



孙淑敏,闫培琦,侯一航,等. 含 S 缺陷 MoS_2 的合成及其电化学析氢反应性能研究[J]. 轻工学报,2021,36(2):55-63.

SUN S M, YAN Y Q, HOU Y H, et al. Band structure regulation of sulfur-vacancy MoS_2 and its electrochemical hydrogen evolution performance[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):55-63. DOI:10.12187/2021.02.008

中图分类号:O631.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0055-09

含 S 缺陷 MoS_2 的合成及其 电化学析氢反应性能研究

Study on synthesis of sulfur-vacancy MoS_2 and its electrochemical hydrogen evolution reaction performance

孙淑敏,闫培琦,侯一航,周超,王培远

SUN Shumin, YAN Yuqi, HOU Yihang, ZHOU Chao, WANG Peiyuan

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

MoS_2 ; S 缺陷; 电化学析氢反应; 乙醇溶剂热处理法

Key words:

MoS_2 ; sulfur-vacancy; electrochemical hydrogen evolution reaction; ethanol solvothermal treatment method

摘要:以四硫代钼酸铵和水合肼为原料,通过简单的水热合成与乙醇溶剂热处理相结合的方法制备含 S 缺陷的 MoS_2 ,考查其电化学析氢反应(HER)性能,并利用第一性原理密度泛函理论对其电化学性能进行理论计算,结果表明:S 缺陷对 MoS_2 的 HER 性能具有显著影响,经乙醇溶剂热处理 24 h 所得样品 Eth24h- MoS_2 的 Tafel 斜率约为 69 mV/dec,达到 10 mA/cm² 电流密度时其过电位为 237 mV,相比原始 MoS_2 均有较大幅度的降低,且具有良好的电化学稳定性;随着 S 缺陷密度的增加, MoS_2 的带隙逐渐降低,其导电性改善,缺陷位置和非缺陷位置的 H 吸附自由能 ΔG_{H} 均随之迅速降低,且 H 吸附位点距离 S 缺陷位置越近, ΔG_{H} 越小。

收稿日期:2020-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21301159)

作者简介:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为电化学功能材料。

通信作者:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为功能复合材料。

Abstract: Using ammonium tetrathiomolybdate and hydrazine hydrate as raw materials, the sulfur-vacancy containing MoS_2 was synthesized by simple hydrothermal synthesis combined with subsequent ethanol solvothermal treatment, and its hydrogen evolution reaction (HER) performance was investigated. The electrochemical performance was calculated by first principle density functional theory. The results showed that sulfur-vacancy had obvious effect on HER performance of MoS_2 . The Tafel slope of the sample Eth24h- MoS_2 obtained by ethanol solvothermal treatment for 24 h was 69 mV/dec and the overpotential was 237 mV at current density of 10 mA/cm², which was significantly lower than that of the original MoS_2 , and had good electrochemical stability. With the increase of sulfur-vacancy density, the band gap of MoS_2 decreased and its conductivity improved. The hydrogen adsorption free energy ΔG_{H} of sulfur-vacancy position and sulfur-vacancy free position decreased rapidly. The closer the hydrogen adsorption site was to the sulfur-vacancy position, the smaller the ΔG_{H} value was.

0 引言

MoS_2 因成本较低、元素分布丰富且具有良好的稳定性^[1], 成为很有前景的铂(Pt)等贵金属电化学析氢反应(HER)催化剂的替代物. 关于 MoS_2 在 HER 领域的应用, 业界已经进行了多方面的研究, 其中, 优化构成 MoS_2 体相的主要组成部分 MoS_2 惰性基面的有效边缘位置备受关注^[2-3]. 上述研究侧重于制备纳米结构的 MoS_2 , 以最大限度地暴露边缘位点, 例如纳米颗粒^[3]、垂直纳米薄片^[4]、纳米线^[5]、富含缺陷的薄膜^[6]或微孔薄膜^[7]. 另外, 有学者致力于通过掺杂的方式改进 MoS_2 原有的电催化惰性^[8-9], 以及使 MoS_2 稳定的 2H 相转变为亚稳态 1T 相^[10-11]. 除此以外, 很少有学者直接针对 MoS_2 惰性基面进行研究. 为了充分利用稳定存在的 2H- MoS_2 材料, 仍然需要探索激活 MoS_2 基面的方法.

