

文章编号: 1000-5862(2020)04-0417-07

Zn 掺杂 MoS₂ 的构型、电子结构及电催化析氢性能的理论研究

张洪格¹ 朱佳^{1*} 章永凡²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 福州大学化学学院, 福建 福州 350116)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)方法对二硫化钼(MoS₂)完整表面和不同掺杂浓度下过渡金属Zn原子掺杂MoS₂表面(Zn-MoS₂)的构型、电子结构及其电催化析氢性能进行了研究. 研究表明: 与MoS₂完整表面相比,Zn掺杂单层MoS₂的氢吸附吉布斯自由能(-0.09 eV)明显减小,接近理想值(约0 eV),表现出优异的析氢催化反应性能. 电子结构研究结果表明: Zn掺杂MoS₂表面后,体系费米能级附近出现了Zn-3d轨道的带隙态,这表明有效调控了MoS₂催化材料的电子结构. 在费米能级附近还出现了与Zn原子相邻的S原子的3p轨道的新电子态,可有效增强S-3p轨道和H-1s轨道的重叠,从而提高吸附氢的性能、优化电催化析氢性能. 进一步对不同Zn掺杂浓度下Zn-MoS₂体系的研究结果表明提高Zn掺杂浓度仍能保持优异的电催化析氢反应性能. 该文通过引入不同Zn掺杂浓度的方法,对MoS₂电催化剂的电子结构进行调控,从而有效提升电催化析氢反应性能.

关键词: MoS₂; Zn掺杂; 电子结构; 电催化析氢性能; 密度泛函理论

中图分类号: O 641 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.04.14

0 引言

由于环境污染和能源短缺问题日益严重,氢能作为一种绿色清洁能源,已成为当前的研究热点. 铂基贵金属是目前最高效的电催化析氢催化剂,但因其成本高和资源稀缺,严重制约了铂基贵金属在电催化析氢领域中的应用^[1-3]. 近年来,二硫化钼(MoS₂)因其独特的结构和优良的物理化学性能,被认为是最有潜力的铂基析氢催化剂的替代品,使其在电催化析氢领域中备受关注,已成为人们研究的前沿和热点^[4-6].

关于MoS₂电催化析氢性能的研究已有报道^[7-8]. 研究表明MoS₂的催化活性主要在边缘位,而大量的表面呈化学惰性,严重影响了MoS₂的析氢效率. 因此,探索有效提升MoS₂析氢催化反应性能的方法和策略具有重要的意义. 通过引入掺杂或缺陷对MoS₂改性可有效激活MoS₂表面惰性,是

有效提高其催化反应性能的重要方法^[9-13]. Li Guoqing等^[10]对MoS₂表面各种可能反应活性位点,包括边缘、缺陷和晶界面等的析氢性能进行了系统研究. 研究表明硫空位和边缘位点催化析氢性能优良,而晶界面对其催化性能的影响较小. Deng Jiao等^[11]对单原子Pt掺杂MoS₂的电催化析氢反应活性进行了研究. 研究表明:与完整MoS₂表面相比,Pt掺杂MoS₂后,H原子和过渡金属原子Pt邻近的表面S原子形成稳定的S-H吸附键,显著提升了吸附氢的性能,有效增强了析氢反应催化活性. Gao Guoping等^[12]采用密度泛函理论计算方法研究了过渡金属Rh、Pd、Pt掺杂单层MoS₂电催化材料的电子结构和析氢反应性能,并对过渡金属掺杂浓度和应力对MoS₂析氢反应活性的影响进行了系统研究. 研究表明:过渡金属掺杂可显著提高氢吸附吉布斯自由能,并可通过选择合适的过渡金属掺杂浓度和应力优化MoS₂的电催化析氢反应性能. Deng Jiao等^[13]研究了MoS₂的多尺度结构和电子结

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(21863004),江西省自然科学基金(20192BAB206035)和江西省教育厅科技课题(GJJ170175)资助项目.

通信作者: 朱佳(1984-),女,湖南益阳人,副教授,博士,主要从事复杂固体表/界面体系的电子结构和催化性能的理论研究. E-mail: jia_zhu@jxnu.edu.cn

构对析氢反应催化性能的调控机制. 研究表明: Co 掺杂的均匀介孔的泡沫状 MoS_2 表现出超高析氢催化活性和高结构稳定性, 而合适的 Co 掺杂浓度调控可有效优化 MoS_2 的电催化析氢活性. 基于上述研究情况, 本文采用密度泛函理论方法, 对 MoS_2 完整表面、过渡金属原子 Zn 掺杂 MoS_2 的构型和电子结构进行系统研究, 并对 Zn 掺杂浓度对 MoS_2 催化剂的析氢反应性能的影响进行了研究. 本文的研究对设计新型高效 MoS_2 基析氢电催化剂具有重要的意义.

