

2016-12-28

Hydrogen Evolution Properties on Individual MoS₂ Nanosheets

Yu GAO

Juan ZHOU

Yu-wen LIU

Sheng-li CHEN

Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine (Ministry of Education), Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China.; slchen@whu.edu.cn

Recommended Citation

Yu GAO, Juan ZHOU, Yu-wen LIU, Sheng-li CHEN. Hydrogen Evolution Properties on Individual MoS₂ Nanosheets[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(6): 590-595.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160562

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss6/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160562

Artical ID:1006-3471(2016)06-0590-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 590-595

Http://electrochem.xmu.edu.cn

单个 MoS₂ 纳米片氢析出催化特性研究

高雨,周娟,刘欲文,陈胜利*

(武汉大学化学与分子科学学院,湖北武汉 430072)

摘要: MoS₂ 作为高效的电催化氢析出(HER)催化剂已有大量文献报道. 实验和 DFT 计算结果都表明 MoS₂ 的高氢析出活性来源于边缘,而其基面是催化惰性的. 为了进一步验证此结论,本文利用巯基羧酸在恒电位下自组装单层修饰的纳/微米电极固定不同尺寸的单纳米片状,对 MoS₂ 氢析出催化活性与其尺寸的关系进行研究,发现纳米片状 MoS₂ 具有较高的催化活性,同时较小尺寸的 MoS₂ 氢析出活性更高,说明 MoS₂ 的边缘的增多对其催化活性有巨大提升,即证明了边缘部分具有更高的氢析出催化活性.

关键词: MoS₂; 边缘; 纳米电极; 氢析出反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

氢气是一种无污染的能源载体. 电解水产氢已经引起了越来越多的关注^[1-5]. 对于氢析出反应,最有效的电催化剂是铂等贵金属. 目前,开发低成本、储量丰富的材料作为催化剂,提高氢析出反应活性,仍然是一个挑战^[6-7].

二维层状金属硫属化物中的 MoS₂ 与石墨烯类似,通过 S-Mo-S 层之间弱的范德华力结合在一起,形成六方堆积结构^[8],并作为一种功能型材料在许多领域都有广阔的应用前景. 近年来,作为高效的电催化氢析出催化剂 MoS₂ 已被广泛研究^[9-12]. 根据 Norskov 等^[13-15]通过 DFT 计算预测得到的 HER (Hydrogen Evolution Reaction)活性火山关系模型,MoS₂ 的氢结合能接近于火山型关系的顶点,且 MoS₂ 的边缘位点活性显著高于其基面. 另外在实验中也证明 MoS₂ 的氢析出活性源于边缘^[9-11,16-18]. 比如,Jaramillo 等人将 MoS₂ 纳米颗粒分散在 Au (111)表面,通过 STM 定性表征得到氢析出活性与 MoS₂ 边缘位点数目成线性关系^[18].

目前 MoS₂ 催化性能研究是通过在活性碳^[19]、碳纸^[20]、Au^[18]或石墨^[21]上物理气相沉积或钼酸盐在硫化氢中退火制得,得到的是含有大量形状、尺寸及厚度不同的 MoS₂ 催化剂. 其氢析出催化活性则是大量 MoS₂ 催化剂共同作用的结果. 纳米尺度的 MoS₂ 相对于宏观的 MoS₂ 拥有较多的边缘^[22]. 因此

可以预测当 MoS₂ 的尺寸越小时其氢析出活性则会越高. 为了验证这一推测,目前关于单个纳米 MoS₂ 催化活性研究鲜有报道. 本文用不同尺寸的金盘电极在恒电势修饰巯基羧酸形成绝缘层后再在其表面吸附单个 MoS₂ 纳米片,从而研究不同纳米尺寸 MoS₂ 的氢析出催化活性. 结果表明较小尺寸的 MoS₂ 纳米片具有更高的催化活性. 从而地证明了 MoS₂ 的催化活性主要来源于它的边缘.

