

# Co掺杂Cu<sub>2</sub>S的制备及其电催化析氢性能研究

李瑾璇

兰州交通大学国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年4月15日; 录用日期: 2026年5月20日; 发布日期: 2026年5月28日

## 摘要

针对非贵金属电催化剂应用于析氢反应(HER)过程中普遍存在的活性位点数量有限, 电荷传输动力学缓慢的问题, 本文采用室温氧化-水热两步法在泡沫铜基底上原位制备了不同Co掺杂量的Cu<sub>2</sub>S催化剂, 系统研究了Co掺杂对Cu<sub>2</sub>S晶体结构、微观形貌、电子态及HER催化性能的影响。XRD和XPS结果表明, Co<sup>2+</sup>成功嵌入Cu<sub>2</sub>S晶格, 引起晶格膨胀且未形成独立杂质相; SEM显示Co掺杂诱导形成了均匀致密的纳米团簇结构, 显著增大了电化学活性表面积。电化学测试表明, 在1 M KOH中, Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S达到50 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度仅需200 mV过电位, Tafel斜率为147 mV·dec<sup>-1</sup>, 电荷转移电阻显著降低, 且连续12 h稳定性测试未见明显衰减。Co掺杂通过晶格畸变、电子结构重排及电荷传输效率提升的三重协同作用, 优化了H<sup>+</sup>吸附能并加速了碱性HER的Volmer步骤。本研究为设计高效、稳定的非贵金属硫化物HER催化剂提供了一定的实验参考与机理分析思路。

## 关键词

电催化, 过渡金属硫化物, 掺杂, 析氢反应

# Preparation and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Co-Doped Cu<sub>2</sub>S

Jinxuan Li

National Engineering Research Center for Technology and Equipment of Environmental Deposition, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: April 15, 2026; accepted: May 20, 2026; published: May 28, 2026

## Abstract

Aiming at the prevalent issues of insufficient active sites and sluggish charge transfer kinetics in the hydrogen evolution reaction (HER) of non-noble metal electrocatalysts, herein, a room-temperature oxidation-hydrothermal two-step strategy was adopted to *in-situ* synthesize Cu<sub>2</sub>S catalysts

with different Co doping contents on copper foam substrates. The effects of Co doping on the crystal structure, micromorphology, electronic state and HER catalytic performance of  $\text{Cu}_2\text{S}$  were systematically investigated. XRD and XPS results confirm that  $\text{Co}^{2+}$  is successfully incorporated into the  $\text{Cu}_2\text{S}$  lattice, inducing lattice expansion without the generation of independent impurity phases. SEM characterization reveals that Co doping triggers the formation of uniform and dense nanocluster structures, which greatly enlarges the electrochemically active surface area. Electrochemical measurements demonstrate that the  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  catalyst only requires an overpotential of 200 mV to achieve a current density of  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  in 1 M KOH solution, with a Tafel slope of  $147 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  and distinctly reduced charge transfer resistance. Moreover, no obvious performance degradation is observed after a 12-hour continuous stability test. Through the triple synergistic effects of lattice distortion, electronic structure rearrangement and accelerated charge transport efficiency, Co doping optimizes the adsorption energy of  $\text{H}^*$  intermediates and facilitates the Volmer step of alkaline HER. This work provides experimental references and mechanistic insights for the rational design of high-efficiency and stable non-noble metal sulfide electrocatalysts toward HER.

## Keywords

Electrocatalysis, Transition Metal Sulfides, Doping, Hydrogen Evolution Reaction

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氢能作为清洁、高效、可持续的二次能源,被认为是破解能源危机与环境污染的重要解决方案[1]-[4]。电催化析氢反应(HER)是电解水制氢的核心步骤,其反应效率直接决定氢能制备的成本与规模化应用前景[5] [6]。目前, Pt 基贵金属催化剂因具有优异的 HER 催化活性,仍是该领域的标杆材料,但高昂的成本与稀缺性严重限制了其工业化应用[7]-[9]。因此,开发高效、稳定、低成本的非贵金属 HER 催化剂成为当前能源催化领域的研究热点[10]。

过渡金属硫化物因导电性优良、活性位点丰富、 $\text{H}^*$ 吸附自由能适中,是替代贵金属的理想非贵金属样品[11]。其中,  $\text{Cu}_2\text{S}$  具有天然离子空位、电子传输能力强、成本低廉、易于规模化制备等特点,但纯相  $\text{Cu}_2\text{S}$  存在活性位点数量不足、本征催化活性有限、电荷转移阻力较大等缺陷,导致其 HER 催化性能难以满足实际应用需求[12]。

元素掺杂是调控催化材料电子结构、晶格缺陷与活性位点的高效策略[13]-[16]。Co 作为一种常见的过渡金属元素,与 Cu 离子半径相近、电子构型互补,可通过晶格掺杂方式进入  $\text{Cu}_2\text{S}$  晶格,引发晶格畸变、调控电子云分布、增强电荷传输能力,进而优化  $\text{H}^*$ 吸附能与反应动力学[17] [18]。