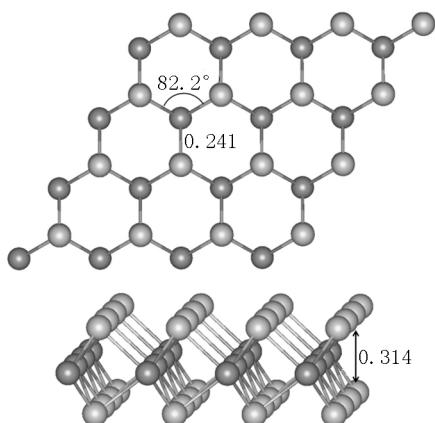
1 计算方法及模型

采用基于赝势平面波基组的密度泛函理论方法 (DFT) 进行构型优化. 采用 VASP^[14-15] 计算软件包, 计算过程中采用 PAW 赝势^[16] 和 PBE 型交换相关泛函^[17], 均考虑自旋极化和偶极校正. K 网格大小选取为 $5 \times 5 \times 1$, 平面波截止能设置为 500 eV. 在过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS_2 完整表面进行优化时, x 和 y 方向平移矢量和所有原子位置均放开优化, 其余计算过程将体系中所有原子放开优化, 并考虑范德华力的影响, 采用 DFT-D3 的计算方法. 在构型优化过程中采用重复平板模型, 为避免各平板间的原子相互作用, 平板间的真空层厚度设置为 1.5 nm.

氢吸附能 (ΔE_H) 的计算公式为

$$\Delta E_H = \Delta E_{nH^*} - \Delta E_{(n-1)H^*} - E_{H_2}/2,$$

其中 ΔE_{nH^*} 、 $\Delta E_{(n-1)H^*}$ 和 E_{H_2} 分别为吸附 n 个 H 原



(a) 单层 MoS_2 的优化构型(上图为俯视图, 下图为侧视图, 键长单位为 nm)

子的催化剂的总能量、吸附 $n-1$ 个 H 原子的催化剂的总能量和 H_2 气体的能量. 氢吸附吉布斯自由能 (ΔG_H) 的计算公式为

$$\Delta G_H = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H^{[18-19]},$$

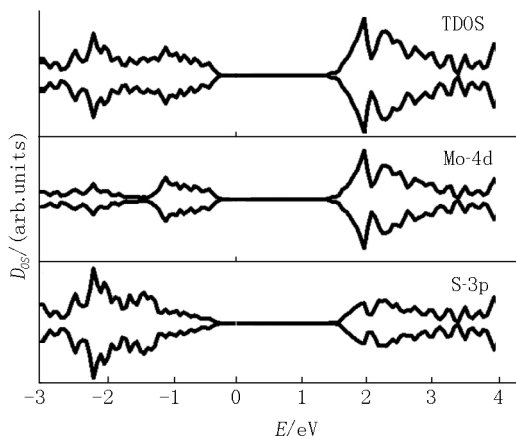
其中 ΔE_H 为氢吸附在催化材料表面的吸附能, ΔE_{ZPE} 和 ΔS 分别为氢吸附态和气相的零点能差值和熵的差值.

2 计算结果及讨论

2.1 单层 MoS_2 的优化构型和电子结构

首先, 对单层 MoS_2 的结构进行了研究. 图 1(a) 给出了超单胞大小为 4×4 的 $\text{MoS}_2(001)$ 的优化构型. 由图 1 可知, 每个单层 MoS_2 包含 3 个原子层, 由 1 层 Mo 原子和上下 2 层 S 原子堆积而成, 形成一个 S—Mo—S 类三明治的蜂窝状结构. 层内 Mo 原子和 S 原子以共价键的形式结合, 1 个 Mo 原子与上下 2 层 6 个 S 原子形成 6 配位的三棱柱结构. 单层 MoS_2 的厚度为 0.314 nm, S—Mo 键的键长为 0.241 nm, 键角 $\angle \text{S—Mo—S}$ 为 82.2° .