1 实验

1.1 试剂、材料与仪器

16-巯基十六酸(90%)和 MoS₂ (99%)颗粒(由 Aldrich 公司). 30% H₂O₂、浓 H₂SO₄、LiClO₄ 和 1-甲基-2-吡咯烷酮均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司). 其它材料与仪器包括:Al₂O₃ 粉末(0.5 μm, 0.02 μm,CHI)、Ag/AgCl 电极(CHI 111)和电化学工作站(CHI 900B):饱和甘汞电极(232 型,天津艾达恒晟科技发展有限公司),玻璃管(9-000-2000,Drummond Scientific Company),金丝(20 μm, 99.99%,贵研铂业股份有限公司),激光拉制仪(P-2000, Sutter Instrument Company),粒度仪(Zetasizer Nano,英国 Marlven 公司),球磨机(QM-3A,南京大学仪器厂).

1.2 MoS₂ 纳米片及其分散液的制备

将 1 g MoS₂ 粉末加入到 2 mL N-甲基-2-吡咯

烷酮中, 经过球磨超声粉碎得到 MoS₂ 纳米片, 将其分散在 40 mL 45%(体积比)的乙醇水溶液中即得到 MoS₂ 纳米片的分散液. 并通过 (透射电镜)TEM 来判断 MoS₂ 的形状. 结果如图 1 所示. 从 MoS₂ 的 TEM 照片可以看出: 本实验方法制备出的 MoS₂ 基本都是圆片状的. 通过高速离心及用孔径分别为 $d = 220 \text{ nm}$, $d = 450 \text{ nm}$, $d = 800 \text{ nm}$ 的超微滤膜过滤得到不同尺寸的 MoS₂ 片, 最后将其分散在 45%(体积比)的乙醇水溶液中得到不同尺寸的 MoS₂ 纳米片溶液. 通过动态光散射测出 MoS₂ 的尺寸的主要分布, 两者结果基本一致.

1.3 电极制备

1) 金纳米电极的制备

将金丝(3-4 cm)穿入玻璃管的中部放在拉制仪凹槽中并保持两端相等长度, 经过优化好的程序参数对其进行拉制, 即可得到两根 Au 电极. 然后将电极依次用不同目数的砂纸打磨, 然后浸入到 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液的电解池中作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比及辅助电极进行电化学测试, 根据得到的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的极化曲线情况(如图 3A)来初步判断电极的质量和电极的尺寸.

2) Au/SAM 纳米电极的制备

将所制备的电极放入 H_2O_2 和浓 H_2SO_4 (体积比为 1:3) 溶液中浸泡后用超纯水清洗干净. 在 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行伏安扫描, 如果出现金电极的特征峰 (如图 3B), 以此说明金电极表面洁净. 将 Au 电极作为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞为参比电极在含有 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 的乙醇溶液的电解池中, 在

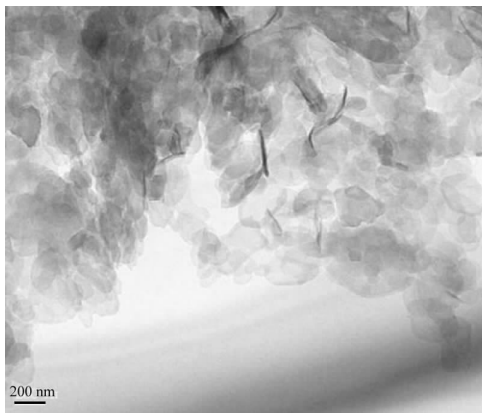


图 1 MoS₂ 纳米片的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of MoS₂ nanosheets

0.4 V 恒电位组装 20 min 后取出再在 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液中进行电化学测试. 如果稳态极化曲线的电流接近于 0, 说明成功制备了 Au/SAM 纳米电极. 在 Au 电极表面修饰硫醇有两个目的: 一方面, 当 Au 电极表面修饰过硫醇后在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中表现出无还原电流, 硫醇起着绝缘层的作用, 这样为吸附 MoS₂ 后体现出其本征催化活性提供基础. 另一方面, 修饰硫醇绝缘层后, 当 MoS₂ 吸附上后在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中会重新出现还原电流, 这也为是否吸附上 MoS₂ 提供参考标准.