基于此,本文采用室温氧化-水热两步法,在泡沫铜基底上原位制备不同 Co 掺杂量的  $\text{Cu}_2\text{S}$  催化剂,通过多种结构表征与电化学测试手段,系统研究 Co 掺杂对  $\text{Cu}_2\text{S}$  晶体结构、微观形貌、电子态及 HER 催化性能的影响,重点剖析电化学表征所揭示的电荷转移特性、反应动力学规律及稳定性机制,明确 Co 掺杂提升  $\text{Cu}_2\text{S}$  析氢性能的协同作用路径,为高效非贵金属 HER 催化剂的设计与改性提供新的思路与实验支撑。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 实验仪器

电化学工作站(CHI66E)来自上海辰华仪器有限公司。

## 2.2. 实验药品

异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)、六水合氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)来自国药集团化学试剂有限公司、氮气(N<sub>2</sub>)来自兰州裕隆气体股份有限公司。

## 2.3. 实验方法

### 2.3.1. Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 的制备

泡沫铜在使用前依次用丙酮、酸性溶液和去离子水超声清洗 15 min。将 2.667 g NaOH 和 0.76 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 混合于 25 mL 去离子水中, 得到前驱体溶液 A。在室温下, 将泡沫铜浸泡在前驱体溶液 A 中 20 min。之后用去离子水彻底冲洗以去除残留反应物。然后转移至混合了 0.875 g 硫脲、30 mg CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 30 mL 去离子水的前驱体溶液 B 中, 倒入 50 mL 反应釜内, 100℃水热 4 h, 取出后用去离子水彻底冲洗以去除残留反应物, 随后在 60℃下烘干 12 h 得到 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品, 其中 30 代表在水热过程中加入了 30 mg CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。

### 2.3.2. 样品表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征; 能谱仪(EDS)及 mapping 测试用于分析元素组成与分布; 使用 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体结构、组分及物相纯度展开分析; 使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的表面化学态, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)用于测定元素的实际掺杂量。

电化学性能的研究技术包括: 循环伏安法(CV)、线性扫描伏安法(LSV)、电化学阻抗谱(EIS)、计时电流法(CP)等。并据此计算各项电化学性能指标: 过电位( $\eta$ )、Tafel 斜率(Tafel)、双电层电容(Cdl)、电化学活性表面积(ECSA)等。所有电化学测量均在 CHI660E 电化学工作站上进行, 采用标准的三电极体系, 在室温下进行测试。1 M KOH 做电解液, 样品为工作电极, 铂片为对电极, Hg/HgO 电极作参比电极。

在本论文中, 所有显示的电压都被校准为相对可逆氢电极, 在 25℃, 1 M KOH 条件下, 根据公式(1)进行计算:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.097\text{V} + 0.059\text{V} \times \text{pH} \quad (1)$$

其中 0.097 V 为 Hg/HgO 电极在 25℃下的标准电位, ERHE 为可逆氢的标准电势, EHg/HgO 为 Hg/HgO 的电势, pH 为电解质溶液的 pH 值。

电催化析氢性能测试过程中, 气体产物的分析采用气相色谱法(GC-2060, 锐敏)完成, 该仪器配备热导率检测器(TCD), 可实现氢气(H<sub>2</sub>)的定量检测。测试过程中, 氮气(N<sub>2</sub>)以 30 mL·min<sup>-1</sup> 的流速持续通入反应体系, 同时作为气相色谱仪的载气以保障检测精度。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 样品结构和形貌表征

为明确 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品的晶体结构、物相组成及掺杂存在形式, 采用 XRD 对其进行表征, 测试结果如图 1 所示。同前述, 属于 43.3°、50.4°和 74.1°的强衍射峰归属于单质铜, 分别对应于铜的(111)、(200)和(220)晶面, 在 2 $\theta$ =26.1°、29.1°、37.3°、45.7°、48.1°、53.5°和 55.2°处的特征峰与 Cu<sub>2</sub>S 的(100)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)和(201)晶面良好吻合, 说明制备的 Cu<sub>2</sub>S 结晶性良好; 另外其中没有发现属于其他物质的衍射峰, 充分证明制备的 Cu<sub>2</sub>S 产物结晶度高、物相纯度优异。另外在全谱范围内未检测到任何含 Co 单质、Co 氧化物及钴硫化物的特征衍射峰, 排除了 Co 以独立晶相存在的可能性, 结合掺杂制

备工艺可判定, Co 元素是以晶格掺杂的形式均匀嵌入  $\text{Cu}_2\text{S}$  晶体骨架中, 而非形成独立第二相。另外, 掺杂之后,  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品的特征衍射峰有轻微左移, 说明 Co 改变了  $\text{Cu}_2\text{S}$  的晶格间距, 根据布拉格衍射方程可知, 衍射峰左移意味着晶面间距( $d$ )增大, 证实 Co 掺杂引发了  $\text{Cu}_2\text{S}$  晶格扩张。这一现象主要源于  $\text{Co}^{2+}$  的离子半径大于基体  $\text{Cu}^{2+}$ , 掺杂后挤占原有晶格位点, 导致晶胞参数增大、晶胞体积膨胀; 同时, 晶格扩张带来的晶格畸变效应能够优化催化剂表面的羟基( $\text{OH}^-$ )吸附能, 强化反应中间体吸附与解离过程, 为提升光电催化析氢动力学提供了结构支撑。