其次, 对单层 MoS_2 的电子结构进行了研究. 图 1(b) 给出了单层 MoS_2 的总态密度 (TDOS)、Mo-4d 轨道和 S-3p 轨道的分态密度 (PDOS) 图. 从 MoS_2 的总态密度图中可看出, 单层 MoS_2 带隙值为 1.60 eV. 结合原子轨道分态密度图可知, 导带主要为 Mo 原子 4d 轨道的贡献, 价带主要为 S 原子 3p 轨道的贡献.



(b) 单层 MoS_2 的总态密度图和 Mo-4d 轨道、S-3p 轨道分态密度图

图 1 单层 MoS_2 的优化构型和电子结构

2.2 过渡金属 Zn 原子掺杂单层 MoS_2 的优化构型和电子结构

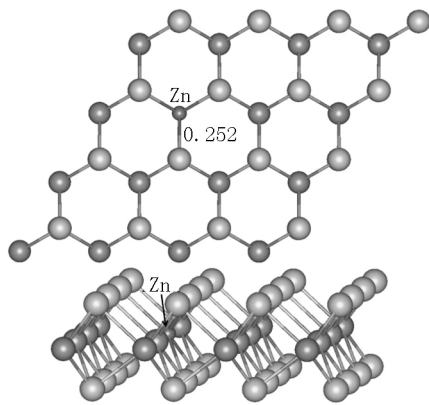
对单原子 Zn 掺杂单层 MoS_2 的优化构型进行了研究. 图 2(a) 给出了过渡金属 Zn 原子掺杂单层

MoS_2 的优化构型. 由图 2(a) 可知: Zn 原子掺杂单层 MoS_2 后, Zn 原子与邻近的 S 原子形成 6 根 S—Zn 键, 键长为 0.252 nm.

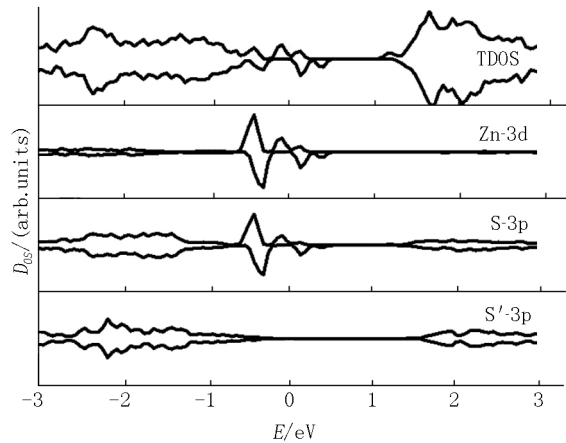
为了考察过渡金属 Zn 原子掺杂对 MoS_2 完整

表面的影响,进一步研究了 Zn 掺杂 MoS₂ 表面的电子结构.图 2(b)给出了过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 完整表面的总态密度(TDOS)、Zn-4d 轨道、与 Zn 原子邻近的 S 原子 3p 轨道,以及远离 Zn 原子的 S' 原子 3p 轨道的态密度图.由总态密度图可知,与 MoS₂ 完整表面相比,Zn 掺杂 MoS₂ 后体系费米能级附近出现了不对称的带隙态,这表明 Zn 掺杂 MoS₂ 表面后引入了自旋.经计算 Zn 掺杂 MoS₂ 表面的总磁矩为 2 μ_B ,这与 DOS 结果分析一致.进一步的原子轨道态密度分析可知,带隙态主要来自 Zn-3d 轨道的

贡献.通过对与 Zn 邻近的 S 原子的 3p 轨道及远离 Zn 原子的 S' 原子 3p 轨道的态密度图分析发现,与 Zn 邻近的 S 原子的 3p 轨道在费米能级附近也出现了新的电子态,而远离 Zn 原子的 S' 原子的 3p 轨道在费米能级处未观察到明显的电子态.这表明 Zn 掺杂后有效调控了 MoS₂ 表面的电子结构,激活了掺杂位附近 S 原子的反应活性.为了考察掺杂原子 Zn 与 MoS₂ 之间发生的电荷转移情况,进一步计算了 bader 电荷,Zn 掺杂 MoS₂ 表面后,Zn 失去了 0.86 e.



