

综述文章

MoS₂ 光催化及电催化产氢研究新进展—综述

徐良¹, 宋志国¹, 陈鸿坤², 李永进^{1,*}, 黎景卫^{3,*}, 李如春^{2,*}¹ 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明市 650500, 云南省, 中国² 云南师范大学化学化工学院, 昆明市 650500, 云南省, 中国³ 广州大学化学化工学院, 广州市 510006, 广东省, 中国* 通讯作者: 李永进, liyongjin@kust.edu.cn; 黎景卫, jingwei.li@gzhu.edu.cn; 李如春, liruchun@ynnu.edu.cn

引用格式

徐良, 宋志国, 陈鸿坤, 等. MoS₂ 光催化及电催化产氢研究新进展—综述. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(3): 252.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i3.52>
Xu L, Song Z, Chen H, et al. Recent progress of MoS₂ for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen generation—A review (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(3): 252.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i3.52>

文章信息

收稿日期: 2024-05-07
录用日期: 2024-08-12
发表日期: 2024-09-19

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/157>

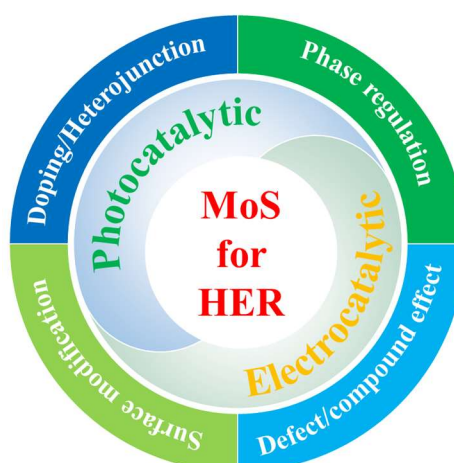
摘要: 氢气 (H₂) 具有环保、可再生和高能量密度等特点, 在能源结构转型中发挥着至关重要的作用。光催化和电催化氢析出反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 是非常有前景的制氢方法。二硫化钼 (MoS₂) 因其高活性、易制备和廉价的优势, 已成为光催化和电催化HER中广泛研究的催化剂之一。然而, MoS₂ 存在稳定性差和基面活性不高等问题。在这篇综述中, 我们总结了过去约10年来MoS₂ 在光催化和电催化HER方面的研究进展。此外, 还总结了提高MoS₂ 催化活性的最新策略, 如掺杂、相变工程、表面改性等。简要介绍了通过不同方法增强HER活性和催化剂结构之间的关系。讨论了MoS₂ 材料在光催化和电催化HER方面所面临的挑战和发展方向, 旨在为未来的催化剂的设计提供一定的指导作用。

关键词: 光催化; 电催化; 析氢反应; 二硫化钼

1. 引言

氢气 (H₂) 具有无污染、可再生、能量密度高 (142 MJ·kg⁻¹) 等优点, 有望取代化石燃料, 缓解全球变暖和大气污染, 被认为是未来能源结构转型的最佳选择之一 [1–5]。此外, H₂ 是高度可燃的双原子气体, 也是密度最小的气体 [6]。在标准条件下, H₂ 的质量仅为相同体积空气质量的 6.897% [7]。另外, H₂ 是宇宙中最常见的元素, 具有高挥发性、高燃烧热值和高能量, 可用作能量载体和燃料。目前, 可通过化石燃料转化、生物质转化以及光催化和电催化水电解等方法制取 H₂ [4,8–10]。其中, 通过光催化和电催化水分解产氢被认为是最具潜力的高效催化方法。催化剂在光催化和电催化 HER 过程中起着至关重要的作用 [11–13]。贵金属铂 Pt 基催化剂具有极佳的 HER 性能, 但其稀缺性和高成本严重限制了其广泛应用。因此, 开发低成本、高活性且具有良好稳定性的催化剂意义重大。

二维 (two-dimensional, 2D) 层状 MoS₂ 因其独特的晶体结构、电子和光学特性而备受关注。MoS₂ 有三个可调相结构: 1T、2H 和 3R [14]。这使 MoS₂ 成为各种催化反应 (如电催化和光催化) 的优异催化剂 (图例 1)。先前的文献研究证实, MoS₂ 具有活性边缘位点和惰性基面 [14,15]。然而, MoS₂ 的内在活性受到其有限的边缘位点的限制。因此, 如何提升二维 MoS₂ 的活性引起了人们极大的研究兴趣。本文重点总结了 MoS₂ 用于光催化和电催化 HER 的最新研究进展, 并分析了 MoS₂ 材料的改性与催化活性之间的关系。



图例 1. MoS₂用于光催化和电催化 HER 的示意图。

Scheme 1. Schematic highlight of MoS₂ for photocatalytic and electrocatalytic HER.

2. 结构特点

一般来说, MoS₂ 包含 1T、2H 和 3R 三种不同的相结构, 其中 T、H 和 R 分别代表正方、六方和斜方六面体, 而数字 1、2 和 3 则分别表示单层中的层数, 如图 1 所示 [16]。每个 MoS₂ 单层由三个原子层组成, 两层硫原子之间夹着钼原子。一般来说, 1T-MoS₂ 是亚稳态, 具有八面体金属配位的单层原子结构 [17]。这种结构导致 1T-MoS₂ 具有金属特性, 即高度导电性。2H-MoS₂ 具有相邻单层间距为 6–7 Å 的双层原子结构, 其中每一层都由六边形排列的钼原子组成。3R-MoS₂ 是一种斜方体结构, 其带隙为 1.415 eV。然而, 3R-MoS₂ 在室温下并不稳定, 这限制了其在实际应用中的研究。有趣的是, 体相 MoS₂ 层与层之间的范德华相互作用力较弱, 很容易通过化学、电化学和溶热/水热方法进行剥离。此外, 不同相态的 MoS₂ 可通过构建活跃的不饱和 S/Mo 原子从而提供许多独特的功能 [14]。这使得 MoS₂ 可用于各种能源相关领域, 包括电催化、光催化、充电电池、超级电容器、燃料电池等 [18–21]。本文将讨论光催化和电催化 HER 的最新进展。

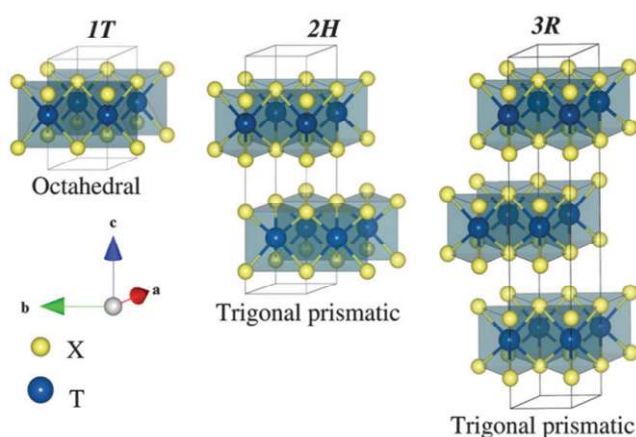


图 1. MoS₂ 的结构: 1T、2H 和 3R [16]。

Figure 1. Structures of MoS₂: 1T, 2H and 3R [16].

3. 光催化HER的研究进展

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 通过 TiO_2 电极发现光辅助分解水以来 [22], 各种光催化剂被开发用于促进光催化 HER。目前, 光催化技术已在制氢、污染物降解、二氧化碳还原、抗菌和空气净化等领域得到广泛研究 [23–28]。其中, 光催化制氢是通过光能和催化剂分解水获得氢气的一种环境友好且前景广阔的技术, 受到越来越多的关注。如图 2 所示, 光催化与植物光合作用有很多相似之处, 都是在阳光下进行物质转化和分解水 [29]。光催化 HER 所需的能量来自太阳能, 太阳能清洁、无害、易获取, 所需装置结构简单, 无二次污染, 易于控制, 对环境非常友好 [14]。然而, 光催化 HER 是一个非常复杂的过程。它受到催化剂本身的影响, 如催化剂的晶体缺陷、粒度、形态、比表面积、界面阻隔等。此外, 光催化过程中还会受到光源、反应温度、pH 值、搅拌速度等外部环境因素的影响 [30,31]。

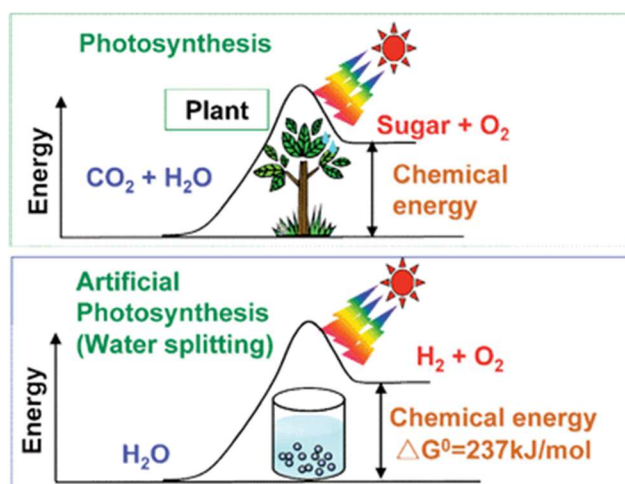


图 2. 天然光合作用与人工光化学反应示意图 [29]。

Figure 2. Diagram of natural photosynthesis and artificial photochemical reaction [29].