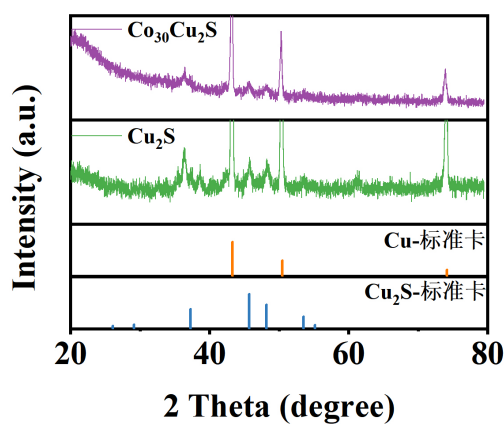


Figure 1. XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$   
图 1.  $\text{Cu}_2\text{S}$  与  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 XRD 图

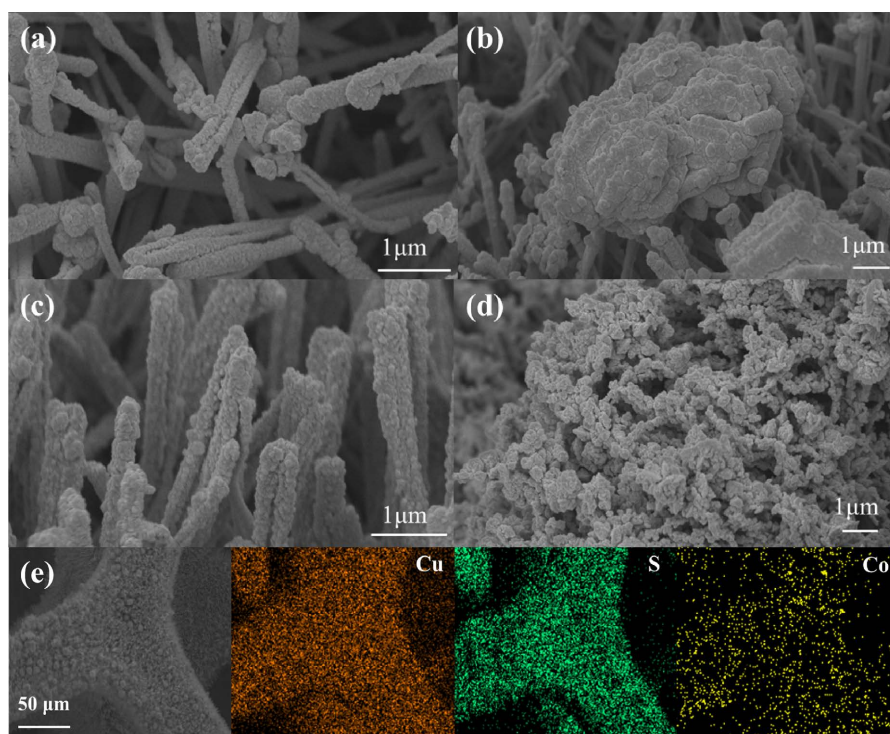
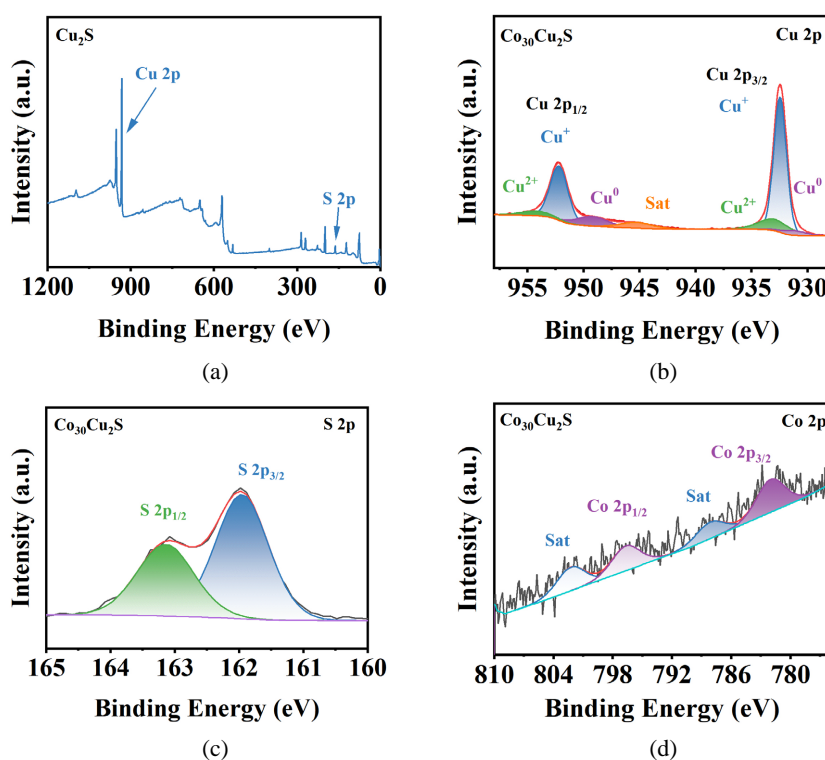