(a) 过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面的优化构型(上图为俯视图,下图为侧视图.键长单位为 nm)



(b) 过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面的总态密度(TDOS)、Zn-3d 轨道、邻近 Zn 原子的 S 原子 3p 轨道及远离 Zn 原子的 S' 原子 3p 轨道的态密度图

图 2 Zn 掺杂单层 MoS₂ 的优化构型和电子结构

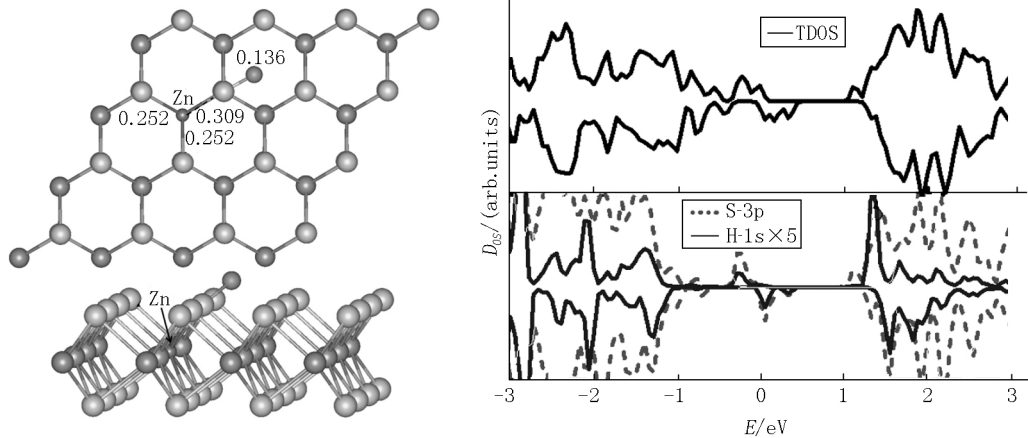
2.3 氢原子被吸附在过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面的吸附性能

在析氢反应中,氢吸附吉布斯自由能 ΔG_H 接近于 0 eV 的程度是电催化剂性能良好的重要评价指标^[20-21].若 ΔG_H 值太大,则氢原子与电催化剂结合太弱,难以被吸附;若 ΔG_H 值太小,则氢原子与电催化剂作用太强,不能有效地从电催化剂中脱附^[22].若 ΔG_H 越接近于 0,则催化剂的催化活性越好,越有利于电催化析氢反应的进行.为此,进一步对 Zn 掺杂 MoS₂ 表面的氢原子吸附情况进行了研究.

首先,对过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面的吸附氢构型进行了研究.考虑了掺杂体系表面的不同吸附位点作为吸附氢的初始构型,通过构型优化,筛选得到了最稳定的吸附氢构型.图 3(a)给出了氢被吸附在 Zn 掺杂 MoS₂ 表面上的最稳定构型.由图 3(a)可知,H 原子通过与表面一个 S 原子形成一根倾斜的 S—H 吸附键作用在 Zn 掺杂 MoS₂ 表面上,S—H 键的键长为 0.136 nm. H 原子被吸附后,Zn 掺杂 MoS₂ 表面一根 S—Zn 键断裂,键长由吸附氢前

的 0.253 nm 伸长为 0.309 nm,而与 Zn 作用的其他 S—Zn 键的键长不变.计算得出 Zn 掺杂单层 MoS₂ 的氢吸附吉布斯自由能为 -0.09 eV.与单层 MoS₂ 的氢吸附吉布斯自由能(1.89 eV)相比,Zn 掺杂单层 MoS₂ 后,氢吸附吉布斯自由能显著减小,接近于理想值(0 eV),与 Pt 的氢吸附吉布斯自由能(-0.09 eV)接近^[23],表现出优异的析氢反应性能.

然后,进一步考察了 H 原子吸附在 Zn 掺杂单层 MoS₂ 上的电子结构.图 3(b)给出了 H 原子吸附在 Zn 掺杂单层 MoS₂ 表面上的总态密度图(上图)、邻近 Zn 原子的 S 原子 3p 轨道和 H 原子的 1s 轨道的态密度图(下图).由图 3(b)可知,Zn 掺杂单层 MoS₂ 后,与 Zn 相邻的 S 原子在费米能级附近出现了新的电子态,这表明 Zn 原子掺杂后有效激活了 MoS₂ 表面 S 原子的反应活性.而 H 原子被吸附在 Zn 掺杂单层 MoS₂ 表面上后,H 原子的 1s 轨道和 S 原子的 3p 轨道在费米能级附近的新的电子态发生有效重叠,使得 S—H 键的键能增强,优化了体系吸附氢的性能.



