中心とした顕著なピークが1.84 Åに観測され、Pd–S散乱寄与の優位性を裏付けています。さらに、R空間の1.1〜2.5 Åの主要なフーリエ変換ピークをフィッティングして、Pd配位パラメータを定量的に抽出しました(補足図8および補足表5)。ベストフィットは、Pd-S結合距離が2.33 Å、Pd-S配位数が4.33であり、公称Mo-S配位よりも小さいことを示した19。Mo KエッジEXAFSスペクトル(図2d)は、Pdドーピング後のMo–SおよびMo–Moピーク強度の低下を明らかにしています。前者は新たに生成されたSVに起因する可能性がありますが、後者はPd固定とSVの形成による両方の原子の再配列に起因する可能性があります。

両方の図に第一殻Pd–Mo散乱がないこと。図2c、dは、PdがMoと直接結合している可能性を排除し、これによりPdがMoS2中のSサイトを占有していないことを確認する。サブオングストローム分解能収差補正HAADF-STEM(補足図9)は、Pd固定後の規則MoS2結晶構造を示しており、これはPdの原子分散から明らかである。したがって、MoS2フレームへのPdの固定化の成功から判断すると、残っている唯一の可能性は、予想どおり、PdがMoサイトを置き換えることです。

次に、Pd原子ドーピングがS空孔の形成に及ぼす影響について、1%Pd-MoS2と原生のMoS2を比較して検討した。常磁性信号の検出には電子スピン共鳴(ESR図2f)を利用しており、~337mT(g=2)の信号強度は不対電子を持つ不飽和部位の濃度を反映しています。手付かずのMoS2は、エッジ、結晶子界面、および面内SVs20に対応する0.52 × 103 a.u. mg−1サイトで相対強度を示します。 驚くべきことに、1%のPd–MoS2はMoS2の約3倍の信号強度(1.55 × 103 a.u. mg−1)を示し、式2およびEXAFSの結果(面内Pd–S結合配位数が4.3で、散乱強度が低下した)に従って、豊富なSVの形成を裏付けています。Mo–S パス)。さらに、陽電子消滅寿命分光法(PALS、補足図10、補足表6)を使用して、欠陥の形態と内容を理解しました。τ1は構造空孔(τV)や転位空孔(τd)などの格子欠陥に割り当てられ、τ2は空孔のクラスターによって引き起こされます。特に、τ1およびτ2は、1%Pdドーピング後、すなわち、5.9ps±183.6 ± 5.3および355.5から、それぞれ206.2 ± 4.7および384.6 ± 8.1 psに増加し、欠陥次元の増加に対応していた。同時に、I1とI2で示されるτ1とτ2の相対強度も調整され、I1が49.1%から57.5%に、I2が49.2%から40.8%に減少し、空孔クラスターよりも多くの単一格子SVが導入されていることが示唆されました。ICP-OESの結果は、最終的な1%Pd–MoS2がPd0.02MoS1.82の化学量論を表し、S比が元のMoS1.87サンプルよりも有意に低いことを示しています。XPS表面分析によると、Pdドーピングによって生成される表面SVの総量は16.7%と推定されています(補足表7)。

相変換に対するPdの影響をさらに調査した。(図2e、補足図11、補足注3)を注意深く調べると、1%Pd–MoS2サンプルに構造的に異なるドメインが明らかになります。図2の円で示すように、1T–MoS2に対応する三方格子構造と2H–MoS221,22の共通のハニカム格子領域の両方がはっきりと見えます。2e.ただし、1T–MoS2の優勢な画分は、Pd–MoS2の不均一構造(2H + 1T)を示しており、ラマン分光法は2Hから1Tへの相変換の直接的な証拠を提供します。原始MoS2(図2g)は、面内Mo-Sフォノンモード(E2g)と面外Mo-Sモード(A1g)の2H相振動配置に起因する378 cm-1と404 cm-1に2つのピークを示します23–25。対照的に、1%Pd–MoS2は、146、278、および332 cm−1に新たな顕著なピークを示し、これらは明らかに1T-MoS2フォノンモードと関連しており、明らかに弱まった2H–MoS2信号(E2gおよびA1g)である。相変換の結果、電子伝導率(図2h、詳細は補足法を参照)は、1%Pd–MoS2で1桁以上大きく(MoS2の0.178 S cm−1に対して2.619 S cm−1)、1T–MoS2(10–100 S cm−1)に近づきました26。