H. Li 等^[12]通过第一性原理密度泛函理论(First Principle Density Functional Theory, DFT)计算和氩(Ar)等离子体处理实验, 证明了可以通过直接在常见的 2H- MoS_2 基面产生 S 缺陷, 进而产生活性位点以提高 MoS_2 的 HER 性能; 其内在活性可以通过微调 S 缺陷浓度和 MoS_2 的弹性拉伸应变进行优化; 在 S 缺陷位置, 未配位的 Mo 原子在基面上暴露出来, 使这些局部

区域的电子态发生了变化, 产生的间隙也为与 H 原子的结合提供了有利条件. J. Y. Zhang 等^[13]通过实验和 DFT 计算证实了 S 缺陷对与 MoS_2 类似的 CoS_2 的 HER 性能有一定的提升作用, 材料的氢吸附自由能 ΔG_{H} 从 0.40 eV 降至 0.16 eV, 过电位和塔菲尔(Tafel)斜率也有所降低. 目前, MoS_2 基面中的 S 缺陷主要通过控制使用 Ar 等离子体和 H_2 退火的方式产生^[14], 但 Ar 等离子体的方向性使这种方法仅对平面 MoS_2 薄膜有效^[15]. 因此, 为了拓宽 MoS_2 催化剂的应用领域, 亟需开发一种可以使任何形态的 MoS_2 产生 S 缺陷, 从而增强其 HER 性能简单、通用的手段.

基于此, 本文拟通过简单的水热合成法与乙醇溶剂热处理法制备含 S 缺陷的 MoS_2 , 研究其 HER 性能, 并利用 DFT 对其电化学性能进行理论计算, 以期为高性能 HER 非贵金属催化剂的开发提供新思路.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 四硫代钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) (分析纯), 北京百灵威科技有限公司产; 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产; 无水乙醇(分析纯), 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 浓硫酸(H_2SO_4) (分

析纯),开封市芳晶化学试剂有限公司产。

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司产; ESCALab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国热电公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产; CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 含 S 缺陷 MoS₂ 的制备

MoS₂ 的制备: 取 0.442 g (NH₄)₂MoS₄ 溶于 45 mL 蒸馏水中,搅拌均匀后逐滴加入 5 mL 的 N₂H₄ · H₂O,继续搅拌 1 h;将上述混合溶液置于 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,180 °C 加热处理 24 h;反应完成后,待反应釜自然冷却,过滤收集黑色沉淀,用蒸馏水和无水乙醇进行洗涤后,置于 60 °C 真空干燥箱烘干,即得 MoS₂ 样品,记为 P-MoS₂。

含 S 缺陷 MoS₂ 的制备:取两份 P-MoS₂ 样品各 50 mg,分别分散到 40 mL 无水乙醇中,超声处理 3 h 后转移至聚四氟乙烯反应釜中,分别于 220 °C 条件下加热处理 8 h 和 24 h,待反应釜自然冷却,过滤收集黑色沉淀,用无水乙醇进行洗涤后,置于 60 °C 真空干燥箱烘干。所得样品分别记为 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂。

1.2.2 材料的表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪对样品进行物相测定:管电压 40 kV,管电流 40 mA,Cu K α 辐射源, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$;利用扫描电子显微镜观察样品的形貌;采用 X 射线光电子能谱仪对样品的表面元素组成进行测试:单色 Al K α 源($\lambda = 1486.7 \text{ eV}$)。

以 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解液,使用电化学工作站对样品的电化学性能进行测试:在 -0.35 ~ 0.10 V 之间进行线性伏安扫描,扫描速率设定为 5 mV/s;在不同的扫描速率下于 0.1 ~ 0.2 V 之间进行循环伏安测试;在固定电压下采用计时电流法测试电流-时间曲

线。测试采用三电极体系,以负载有活性物质的玻碳电极为工作电极,20% Pt/C 为对照电极,饱和甘汞为参比电极,Pt 片为辅助电极。其中工作电极的制备方法为:首先称取 5 mg 粉末样品于 4 mL 离心管中,用移液枪逐滴加入 50 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,再分别加入 500 μL 的蒸馏水和异丙醇,超声处理 2 h 至悬浊液均匀;取 20 μL 上述悬浊液缓慢滴在已抛光的玻碳电极表面(0.196 cm²),放入干燥器中于室温下自然晾干,即得工作电极,制备的工作电极应表面平滑、无孔洞或褶皱。