(a) H原子被吸附在 Zn 掺杂 MoS_2 表面上的优化构型(上图为俯视图,下图为侧视图,键长单位为 nm)

(b) H原子被吸附在 Zn 掺杂 MoS_2 表面上的总态密度(TDOS)、邻近 Zn 原子的 S 原子 3p 轨道和 H-1s 轨道的态密度图

图3 H原子吸附在 Zn 掺杂 MoS_2 表面的优化构型和电子结构

2.4 不同掺杂浓度下 Zn 掺杂 MoS_2 表面的构型和电子结构

进一步考察了不同 Zn 掺杂浓度对 MoS_2 催化剂析氢反应性能的影响. 考虑了 3 种 Zn 掺杂浓度: $\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 和 $\theta = 3/16$, 其中 θ 为掺杂原子数

目与体系 Mo 原子数目之比. 图 4 分别给出了不同掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 、 $\theta = 3/16$) 下过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS_2 表面的优化构型. 由图 4 可知, 在 3 种不同 Zn 掺杂浓度下, Zn 掺杂 MoS_2 体系仍可保持构型的稳定性.

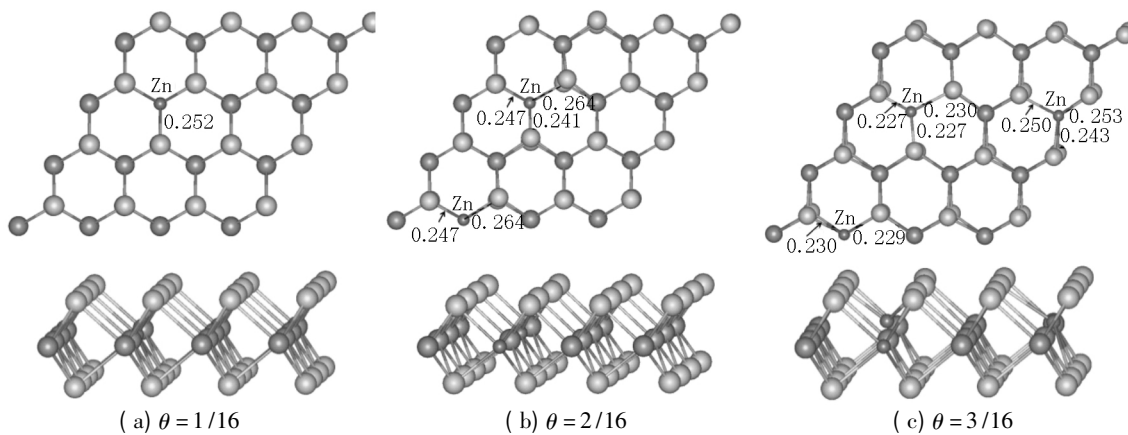


图4 在不同掺杂浓度下, 过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS_2 完整表面的优化构型(上图为俯视图,下图为侧视图,键长单位为 nm)

由于不同 Zn 掺杂浓度的掺杂表面变得更加复杂, 进一步在不同掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 、 $\theta = 3/16$) 下对过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS_2 表面的电子结构进行了分析. 图 5 分别给出了不同 Zn 掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 、 $\theta = 3/16$) 下掺杂表面的总态密度(TDOS)、Zn-3d 轨道及与 Zn 相邻的 S 原子的 3p 轨道的态密度图. 从图 5 可看出, 不同 Zn 掺杂浓度的掺杂 MoS_2 体系在费米能级附近均出现了不同程度的带隙态. 进一步的原子轨道态密度分析结果表明, 带隙态主要来自掺杂原子的 Zn-3d 轨道, 以及与 Zn 原子相邻的 S 原子的 3p 轨道的贡献. 这表明随着 Zn 掺杂浓度的增加, 均可有效调控 MoS_2 表面 S 原子的电子结构, 激活表面 S 原子活性, 有利于增强 H 原子与表面 S 原子的吸附性能.

2.5 在不同掺杂浓度下 Zn 掺杂 MoS_2 表面的氢吸附性能

在不同 Zn 掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 和 $\theta = 3/16$) 下对过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS_2 表面的氢吸附吉布斯自由能进行了研究. 图 6 给出了不同掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 、 $\theta = 3/16$) 下 Zn 掺杂 MoS_2 表面的氢吸附吉布斯自由能. 由图 6 可知, 当 Zn 掺杂浓度分别为 $\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 和 $\theta = 3/16$ 时, Zn 掺杂 MoS_2 表面的氢吸附吉布斯自由能的绝对值均小于 0.20 eV, 分别为 -0.09 eV、-0.15 eV 和 -0.08 eV. 值得注意的是, 与完整 MoS_2 表面的氢吸附吉布斯自由能(1.89 eV)相比, 在不同掺杂浓度($\theta = 1/16$ 、 $\theta = 2/16$ 、 $\theta = 3/16$) 下, Zn 掺杂 MoS_2 完整表面的氢吸附吉布斯自由能均显著减小, 这表明在较宽的掺

杂浓度范围内, 均能有效优化 MoS₂ 基催化剂的析氢反应性能.