Table 1 Summary of the electrochemical and structural properties of 1%Pd

–

MoS

2

and MoS

2

catalysts

Catalyst

η

(

mV vs RHE) for

j

0

, geometrical

ESR intensity of

Position lifetime parameters

j

=

−

10

mA cm

−

2

(

μ

A cm

−

2

S (×10

)

3

a.u. mg

−

1

)

τ

1

(

ps

)

I

1

%

)

(

τ

2

ps

)

(

I

2

(

%

)

1

%Pd

–

MoS

2

805

1.55

206.2 ± 4.7

57.5 ± 2.1

89

355.5 ± 5.9

40.8 ± 2.1

MoS

2

37.25

0.52

49.1 ± 1.1

183.6 ± 5.3

328

49.2 ± 1.9

384.6 ± 8.1

HER触媒挙動。次に、Pd–MoS2(1〜15%ドーピング)、MoS2、Pd / C、および市販のPt / C触媒のHER触媒挙動を、図1に要約された代表的なリニアスイープボルタモグラム(LSV)で調べました。図3aおよび補足図。まず、手付かずのMoS2は、328 mVで10 mA cm−2(η@10 mA cm−2)の過電位を示し、文献で2H-MoS2について報告されたものと一致しました27、28。第二に、Pdドーピングは、金属Pd触媒のそれをはるかに超えるHERへの触媒性能のブレークスルーにつながります。1%Pd–MoS2は、わずか89mVの過電位で10mA cm−2の電流密度を示しました。この結果は、酸性媒体中のヘテロ原子ドープMoS2ベースの触媒でこれまでに報告された最高の性能に相当し28–32、1%Pd–MoS2は、文献で以前に報告された相純度MoS2ベースの材料の中で最高です(詳細については補足表8を参照)。第三に、カーボンペーパー(η@10 mA cm−2 = 78 mV)にPd-MoS2を担持させることで、Pt/C触媒で実証されたアプローチへの活性がさらに高まります。第四に、Pdを1〜10%(10%Pd–MoS2、η@10 mA cm−2 = 72 mV)から増加させると、HERに対する活性が増加し、Pdドーピング含有量がさらに増加すると、性能が低下します(15%)。

対応するターフェルプロット(図3bおよび補足図12c)は、Pd原子ドーピングがターフェルスロープを157から62–80 mV dec−1(Pd–MoS2、1–10%)に減少させることを示しており、速度決定ステップ(RDS)がヴォルマー放電反応(H3O++ e−→ Hads + H2O)から離れる遷移を示しています。この遷移は、Pdドーピングが1T-Pd-MoS2への相変換をもたらし、電子へのアクセスと界面でのHadの形成を容易にするため、予想される。交換電流密度(j0)をさらに計算して、図1に示すように、固有のHER活性を実証しました。3c.

|  |
| --- |
| Fig. 3 Superior activity and stability of 1%Pd–MoS2. a LSV polarization curves of MoS2, 1%Pd–MoS2, 1%Pd–MoS2/CP, 1%Pd–C, and 20%Pt–C (with iR correction). b Tafel plots derived from the results given in Fig. 3a. c Exchange current density for the MoS2, 1%Pd–MoS2, 1%Pd–C and 20%Pt–C samples, derived from the Tafel plots, as indicated by the dashed lines. d EIS comparison for the MoS2 and 1%Pd–MoS2 in terms of Nyquist plots; inset, the fullspectrum for the MoS2. e Stability measurements for MoS2 and 1%Pd–MoS2 using accelerated degradation tests (5000 cycles, 100 mV s−1); polarization curves are shown without iR correction. f ICP-OES results of dissolved S, Mo, and Pd ions in the electrolyte after the stability tests shown in Fig. 3e |