3) Au/SAM/MoS₂ 纳米电极的制备

将 Au/SAM 纳米电极浸入与电极尺寸相当的、浓度极稀的 MoS₂ 纳米片溶液中, 并迅速拿出, 以吸附 MoS₂ 纳米片. 由于此过程很快, 可能一次操作没有吸附上 MoS₂ 纳米片, 就需要重复吸附过程. 由于在此过程中用到的 MoS₂ 纳米片溶液的浓度是极稀的, 且快速浸入拿出电极, 所以基本能保证吸附上去的是单个 MoS₂ 纳米片. 是否吸附上 MoS₂ 的判断方法是观察电极在 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 混合溶液中的稳态极化曲线是否重新出现还原电流. 若出现还原电流则说明成功吸附上 MoS₂ 纳米片, 即制备出 Au/SAM/MoS₂ 纳米电极. 然后在 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中采用 Pt 片作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, Au/SAM/MoS₂ 电极作为工作电极进行氢析出测试. 图 2 为本文制作 Au/SAM/MoS₂ 电极的示意图.

2 结果与讨论

图 3A 为半径 $1 \mu\text{m}$ 的金盘电极在 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 中的稳态循环伏安曲线. 从图中可以看出在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下, 曲线的阳极扫描分支和阴极扫描分支几近重合, 符合纳米电极双层电容小的特点, 间接说明了电极密封效果良好. 且电极的大小可通过盘电极的稳态极限扩散电流与半径的关系计算得到:

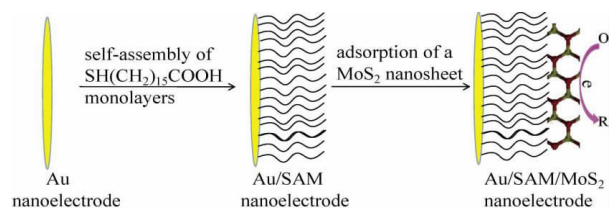


图 2 Au/SAM/MoS₂ 电极制作过程示意图

Scheme 2. Fabrication process of Au/SAM/ MoS₂ electrode

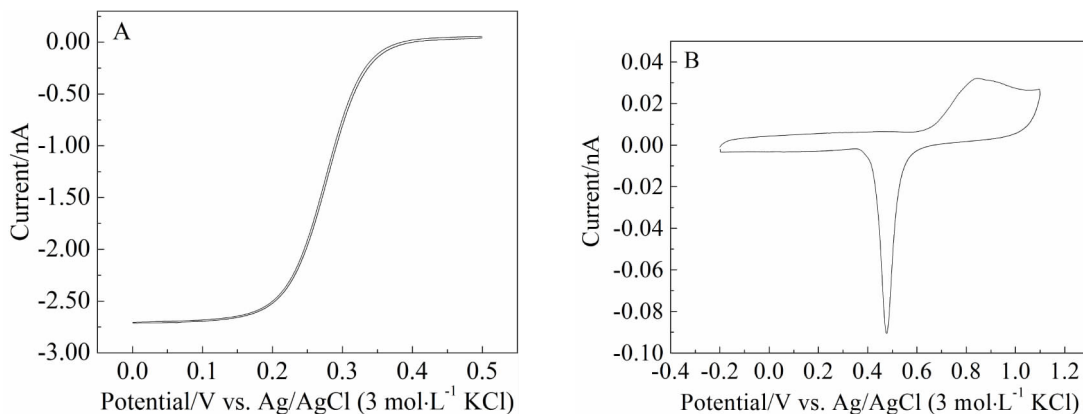


图 3 A.半径为 $1 \mu\text{m}$ 的金盘电极: 在 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 中的稳态极化曲线, 扫速为: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. 在 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安图, 扫速: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 3 Cyclic voltammogram of Au disk electrode with a radius of $1 \mu\text{m}$ in (A) $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ at a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and (B) $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

$$I_d = 2nFDc_0d \quad [2-1]$$

I_d 是电极在 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的极限电流, n 为转移电子数, F 为法拉第常数, D 为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 的扩散系数, c_0 为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的初始浓度, d 为金电极的直径. 在本文中采用直径为 $10 \mu\text{m}$ 电极的极限电流 (I_{d10}) 作为参考, 有如下关系,

$$d = 10 \times I_d / I_{d10} (\mu\text{m}) \quad [2-2]$$

图 3B 为金电极在 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图^[23-24], 可以看出 Au 在酸性溶液中明显的特征氧化还原峰(在 $0.7 \sim 1.1 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ 之间), 且双电层电容相对较小, 这也说明金电极表面相对来说比较平整洁净, 这也为随后在 Au 电极上修饰 $\text{SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ 提供良好的基础.