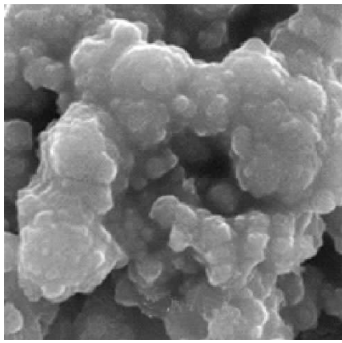
1.3 DFT 计算

应用 DFT,通过 VASP 软件包进行理论计算。采用广义梯度近似(GGA)中的佩卓-伯克-恩泽霍夫(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)赝势处理电子交换关联能,并考虑自旋极化与范德华力的相互作用。在结构弛豫过程中,收敛准则为能量小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$,原子受力小于 0.005 eV/\AA ,平面波截断能为 500 eV。结构优化计算和自洽计算采用 Monkhorst-Pack 网格对布里渊区进行采样,K 点倒易空间取点分别为 $3 \times 3 \times 1$ 和 $9 \times 9 \times 1$ 。利用 VESTA 软件建模,取 4×4 的 MoS₂ 单胞作为单层结构,并将 Z 轴方向真空层设置为 15 \AA ,以减弱范德华力对计算结果的影响。

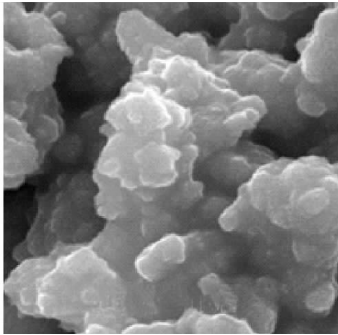
2 结果与讨论

2.1 含 S 缺陷 MoS₂ 的结构与形貌分析

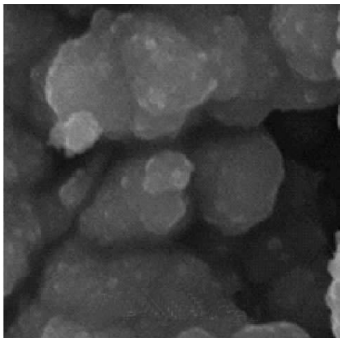
图 1 为样品的 SEM 图。由图 1 可以看出,按本文制备的 MoS₂ 样品由不规则的颗粒堆叠而成,经过乙醇溶剂热处理 8 h 和 24 h 后,MoS₂ 的形貌没有发生明显的变化,即乙醇溶剂热处理对 MoS₂ 的形貌没有明显影响。图 2 为样品的 XRD 图。由图 2 可以看出,其与文献[19]中的 yolk-shell 结构 MoS₂ 的 XRD 图类似,在 8.3° 、 16.3° 、 33.0° 和 57.4° 处出现的宽峰,分别代表



a) P-MoS₂



b) Eth8h-MoS₂



c) Eth24h-MoS₂

图1 样品的SEM图

Fig. 1 SEM images of samples

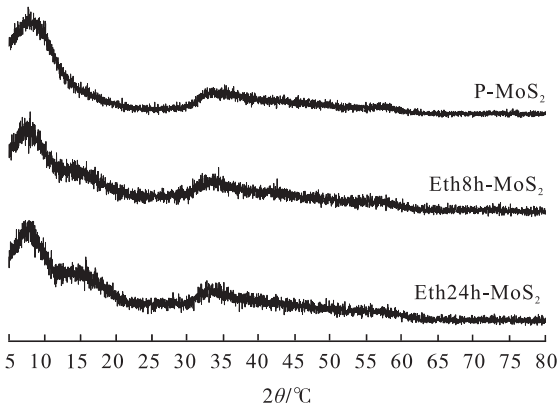
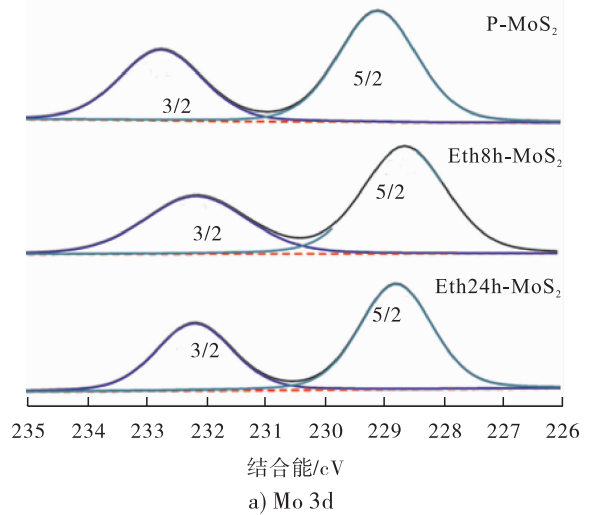