3.1. 光催化 HER 的基本原理

半导体光催化剂的析氢反应大致可以简化为以下过程 [29]:

- 1) 入射光的吸收与光生电荷分离: 当入射光的光子能量大于或等于半导体催化剂的带隙时, 半导体受到光激发, 在价带中产生电子 (光生电子载流子), 电子跃迁到半导体的导带, 而价带中则留下带正电的空穴 (光生空穴载流子)。
- 2) 光生电子和空穴迁移到半导体表面活性位点: 电子和空穴的分离和迁移过程还与光催化剂的结构、结晶度和晶粒尺寸有关。晶体的结晶度越高, 缺陷越少。缺陷可以捕获光生电子或空穴, 抑制复合, 提高光催化活性, 而过剩的缺陷反而会成为复合中心, 导致光催化活性降低。另外, 晶粒尺寸的减小可以缩短光生载流子迁移到光催化剂表面的距离, 降低光生载流子在迁移过程中的复合率, 提高光催化效率。
- 3) 光催化剂表面发生氧化还原反应: 具有氧化能力的光生空穴将半导体表面

吸附的 H_2O 氧化为 O_2 和 H^+ ，具有还原能力的光生电子与 H^+ 发生反应生成氢气。该化学反应受表面活性位点和表面积影响，比表面积越大，光生载流子参与氧化还原反应的活性位点越多。

用于光催化制氢的半导体材料还需要满足价带顶氧化电位高于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 eV)，导带底还原电位低于 H^+/H_2 (0 V vs. NHE)，带隙宽度大于 1.23 eV 的要求。根据公式 (1)，直接用于光催化制氢的光源波长应小于约 1000 nm。

$$\text{Band gap (eV)} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (nm)} \quad (1)$$

3.2. 用于光催化 HER 的 MoS_2 最新研究进展

MoS_2 纳米材料具有出色的光学和电子特性，受到广泛关注。在光催化方面， MoS_2 被认为是一种很有前景的 HER 助催化剂 [32,33]。一般来说， MoS_2 材料的带隙是不同的，由于量子约束，块状 MoS_2 的带隙为 1.2 eV，单层 MoS_2 的带隙为 1.9 eV。因此， MoS_2 的尺寸和层数会影响其带隙，并且其光催化活性可调。但是， MoS_2 也存在一些缺点，包括稳定性低、导电性差以及在光催化 HER 过程中光生载流子的复合速度快。为了解决以上问题，研究人员尝试了多种方法 [34–36]。例如，当 MoS_2 作为助催化剂负载在 CdS 上时，单层 MoS_2 纳米片形成的 p/n 结和大量活性位点可提高光催化效率 [34,35]。Liu 等人 [37] 发现通过构建垂直取向的 MoS_2 ，可以使 MoS_2 的活性边缘位点暴露得更多。图 3(a,b) 显示了 TiO_2 纳米纤维和 MoS_2 纳米片的结构。 MoS_2 纳米片生长在 TiO_2 纳米纤维上构建了 $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ 异质结构 (图 3(c,d))。图 3(e) 为 $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ 异质结构模型的示意图，可以看出，在 TiO_2 纳米纤维上垂直生长的 MoS_2 可以暴露出大量的活性边缘位点 [37]。以下各小节将详细总结用于光催化 HER 的 MoS_2 的改进策略。

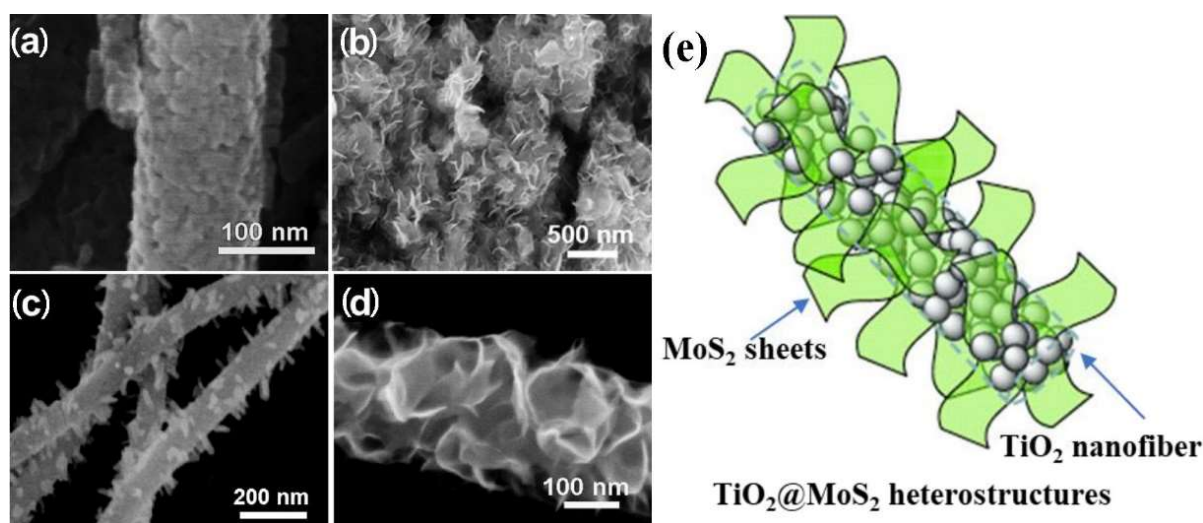


图 3. (a) TiO_2 纳米纤维、(b) MoS_2 纳米片、(c) 12 小时后的 $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ 异质结构和 (d) 24 小时后的 $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ 异质结构的 SEM 图。(e) $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ 异质结构模型示意图 [37]。

Figure 3. SEM images of (a) TiO_2 nanofibers, (b) pure MoS_2 nanosheets, (c) $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ heterostructure after 12 h and (d) $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ heterostructure after 24 h. (e) Schematic diagram of $\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ heterostructure model [37].

3.2.1. 掺杂

本小节概括了 MoS_2 的金属掺杂、非金属掺杂和空位掺杂的研究进展，总结了不同类型的掺杂对光催化 HER 的影响。研究发现，掺杂可以扩大光催化剂的光吸收范围、增加其活性位点、缩小其带隙、调节其光生表面电子密度、降低其电荷转移电阻 [19,38–43]。Xue 团队[38]利用光诱导法在 TiO_2 纳米粒子上生长 Co 掺杂 MoS_x 助催化剂，发现形成的高活性位点“CoMoS”显著提高了 HER 活性。Wu 等[19]制备的 Co 掺杂 $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结提高了在三乙醇胺 (triethanolamine, TEOA) 碱性环境下的光催化 HER 活性，HER 效率达到了 $3193 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究发现，Co 掺杂改变了局域电子结构，暴露了更多的活性位点。另外，如图 4(a)所示， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生电子可以移动到 Co-MoS₂ 表面，助催化剂 Co-MoS₂ 可以高效捕获光生电子，同时提供活性位点。密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算表明，Co 掺杂不仅使 MoS_2 晶体发生畸变，而且降低了 HER 的 H 结合自由能。

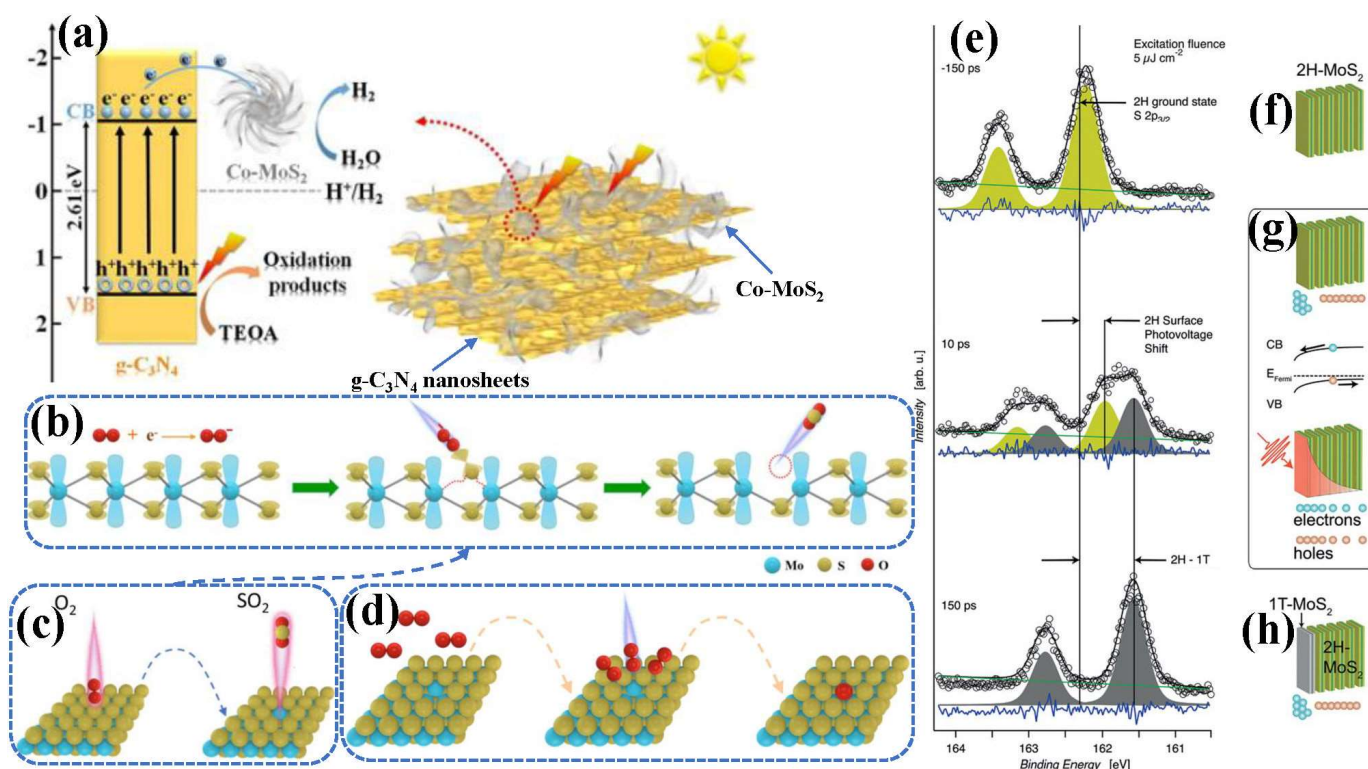


图 4. (a) 模拟太阳光照射下 $\text{Co-MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂化材料光催化机理示意图 [19]。 (b) 外部 O_2 和电子引发 S 空位形成示意图。 (c) S 空位形成过程中的氧化反应示意图。 (d) 光催化反应中氧占据 S 空位形成 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 示意图 [43]。 (e) 激光激发的 XPS 光谱。 (f) 2H- MoS_2 半导体。 (g) 从光学穿透深度产生电子-空穴对的示意图，激发曲线呈指数分布。 (h) 2H- MoS_2 表面层上的金属 1T- MoS_2 相 [40]。

Figure 4. (a) Schematic illustration of photocatalytic mechanism of $\text{Co-MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrids under simulated solar light irradiation [19]. (b) Schematic diagram of S vacancy formation triggered by external O_2 and electrons. (c) Schematic diagram of oxidation reaction during formation of S vacancy. (d) Schematic diagram of formation of $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ by oxygen occupying S vacancy in photocatalytic reaction [43]. (e) XPS spectra with laser excitation. (f) 2H- MoS_2 semiconductor. (g) Schematic diagram of creation of electron-hole pairs with exponential excitation profile from optical penetration depth. (h) Metallic 1T- MoS_2 phase on surface layer of 2H- MoS_2 [40].