在本实验中采用恒电位组装 $\text{SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ ^[25], 可以与大部分文献中^[26-28]采取自组装的办法达到相同的效果, 且此方法耗时较短, 只需要 20 分钟. 从图 4A、B 中两根不同尺寸的电极在恒电势组装 $\text{SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ 后的电流基本为 0(黑色线)可以看出, 组装 $\text{SH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ 后基本可以完全阻止氧化还原物质的反应. 原因是当修饰了有一定厚度的绝缘层后, 电极与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 电子隧穿效率大幅度降低. 但当 MoS_2 纳米片吸附到 Au/SAM 电极后, 在 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 混合溶液中氧化还原电流重新出现(蓝色线). 这是由于 MoS_2 的电子态密度较高, 即使是存在 SAM 阻隔层的情况下, Au 电极仍能与

MoS_2 通过隧穿发生电子交换. MoS_2 在这种情况下起 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 和电极之间的电子转移中介. Au/SAM/ MoS_2 电极的极限电流值(蓝色线)的小于 Au 电极的极限电流值(红色线), 这是由于 MoS_2 纳米片的尺寸是略小于 Au 电极, 而盘电极的极限电流的大小由公式 [2-1] 可知是由电极大小决定的. 所以 Au/SAM/ MoS_2 电极的极限电流值小于 Au 电极的极限电流值.

可以用公式[2-2]来判断 MoS_2 纳米片的大小(近似将 MoS_2 纳米片作为圆片处理). 图 4C 和 D 是两根不同尺寸的 Au 电极、Au/SAM 电极、Au/SAM/ MoS_2 电极在 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的氢析出极化曲线, 可以看出金电极本身也是有催化氢析出活性的^[13], 而修饰巯基羧酸后对于催化氢析出是惰性的, 在其表面吸附 MoS_2 后, 由于 MoS_2 具有氢析出催化活性中心, 又重新出现氢析出电流. 且其催化活性高于 Au 电极.

图 5A 中不同尺寸的 Au/SAM/ MoS_2 电极都呈现出较高的氢析出活性, 即过电势小且电流密度很大, 且随着电极尺寸的减小电流密度迅速增大, 纳米尺度 MoS_2 的氢析出电流密度在 -0.45 V 电势下即可达到 $10^3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这说明纳米尺度的 MoS_2 有较多的活性位点. 图 5B 是氢析出的 Tafel 曲线. 其斜率比一般研究中的 MoS_2 的氢析出 Tafel 曲线的斜率偏大^[9-10], 这可能是由于我们电极的导电性不好导致的^[29], 由于 MoS_2 是吸附在绝缘层上, 与电极 Au 之间通过长距离的电子隧穿作用, 所以表