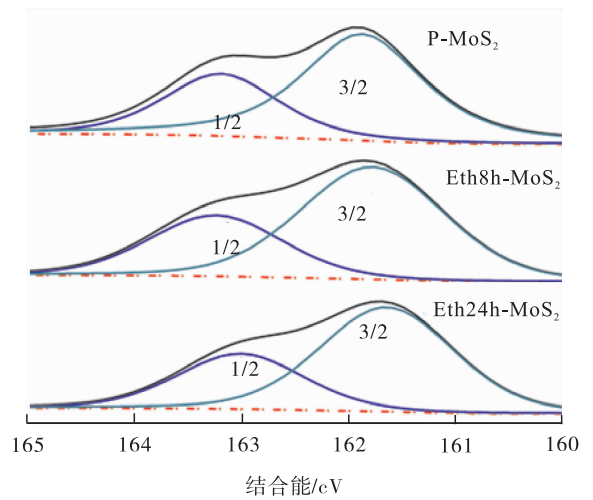
图2 样品的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of samples

MoS₂ 的(100)、(101)、(102)和(110)晶面^[16]. 乙醇溶剂热处理前后,衍射峰的位置没有出现明显的变化,这表明乙醇溶剂热处理对 MoS₂ 的晶体结构没有明显的影响. 图3为乙醇溶剂热处理前后样品的 Mo 3d 和 S 2p 的 XPS 图. 由图3可以看出, P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Mo 3d 及 S 2p 的峰形均相似,但 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Mo 3d 和 S 2p 均具有比 P-MoS₂ 更低的结合能,这表明,经乙醇溶剂热处理后, MoS₂ 产生了 S 空位^[17]. 由 XPS 结果还可知, P-MoS₂、Eth8h-MoS₂、Eth24h-MoS₂ 这3种物质中 S 与 Mo 的原子比值分别为 1.99、1.92、1.90,经乙醇溶剂热处理后, S 与 Mo 的原子比值



a) Mo 3d



b) S 2p

图3 样品的XPS图

Fig. 3 XPS spectra of samples

有所下降,且随着处理时间的延长,在 MoS₂ 中会产生更多的 S 空位. 图 4 为样品的拉曼光谱图. 由图 4 可以看出,与 P-MoS₂ 相比, Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 E_{2g} 和 A_{1g} 峰均发生了红移,这一现象是由与引入的 S 空位有关的振动模式的不同恢复力常数引起的^[18].

2.2 含 S 缺陷 MoS₂ 的 HER 性能分析

图 5 为样品的线性扫描极化曲线(LSV 曲线)和 Tafel 曲线. 由图 5 可以看出,20% Pt/C 表现出最优的 HER 性能. P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的起始过电位分别为 175 mV、160 mV 和 155 mV;若达到 10 mA/cm² 的电流密度, P-MoS₂ 需 332 mV 的过电位,而 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 分别需 255 mV 和 237 mV

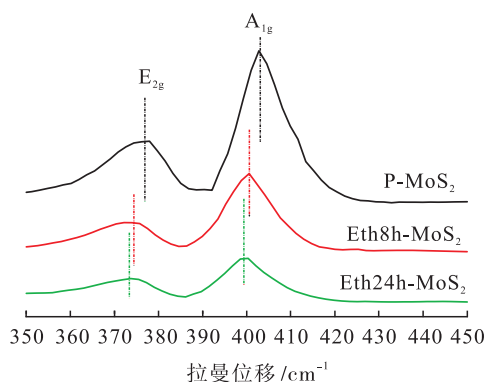


图 4 样品的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of samples

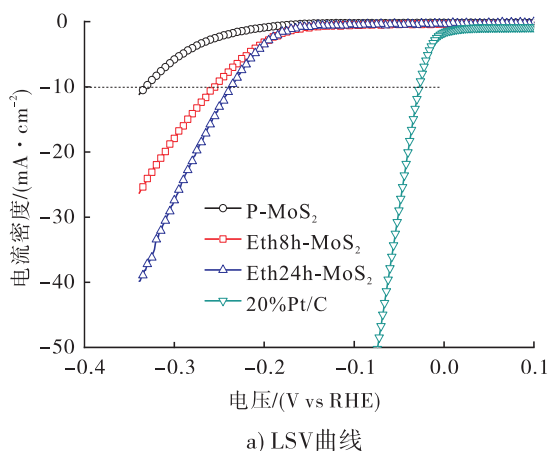


图 5 样品的 HER 性能曲线

Fig. 5 HER performance curves of the samples

的过电位. 从 Tafel 斜率来看, P-MoS₂ 的 Tafel 斜率约为 121 mV/dec, Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Tafel 斜率分别约为 95 mV/dec 和 69 mV/dec.