研究发现，镍掺杂的花状 MoS_2 的 HER 活性达到了 $404.3 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ [39]。与未掺杂的 MoS_2 相比，掺杂样品在 600–700 nm 波长处具有更好的电荷分离和更强的光响应。经过六个周期的光催化 HER 实验后，光催化剂的产氢量保持在初始产氢量的 95%。另外，Sorgenfrei 等人 [40] 发现，P 掺杂的 2H- MoS_2 能带向下弯曲，表面电子的瞬时聚集导致表层的可逆 2H 相（半导体）转变为 1T 相（金属），这一过程仅在几十皮秒内完成。如图 4(e) 所示，X 射线光电电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）的激光激发引起了 P 掺杂 2H- MoS_2 的表面（图 4(f)）光电压位移（黄绿色标记），以及 1T- MoS_2 的 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ 芯能级的化学位移（灰色标记）。激光刺激 150 ps 后，2H 相产生的峰值完全消失，表明表层完全处于金属 1T 相。其转变的过程如图 4(f-h) 所示。另外，图 4(g) 显示了光穿透深度产生的电子-空穴对和指数激发曲线，以及掺杂 P 的 2H- MoS_2 的表面区域分离，其中导带电子（CB）聚集在表面，而价带空穴（VB）则向内迁移。表面电子聚集最终产生了金属 1T 相。

此外， MoS_2 的 1T 相的整个基面都具有光催化活性。与只有边缘位点具有光催化活性的 2H 相相比，掺杂 P 的 MoS_2 可以提高光照射下的 HER 效率。Xin 团队 [41] 采用水热法制备了掺 P 的 MoS_2 ，其在可见光范围内的光吸收能力更强，载流子传输速度更快，电阻更低。Xu 等 [42] 在 Na_2S 和 Na_2SO_3 混合溶液中制备的 P 掺杂 MoS_2/CdS 二元异质结的光催化产氢率为 $8.86 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究表明，P 掺杂的异质结具有更有利于光催化 HER 的能带结构。Wang 等人 [43] 研究发现，在实际的光催化过程中，光生电子可以诱导缓慢进入的纯 O_2 形成活性 O_2^- 。当 O_2^- 与 S 结合时，电子云发生重排，使 Mo-S 键断裂，形成 SO_2 气体。随后， SO_2 气体从 MoS_2 表面逸出，从而产生 S 空位（图 4(b,c)）。环境中持续进入的纯 O_2 填补了 S 空位（图 4(d)）。这样， MoS_2 动态转化为 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ ，氧元素可以很好地分散在 MoS_2 中。理论计算表明，适量的氧可以使样品发生本征畸变，优化表面电子态。此外，应变工程和 O 掺杂的协同作用增加了 MoS_2 上的动态活性位点，降低了光生电荷转移电阻。

3.2.2. 表面改性和形态控制

通常，催化作用发生在催化剂表面，因此催化剂的表面特征对高效催化作用至关重要。 MoS_2 的边缘位点具有较低的氢吸附自由能 (ΔG_{H^*})，为 0.08 eV [44,45]，与许多贵金属催化剂的氢吸附自由能相当（图 5(a,b)），有利于氢分子在其表面的解吸。Li 等 [46] 通过引入极性面金属氧化物和层状双氢氧化物（layered double hydroxides, LDHs），在 MoS_2 纳米晶体表面发生强烈的局部极化，促进电荷分离。所得催化剂（Ru: $\text{MoS}_2/\text{CeO}_2$ nanocrystals）在 473 nm 光照射下表现出较高的 HER 活性（ $2977 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ），量子效率达到 66.8%。Ru- MoS_2 催化剂的激子寿命通过 CeO_2 纳米晶体与 MgO (111) 和 ZnO 纳米粒子的组装而大大延长（图 5(c)）。当 Ru- MoS_2 催化剂与 LDH 混合时，激子寿命增加（图 5(d)）。金属氧化物的极性与激子寿命和光催化活性呈线性相关。随着金属元素极性的增加，激子寿命和光催化 HER 能力随之增加（图 5(e,f)）。

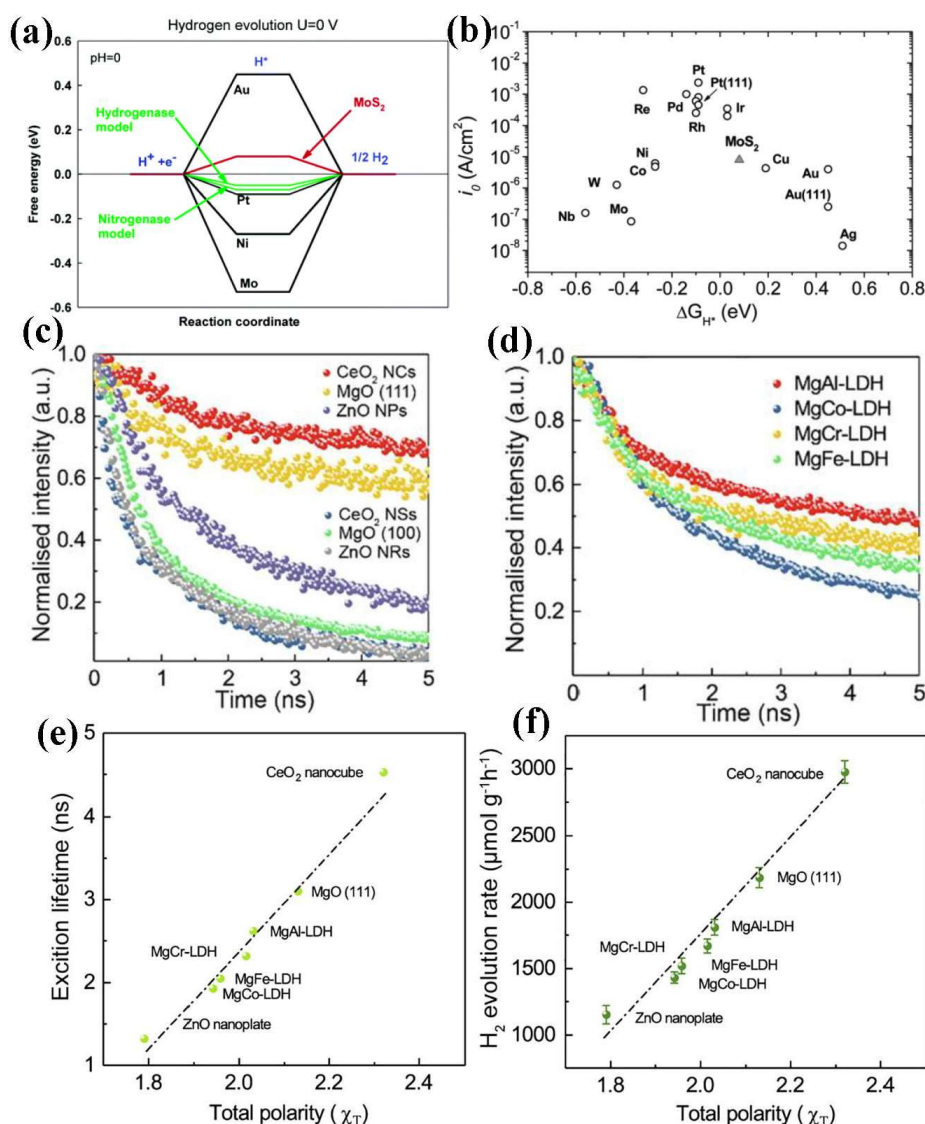


图 5. (a) HER 自由能图 [45]。 (b) 交换电流密度与纳米颗粒 MoS_2 和纯金属吸附原子氢吉布斯自由能的关系火山图 [44]。 (c) 与极性面氧化物载体混合的 $\text{Ru}:\text{MoS}_2$ 的时间分辨光致发光光谱。 (d) 与非极性面氧化物载体混合的 $\text{Ru}:\text{MoS}_2$ 的时间分辨光致发光光谱。 (e) 总极性与激子寿命之间的关系。 (f) 总极性与光催化 HER 活性之间的关系 [46]。

Figure 5. (a) Calculated free energy diagram for HER [45]. (b) Volcano plot of exchange current density as function of DFT-calculated Gibbs free energy of adsorbed atomic hydrogen for nanoparticulate MoS_2 and pure metals [44]. (c) Time-resolved photoluminescence spectra of $\text{Ru}:\text{MoS}_2$ mixed with polar-faceted oxide support. (d) Time-resolved photoluminescence spectra of $\text{Ru}:\text{MoS}_2$ mixed with non-polar-faceted oxide support. (e) Relationship between total polarity and exciton lifetimes. (f) Relationship between total polarity and photocatalytic HER activity [46].

此外，还有人提出了一种提高整体电荷迁移率的策略，即利用剥离/蚀刻方法暴露出更多的高活性边缘位点 [17]。部分研究表明，平面表面等离子激元 (surface plasmon polaritons, SPPs) 对 MoS_2 的蚀刻和减薄有积极作用。通过控制光功率和入射方向， MoS_2 可以蚀刻成所需的层数和尺寸 [47]。这可能是因为等离子体热电子产生的活性氧削弱了 MoS_2 的层间相互作用，进一步促进了蚀刻。图 6(a) 显示了用于触发和监测 MoS_2 纳米片层控蚀刻的倒置光学显微

镜示意图。表面电磁极化激元和沿金/水界面传播的振荡自由电子的耦合产生了受激 SPP，从而产生了穿透深度约为 200 nm 的消逝场。蚀刻后 MoS₂ 纳米片的原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM) 图像 (图 6(b-d)) 显示，MoS₂ 的厚度减小了。如图 6(e) 所示，时间变化光学图表明，MoS₂ 纳米片的蚀刻方向可以通过操纵 SPP 的传播方向来控制。进一步的研究表明，MoS₂ 价带中激子-等离子体耦合产生的空穴会导致层间排斥，而等离子体衰变产生的电子则会导致层间溶解。Liu 等 [48] 提出了一种局部刻蚀策略，实现了对 MoS₂ (WS₂) 厚度和横向尺寸的调整，进而调整光催化剂边缘的比例。基于该方法，光催化 HER 性能分别是未剥离 MoS₂/CdS 和 WS₂/CdS 的 31 倍和 47 倍。然而，局部剥离法的制备过程相对复杂，因此不易用于大规模制备。