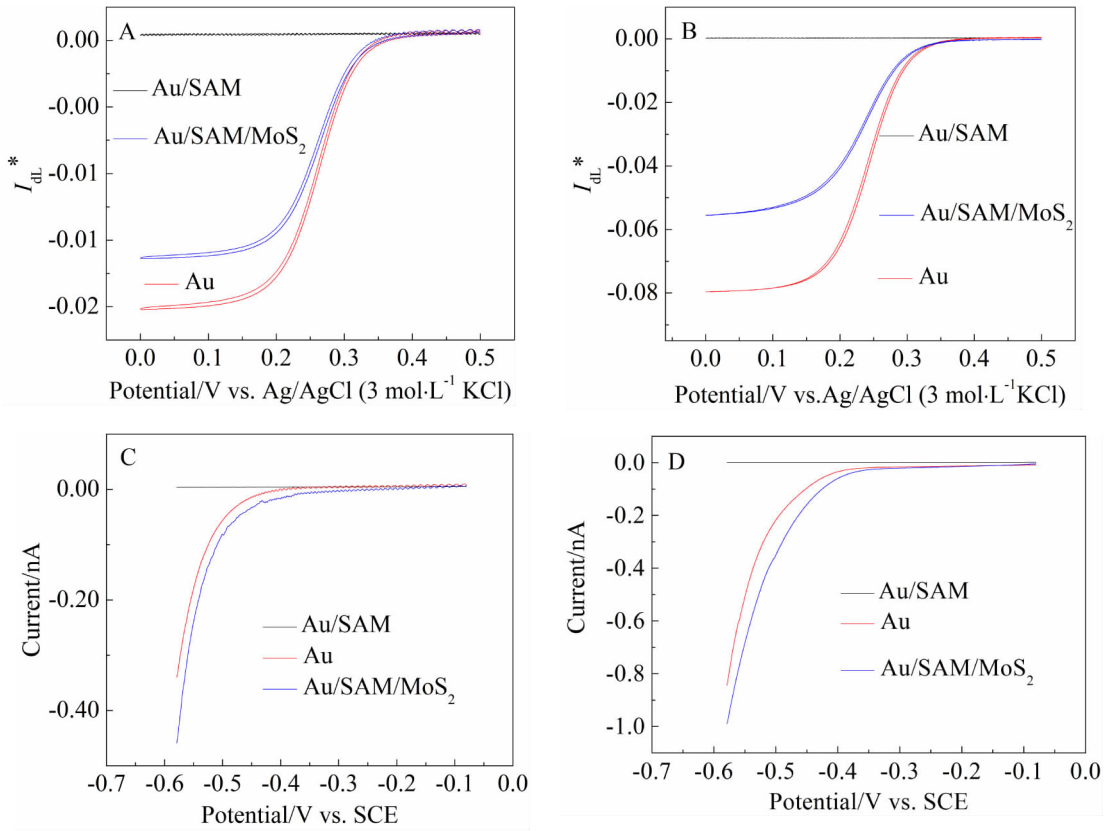


图 4 Au/SAM 电极(黑)、Au 电极(红)、Au/SAM/ MoS₂ 电极(蓝), (A-B) 在 10⁻² mol·L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ 和 1 mol·L⁻¹ KCl 混合溶液中的稳态极化曲线. 扫速: 10 mV·s⁻¹; (C-D): 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中氢析出曲线. 扫速: 5 mV·s⁻¹
 Fig. 4 Steady-state polarization curves of Au/SAM electrode (black), Au electrode (red), and Au/SAM/MoS₂ electrode (blue) in (A-B) 10⁻² mol·L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ + 1 mol·L⁻¹ KCl solution (scan rate: 10 mV·s⁻¹) and (C-D) in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ (scan rate: 5 mV·s⁻¹)