Pdドーピングは、1%Pd–MoS2(805 μA cm−2、報告されているすべてのMoS2ベースの材料の中で最高)がMoS2(37.25 μA cm−2)よりも有意に優れており、同じ触媒負荷で20%Pt/C(918 μA cm−2)のほぼ到達したため、j0のブーストに非常に効果的です7、27、33。電気化学インピーダンス分光法(EIS)の結果は、1%Pd–MoS2の例外的なHER挙動を説明しており、ナイキストプロット(図.3d)は、電荷移動抵抗(Rct)がMoS2の92.89 Ω cm2から1%Pd–MoS2の1.50 Ω cm2(補足図13および補足表9)に大幅に減少していることを示しています。

高いHER活性を有することに加えて、1%Pd–MoS2は安定で長寿命の触媒です。電気化学測定とICP-OES試験を組み合わせて、運転中の材料の耐久性を検証しました。クロノアンペロメトリー試験結果(補足図14)は、1%Pd–MoS2が100時間を超えて優れた長期動作安定性を示し、わずか14mVの潜在的な増加が観察されたことを示しています。1%Pd–MoS2の超高安定性は、5000サイクル後に明らかな潜在的な減衰が観察されなかった長期サイクリックボルタンメトリー試験によっても証明されました(図3e)。対照的に、MoS2電極は、5000サイクルのテスト後にη@10mA cm−2が10mV増加したことを示しています。ex situICP-OESの結果は、試験電解質中の硫黄濃度の低下(2.724対2.291ppm)を示し(図3f)、最終的な欠陥のある1%Pd–MoS2表面が元のMoS2の表面よりもさらに安定していることを示しました。さらに、上記の電解試験後のXPS特性評価を用いてPd–MoS2触媒をさらに検討した(補足図15)。Pdの含有量も状態も変化しておらず、PdがMoS2骨格に強固に集積しており、電解条件下で非常に安定であることが示唆された。この結果は、高活性で欠陥のある触媒は常に安定性の低下を伴うため、文献で報告されている結果と矛盾しています。そこで、化学結合特性を調整することで、良好な安定性と活性を同時に備えたMoS2材料を設計しました。

|  |
| --- |
| **c**  2H-MoS2 basal plane 1T-MoS2 basal plane 1T-MoS2 S-vacancy 1T-Pd-MoS2 S atop site  **d** Hydrogen evolution U=0 V **e**  2H-MoS basal plane  1  2  1  2  1.92  2  Reaction coordinate  –3  –4  –5  2  –2  –1  0  1  H-MoS  2  2  edge site  1  T-MoS  2  basal plane  1  T-MoS  2  S vacancy  T-PdMoS  1  2  S atop site  H  +  H  +    e  +  –  1  /2 H  2  PH=0  1.90  0.10  0.00  Free energy (eV)  Projected DOS of S  *E*–*E*f (eV)  Fig. 4 DFT calculation for the energetics of Pd doping to promote the HER activity of MoS2 variation in the energy of 2H–MoS2 and 1T–MoS2 as the concentration of Pd changes at SV concentrations of a 1.67% and b 16.7%. c Adsorption positions for a single H atom absorbing on pure MoS2 and Pd–MoS2. d Free energy versus the reaction coordinates of different active sites. e Projected p-orbital density of states of S. Site 1 indicates S atop site adjacent to the Pd atoms in the 1T MoS2; site 2 indicates the in-plane S of the 1T basal plane |