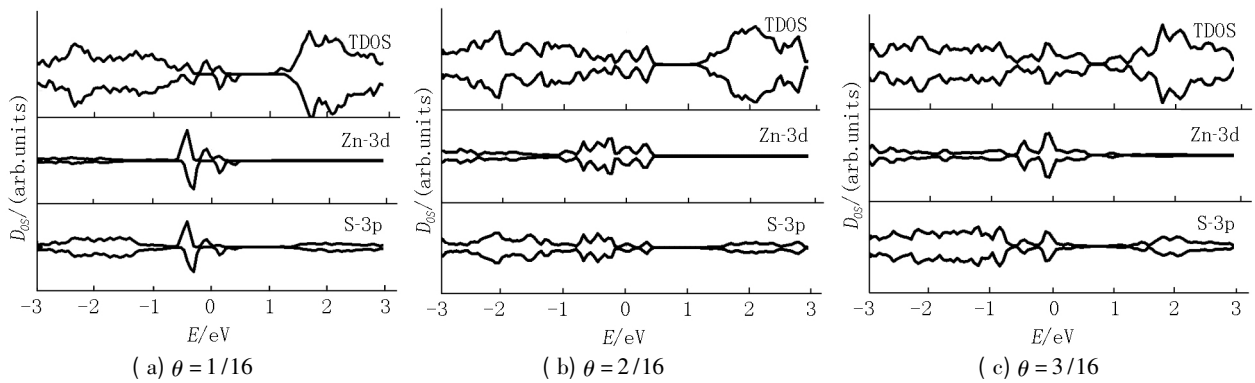


图 5 在不同掺杂浓度下 过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 完整表面的总态密度 (TDOS)、Zn-3d 轨道、邻近 Zn 原子的 S 原子 3p 轨道的态密度图

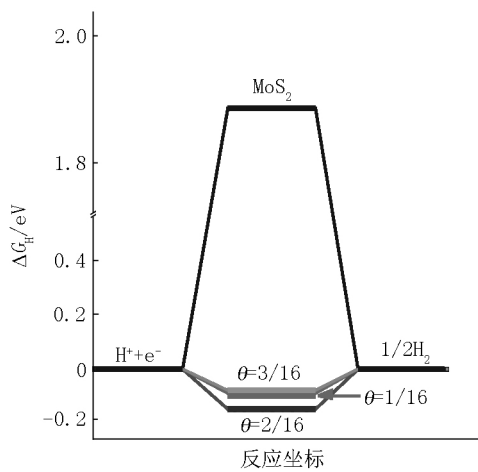


图 6 MoS₂ 完整表面和在不同掺杂浓度下 Zn 掺杂 MoS₂ 表面的氢吸附吉布斯自由能

接下来对氢原子吸附在不同 Zn 掺杂浓度 MoS₂ 表面上的电子结构进行了分析. 图 7 给出了不同掺杂浓度 ($\theta = 1/16, \theta = 2/16, \theta = 3/16$) 下吸附 H 原子的 1s 轨道和邻近 Zn 原子的 S 原子 3p 轨道的分态密度图. 由图 7 可知, 在 Zn 掺杂 MoS₂ 表面后, 有效

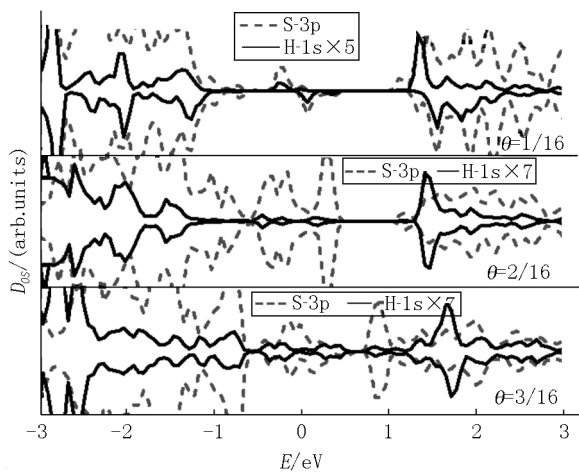


图 7 在不同掺杂浓度下, 氢原子吸附在过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 完整表面的总态密度 (TDOS)、与 Zn 原子邻近的 S-3p 轨道和 H-1s 轨道态密度图

激活了 MoS₂ 表面 S 原子的反应活性. 在不同掺杂浓度下, 与 Zn 邻近的 S 原子在费米能级附近均不同程度地出现了新的电子态, 可与 H-1s 轨道较好地重叠, 增强了 S—H 键键能, 从而有效改进 MoS₂ 基催化剂吸附氢的性能, 进而提升析氢反应活性.