0.1 ~ 0.2 V 电压区间内, 根据样品在 2 mV/s、4 mV/s、6 mV/s、8 mV/s、10 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线及其相应的电容响应电流对扫描速率的线性拟合曲线, 即图 6 中扫描速率与不同样品在过电位 150 mV (vs RHE) 时的电流密度差值 Δj , 可以得到不同样品的阴极界面电容 C_{dl} 值. 通过计算得到 P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 C_{dl} 值分别是 8.88 mF/cm²、10.62 mF/cm² 和 11.09 mF/cm². 由以上结果可知, S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能有较大的提升作用.

MoS₂ 基 HER 催化剂在酸性溶液中的性能比较如表 1 所示. 由表 1 可知, Eth24h-MoS₂ 与文献中 MoS₂ 基 HER 催化剂的性能相近. 为了检测 Eth24h-MoS₂ 的电化学稳定性, 测试了其在 -230 mV (vs RHE) 电压时的电流-时间曲线, 如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 随着催化时间延长至 24 h, 其电流密度基本维持在 10 mA/cm², 这说明 Eth24h-MoS₂ 作为 HER 催化剂具有很好的电化学稳定性.

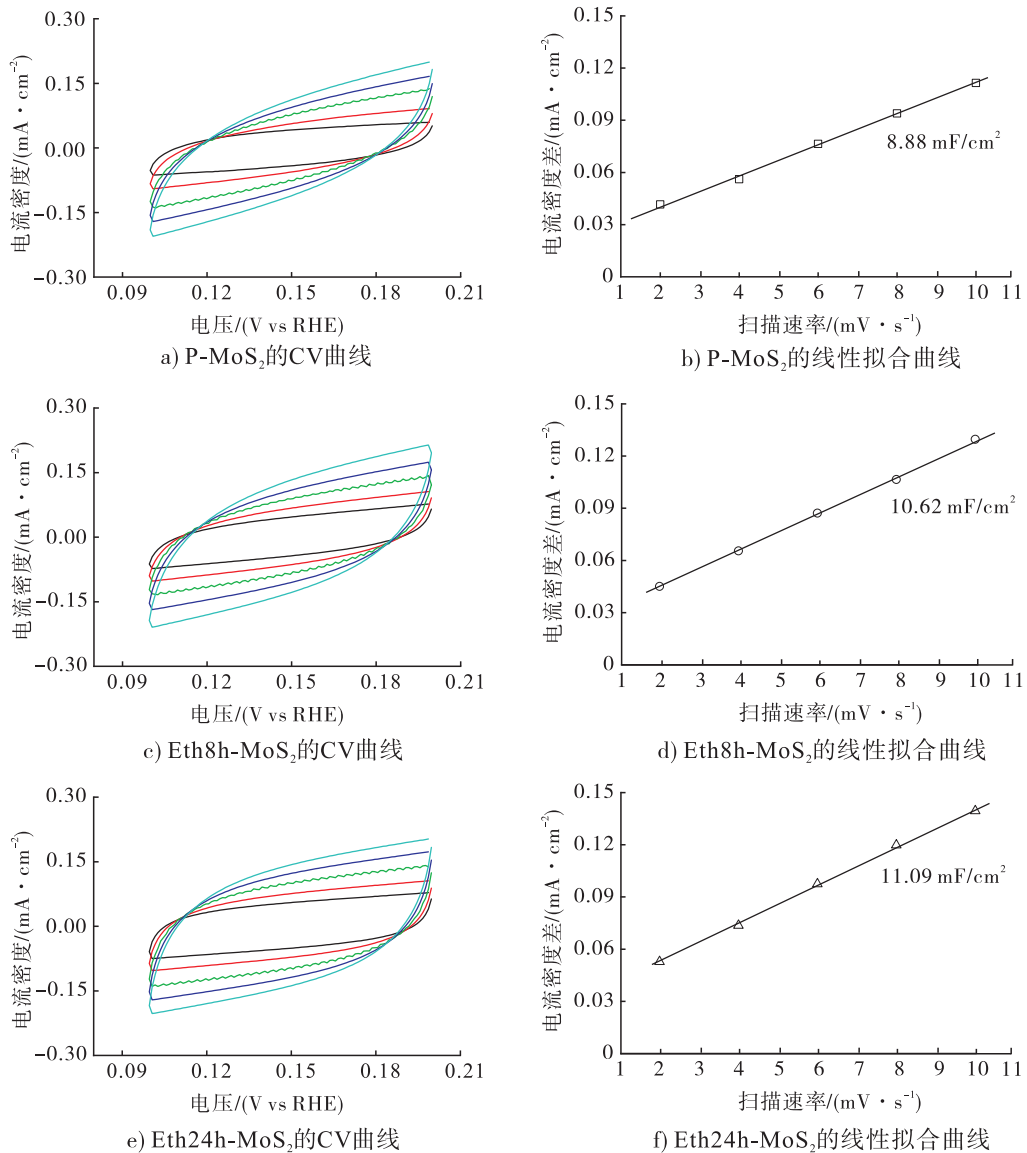


图6 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线及其相应的电容响应电流对扫描速率的线性拟合曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms at different scan rates and the corresponding linear fitting of the capacitive currents with respect to scan rates

表1 MoS₂ 基 HER 催化剂在酸性溶液中的性能比较

Table 1 Performance comparison of MoS₂ based electrocatalytic hydrogen evolution catalysts in acidic solution

催化剂种类	电解质	η_{10}/mV	Tafel 斜率/ $(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	来源
MoS ₂ 量子点	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	241	163	[19]
MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	217	74.5	[20]
Al 修饰的 MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	248	82	[21]
MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	200	65	[22]
三维结构镍负载 MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	237	110	[23]
含 S 缺陷 MoS ₂	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	237	67	本文

注: η_{10} 指取得 10 mA/cm² 电流密度时的过电位.

2.3 含 S 缺陷 MoS₂ 的 DFT 理论计算分析

图 8 为含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的结构模拟俯视图及其对应的能带结构,其中,上面 4 张图分别代表 P-MoS₂ 和带有 3.12%、6.25% 和 9.38% S 缺陷的 MoS₂ 单层结构俯视图,淡蓝色圆球代表 Mo 原子,黄色圆球代表 S 原子,黑色空线框代表 S 原子缺陷位置;下面 4 张图则分别代表其对应的能带结构.由图 8 可以看出,没有 S 缺陷的 P-MoS₂ 的带隙大约为 1.73 eV;随着 S 缺陷的引入,在原始 MoS₂ 的带隙间出现了新的能带结构,使得导带逐渐接近费米能级,带隙逐渐变窄,分别约为 1.13 eV、0.82 eV 和 0.69 eV.随着带隙的降低,电子将更容易从价带

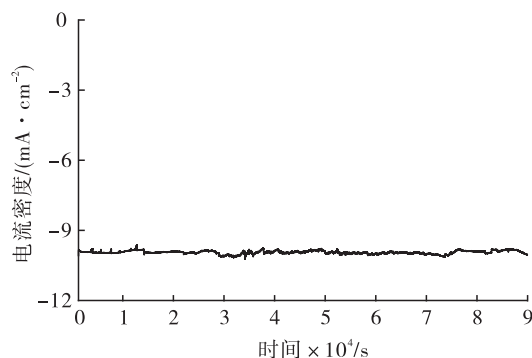


图 7 Eth24h-MoS₂ 在 -230 mV (vs RHE)

电压下的时间 - 电流曲线

Fig. 7 Current-time curves of Eth24h-MoS₂ at the applied potential of -230 mV (vs RHE)

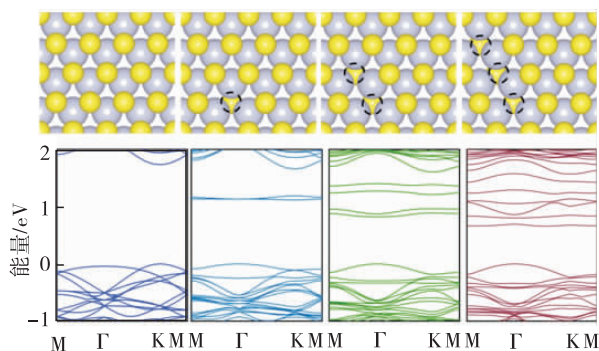


图 8 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的结构模拟俯视图及其对应的能带结构

Fig. 8 The top view and the energy band structure of MoS₂ with various sulfur-vacancy density

被激发到导带,本征载流子浓度提高,电导率也会随之增大,导电性增强.