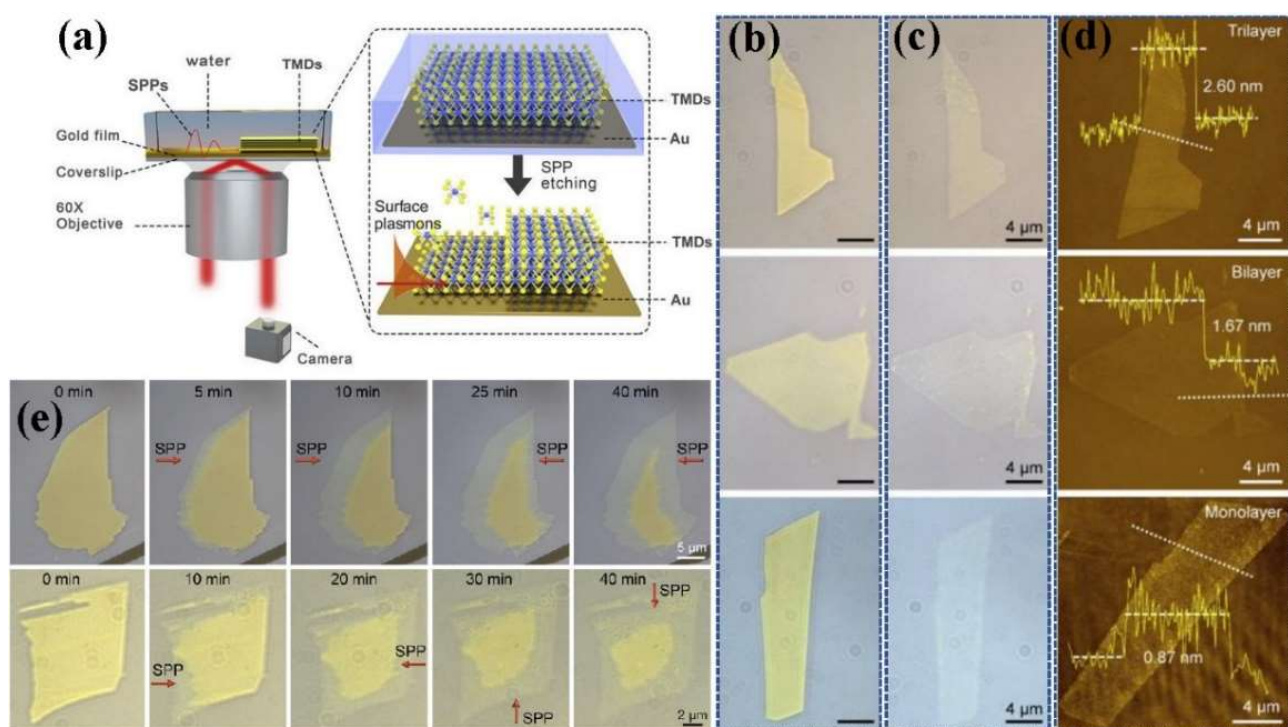


图 6. (a) 表面等离子体极化激元驱动蚀刻 (Surface-plasmon-polariton-driven etching, SPPE) 策略。**(b)** 原始剥离的 MoS₂ 纳米薄片的光学图。**(c)** 蚀刻后的 MoS₂ 纳米薄片的光学图。**(d)** 蚀刻后的 MoS₂ 纳米薄片的 AFM 图和相应的高度分布。**(e)** 不同蚀刻方向的光学图 [47]。

Figure 6. (a) Surface-plasmon-polariton-driven etching (SPPE) strategy. **(b)** Optical images of pristine exfoliated MoS₂ nanoflakes. **(c)** Optical images of MoS₂ nanoflakes after etching. **(d)** AFM images and corresponding height profiles of MoS₂ nanoflakes after etching. **(e)** Optical images of different etching directions [47].

众所周知，具有独特形态的光催化剂可以有效暴露活性位点，提高光催化剂的电荷转移效率。Li 的团队 [49] 通过控制 -NH 和 -NH₂ 插层的数量以及调节 MoS₂ 的结晶度和层厚，削弱了 1T-MoS₂ 的层间范德华力。所得材料 (P-1T-MoS₂/CdS) 在乳酸中的 HER 效率为 235.0 mmol·h⁻¹·g⁻¹ (λ > 420 nm)，是相同实验条件下 CdS 的 2.25 倍。如图 7(a) 所示，在纳米棒状 CdS 的两端负载了装有金粒子的纳米花状 MoS₂，从而获得哑铃状对称尖端异质结。这种特殊的结构使电子能够定向迁移到尖端并聚集，从而保持了光生载流子的长寿命。在 LA

电解质 (AMTC-LA) 中合成的典型金/MoS₂ 尖端 CdS 纳米线的 TEM 图像如图 7(b,d) 所示。图 7(c) 中放大的 AMTC-LA TEM 图像显示, 直径约为 10 nm 的金纳米粒子被精确地沉积在 MoS₂ 尖端表面, 其中金的晶格间距为 0.23 nm (图 7(d))。元素分布图表明金纳米粒子集中在 MoS₂ 的尖端, 而镉只存在于茎部 (图 7(e))。高分辨率 XPS 数据显示, AMTC-LA 的金光谱在 84.8 和 88.5 eV 处出现两个峰, 对应于金属金 (图 7(f))。此外, 通过使用适当大小的金颗粒作为光催化 HER 电子转移的辅助催化剂, MoS₂/CdS 界面的能量势垒得以降低 [50]。

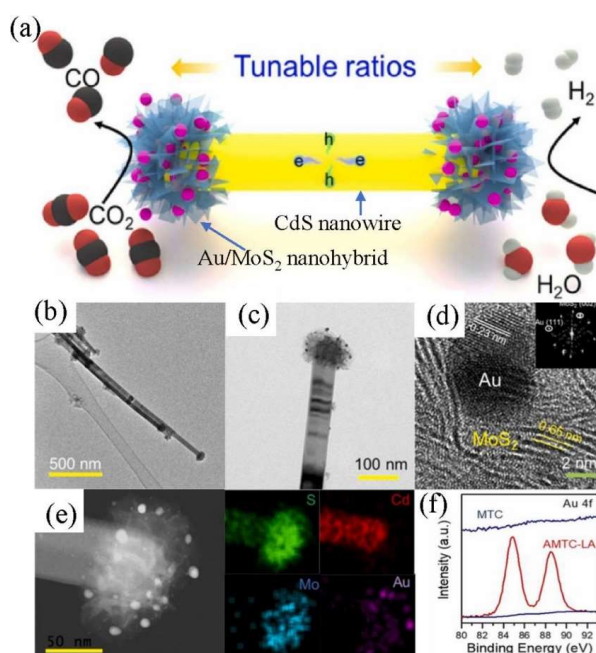


图 7. (a) 哑铃形 Au/MoS₂/CdS 异质结合成图。**(b)** Au/MoS₂ 尖端 CdS 纳米线 (AMTC-LA) 的 TEM 图。**(c)** AMTC-LA 的 TEM 图。**(d)** AMTC-LA 的 HR-TEM 图 (插图: 快速傅里叶变换图案)。**(e)** AMTC-LA 的元素分布图。**(f)** MTC 和 AMTC-LA 的 XPS 光谱 [50]。

Figure 7. (a) Diagram of synthesis of dumbbell-shaped Au/MoS₂/CdS heterojunctions. **(b)** TEM image of Au/MoS₂-tipped CdS nanowires (AMTC-LA). **(c)** TEM image of AMTC-LA. **(d)** HR-TEM image of AMTC-LA (inset: fast Fourier transform pattern). **(e)** Element mapping of AMTC-LA. **(f)** XPS spectra of MTC and AMTC-LA [50].

3.2.3. 异质结构造

先前的研究表明, 单层 MoS₂ 的边缘位点比少层 MoS₂ 的边缘位点更稳定, 这是由于从间接半导体过渡到直接半导体所引起的激子结合能的增加和载流子寿命的降低 [51]。通过利用 MoS₂ 构建异质结, 可以进一步提高可见光范围内的光吸收能力, 并调整复合材料的带隙位置, 使其更适合光催化 HER。例如, Peng 团队 [52] 发现, 当金纳米笼的局部表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 波长与 MoS₂ 的吸收边缘相匹配时, HER 增强可达 40 倍 (与纯 MoS₂ 相比)。借助近场增强, 表面等离子体的能量从金纳米笼转

移到了 MoS₂ 纳米片上，从而促进 MoS₂ 的电子-空穴分离。通过快速再结晶将单层 MoS₂ (ML-MoS₂) 插入到钙钛矿微晶核中，Zhao 团队 [53] 制备了 ML-MoS₂/MAPbI₃ II 型异质结，其中每个 MAPbI₃ 微晶 (microcrystal, MC) 都锚定了多个小尺寸的 ML-MoS₂ 纳米片 (图 8(a))。获得的 ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs 是大小均匀的菱形十二面体 MCs，平均尺寸为 46 nm (图 8(b,c))。表面光电压 (surface photovoltage, SPV) 图证明，异质结形成了强大的内部电场，有效抑制了电荷重组 (图 8(d))。ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs 的制氢活性高达 13.6 mmol·g_{Cat}⁻¹·h⁻¹ (图 8(e))。另一方面，Guan 的团队 [54] 通过胶体沉淀法组装了 MoS₂ 纳米花和 MAPbI₃ 异质结。结果表明，其 HER 活性达到 29,389 μmol·h⁻¹·g⁻¹，光催化效率为 7.35%，性能明显优于 MAPbI₃。