Figure 2. (a), (b) SEM images of  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; (c), (d) SEM images of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$ ; (e) EDS elemental mapping of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$

图 2. (a), (b)  $\text{Cu}_2\text{S}$  的 SEM 图; (c), (d)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 SEM 图; (e)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 EDS 元素分布图

SEM 展示了水热法制备的  $\text{Cu}_2\text{S}$  (图 2(a), 图 2(b))与  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  (图 2(c), 图 2(d))样品的形貌, 在泡沫铜基底上生长出不均匀的  $\text{Cu}_2\text{S}$  纳米棒和纳米团簇; 而掺杂 Co 元素之后, 可以看到均匀覆盖且排列整齐的纳米棒结构, 放大后可以看到均匀的纳米团簇结构, 这种结构可以增大反应活性面积, 增加反应活性位点以促进样品表面的 HER 反应性能, 促进样品表面的电子转移和电解质扩散。进一步拍摄了 SEM-Mapping 和 EDS 元素能谱, 如图 2(e)所示, 可以看到 Co、S、Cu 元素均匀分布在泡沫铜基底上, 证明 Co 元素的成功掺杂, 且对制备的样品形貌有显著影响。

利用 XPS 对样品的表面化学组成和元素价态进行分析, 通过图 3(a)的 XPS 全谱可以看到属于 Cu 2p、Co 2p 和 S 2p 所对应轨道结合能的特征峰, 证明  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品中含有 Cu、S、Co 三种元素, 证明 Co 元素成功掺杂进入样品中。图 3(b)为 Cu 2p 的高分辨精细能谱, 可以看到存在  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的特征峰, 可能是由于  $\text{Cu}^+$  在空气中被氧化生成了  $\text{Cu}^{2+}$ 。但图 3(d)中 Co 的特征峰极低, 原因可能是 Co 的掺杂量过低, 因此对  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品进行了 ICP-OES 测试, 如表 1 所示, Co 元素的掺杂量为 1.67%, 含量极少, 这与 XPS 谱图中 Co 2p 的特征峰极低相匹配。



**Figure 3.** (a) Full XPS spectra of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$ ; (b) High resolution XPS spectra of Cu 2p in  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$ ; (c) High resolution XPS spectra of S 2p in  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$ ; (d) High resolution XPS spectra of Co 2p in  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$

**图 3.** (a)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 XPS 全谱; (b)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 Cu 2p XPS 精细谱; (c)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 S 2p XPS 精细谱; (d)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 Co 2p XPS 精细谱

**Table 1.** ICP-OES test result of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$

**表 1.**  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  的 ICP-OES 测试结果

样品质量(mg)	掺杂元素	负载量(wt%)
1.5	Co	1.67

### 3.2. 样品的电化学和析氢性能

采用 LSV、CV、EIS、CP 对 CF、Cu<sub>2</sub>S、Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品进行 HER 性能测试。首先对所有样品进行活化处理，以 10 mV·s<sup>-1</sup> 的速率进行循环伏安扫描以清除样品表面的杂质以及其他聚集物并且激活样品的催化性能，提高 HER 性能。所有测试均在室温下，1 M KOH 电解液中进行，并在测试前往溶液中通入 30 min N<sub>2</sub>。样品做工作电极，铂片和 Hg/HgO 电极分别为对电极和参比电极。

如图 4(a) 的 LSV 极化曲线所示，Cu<sub>2</sub>S 的制备显著提高了催化剂的 HER 性能，另外掺杂 Co 元素也可以在此基础上降低 HER 反应过电位，实现高效析氢，对比各个样品的过电位中可以更明显地看到其具有良好的电催化性能，达到 50 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度时，Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 只需要 200 mV 的过电位。催化性能的优异可以从其具有的纳米团簇结构中得到解释，大的比表面积更有利于样品和电解液的接触，为电子传输提供更多的路径。为进一步量化析氢反应动力学快慢，计算样品的 Tafel 斜率(图 4(b))，可以看出 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 具有最小的 Tafel 斜率(147 mV·dec<sup>-1</sup>)，远优于纯 Cu<sub>2</sub>S 及其他对样品，说明其具有最优的析氢反应动力学，同样遵循碱性 HER 中的 Volmer-Tafel 机制，其中 Volmer 步骤为决速步骤。从以上测试中可以得到结论，Co 元素的掺杂改性有效调控了 Cu<sub>2</sub>S 的晶体结构与电子排布，大幅提升了 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品的电化学析氢活性与界面反应动力学，强化了整体催化性能。