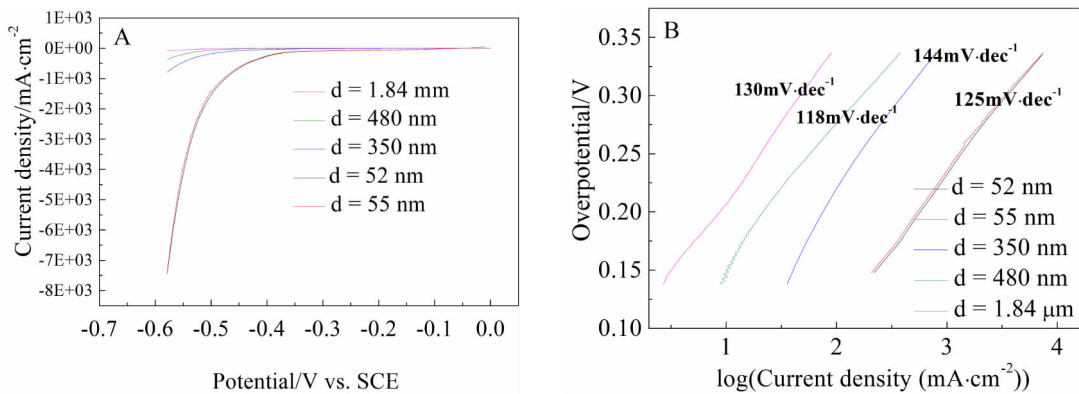


图 5 A. 不同尺寸的 Au/SAM/MoS₂ 电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的氢析出曲线. 扫速: 5 mV·s⁻¹; B. 不同尺寸的 Au/SAM/ MoS₂ 电极氢析出 Tafel 曲线.
 Fig. 5 (A). Polarization and (B) Tafel curves of HER in 0.50 mol·L⁻¹ H₂SO₄ and Au/SAM/MoS₂ electrodes with differently sized MoS₂ nanosheets. Scan rate: 5 mV·s⁻¹

现出其导电性不好. 另外从图 5 可以看出不同尺寸 MoS₂ 纳米片的氢析出的 Tafel 斜率是相近的,

这说明 MoS₂ 尺寸的改变并没有改变氢析出的机理.

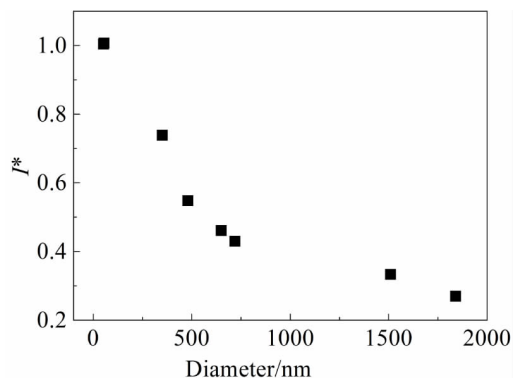


图 6 在 -0.55 V 时, MoS_2 纳米片尺寸归一化的氢析出电流与 MoS_2 尺寸的关系图

Fig. 6 HER current normalized by the sizes of the MoS_2 nanosheets

图 6 为 -0.55 V 下 $\text{Au}/\text{SAM}/\text{MoS}_2$ 电极的氢析出电流与该电极在铁氰化钾溶液中的极限电流的比值。因为 $\text{Au}/\text{SAM}/\text{MoS}_2$ 电极在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的稳态极限电流反应的是 MoS_2 电极整个表面的电化学响应,而在 H_2SO_4 中的电流则是氢析出活性位点的电化学响应的结果。归一化得到的 I^* 值可以方便地比较不同尺寸 MoS_2 的本征氢析出活性。如图 6 中所示,小尺寸的 MoS_2 比大尺寸的 MoS_2 具有更高的氢析出活性,这证明小尺寸的 MoS_2 相比于大尺寸的 MoS_2 会暴露出更多的活性位点-边缘而具有更好的活性^[22]。

3 结论

本文通过在微米或纳米金盘电极上修饰绝缘层后继而吸附氢析出催化剂- MoS_2 ,证明了尺寸越小的 MoS_2 的催化活性越好,且电流密度随尺寸减小迅速增大。其原因应该是小尺寸的 MoS_2 具有更多催化活性中心-边缘。

参考文献 (References):

[1] Bard A J, Fox M A. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28(3): 141-145.
 [2] Dresselhaus M, Thomas I. Alternative energy technologies [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332-337.
 [3] Walter M G, Warren M L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6446-6473.
 [4] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. *Proceedings of the*