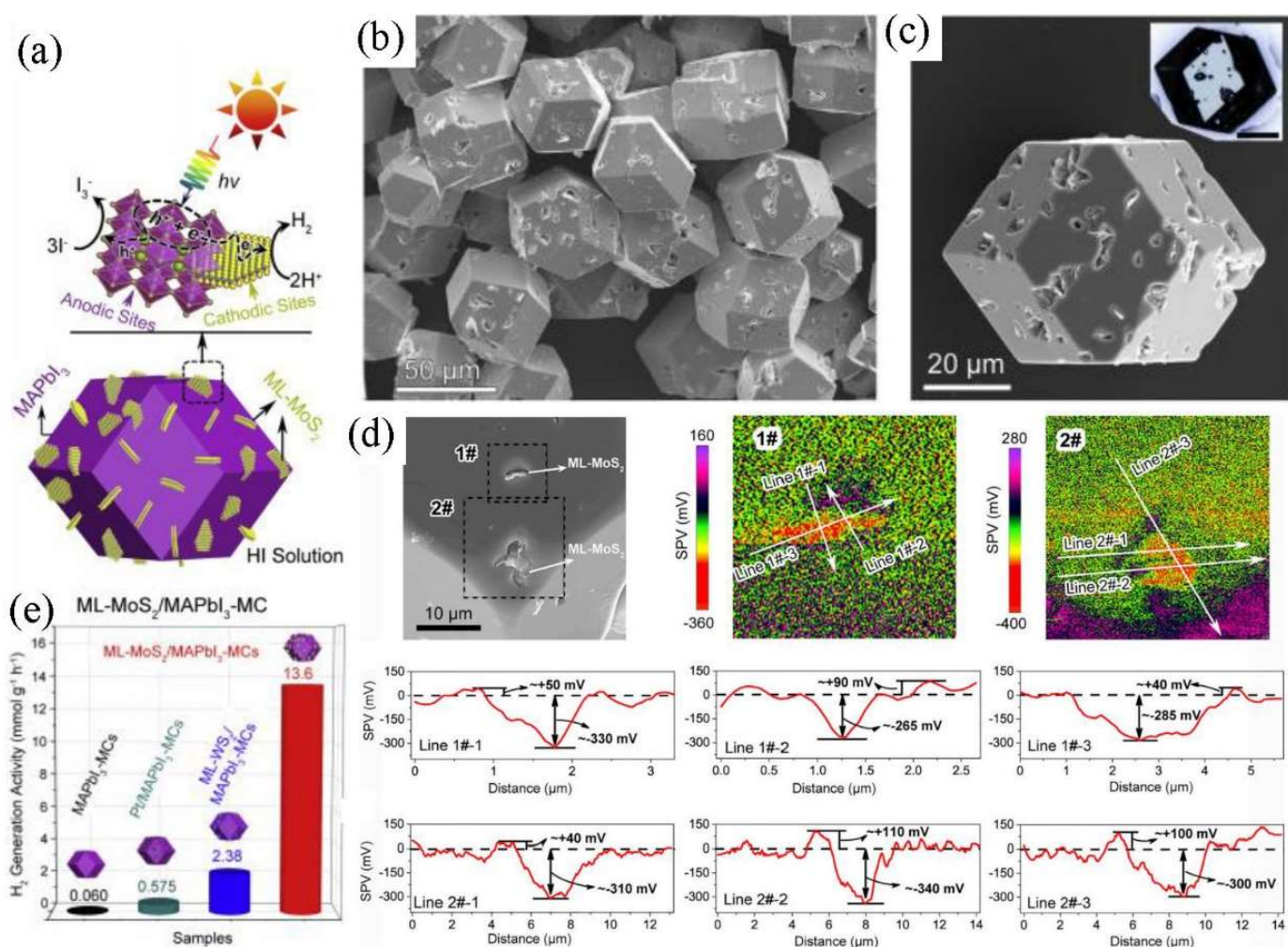


图 8. (a) ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs 的结构构型和氧化还原过程示意图。(b) ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs 的 SEM 图。(c) 单个 ML-MoS₂/MAPbI₃ MC 的 SEM 图 (插图: 比例尺为 20 μm 的光学显微镜图)。(d) ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs 的 SPV 分布。(e) 光催化 HER 活性 [53]。

Figure 8. (a) Schematic illustration of structural configuration and redox processes of ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs. (b) SEM image of ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs. (c) SEM image of single ML-MoS₂/MAPbI₃ MC (inset: optical microscopy image with scale bar of 20 μm). (d) SPV distribution of ML-MoS₂/MAPbI₃ MCs. (e) Photocatalytic HER activity [53].

另外, 研究表明, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 异质结的光催化 HER 效率是纯 Bi_2O_3 和 MoS_2 的 10 倍 [55]。这是由于光的吸收范围扩大了, 并且 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 异质结形成的 p-n 结具有高速载流子传输特性, 可减少电子和空穴的重组。Song 等 [56] 制备的 $\text{MoS}_2/\text{ReS}_2@/\text{CdS}$ 异质结的产氢率为 $171,900 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。得益于三元异质结的双 Z 型电子转移机制, 三元异质结的光响应范围显著提高。此外, 通过将 Ti_3C_2 插入 MoS_2 层中, 两种光催化剂可以紧密连接 (图 9(g)) [57]。样品的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 如图 9(a-e) 所示, 初始 MoS_2 球体的尺寸约为 $1 \mu\text{m}$ (图 9(a)); Ti_3C_2 (图 9(e)) 呈现出清晰的多层结构, 类似于剥离层状石墨。随着 Ti_3C_2 负载量的增加, MoS_2 完全负载在 Ti_3C_2 层表面 (图 9(b-d)), 由图 9(f) 可知, 纯 MoS_2 和 Ti_3C_2 的光催化 HER 活性较差, 而 MoS_2 与 Ti_3C_2 的复合催化剂催化活性大大提高 (Ti_3C_2 的负载量分别为总质量的 0 wt%、10 wt%、30 wt% 和 50 wt%, 所得样品分别标记为 T0、T10、T30 和 T50)。尤其是 T30 样品的光催化 HER 速率高达 $6144.7 \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是纯 MoS_2 的 2.3 倍。增强的性能可以归因于 Ti_3C_2 促进了光生电子的有效转移, 该结果表明电荷转移的方向可以通过合理的异质结设计得到有效控制。此外, CdS 量子点通过 L-半胱氨酸或巯基烷酸辅助负载在 MoS_2 纳米片上。超快速瞬态吸收测量表明, 电子从量子点到半导体的转移在 0.5–2 ps 内完成。表面活性剂功能化的量子点空穴陷阱位于较低能量处, 最靠近价带边缘。通过比较表面活性剂桥接距离的长度发现, 桥接距离的减小加速了量子点和纳米片之间的电子传输速度 [58]。一般来说, CuInS_2 和 Cu(In)S 可以有效吸收可见光到近红外太阳光谱范围内的光 [59]。在 $\text{CuInS}_2/\text{CuS}$ 棒状光催化剂的尖端生长的垂直外延超薄 MoS_2 提供了大量的边缘 S 位点 (图 10(a))。 $\text{CuInS}_2\text{-CdS-MoS}_2$ HNs 和 $\text{CuInS}_2\text{-Cd(In)S-MoS}_2$ HNs 的 TEM 图 (图 10(b,c)) 显示其为棒状结构。此外, 元素分布图 (图 10(d)) 显示 S 和 In 分布在整个结构中, 尖端富含 Cd 和 Mo, 而中间部分富含 Cu, 这表明 In^{3+} 部分迁移到尖端伴随着 Cd^{2+} 离子的掺入。交叉排列的 $\text{CuInS}_2/\text{Cu(In)S}/\text{MoS}_2$ II 型异质结为电子转移提供了良好的通道, 同时也提高了光催化材料的稳定性。经过三次循环光催化 12 h 后, 样品的 HER 活性、形貌、晶体结构和化学状态仍然保持良好。此外, 通过尖端 Cu 到 Cd 的阳离子交换制备了 $\text{CuInS}_2/\text{Cd(In)S}/\text{MoS}_2$ 异质结, 光催化 HER 达到 $8000 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 10(e))。近期, 研究人员利用介孔石墨相氮化碳、黑磷和二硫化钼, 并加入 Ni 和 Co 助催化剂, 制备了四元异质结 ($\text{m-CN/BP/MoS}_2\text{-Y}$ (Y: Ni, Co)), 除了在 MoS_2 与 BP 之间形成 II 型异质结外, BP 与 m-CN 之间还形成 I 型异质结, m-CN 与 MoS_2 之间也形成 II 型异质结 [60], 光生电子转移到 Ni 或 Co 上生成 H_2 。四元异质结的光催化 HER 活性比 BP/m-CN 二元异质结高 10 倍, 比 m-CN/BP/ MoS_2 三元异质结高 5 倍。

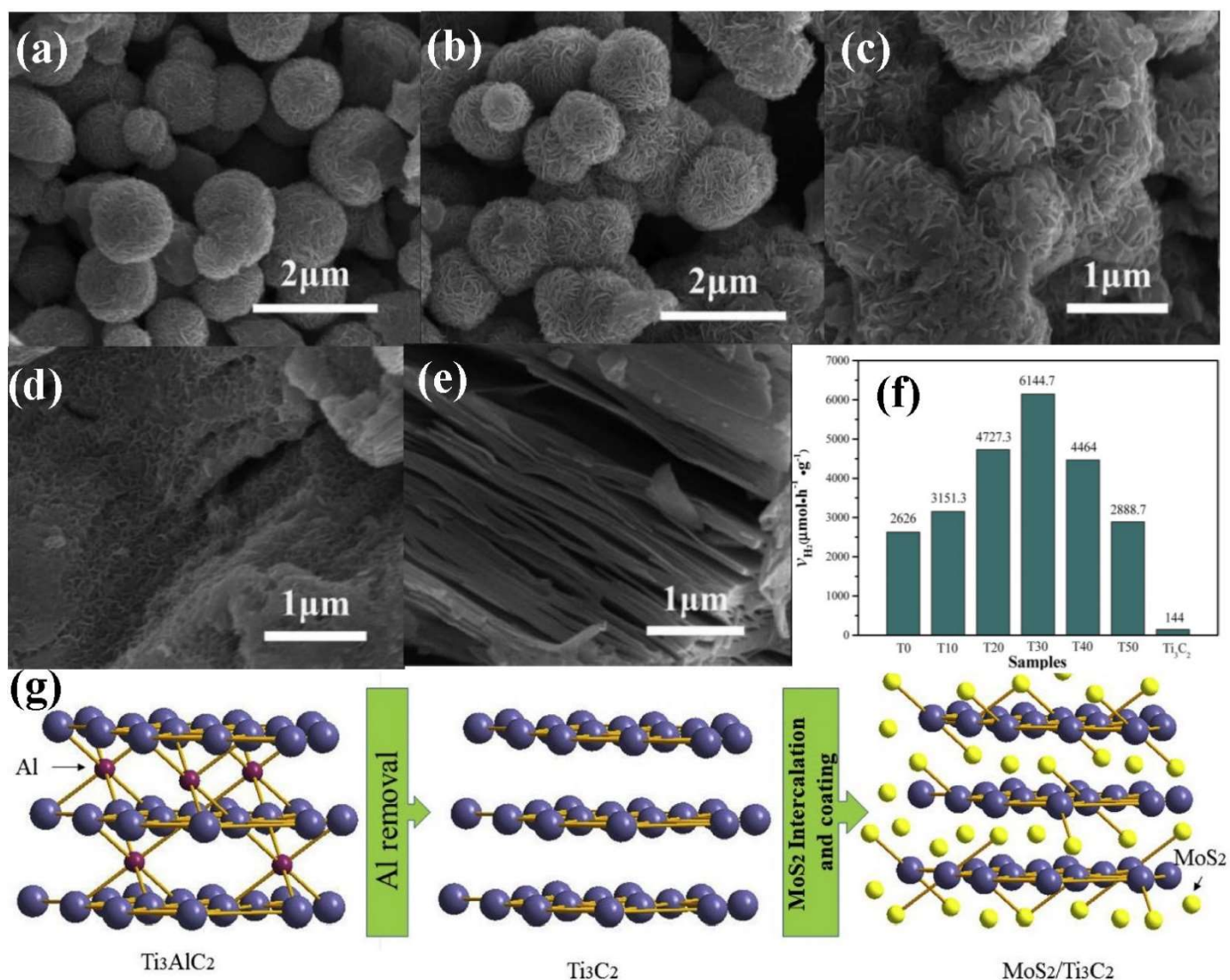


图 9. 不同 Ti₃C₂ 负载量合成的 MoS₂/Ti₃C₂ 异质结构的 SEM 图: (a) T0、(b) T10、(c) T30、(d) T50 和 (e) Ti₃C₂ MXene。 (f) 不同 Ti₃C₂ 负载量下 Ti₃C₂ MXene 和 MoS₂/Ti₃C₂ 异质结构的光催化产 H₂。 (g) MoS₂/Ti₃C₂ 异质结构合成过程示意图 [57]。