密度汎関数理論の計算。密度汎関数理論(DFT)計算は、Pdのドーピング効果に関する原子スケールの洞察を得るために実施されました。まず、様々なサイト上のPd原子のエネルギーを算出したところ、Pdは、Moの頂上サイト(1.75 eV)と中空サイト(2.35 eV)に吸着したS(-0.17 eV)を置換するよりも、-2.22 eVの発熱エネルギーでMoを置換する傾向が強いことが分かりました(付記4、補足図16参照)。 したがって、Pd–Mo–Sx化合物の熱力学的に駆動される形成に対する私たちの期待を裏付けています。次に、MoS2とPd–MoS2におけるSV形成エネルギーを算出したところ(図4b、補足図17)、PdドーピングによりSV形成エネルギーは~1-2eV減少しました。したがって、自発的なPdドーピング戦略を使用して、MoS2上に多数のSVを作成できます。第三に、PdドーピングとSV濃度が1Tと2H MoS2の全相エネルギーに及ぼす影響を調べた。図中。図4a-bでは、特定の濃度でPdとSVが存在すると、1T–MoS2が2H–MoS2よりも安定になることが分かりました(詳細な結果については補足注5を参照)。具体的には、XPS(補足表7)で確認された1%Pd-MoS2サンプルは、Pdの表面濃度が3.47%、新たに生成されたSVが16.7%であり、図1に示す1T対2H相のより高い安定性に対応します。4b.最後に、MoS2基底面のHER活性に及ぼすPdドーピングの影響を調べた。水素吸着自由エネルギー(ΔGH)を用いて水素発生活性を評価した。Pdサイト自体は、Hがサイト上のPd上で非常に安定した吸着構造を形成しないため、不活性であると計算されました(補足図18)。1T MoS2のSVのΔGHは0.09 eVであり、1T基底面よりも良好なHER触媒挙動(ΔGH = 0.17 eV)を示唆している。

したがって、SVs濃度の増加は明らかに触媒挙動の増加に寄与し、これをサイト密度の増加と見なします。さらにエキサイティングなことに、1T–Pd–MoS2のPdに隣接するサイト(Pd–S\*–Mo)のS頂上のΔGHは、-0.02 eVのほぼサーモニュートラル値を示し、報告された最も好ましいエッジサイトよりもはるかに優れていました(図4c、dおよび補足図19)4、34。図中。図4eにおいて、サイト1(Pd隣接Sサイト)とサイト2(正則面内Sサイト)のS原子電子構造の相違を、Sの投影p軌道DOSにより解明した。Moのイオン化エネルギーはPdのイオン化エネルギーよりも小さいため、サイト2は隣接する3つのMo原子からより多くの電子を受け取り、より多くのp状態が満たされ、水素との相互作用が弱くなり35–37、したがって水素吸着の自由エネルギーが高くなります。HERの性能が大幅に向上し、エッジサイトと空孔サイトが豊富な1T–MoS2で報告されたものよりもはるかに優れていることを考えると38、触媒活性の大幅な増加は、2Hから1Tへの相転移、SVサイトの増加、および新しいPd–S\*サイトの導入の組み合わせによるものと考えられています。

# Discussion

実験的および理論的計算結果を組み合わせることにより、Pd–MoS2の高い触媒効率と長寿命が確認され、良好なHER触媒特性の理由を合理的に説明することができます。我々は、高速ファラダイック過程を以下の理由に帰する:第一に、Pd-MoS2における相変換による電気輸送の促進;それにもかかわらず、文献で報告されている純粋な1T–MoS2の最良の活性はわずかη@10 mA cm−2 = 187 mV12であったため、これが唯一の理由ではありません。第二に、1T–MoS2の面内Sサイトよりも触媒的に活性が高い豊富なSVの生成です。S空孔とエッジが豊富な1T–MoS2(欠陥の程度が83.7%を超える)の場合でも、これまでに報告された最も低い過電位は153mV38であったことに注意してください。さらに、1%Pd–MoS2は、活性部位あたりのターンオーバー頻度(TOF)が高く(補足注6、補足表10)、報告されている最先端のMoS2を上回っています(補足表11)。したがって、我々の触媒の非常に高いHER性能は、1T-MoS2のSVに部分的にしか由来しないと考えられています。第三に、ほぼ熱中性のΔGHを有する本質的により活性なPd–S\*サイトの生成(詳細については、補足表12および補足ノート7を参照)。

PdドーピングがMoS2活性化に及ぼす正の効果は確認されているが、Pdドーピング含有量が高すぎる(>15%)と性能が低下し、Pd-MoS2触媒では、Pd原子は活性点ではなく、SVの導入によってMoS2基底面を活性化し、隣接するS原子(Pd-S\*-Mo)を活性化することによって機能する。しかし、Pd含有量が高すぎるとPd–S\*–Moの部位密度が低下し、空孔濃度が高すぎると固有活性が最適値から乖離し39,40となり、最終的なHER性能に支障をきたします。