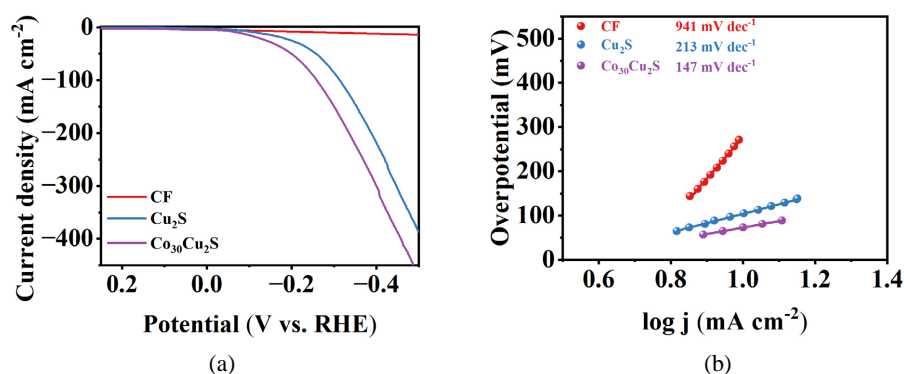


Figure 4. (a) LSV curves of CF, Cu<sub>2</sub>S and Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S in 1 M KOH; (b) Tafel plots

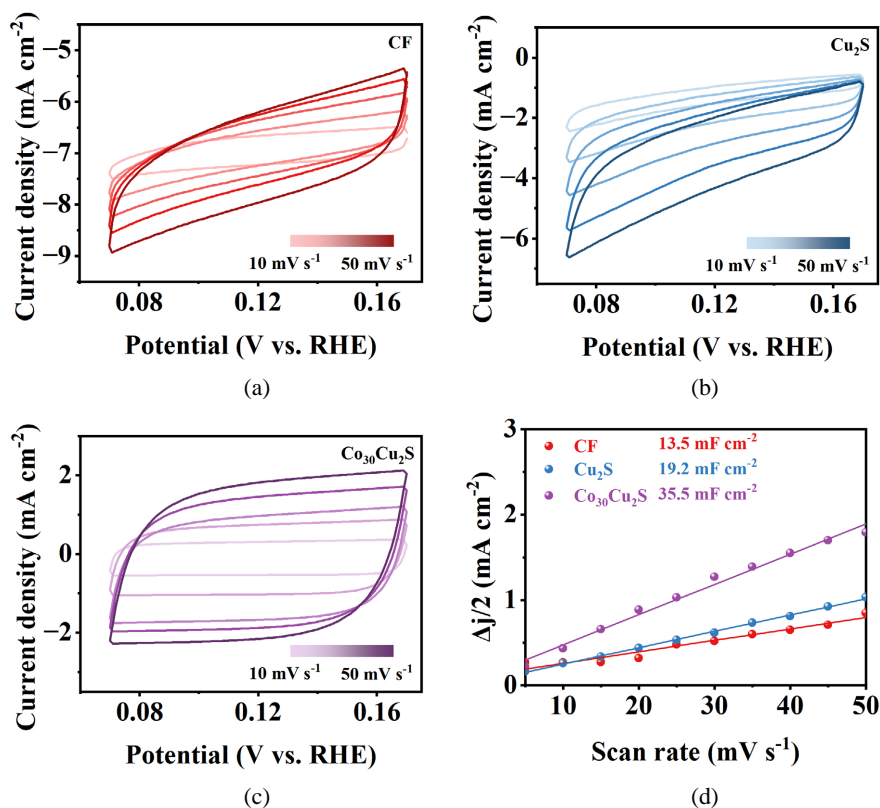
图 4. (a) CF、Cu<sub>2</sub>S 与 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 在 1 M KOH 中的 LSV 曲线; (b) Tafel 斜率

在不同扫描速率下进行循环伏安扫描测试，得到 CV 曲线以及对应的 C<sub>dl</sub> 图(图 5(a)~(d))。结果表明 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品的 C<sub>dl</sub> 值最大，为 35.5 mF·cm<sup>-2</sup>，说明纳米团簇状的结构可以增加样品的活性位点，有利于 HER 反应的进行。进一步计算不同样品的 ECSA，其中在碱性溶液中，C<sub>s</sub> 值为 40 μF/cm<sup>2</sup>。从表 2 中可以看到，Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品具有最大的活性表面积，活性位点相应也有所增加，证明元素掺杂对样品的性能提升有明显的正向作用。

Table 2. C<sub>dl</sub>, ECSA and R<sub>f</sub> of CF, Cu<sub>2</sub>S and Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S

表 2. CF、Cu<sub>2</sub>S 与 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 的双电层电容、电化学活性表面积、粗糙度

样品名称	双电层电容(C <sub>dl</sub> ) (mF·cm <sup>-2</sup> )	电化学活性表面积(ECSA) (cm <sup>-2</sup> )	粗糙度(R <sub>f</sub> )
CF	13.5	337.5	675
Cu <sub>2</sub> S	19.2	480	960
Co <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> S	35.5	852	1704



**Figure 5.** CV curves of (a) CF, (b) Cu<sub>2</sub>S and (c) Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S; (d) C<sub>dl</sub>.