Figure 9. SEM images of MoS₂/Ti₃C₂ heterostructure synthesized at different Ti₃C₂ loading amounts: (a) T0, (b) T10, (c) T30, (d) T50 and (e) Ti₃C₂ MXene. (f) Photocatalytic H₂ production of Ti₃C₂ MXene and MoS₂/Ti₃C₂ heterostructures at different Ti₃C₂ loading amounts. (g) Schematic illustration of synthesis process of MoS₂/Ti₃C₂ heterostructure [57].

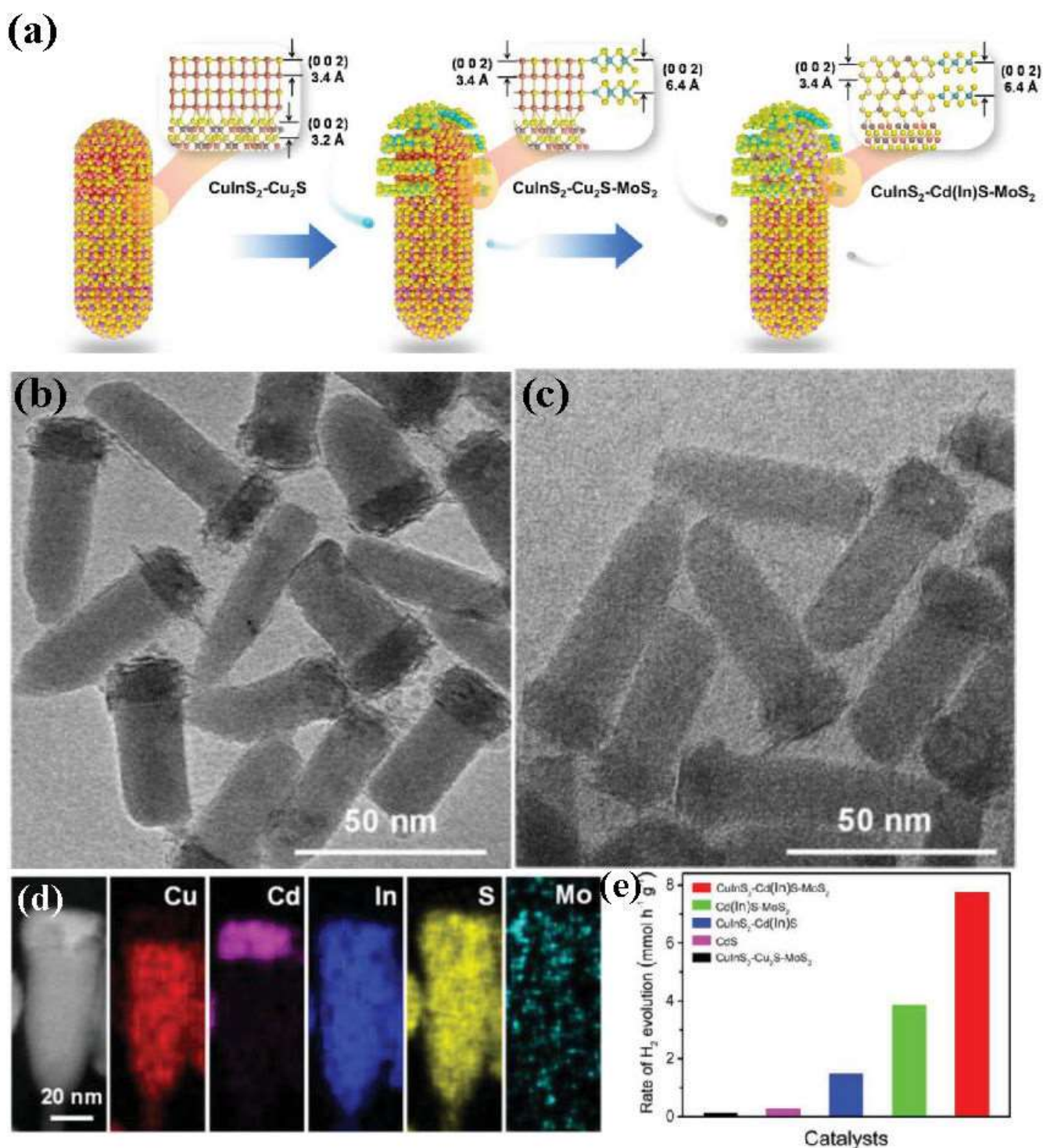


图 10. (a) 三元 HNs 选择性外延杂化示意图。(b) $\text{CuInS}_2\text{-Cu}_2\text{S-MoS}_2$ HNs 的 TEM 图。(c) $\text{CuInS}_2\text{-Cd(In)S-MoS}_2$ HNs 的 TEM 图。(d) 单个 $\text{CuInS}_2\text{-Cd(In)S-MoS}_2$ 的 STEM-EDX 元素映射图。(e) 可见光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 催化剂的 H_2 释放速率 [59]。

Figure 10. (a) Schematic illustration for selective epitaxial-hybrid of tripartite HNs. (b) TEM image of $\text{CuInS}_2\text{-Cu}_2\text{S-MoS}_2$ HNs. (c) TEM image of $\text{CuInS}_2\text{-Cd(In)S-MoS}_2$ HNs. (d) STEM-EDX elemental mapping images of single $\text{CuInS}_2\text{-Cd(In)S-MoS}_2$. (e) H_2 evolution rates of catalysts under visible light illumination ($\lambda > 420 \text{ nm}$) [59].

3.2.4. 相变

1T-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 作为催化剂得到了广泛的研究。与传统的 2H-MoS₂ 半导体相比，人们认为具有金属相的 1T-MoS₂ 在边缘和基面都具有丰富的活性位点，可作为反应物分子的吸附和反应位点，加速反应动力学 [61]。先前的研究表明，P 掺杂可以将 MoS₂ 的 2H 半导体相转化为 1T 金属相 [40,41]。Das 等 [62] 利用 532 nm 激光将 MoS₂ 从 2H 相诱导为 1T 相。Li 的团队 [15] 通过水热法调节 Mo/S 的摩尔比，制备了 1T/2H-MoS₂ 异质结，产氢速率为 22.4 μmol·h⁻¹。表 1 总结了改性 MoS₂ 以增强其光催化 HER 的各种方法。

表 1. 改性 MoS₂ 光催化剂的 HER 性能。

Table 1. HER properties of modified MoS₂ photocatalysts.

Category	Photocatalyst	Synthesis method	Incident light (nm)	Light source	Activity (μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Quantum yield (%)	Morphology	Ref.
Doping	Ni@MoS ₂	Hydrothermal	λ = 420	Xe lamp (300 W)	404	-	Microflowers	[39]
	P-MoS ₂	Hydrothermal	-	Xe lamp (300 W)	278.8	-	Interwoven nanosheets	[41]
	MoS _{2-x} O _x	Dynamic oxidation	λ > 420	Xe lamp (300 W)	1600	-	Nanosheets	[43]
Surface modification and morphology control	P-1T-MoS ₂ /CdS	Hydrothermal	λ > 420	Xe lamp (300 W)	235,000	49% at 420 nm	Nanosheets/nanoflowers	[49]
	Au/MoS ₂	Deposition	λ > 400	Hg lamp (200 W)	11,900	-	Nanoparticles	[52]
	MoS ₂ /MAPbI ₃	Colloidal precipitation	λ > 420	Xe lamp (280 W)	29,389	13.1% at 420 nm 22.1% at 500 nm	Rhombic dodecahedron-shaped microcrystals	[54]
Heterojunction construction	MoS ₂ /Ti ₃ C ₂	Hydrothermal	λ > 420	Xe lamp (300 W)	6144.7	-	Flower-like nanosheets	[57]
	CuInS ₂ /Cd(In)S/MoS ₂	Hot injection	λ > 420	Xe lamp (300 W)	8000	3.8% at 420 nm	Nanorods	[59]
	CuS-MoS ₂ -1T	Hydrothermal	λ > 300	Xe lamp (300 W)	9648.7	45.1% at 400 nm	Octahedrons	[63]
	O-1T/2H-MoS ₂ /g-C ₃ N ₄	Hydrothermal	λ > 300	Xe lamp (500 W)	1487	7% at 370 nm	Nanosheets	[64]

目前，已开发出各种基于 1T-MoS₂ 的异质结来增强 MoS₂ 的催化性能。通过在八面体 Cu 金属有机骨架中原位生长介孔结构的 1T-MoS₂，形成了八面体 CuS/1T-MoS₂ 异质结。图 11(a) 显示了 CuS-MoS₂-1T 纳米杂化物（通过限制模板法）和 CuS-MoS₂-2H 纳米杂化物（无限制）的合成过程示意图。图 11(b) 中的光电流密度-时间 (I-t) 曲线显示，由于 1T-MoS₂ 的载流子传输性能提高，CuS-MoS₂-1T 产生了最大的光电流。如图 8(c) 所示，与 CuS、2H-MoS₂ 和 CuS-MoS₂-2H 相比，CuS-MoS₂-1T 表现出最小的圆弧半径，这归因于 1T-MoS₂ 的高电子电导率 [63]。O 掺杂的 1T/2H-MoS₂ 与 g-C₃N₄ 的耦合使光催化 HER 性能提高至 1487 μmol·h⁻¹·g⁻¹，这是因为 1T-MoS₂ 电子结构的金属性质提高了异质结的电导率，1T-MoS₂ 充当电子捕获剂并促进光生电荷载流子的分离；此外，1T-MoS₂ 在基部和边缘位点均具有大量 HER 活性位点；并且 O 掺杂 MoS₂ 引起晶体畸变，调节了电子结构 [64]。