3 结论

本文采用密度泛函理论方法对 MoS₂ 完整表面和过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面的构型、电子结构及析氢性能进行了研究, 并考察了不同 Zn 掺杂浓度对 MoS₂ 掺杂表面析氢催化性能的影响. 研究表明过渡金属 Zn 原子通过与 S 原子形成稳定的 Zn—S 键掺杂到 MoS₂ 表面. 氢吸附自由能研究表明: 与 MoS₂ 完整表面的氢吸附吉布斯自由能 (1.89 eV) 相比, 在 Zn 掺杂 MoS₂ 表面后, 氢吸附吉布斯自由能明显减小, 其值为 -0.09 eV, 接近于 Pt 的氢吸附吉布斯自由能 (-0.09 eV), 表现出优异的析氢反应活性. 电子结构研究表明: 在 Zn 掺杂 MoS₂ 体系后有效引入了自旋, 总磁矩为 2 μ_B . 在费米能级附近出现了新的电子态, 主要来自 Zn-4d 轨道的贡献和与 Zn 原子邻近的表面 S 原子的 3p 轨道. 这表明在 Zn 掺杂 MoS₂ 表面后, 有效调控了邻近 Zn 原子的表面 S 原子的电子结构, 激活了 MoS₂ 表面 S 原子的反应活性, 有利于 S-3p 轨道与 H-1s 轨道的重叠, 有效增强了吸附氢的性能. 进一步关于不同 Zn 掺杂浓度对 MoS₂ 表面析氢性能影响的研究结果表明: 当 Zn 掺杂浓度 θ 为 1/16、2/16 和 3/16 时, 氢吸附吉布斯自由能绝对值均小于 0.20 eV, 表现出优异的析氢反应性能. 这表明在较宽的掺杂浓度范围内, 过渡金属 Zn 原子掺杂 MoS₂ 表面均能有

效优化该类催化剂的电催化析氢性能. 本文研究为高效 MoS₂ 基析氢电催化材料设计提供了重要的理论指导.

4 参考文献

- [1] Gutiérrez O Y, Singh S, Schachtl E, et al. Effects of the support on the performance and promotion of (Ni) MoS₂ catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(5): 1487-1499.
- [2] Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts [J]. Science, 2007, 317(5834): 100-102.
- [3] Lauritsen J V, Kibsgaard J, Olesen G H, et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2007, 249(2): 220-233.
- [4] Zhou Wenda, Chen Mingyue, Guo Manman, et al. Magnetic enhancement for hydrogen evolution reaction on ferromagnetic MoS₂ catalyst [J]. Nano Letter, 2020, 20(4): 2923-2930.
- [5] Ding Qi, Song Bo, Xu Ping, et al. Efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen generation using MoS₂ and related compounds [J]. Chem, 2016, 1(5): 699-726.
- [6] Shi Yi, Zhou Yue, Yang Dongrui, 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.
- [7] Ma Yandong, Dai Ying, Guo Meng, et al. Graphene adhesion on MoS₂ monolayer: an *ab initio* study [J]. Nanoscale, 2011, 3(9): 3883-3887.
- [8] Ma Lianbo, Hu Yi, Zhu Guoyin, et al. In-situ thermal synthesis of inlaid ultrathin MoS₂/graphene nanosheets as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(16): 5733-5742.
- [9] Saab M, Raybaud P. Tuning the magnetic properties of MoS₂ single nanolayers by 3d metals edge doping [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10691-10697.
- [10] Li Guoqing, Zhang Du, Qiao Qiao, et al. All the catalytic active sites of MoS₂ for hydrogen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(51): 16632-16638.
- [11] Deng Jiao, Li Haobo, Xiao Jianping, et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS₂ surface *via* single-atom metal doping [J]. Energy and Environmental Science, 2015, 8(5): 1594-1601.
- [12] Gao Guoping, Sun Qiao, Du Aijun. Activating catalytic inert basal plane of molybdenum disulfide to optimize hydrogen evolution activity *via* defect doping and strain engineering [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(30): 16761-16766.
- [13] Deng Jiao, Li Haobo, Wang Suheng, et al. Multiscale structural and electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production [J]. Nature Communications, 2017, 8: 14430.
- [14] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Physical Review B: Condens Matter, 1994, 49(20): 14251-14269.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semi-conductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
- [16] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B: Condens Matter, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letter, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [18] 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): 23-26.
- [19] Li Huashan, Wang Shanshan, Sawada H, et al. Atomic structure and dynamics of single platinum atom interactions with monolayer MoS₂ [J]. ACS Nano, 2017, 11(3): 3392-3403.
- [20] Ling Chongyi, Ouyang Yixin, Shi Li, et al. Template-grown MoS₂ nanowires catalyze the hydrogen evolution reaction: ultralow kinetic barriers with high active site density [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(8): 5097-5102.
- [21] Ling Faling, Liu Xiaoqing, Jing Huirong, et al. Optimizing edges and defects of supported MoS₂ catalysts for hydrogen evolution *via* an external electric field [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(41): 26083-26090.
- [22] Li Hong, Tsai C, Koh A L, et al. Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies [J]. Nature Materials, 2016, 15(1): 48-53.