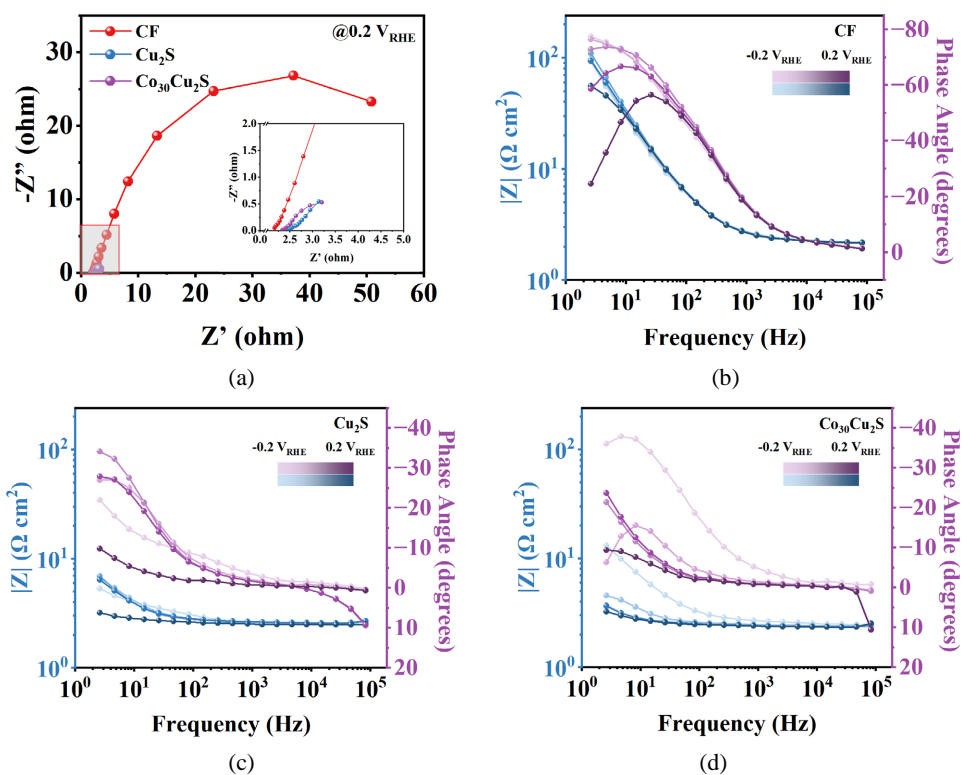
**图 5.** (a) CF、(b) Cu<sub>2</sub>S 与 (c) Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 的 CV 曲线; (d) 双电层电容

采用电化学阻抗谱(EIS)来研究样品的表面离子和电荷转移情况。如图 6(a)所示, 在 0.2 V vs. RHE 的测试电位下, Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品对应的 Nyquist 曲线呈现出最小的圆弧半径, 说明其拥有最低的电荷转移电阻以及最快的界面电荷转移速率。同时, Bode 图(图 6(b), 图 6(d))中的低频相位角峰与样品和电解质界面的电荷转移过程密切相关: 相位角越小, 电子转移越快。进一步证明 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 样品在 HER 中表现出最优的电荷传输能力与最快的电荷转移动力学。以上结果共同表明, Co 的有效掺杂可以调控样品上的电荷重新分布, 优化关键反应中间体的吸附能, 进而加快反应动力学和提升催化活性与效率。

此外, 长期稳定性是评价样品实际工业化应用潜力的关键指标。在 1 M KOH 碱性电解液中, 于 100 mA·cm<sup>-2</sup> 的高电流密度下对所制备样品的长期催化稳定性进行系统评估。如图 7(a)所示, 该样品在连续 12 h 的恒电流析氢反应过程中能够保持稳定运行, 电流密度未出现明显衰减, 表明其具备优异的电化学耐久性, 如图 7(b)所示为该样品在 1 M KOH 中, 50 mA cm<sup>-2</sup> 下 2 h 内的氢气产量。上述结果充分证明, 所制备的样品兼具优异的结构稳定性与催化耐久性, 在实际电解水制氢体系中展现出良好的应用前景。