National Academy of Sciences, 2006, 103(43):15729-15735.
 [5] Turner J A. Sustainable hydrogen production[J]. *Science*, 2004, 305(5686):972-974.
 [6] Trasatti S. Electrocatalysis of hydrogen evolution: Progress in cathode activation[J]. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 1992, 2: 1-85.
 [7] McKone J R, Warren E L, Bierman M J, et al. Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9):3573-3583.
 [8] Chianelli R R, Siadati M H, Rosa M P, et al. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials[J]. *Catalysis Reviews*, 2006, 48(1):1-41.
 [9] Laursen A B, Kegnæs S, Dahl S, et al. Molybdenum sulfides-efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5577-5591.
 [10] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS_2 nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28):10274-10277.
 [11] Zhao Y F, Xie X Q, Zhang J Q, et al. MoS_2 nanosheets supported on 3D graphene aerogel as a highly efficient catalyst for hydrogen evolution[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(45): 15908-15913.
 [12] Chen Z B, Kibsgaard J, Jaramillo T. Nanostructuring MoS_2 for photoelectrochemical water splitting[J]. *Proc. SPIE, Solar Hydrogen and Nano technology V*, 2010, 7770 (7770K):1-7.
 [13] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3):J23-J26.
 [14] Nørskov J K, Bligaard T, Rossmeisl J, et al. Towards the computational design of solid catalysts[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(1):37-46.
 [15] Chhowalla M, Shin H S, Eda G. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013,5,(4): 263-275.
 [16] Karunadasa H I, Montalvo E, Sun Y J, et al. A molecular MoS_2 edge site mimic for catalytic hydrogen generation [J]. *Science*, 2012, 335(6069): 698 -702.
 [17] Li Y G, Wang H L, Xie L M, et al. MoS_2 nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19):7296-7299.
 [18] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts[J]. *Science*, 2007, 317(5834):

- 100-102.
- [19] Bonde J, Moses P G, Jaramillo T F, et al. Hydrogen evolution on nanoparticulate transition metal sulfides[J]. *Faraday Discussions*, 2009, 140:219-231.
- [20] Hinnemann B, Moses P G, Bond 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.
- [21] Jaramillo T F, Bonde J, Zhang J D, et al. Hydrogen evolution on supported incomplete cubane-type [Mo₃S₄]⁴⁺ electrocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(45): 17492-17498.
- [22] Lauritsen J V, Kibsgaard J, Helveg S, et al. Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(1): 53-58.
- [23] Tremiliosi-Filho G, Dall'Antonia L H, Jerkiewicz G. Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 578(1): 1-8.
- [24] Burke L D, Hurley L M, Lodge V E. The effect of severe thermal pretreatment on the redox behaviour of gold in aqueous acid solution[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2001, 5(4):250-260.
- [25] Brett C M A, Kresak S, Hianik T, et al. Studies on self-assembled alkanethiol monolayers formed at applied potential on polycrystalline gold electrodes[J]. *Electroanalysis*, 2003, 15(5-6): 557-565.
- [26] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96(4): 1533-1554.
- [27] Huang J, Hemminger J C. Photooxidation of thiols in self-assembled monolayers on gold[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(8): 3342-3343.
- [28] Laibinis P E, Whitesides G M, Allara D L, et al. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(19):7152-7167.
- [29] Voiry D, Salehi M, Silva R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12):6222-6227.

Hydrogen Evolution Properties on Individual MoS₂ Nanosheets

GAO Yu, ZHOU Juan, LIU Yu-wen, CHEN Sheng-li*

(*Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine (Ministry of Education),*

Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, Department of Chemistry,

Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) has been acknowledged to play important roles in hydrogen evolution reaction (HER) for hydrogen energy technology. Both computational and experimental results have suggested that the promising catalytic activity of MoS₂ for the HER could be attributed to the sulfur edges of two-dimensional nanosheets, while their basal planes were catalytically inert. In order to verify this conclusion, we prepared single MoS₂ sheet electrodes which were made of individual MoS₂ sheets attached on the self-assembly monolayers (SAM) of SH(CH₂)₁₅COOH at Au ultramicroelectrodes (Au/SAM/MoS₂). The single MoS₂ sheet electrodes were prepared by dipping the SAM-modified Au ultramicroelectrodes in dilute solutions of MoS₂ sheets whose sizes were similar to or slightly smaller than the Au/SAM electrodes. The electrocatalytic properties of the as-prepared single MoS₂ sheet electrodes with different sizes for HER were investigated in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄. It is shown that the nanoscale MoS₂ sheets exhibited superior HER activity over the microsize MoS₂ sheets. This is because of the abundantly exposed active sites on the nanoscale MoS₂ and the individual nanosheet could reflect its intrinsic reactivity more exactly. It directly proved that the active sites of MoS₂ in HER were at the edges.

Key words: MoS₂; edges; nanoelectrodes; hydrogen evolution reaction