The Theoretical Study on the Configurations ,Electronic Structures and Electro-catalytic Hydrogen Evolution of Zn-Doped MoS₂

ZHANG Hongge¹ ,ZHU Jia^{1*} ,ZHANG Yongfan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China;

2. College of Chemistry ,Fuzhou University ,Fuzhou Fujian 350116 ,China)

Abstract: The geometrical configurations ,electronic structures and the hydrogen evolution performance of molybdenum disulfide (MoS₂) and Zn doped molybdenum disulfide (Zn-MoS₂) at different doped concentrations are studied by density functional theory (DFT) . The results show that after Zn doped molybdenum disulfide ,the Gibbs free energy of atomic H adsorption on Zn-MoS₂ is significantly decreased to -0.09 eV ,which is close to the ideal value (about 0 eV) ,indicated hydrogen adsorption performance is effectively improved. Analysis of electronic structures show that a new gap state which originates from Zn-3d state appears near the Fermi energy level of the Zn-MoS₂ , which indicates that the electronic structure of molybdenum disulfide is effectively modulated. There also is a new electronic state of S-3p orbital occurred near the Fermi energy level of the Zn-MoS₂ ,which results in effectively overlapping between the S-3p orbital and the H-1s orbital and further significantly optimizing the hydrogen adsorption performance. Furthermore ,the analysis of Zn doped MoS₂ at different doping density show that the system can remain excellent catalytic activity for hydrogen evolution reaction. The electronic properties of the MoS₂ can be effectively modulated by Zn doping MoS₂ at different doping density ,and further the electro catalytic activity for hydrogen evolution reaction is improved.

Key words: MoS₂; Zn doping; electronic properties; electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction; density functional theory (责任编辑: 刘显亮)

(上接第 377 页)

[26] Hofmeister H ,Dubiel M ,Goj H et al. Microstructural investigation of colloidal silver embedded in glass [J]. Journal of Microscopy ,1995 ,177(3) :331-336.

[27] Voronkov V V ,Falster R. Strain-induced transformation of amorphous spherical precipitates into platelets: application to oxide particles in silicon [J]. Journal of Applied Phys-

ics 2001 ,89(11) :5965-5971.

[28] Yuan Cailei ,Lee P S ,Ye Shuangli. Formation ,photoluminescence and charge storage characteristics of Au nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ matrix [J]. Europhys Lett 2007 ,80(6) :67003.

The Preparation and Strain Field Study of Embedded Ni-Fe Alloy Nanoparticles

CHEN Mingyue ,ZHOU Hang*

(College of Physics and Communication Electronics ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: Through the pulse laser deposition system and rapid thermal annealing process ,the embedded Ni-Fe alloy nanoparticles grown in the Al₂O₃ film are prepared. Through the finite element analysis ,it is also found that the annealing temperature not only has a significant effect on the size of embedded Ni-Fe alloy nanoparticles ,but also can change the strain field distribution of Ni-Fe alloy nanoparticles ,so that the related properties of nanoparticles can be further improved. Therefore ,it is of great significance to explore the effect of annealing temperature on the strain field distribution of embedded Ni-Fe alloy nanoparticles ,and it also provides a new way to control the mechanical properties and soft magnetic properties of Ni-Fe alloy nanoparticles.

Key words: Ni-Fe alloy; nanoparticles; finite element analysis; strain field distribution (责任编辑: 冉小晓)