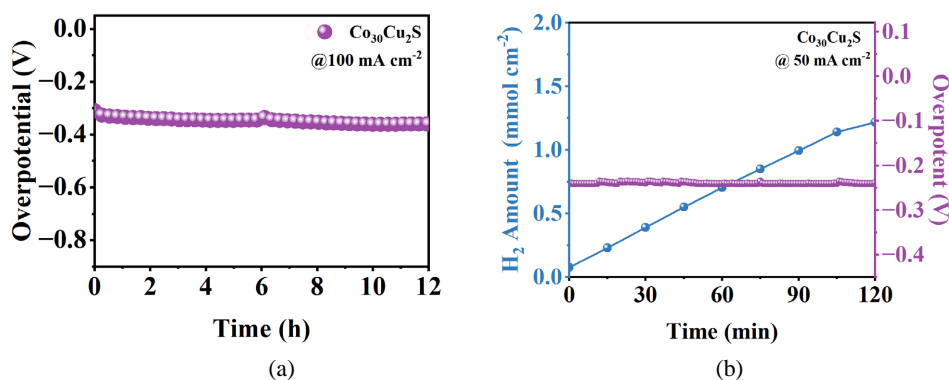
综合上述电化学表征结果, Co 掺杂对 Cu<sub>2</sub>S 样品析氢性能的促进作用可归结为以下机理(如图 8 所示)。首先, Co<sup>2+</sup> (离子半径约 74.5 pm)部分取代 Cu<sup>+</sup> (离子半径约 77 pm)进入 Cu<sub>2</sub>S 晶格, 引起晶格膨胀(XRD 左移), 这一畸变效应在 Cu<sub>2</sub>S 表面引入了丰富的晶格缺陷和边缘位点, 显著增加了电化学活性表面积(ECSA 由 Cu<sub>2</sub>S 的 480 cm<sup>2</sup> 增至 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 的 887.5 cm<sup>2</sup>), 为水分子吸附和中间体的稳定提供了更多活性中心。其次, XPS 分析(图 3)显示 Co 掺杂后 Cu 的 2p 结合能发生位移, 表明 Co 与 Cu、S 之间存在强电子相互作用, 调控了催化剂表面的电子云分布。这种电子重构优化了氢中间体的吸附自由能, 使得 Volmer 步骤的能垒降低, 同时促进了 Tafel 步骤的快速耦合, 这与 Co<sub>30</sub>Cu<sub>2</sub>S 最小的 Tafel 斜率(147 mV·dec<sup>-1</sup>)

相一致。此外, EIS 结果(图 6)中  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  显著减小的电荷转移电阻表明, Co 掺杂有效提高了  $\text{Cu}_2\text{S}$  基体的载流子浓度和迁移率, 加速了电子从电极基底向活性位点的传输。在碱性条件下, 掺杂诱导的表面羟基化倾向增强, 有助于打破  $\text{H}_2\text{O}$  分子的 O-H 键, 进而加速析氢反应动力学。综上所述, Co 掺杂通过晶格膨胀、电子结构调控及电荷转移效率提升的三重协同作用, 使  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品表现出优异的 HER 活性和稳定性。



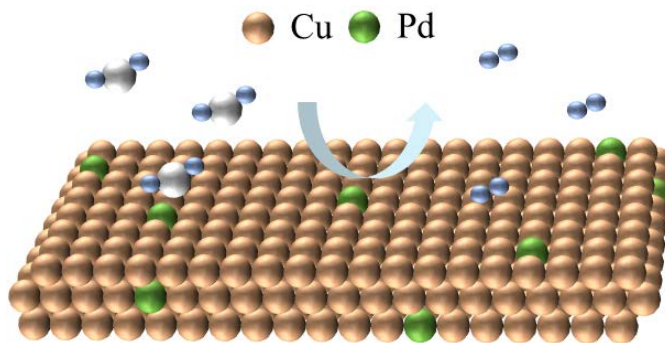
**Figure 6.** (a) Nyquist plots of the CF,  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  in 1 M KOH solution for HER; Bode plot on HER ranged from  $-0.2$  to  $0.2$  V vs. RHE for (b) CF, (c)  $\text{Cu}_2\text{S}$  and (d)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$

**图 6.** (a) CF,  $\text{Cu}_2\text{S}$  与  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  在 1 M KOH 中的阻抗 Nyquist 曲线; (b) CF、(c)  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、(d)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  在 1 M KOH 中,  $-0.2\sim 0.2$  V vs. RHE 下的阻抗 Bode 曲线



**Figure 7.** (a) Stability of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  in 1 M KOH at  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (b) Hydrogen production of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  in 1 M KOH at  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  over 2 hours

**图 7.** (a)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  在 1 M KOH,  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的稳定性; (b)  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  在 1 M KOH,  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下 2 h 内的氢气产量



**Figure 8.** The mechanism of hydrogen evolution reaction on the surface of  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  cocatalyst

**图 8.**  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  助催化剂表面析氢反应机理示意图

## 4. 结论

采用室温氧化 - 水热两步法在泡沫铜基底上成功制备了不同 Co 掺杂量的  $\text{Cu}_2\text{S}$  催化剂, Co 元素以 +2 价晶格掺杂形式存在, 未形成杂质相, 且掺杂量可控;  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品呈现均匀致密的纳米团簇结构, 晶格膨胀显著, 元素分布均匀。电化学测试表明,  $\text{Co}_{30}\text{Cu}_2\text{S}$  样品表现出最优的 HER 催化活性: 在  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下过电位仅 200 mV, Tafel 斜率为  $147 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 遵循 Volmer-Tafel 机制, Volmer 步骤为决速步骤, 且电荷转移效率与活性位点数量均显著提升, 充分表明元素掺杂对样品的性能提升具有明显的正向调控作用。Co 掺杂可以引起  $\text{Cu}_2\text{S}$  晶格适度膨胀, 增强晶体结构稳定性; 同时硫原子具有较强的化学稳定性, 能够抵抗碱性环境腐蚀, 显著提升其在连续析氢过程中的结构耐久性, 实现高效且稳定的电催化制氢。Co 掺杂通过晶格调控、形貌优化、电子调控及结构稳定的协同作用, 提升  $\text{Cu}_2\text{S}$  的 HER 催化性能, 本研究为非贵金属硫化物催化剂的结构改性及高效电催化析氢体系的设计提供了实验依据与理论支撑。