高いin situ動作安定性は2つの理由に起因する:第一に、1T–MoS2はそれ自体が準安定相であると考えられているが、Pdの取り込みはPdとSVの同時存在により1T–MoS2を2H–MoS2よりも安定にする。第二に、高いPd–S結合安定性は全体的な安定性を提供することができます。PdSの超低溶解度生成物は、Pd-S結合を他の遷移金属硫化物よりも20桁安定にします(補足表2)。したがって、露出した配位不足の面内サイトは、さらなる浸出を防止され、それによって安定した欠陥表面につながる。

要約すると、我々は熱力学的に自発的なPd原子ドーピングによってMoS2を化学的に活性化した。これは、MoS2酸化還元機能を明らかにし、それを使用して界面ヘテロ原子ドーピングを誘導する最初のレポートです。その結果、Pdは表面のMoに置き換わり、配位数4.3のS原子と共有結合し、SVの形成と相変換を引き起こし、HERの隣接するSサイトを強く活性化することを見出しました。Pd–MoS2触媒は、酸性媒体中の相純MoS2ベースの材料の中でHERに対して最も高い活性を示します。10 mA cm−2における1%Pd–MoS2の過電位はわずか78mV cm−2です。さらに魅力的なことに、欠陥の多いPd–MoS2は、元のMoS2よりも優れたマトリックス安定性を示します。したがって、MoS2の触媒効率と安定性の問題に同時に対処され、HERのPtベースの電極触媒に代わる有望な未来につながります。

# Methods

Materials. The ammonium molybdate tetrahydrate ((NH4)6Mo7O24•4H2O), thiourea (CH4N2S), palladium acetate (Pd(OAc)2, chloroplatinic acid (H2PtCl6•6H2O), Chlorchloric acid (H2AuCl4), and 5wt% Nafionionomer was purchased from Aldrich. Commercial 20wt% Pt/C (HiSPEC™ 3000, denoted as Pt/C-JM) was purchased from Johnson Matthey Company. Vulcan carbon black (XC-72) was purchased from Cabot Co. All of the chemicals were used directly without further treatment or purification. Highly purified argon (≥99.99%) was from Changchun Juyang Co Ltd. Ultrapure water with resistivity higher than 18 MΩ cm−1 was used in all the experiments.

Materials synthesis. The HM–MoS2 material was synthesized through a solvothermal method. Firstly, 0.5213 g of ammonium molybdate tetrahydrate ((NH4)6Mo7O24.4H2O) and 1.035 g of thiourea (CH4N2S) were dissolved in 30 ml of water in a beaker and then sonicated for 1 h. The resulting homogenous solution was transferred into a 50 ml Teflon-lined stainless-steel autoclave and heated to 180 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the precipitate was washed four times using deionized water via centrifugation, then dried at 50 °C for 12 h. The M–MoS2 (M = Pt, Pd, Au) catalysts were synthesized as follows. In brief, 40 mg of MoS2 powder was mixed with 30 ml H2O in a round-bottom flask, and the mixture was ultrasonicated for 1 h; then each precursor solution (Pd (OAc)2, H2PtCl6, H2AuCl4, Alfa Aesar) was added respectively and heated to 60 °C for 12 h. The products were obtained by filtration of the suspension, followed by dialysis in deionized water.

Materials characterization. The HAADF-STEM images were obtained by using a

Titan 80–300 scanning/transmission electron microscope operated at 300 kV, equipped with a probe spherical aberration corrector. In-situ STEM-EELS was performed using a JEOL 3000 F TEM without Cs corrected. TEM, HAADF-STEM and EDX mapping were tested on A Philips TECNAI G2 electron microscope operating at 200 kV accelerating voltage. SEM images were taken using a XL 30 ESEM FEG field emission scanning electron microscope. Mo and Pd K-edge X-ray absorption spectra were performed at the BL14W1 beamline of the Shanghai Synchrotron Radiation Facility, operating at 3.5 GeV with injection currents of 140–210 mA.41 Si (111) and Si (311) double-crystal monochromators were used to reduce the harmonic component of the monochrome beam. Mo and Pd foils were also tested in transmission mode as references. The Mo L3-edge XANES spectra were tested at the 4B7A beamline of the Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF), China, in total electron yield (TEY) mode, where the sample drain current was collected under pressure smaller than 5 × 10−8 Pa. The beam from a bending magnet was monochromatic with a varied line-spacing plane grating and was refocused by a toroidal mirror. A Bruker ER 200D spectrometer was used to test the ESR, and the measurements were performed at room temperature. An AXIS Ultra DLD (Kratos Company) was used for XPS measurements, using a monochromic Al X-ray source. PALS data were collected on a fast−slow coincidence ORTEC system, and the time resolution was approximately 195 ps (full width at half-maximum). XRD measurements were performed on a PW-1700 diffractometer using a Cu Kα (λ= 1.5405 Å) radiation source (Philips Co.). Raman spectra were collected on a J-Y T64000 Raman spectrometer with 514.5 nm wavelength incident laser light. Elemental analyses were collected by ICP-AES-MS (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy-Mass Spectrometry) using a Thermo Elemental IRIS Intrepid.