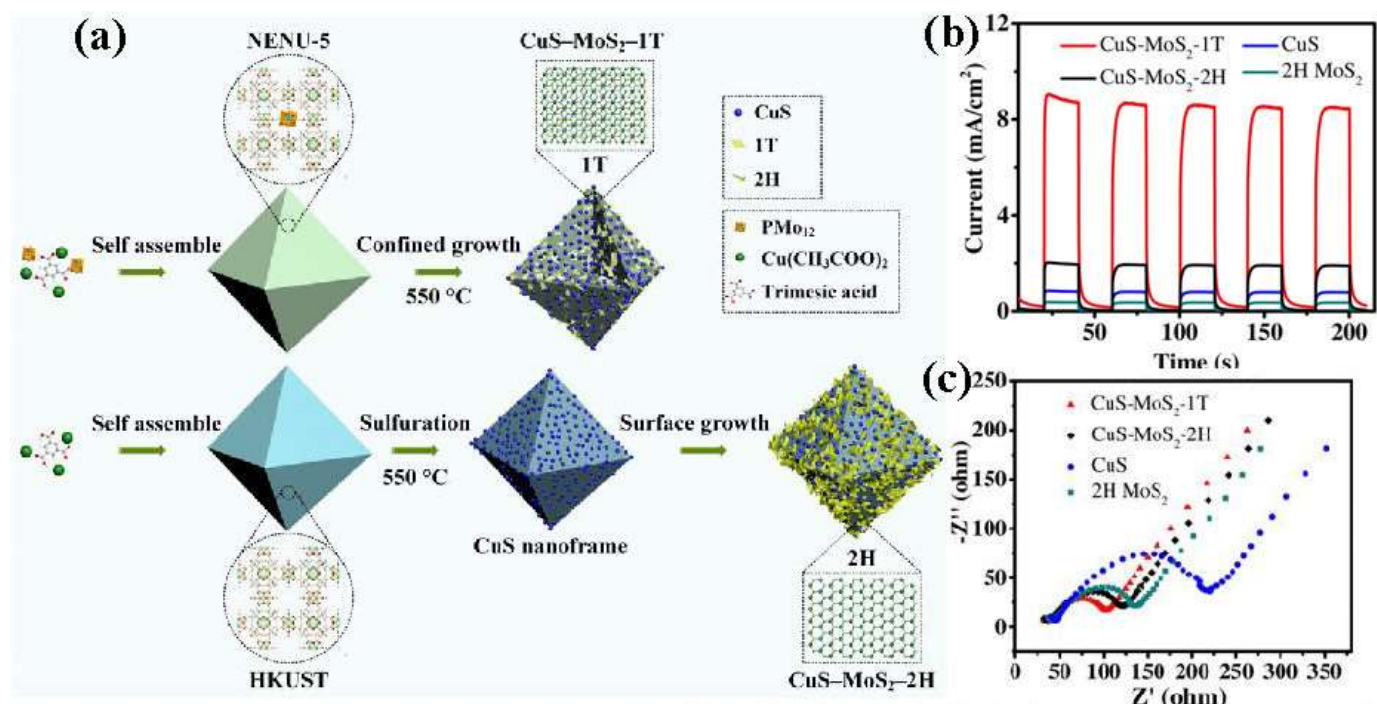


图 11. (a) CuS-MoS₂-1T 和 CuS-MoS₂-2H 纳米混合物的合成过程示意图。(b) 光电流响应。(c) EIS 奈奎斯特图 [63]。

Figure 11. (a) Schematic illustration of synthesis process of CuS-MoS₂-1T and CuS-MoS₂-2H nanohybrids. (b) Photocurrent responses. (c) EIS Nyquist plots. [63]

MoS₂材料在光催化 HER 领域有着巨大的潜力和研究价值。虽然目前 MoS₂材料在光催化 HER 过程中存在着光谱吸收范围和氧化还原电位竞争、光催化效率低、稳定性不足和光生电子空穴复合过快等问题和挑战。但随着研究方法和策略的改进以及对光催化 HER 认识的加深, MoS₂材料在光催化 HER 领域有着广阔的发展前景。未来高通量 DFT 预测和大型人工智能模型的加入将赋予 MoS₂材料更多的修饰和新性质 [65], 这将为研究人员进行实验研究节省大量的时间和精力。

制备方法的改进和对 MoS₂光催化 HER 机理的深入了解非常重要。湿化学法制备的 MoS₂纯度不如其他方法制备的 MoS₂高, 合成异质结材料 MoS₂可以提高光吸收范围, 加速电子-空穴传输 [39]。褶皱状 MoS₂具有更快的电子弛豫 [66]。一般认为, 近红外光不能直接激发 MoS₂催化剂产生足够能量驱动光催化 HER 的电子和空穴, 但红外热效应可以提高反应温度、传质以及催化反应中化学键的形成与断裂, 从而有助于提高 HER 反应速率 [67]。此外, MoS₂基面与边缘位点的关系、光催化过程中的相变以及电子的传输路径尚不明确, 而且由 MoS₂构建的异质结的形成机理和界面作用力还未见报道。光催化 MoS₂材料的规模化、商业化应用也是未来的发展方向之一, 例如通过氢农场策略研究发现, 光催化 HER 的总太阳能-氢转化效率超过 1.85% [68]。

4. 电催化 HER 最新进展

4.1. 电催化 HER 机理

电催化 HER 涉及双电子转移途径，主要包括以下两个反应过程：（1）吸附的 H 中间体（H*）的形成，称为 Volmer 步骤；（2）H* 结合生成 H₂，称为 Heyrovsky 或 Tafel 步骤。一般来说，在不同 pH 环境下，Volmer 反应有显著差异（表 2）。在碱性和中性电解液中，Volmer 反应需要经过水离解（H-OH 键断裂）才能形成 H* 中间体。一般而言，水离解动力学缓慢，是碱性或中性介质中电解水的决速步骤。在酸性电解液中，Volmer 反应可以直接从电解液中捕获 H⁺ 形成 H* 中间体。随后，H₂ 可能通过 Heyrovsky 反应或 Tafel 反应产生，这分别取决于 H* 中间体的覆盖度高低。催化剂反应中真实的催化机理主要与电催化剂的表面元素组成、表面粗糙度和电子结构有关。对于 HER 过程，Tafel 斜率是评估反应路径的有效方法，计算方法如下（公式（2））：

$$\eta = a + b \log |j| \quad (2)$$

其中 η 为过电位， j 为电流密度， b 为塔菲尔斜率。Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 反应路径的理论 Tafel 斜率分别为 117、39 和 29 mV·dec⁻¹。但值得注意的是，催化剂的 Tafel 斜率在不同的电位范围内是不同的，这意味着 HER 机制在不同电位下会发生变化。因此，塔菲尔斜率分析的区域对于确定 HER 机制至关重要。

表 2. 碱性、中性和酸性介质中的 HER 反应机理。

Table 2. HER reaction mechanisms in alkaline, neutral and acidic media.

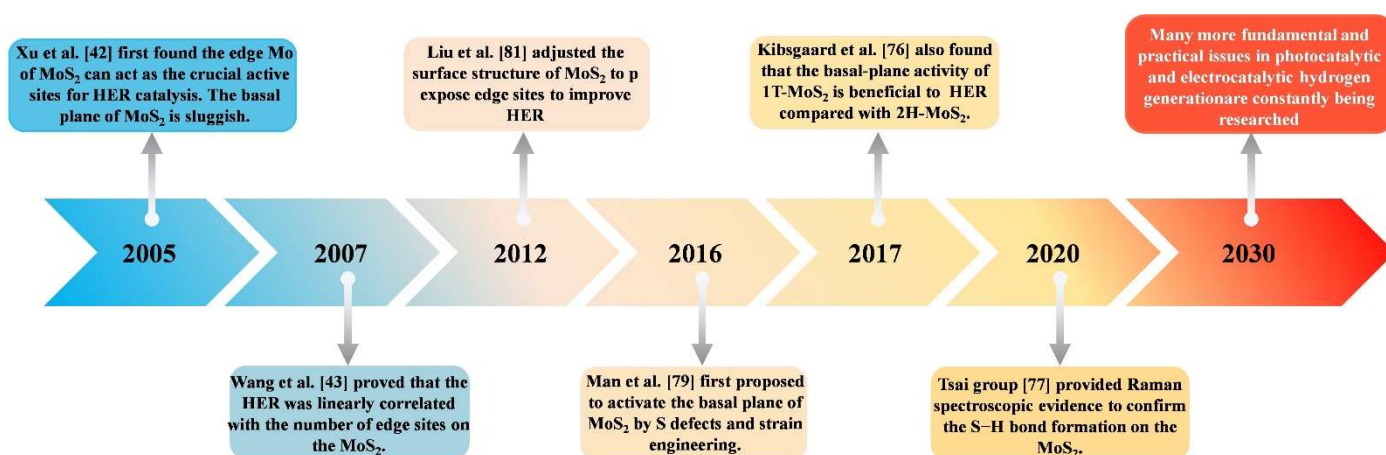
Alkaline and neutral media	Process	Acid media
$\text{H}_2\text{O} + * + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$	Volmer	$\text{H}^+ + * + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow * + \text{OH}^- + \text{H}_2$	Heyrovsky	$\text{H}^+ + \text{H}^* + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + * + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow * + \text{H}_2$	Tafel	$\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow * + \text{H}_2$