图 9 为含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的能带结构和态密度图,其中,Sv1、Sv2 和 Sv3 分别代表 3.12%、6.25% 和 9.38% S 缺陷的 MoS₂ 样品.由图 9 可以更直观地观察样品能带带隙的变化趋势.

为进一步了解 S 缺陷对 MoS₂ 的 HER 性能影响,计算了不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 吸附 H 原子时的吉布斯自由能 ΔG_H .依据图 8 构建的模型,将 H 原子置于不同位置以模拟 H 原子吸附在带有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 表面的状态,如图 10 所示,其中,蓝色球体代表 H 原子,选择 S 缺陷位置作为活性位点.由图 10 可以看出,H 原子吸附在完整的 MoS₂ 表面的 ΔG_H 约为 2.13 eV,当引入 S 缺陷后, ΔG_H 迅速降低至接近 0.006 eV,这正是笔者所期待的比较理想的 HER 催化性能,即随着 S 缺陷逐渐增多, ΔG_H 也越来越小.

以含有 3.12% S 缺陷的 MoS₂ 为例,计算 H 原子吸附在非 S 缺陷位置不同位点的 ΔG_H ,如图 11 所示.由图 11 可以看出,即使在非 S 缺陷位置, ΔG_H 也比在完整 MoS₂ 上的 ΔG_H 小.由

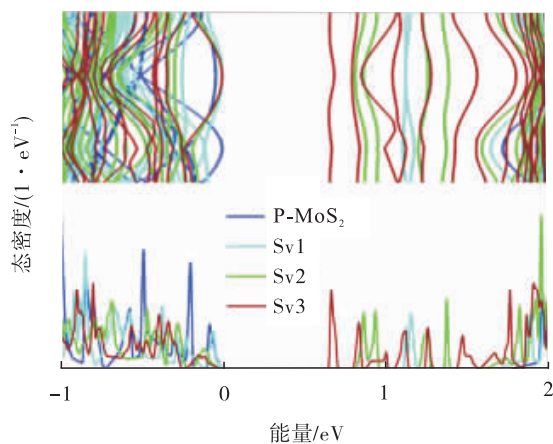


图 9 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的能带结构和态密度图

Fig. 9 Contrastive analysis of band energy structure and DOS of MoS₂ with various sulfur-vacancy density