Electrochemical measurements. The electrochemical performance was measured in a N2-saturated H2SO4 solution (0.5 M) using a standard three-electrode setup using Princeton Applied Research. The glassy carbon electrode (3 mm in diameter) coated with the catalysts served as the working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) served as the reference electrode, and a graphite plate served as the counter electrode. Inks were prepared by ultrasonically dispersing 4 mg of the catalysts (MoS2, Pd–MoS2, Pd–C, and Pt–C) in a suspension containing 20 μL of a Nafion (5wt%) solution and 1000 μL (Vethanol/V Ultrapure water = 10:9). The catalyst loading was calculated as approximately 0.222 mg cm−2, where the geometric area of the glassy carbon electrode used was 0.07065 cm2. To calculate the TOF of the catalyst, we also optimized the loading of the catalyst. The HER performances were tested in H2-saturated 0.5 M H2SO4 using the linear sweep voltammetry at a scan rate of 2 mV s−1. All data presented were iR corrected, where the solution resistances were determined by EIS experiments. The potential values shown were with respect to the reversible hydrogen electrode (RHE).

DFT calculations. All first-principles calculations were implemented within the framework of DFT in the Vienna ab initio Simulation Packageusing (VASP).42–45 The exchange-correlation interactions were treated within the generalized gradient approximation of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) type.46–48 The plane-wave

cutoff energy was 400 eV and a k-mesh of 3 × 3 × 1 was adopted to sample the Brillouin zone. Lattice geometries and atomic positions were fully relaxed until the forces on each atom were <0.01 eV/Å and the convergence threshold for energy was 10−4 eV. Vacuum layers of 15 Å were introduced to minimize interactions between adjacent layers in all supercells.

Data availability. The data that support the findings of this study are available from the authors on reasonable request; see author contributions for specific data sets.