## 参考文献

- [1] Schitea, D., Deveci, M., Iordache, M., Bilgili, K., Akyurt, İ.Z. and Iordache, I. (2019) Hydrogen Mobility Roll-Up Site Selection Using Intuitionistic Fuzzy Sets Based WASPAS, COPRAS and Edas. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 8585-8600. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.011>
- [2] Qin, B., Wang, H., Liao, Y., Liu, D., Wang, Z. and Li, F. (2024) Liquid Hydrogen Superconducting Transmission Based Super Energy Pipeline for Pacific Rim in the Context of Global Energy Sustainable Development. *International Journal of Hydrogen Energy*, **56**, 1391-1396. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.289>
- [3] Wan, L., Xu, Z., Xu, Q., Pang, M., Lin, D., Liu, J., et al. (2023) Key Components and Design Strategy of the Membrane Electrode Assembly for Alkaline Water Electrolysis. *Energy & Environmental Science*, **16**, 1384-1430. <https://doi.org/10.1039/d3ee00142c>
- [4] 陆曼. 绿氢产业的发展现状与趋势[J]. 科技视界, 2025, 15(2): 25-27.
- [5] Zhang, J., Zhang, Q. and Feng, X. (2019) Support and Interface Effects in Water-Splitting Electrocatalysts. *Advanced Materials*, **31**, Article 1808167. <https://doi.org/10.1002/adma.201808167>
- [6] Guban, D., Muritala, I.K., Roeb, M. and Sattler, C. (2020) Assessment of Sustainable High Temperature Hydrogen Production Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 26156-26165. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.145>
- [7] Liu, X., Song, X., Jiang, G., Tao, L., Jin, Z., Li, F., et al. (2024) Pt Single-Atom Collaborate with Pt Atom-Clusters by an *In-Situ* Confined Strategy for Accelerating Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **481**, 148430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148430>
- [8] Gao, G., Zhu, G., Chen, X., Sun, Z. and Cabot, A. (2023) Optimizing Pt-Based Alloy Electrocatalysts for Improved Hydrogen Evolution Performance in Alkaline Electrolytes: A Comprehensive Review. *ACS Nano*, **17**, 20804-20824. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05810>

- [9] Bhuvanendran, N., Ravichandran, S., Lee, S., Sanij, F.D., Kandasamy, S., Pandey, P., *et al.* (2024) Recent Progress in Pt-Based Electrocatalysts: A Comprehensive Review of Supported and Support-Free Systems for Oxygen Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, **521**, Article 216191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216191>
- [10] Chen, J., Tang, Y., Wang, S., Xie, L., Chang, C., Cheng, X., *et al.* (2022) Ingeniously Designed Ni-Mo-S/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Composite for Multi-Photocatalytic Reaction Systems. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 1468-1474. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.08.103>
- [11] Shiraz, H.G., Crispin, X. and Berggren, M. (2021) Transition Metal Sulfides for Electrochemical Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 24060-24077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.194>
- [12] Xie, Y., Huang, J., Xu, R., He, D., Niu, M., Li, X., *et al.* (2022) Mo-Doped Cu<sub>2</sub>S Multilayer Nanosheets Grown *in Situ* on Copper Foam for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Molecules*, **27**, Article 5961. <https://doi.org/10.3390/molecules27185961>
- [13] Zhang, A., Liang, Y., Zhang, H., Geng, Z. and Zeng, J. (2021) Doping Regulation in Transition Metal Compounds for Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, **50**, 9817-9844. <https://doi.org/10.1039/d1cs00330e>
- [14] Cao, N., Di, Y., Chen, S., Qian, J., Liu, M., Jin, X., *et al.* (2023) Synthesis of Co, Ni-Doped MoS<sub>2</sub> as Durable and Ph-Universal Catalyst for Hydrogen Evolution. *Energy Materials and Devices*, **1**, Article 9370024. <https://doi.org/10.26599/emd.2023.9370024>
- [15] Li, G., Zhang, D., Qiao, Q., Yu, Y., Peterson, D., Zafar, A., *et al.* (2016) All the Catalytic Active Sites of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 16632-16638. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05940>
- [16] Du, J., Han, Q., Liu, C., Wu, H., Zheng, L. and Yang, Z. (2024) *In-Situ* Transformation into MoP/MoS<sub>2</sub> Heterogeneous Structure with Rich S-Vacancy Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Surface Science*, **649**, Article 159098. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159098>
- [17] Tian, F., Zhang, T., Li, M., *et al.* (2025) Spatially Segregated Sites on Mo/V-Dual-Tailored Ru Metallic Glass Nanosheets Accelerate Alkaline Hydrogen Evolution. *Nano Research*, **18**, Article 94906990.
- [18] Liu, X., Zhang, W., Wu, X. and Cho, Y. (2025) Porous Fe-Doped Ni<sub>3</sub>P/CoP<sub>3</sub> Isomerism as High Durable Electrocatalyst for Generation of Hydrogen and Oxygen. *Energy Material Advances*, **6**, Article No. 0160. <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0160>