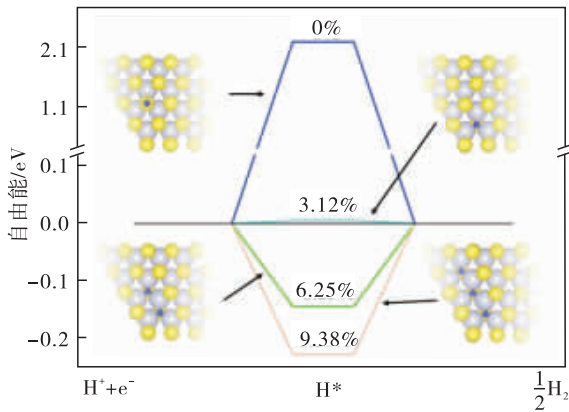


图 10 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的 ΔG_H 示意图

Fig. 10 ΔG_H of hydrogen adsorption on with various sulfur-vacancy density

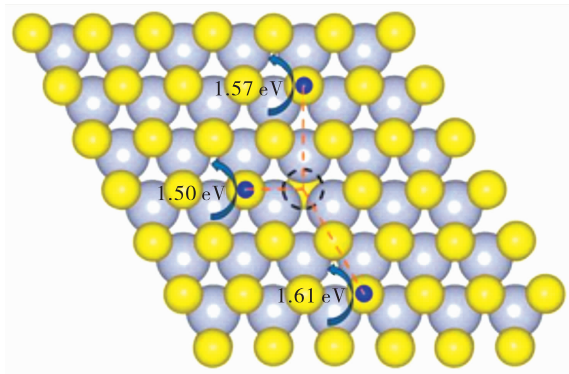


图 11 H 原子吸附在含有 3.12% S 缺陷的 MoS₂ 的不同位点的 ΔG_H

Fig. 11 ΔG_H of 3.12% sulfur-vacancy MoS₂ with different H adsorbed site

此可知,S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能具有较大的促进作用,与前面的实验结果一致。

3 结论

本文通过简单的水热合成与乙醇溶剂热处理相结合的方法合成了含 S 缺陷的 MoS₂。通过 XPS 及拉曼测试结果证明了 S 空位的存在。对含 S 缺陷 MoS₂ 的 HER 性能进行研究后发现,S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能有较大的提升作用,其中 Eth24h-MoS₂ 在 10 mA/cm² 的电流密度下,过电位为 237 mV,Tafel 斜率仅约为 69 mV/dec,具有良好的 HER 性能和电化学稳

定性。DFT 理论计算结果表明,S 缺陷的引入使 MoS₂ 的带隙变窄,导电性增强, ΔG_H 降低,提升了其 HER 性能。

本文所述含 S 缺陷的 MoS₂ 的制备,其制备方法简单、价格低廉、可放大生产,既是一种获得高性能 HER 催化剂的普适性方法,也是获得高性能 MoS₂ 基催化剂的有效策略,为 HER 催化剂的发展提供了新的思路。

参考文献:

- [1] MERKI D, HU X L. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 3878.
- [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.
- [3] LI Y G, WANG H L, XIE L M, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(19): 7296.
- [4] KONG D S, WANG H T, CHA J J, et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers [J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1341.
- [5] CHEN Z B, CUMMINS D, REINECKE B N, et al. Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials [J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4168.
- [6] XIE J F, ZHANG H, LI S, et al. Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2013, 25(40): 5807.
- [7] KIBSGAARD J, CHEN Z, REINECKE B N, et al.

- Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis [J]. *Nature Materials*, 2012, 11 (11) :963.
- [8] BONDE J, MOSES P G, JARAMILLO T F, et al. Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides [J]. *Faraday Discussions*, 2008, 140 :219.
- [9] WANG H, TSAI C, KONG D, et al. Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS₂ catalysts for enhanced hydrogen evolution [J]. *Nano Research*, 2015, 8(2) :566.
- [10] VOIRY D, SALEHI M, SILVA R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (12) :6222.
- [11] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28) :10274.
- [12] LI H, 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.
- [13] ZHANG J Y, XIAO W, XI P X, et al. Activating and optimizing activity of CoS₂ for hydrogen evolution reaction through the synergic effect of N dopants and S vacancies [J]. *Acs Energy Letters*, 2017, 2(5) :1022.
- [14] YE G L, GONG Y J, LIN J H, et al. Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2) :1097.
- [15] MA Q, ODENTHAL P M, MANN J, et al. Controlled argon beam-induced desulfurization of monolayer molybdenum disulfide [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2013, 25(25) :252201.
- [16] WANG P Y, ZHOU C, ZHENG B Y, et al. Synthesis of yolk-shell MoS₂ microspheres with enhanced supercapacitance [J]. *Materials Letters*, 2018, 233 :286.
- [17] SIM D M, KIM M, YIM S, et al. Controlled doping of vacancy-containing few-layer MoS₂ via highly stable thiol-based molecular chemisorption [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12) :12115.
- [18] SONG J W, LI Y, LIU Z, et al. Enhanced lithium storage for MoS₂-based composites via a vacancy-assisted method [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515 :146103.
- [19] ZHOU Q L, LUO X H, LI Y L, et al. A feasible and environmentally friendly method to simultaneously synthesize MoS₂ quantum dots and pore-rich monolayer MoS₂ for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1) :433.
- [20] LIN Z P, WANG Z P, SHEN S J, et al. One-step method to achieve multiple decorations on lamellar MoS₂ to synergistically enhance the electrocatalytic HER performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834 :155217.
- [21] JIAN J H, LI Y, BI H, et al. Aluminum decoration on MoS₂ ultrathin nanosheets for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(11) :4547.
- [22] WANG C, LU H L, TANG K, et al. Atom removal on the basal plane of layered MoS₂ leading to extraordinarily enhanced electrocatalytic performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 336 :135740.
- [23] KIM K, TIWARI A P, HYUN G, et al. Improving electrochemical active area of MoS₂ via attached on 3D-ordered structures for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(52) :28143.