Received: 23 October 2017 Accepted: 23 April 2018



# References

1. Yin, H. et al. Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity. Nat. Commun. 6, 6430 (2015).
2. Yang, J. et al. Porous molybdenum phosphide nano-octahedrons derived from confined phosphorization in UIO-66 for efficient hydrogen evolution. Angew. Chem. Int. Ed. 55, 12854 (2016).
3. Ma, C. B. et al. MoS2 nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction. Nanoscale 6, 5624–5629 (2014).
4. Hinnemann, B. et al. Biornimetic hydrogen evolution: MoS2 nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. J. Am. Chem. Soc. 127, 5308–5309 (2005).
5. Jaramillo, T. F. et al. Identification of active edge sites for electrochemical H2 evolution from MoS2 nanocatalysts. Science 317, 100–102 (2007).
6. Karunadasa, H. I. et al. A molecular MoS2 edge site mimic for catalytic hydrogen generation. Science 335, 698–702 (2012).
7. Kibsgaard, J., Chen, Z., Reinecke, B. N. & Jaramillo, T. F. Engineering the surface structure of MoS2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. Nat. Mater. 11, 963–969 (2012).
8. Tsai, C. et al. Electrochemical generation of sulfur vacancies in the basal plane of MoS2 for hydrogen evolution. Nat. Commun. 8, 15113 (2017).
9. Voiry, D. et al. The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS2 nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen. Nat. Mater. 15, 1003–1009 (2016).
10. Li, H. et al. Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide. Nat. Commun. 6, 7381 (2015).
11. Kan, M. et al. Structures and phase transition of a MoS2 monolayer. J. Phys. Chem. C 118, 1515–1522 (2014).
12. Lukowski, M. A. et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS2 nanosheets. J. Am. Chem. Soc. 135, 10274–10277 (2013).
13. Yakovkin, I. N. & Petrova, N. V. Hydrogen-induced metallicity and strengthening of MoS2. Chem. Phys. 434, 20–24 (2014).
14. Li, H. et al. Corrigendum: activating and optimizing MoS2 basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. Nat. Mater. 15, 364 (2016).
15. Geng, X. et al. Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction. Nat. Commun. 7, 10672 (2016).
16. Cai, L. et al. Vacancy-induced ferromagnetism of MoS2 nanosheets. J. Am. Chem. Soc. 137, 2622–2627 (2015).
17. Huang, Q. et al. The mechanistic insights into the 2H-1T phase transition of MoS2 upon alkali metal intercalation: from the study of dynamic sodiation processes of MoS2 nanosheets. Adv. Mater. Interfaces 4, 1700171 (2017).
18. Zhang, G., Liu, H., Qu, J. & Li, J. Two-dimensional layered MoS2: rational design, properties and electrochemical applications. Energy Environ. Sci. 9, 1190–1209 (2016).
19. Deng, J. et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS2 surface via single-atom metal doping. Energy Environ. Sci. 8, 1594–1601 (2015).
20. Liu, G. et al. MoS2 monolayer catalyst doped with isolated Co atoms for the hydrodeoxygenation reaction. Nat. Chem. 9, 810–816 (2017).
21. Cai, L. et al. Vacancy-induced ferromagnetism of MoS2 nanosheets. J. Am. Chem. Soc. 137, 2622–2627 (2015).
22. Chhowalla, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Nat. Chem. 5, 263–275 (2013).
23. Lukowski, M. A. et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS2 nanosheets. J. Am. Chem. Soc. 135, 10274–10277 (2013).
24. Zheng, J. et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. Nat. Commun. 5, 2995 (2014).
25. Gao, M. R., Chan, M. K. & Sun, Y. Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-A interlayer spacing for electrochemical hydrogen production. Nat. Commun. 6, 7493 (2015).
26. Acerce, M., Voiry, D. & Chhowalla, M. Metallic 1T phase MoS2 nanosheets as supercapacitor electrode materials. Nat. Nanotechnol. 10, 313–318 (2015).
27. Gao, M. R. et al. An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation. Nat. Commun. 6, 5982 (2015).
28. Huang, H. et al. Hierarchically nanostructured MoS2 with rich in-plane edges as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. J. Mater. Chem. 4, 14577–14585 (2016).
29. Nakamoto, A., Oda, Y. & Ota, K. 3-trees with few vertices of degree 3 in circuit graphs. Discret. Math. 309, 666–672 (2009).
30. Fu, W. et al. Strong interfacial coupling of MoS2/g-C3N4 van de Waals solids for highly active water reduction. Nano Energy 27, 44–50 (2016).
31. Yu, L., Xia, B. Y., Wang, X. & Lou, X. W. General formation of M-MoS3 (M=Co, Ni) hollow structures with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution. Adv. Mater. 28, 92–97 (2016).
32. Zhang, M.-X. & Zhao, G.-J. Dimerization assembly mechanism involving proton coupled electron transfer for hydrogen evolution from water by molybdenum-oxo catalyst. J. Alloys Compd. 664, 439–443 (2016).
33. Kong, D. et al. Synthesis of MoS2 and MoSe2 films with vertically aligned layers. Nano Lett. 13, 1341–1347 (2013).
34. Tsai, C., Abild-Pedersen, F. & Norskov, J. K. Tuning the MoS2 edge-site activity for hydrogen evolution via support interactions. Nano Lett. 14, 1381–1387 (2014).
35. Yakovkin, I. N. ⇑, N.V.P. Electronic factors determining the reactivity of metal surface. Surf. Sci. 343, 211–220 (1995).
36. Ning, L. H., Guo. Lu, Wang. Xiaojun, Wu. Xiao Cheng Zeng. van der Waals trilayers and superlattices: modification of electronic structures of MoS2 by intercalation. Nanoscale, 6, 4566-4571 (2014).
37. Lu, P., Wu, X., Guo, W. & Zeng, X. C. Strain-dependent electronic and magnetic properties of MoS2 monolayer, bilayer, nanoribbons and nanotubes.

Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 13035 (2012).

1. Yin, Y. et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenumdisulfide nanosheets. J. Am. Chem. Soc. 138, 7965–7972 (2016).
2. Li, G. et al. All the catalytic active sites of MoS2 for hydrogen evolution. J. Am. Chem. Soc. 138, 16632–16638 (2016).
3. Li, H. et al. Corrigendum: activating and optimizing MoS2 basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. Nat. Mater. 15, 364 (2016).
4. Yu, H. S. et al. The XAFS beamline of SSRF. Nucl. Sci. Tech. 26, 050102 (2015).
5. Hoshino, K. & Shimojo, F. Ab initio molecular dynamics for expanded and compressed liquid alkali metals. J. Phys.-Condens. Matter 8, 9315–9319 (1996).
6. Kambayashi, S. & Chihara, J. Ab initio molecular dynamics for simple liquid metals based on the hypernetted-chain approximation. Mol. Simul. 16, 31–46 (1996).
7. Kresse, G. Ab-initio molecular-dynamics for liquid-metals. J. Non-Cryst. Solids 193, 222–229 (1995).
8. Lu, N. et al. MoS2/MX2 heterobilayers: bandgap engineering via tensile strain or external electrical field. Nanoscale 6, 2879–2886 (2014).
9. Zhang, Y. K. & Yang, W. T. Comment on “Generalized gradient approximation made simple”. Phys. Rev. Lett. 80, 890–890 (1998).
10. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996).
11. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 78, 1396–1396 (1997).

# Acknowledgements

The work is supported by the National Natural Science Foundation of China (21633008), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204800) the Strategic Priority Research Program of CAS (XDA09030104), Jilin Province Science and Technology Development Program (20160622037JC), Natural Science Funds of China (21525311 and 21773027). We thank the computational resources at the SEU and National Supercomputing Center in Tianjin. J.G. thanks for the Hundred Talents Program of Chinese Academy of Science.

# Author contributions

W.X., J.G., J.W., and Z.J. co-supervised the whole work. Z.L. and M.X. contributed to the synthesis of material and the characterization. Z.L., M.X., W.X., J.G. and C.L. contributed to analysis of the electrochemical experiments results. Y.O. and J.W. contributed to the theory calculation. H.Z and Z.J. contributed to the X-ray absorption fine structure spectroscopy and total electron yield spectroscopy. D.T. contributed to the In-situ STEM - EELS,. X.C. contributed to the PALS. The manuscript was primarily written by Z.L., W.X., J.G., J.W. and Z.J. All authors contributed to discussions and manuscript review.

# Additional information

Supplementary Information accompanies this paper at [https://doi.org/10.1038/s41467018-04501-4](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04501-4).

Competing interests: The authors declare no competing interests.

Reprints and permission information is available online at [http://npg.nature.com/ reprintsandpermissions/](http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/)

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons

Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article’s Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article’s Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit [http://creativecommons.org/ licenses/by/4.0/.](http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

© The Author(s) 2018

1. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Jilin Province Key Laboratory of Low Carbon Chemical Power, Changchun Institute of Applied

   Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022 Changchun, China. 2 University of Science and Technology of China, 230026 Hefei, Anhui, China. 3 School of Physics, Southeast University, 211189 Nanjing, China. 4 Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 201204 Shanghai, China. 5 Synergetic Innovation Center for Quantum Effects and Applications (SICQEA), Hunan Normal University, 410081

   Changsha, China. 6 National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan. 7 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, 100049 Beijing, China. These authors contributed equally: Zhaoyan Luo, Yixin Ouyang. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.G. (email: gejj@ciac.ac.cn) or to Z.J. (email: jiangzheng@sinap.ac.cn) or to J.W. (email: jlwang@seu.edu.cn) or to W.X. (email: xingwei@ciac.ac.cn) [↑](#footnote-ref-1)