* represents active sites

4.2. MoS₂ 在电催化 HER 中的进展

MoS₂ 作为一种典型的硫化物，由于其独特的物理和化学性质，被广泛应用于电催化、电池、光催化和热催化等许多能源相关领域 [69,70]。尤其是 MoS₂ 凭借其优异的催化活性和相对高的储量，已成为 HER 中 Pt 基电催化剂的最有潜力的替代者之一（图例 2）。这归因于 MoS₂ 良好的电子结构，可以有效吸附和活化 H* 中间体。此外，MoS₂ 可以通过多种方法可控合成多种形貌，例如纳米颗粒、纳米片和纳米球等。Hinnemann 等人 [45] 首次发现 MoS₂ 的 Mo 边缘(1010)具有与氢化酶相似的性质，可以产生稳定的 H* 中间体。理论计算表明，MoS₂ 的不饱和 Mo 边缘是催化 HER 的关键活性位点，具有优异的 H 吸附自由能，但 MoS₂ 的基面催化活性较慢，以上研究结果证实了 MoS₂ 是一种很好的 HER 电催化剂，从此之后，MoS₂ 受到了更广泛关注。此后，Jaramillo 等人 [44] 确定了 MoS₂ 的 HER 活性位点与电催化活性之间的关系。他们利用扫描隧

道显微镜确定了 MoS₂ 的表面位点，然后系统地调整活性位点分布。电催化结果表明 HER 活性与 MoS₂ 上边缘位点的数量呈线性相关。Zhang 等 [71] 还研究了单层 MoS₂ 中活性位点的来源，发现其 HER 性能与 Mo 终止的边缘位点和相结构转变呈正相关。与 2H-MoS₂ 相比，1T-MoS₂ 的基面活性更有利于催化 HER。Chen 等 [72] 通过原位拉曼测量提供了拉曼光谱证据，证实了 MoS₂ 表面形成了 S-H 键，这表明 MoS₂ 表面的 S 位也可以作为 HER 的催化活性位点。



图例 2. MoS₂ 在电催化 HER 中的最新进展。

Scheme 2. Recent progress of MoS₂ for electrocatalytic HER.

尽管 MoS₂ 已被证实是一种性能优异的 HER 电催化材料，但与 Pt 基电催化剂相比，其本征活性仍有待进一步提高。目前已提出了多种方法来提高 MoS₂ 的 HER 催化活性，例如边缘位点暴露、相调控、异质结构建、缺陷工程、掺杂和复合效应等。

4.2.1. 边缘部位的暴露

通常，MoS₂ 包含活性边缘位点和惰性基面。为了增强其催化 HER 活性，提出在其惰性基面构建活性边缘位点 [73–76]。Li 等人 [74] 首次提出通过引入 S 缺陷和应变工程来激活 2H-MoS₂ 的基面，理论和实验结果表明，应变 S 空位是基面中的新活性位点，并且 H 吸附自由能 (ΔG_H) 也得到优化，从而有助于提高本征 HER 性能。之后，研究者通过各种有效方法构建 S 空位以期优化 2H-MoS₂ 的基面活性。Tsai 等 [77] 采用电化学脱硫技术在 MoS₂ 基面产生可扩展的 S 空位，并通过改变施加的脱硫电位来调控 S 空位的量；获得的催化剂表现出良好的 HER 性能，并且每个活性位点的催化活性较高。Liu 等人 [78] 利用点缺陷和空位协同激活 MoS₂ 的惰性基面，以提高 HER 性能。通过结合电化学测试和理论计算，他们发现缺陷结构的类型和数量对催化 HER 起着至关重要的作用。Man 等 [79] 通过独特的盐辅助化学气相沉积法报道了富含硫空位的 2H-MoS₂ (图 12(a))。图 12(b–d) 显示了硫空位的分布和相应的应变图。空位密度可控调节，S 空位率从 7.56% 到 22.16%。在应变图中，随着 KCl 浓度的增加，应变值可高达 14%；在酸性电解质中，所得 MoS₂ 在 100 mA·cm⁻² 时表现出 ~158.8 mV 的过电位，优于之前报道的 MoS₂ 基电催化剂。

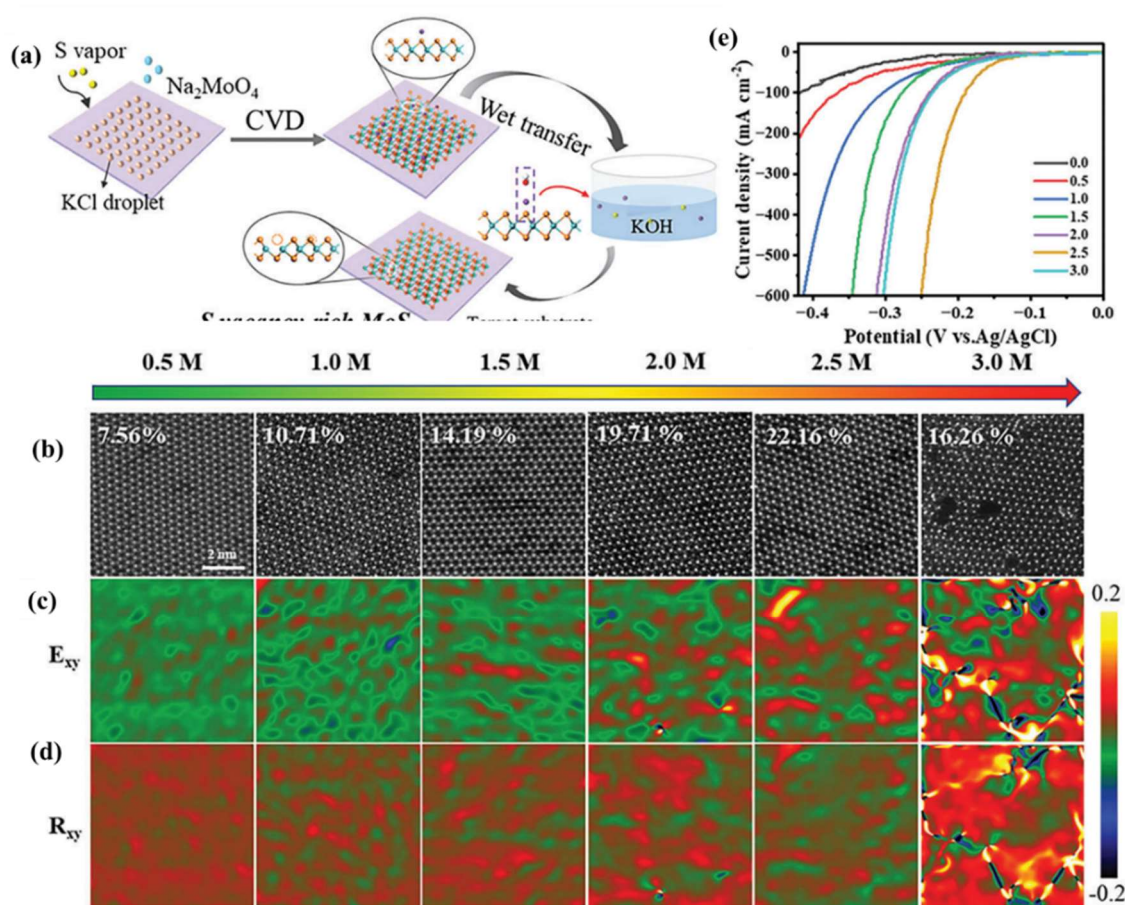


图 12. (a) 富含硫空位的 MoS₂ 的合成过程。(b) 高分辨率 STEM 图像上标记的硫空位比。(c) 剪切应变 (E_{xy}) 的应变色标。(d) 旋转晶格 (旋转- xy 或 R_{xy}) 的应变色标。(e) HER 性能 [79]。

Figure 12. (a) Synthesis process of S-vacancy-rich MoS₂. (b) Sulfur vacancy ratios marked on high-resolution STEM images. (c) Strain color scale of shear strain (E_{xy}). (d) Strain color scale of rotation lattice (rotation- xy , or R_{xy}). (e) HER performances [79].

此外，金属或杂原子掺杂 [18,80–82] 也被发现是激活基面、增加活性位点的另一种有效方法。例如，Xiao 等人 [80] 发现 N 掺杂 MoS₂ 的过电位仅为 35 mV，Tafel 斜率为 41 mV·dec⁻¹；实验和第一性原理方法证实了 N 掺杂激活了 S 边位点并提高了 MoS₂ 的电导率，因此展现出优异的催化 HER 活性。Fu 等人 [18] 利用金属 Zn 掺杂产生 S 空位，并激活 MoS₂ 基面；得到的 MoS₂ 在 Zn 原子附近的 S 空位位点上的 ΔG_H 降低，这导致在 10 mA·cm⁻² 时 HER 过电位降低至 194 mV。Anjum 等 [83] 制备了一种带有 NH₃ 分子插层的一体式 MoS₂ 电催化剂 (A-MoS₂)。随后，A-MoS₂ 被原位还原以去除插层的 NH₃，并形成具有多功能活性位点的一体式 MoS₂ (R-MoS₂)，R-MoS₂ 的电催化 HER 性能甚至优于商用 Pt/C，表明其在 HER 中具有很高的潜力。

4.2.2. 相位调节

众所周知，MoS₂ 具有三种不同的相结构，分别为 1T、2H 和 3R。2H-MoS₂ 作为电催化剂得到了广泛的研究。最近，大量文献研究表明，1T-MoS₂ 由于其高导电性和独特的结构优势，表现出比 2H-MoS₂ 更高的 HER 催化活性。

Lukowski 等人 [84]报道了采用化学剥离法制备的 1T-MoS₂ 纳米片, 该纳米片表现出优异的催化 HER 活性, 这归因于优异的反应动力学、良好的导电性和增加的活性位点密度。Yin 等人 [85]系统地探讨了相结构、边缘位点、S 空位与催化 HER 活性之间的相关性。他们通过锂化、脱硫和剥离合成了多孔 1T-MoS₂ (P-1T-MoS₂) (图 13(a-d); 步骤 I、II 和 III), 并通过对合成的 P-1T-MoS₂ 进行简便退火合成了多孔 2H-MoS₂ 纳米片 (P-2H-MoS₂, 图 13(e)) (步骤 IV)。通过 TEM 证实了 P-1T-MoS₂ 的多孔特性, 如图 13(f) 中红色箭头所示。图 13(g) 为线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 曲线, 其中 P-1T-MoS₂ 在 10 mA·cm⁻² 时的过点位为 153 mV, HER 性能优于其他类型的 MoS₂, 特别是, 1T-MoS₂ 的 HER 性能总体上优于 2H-MoS₂, 表明 1T 相在催化 HER 中起着至关重要的作用。此外, 边缘位点和 S 空位也增强了催化 HER 性能。该研究为开发高活性 MoS₂ 电催化剂提供了一定的参考价值。

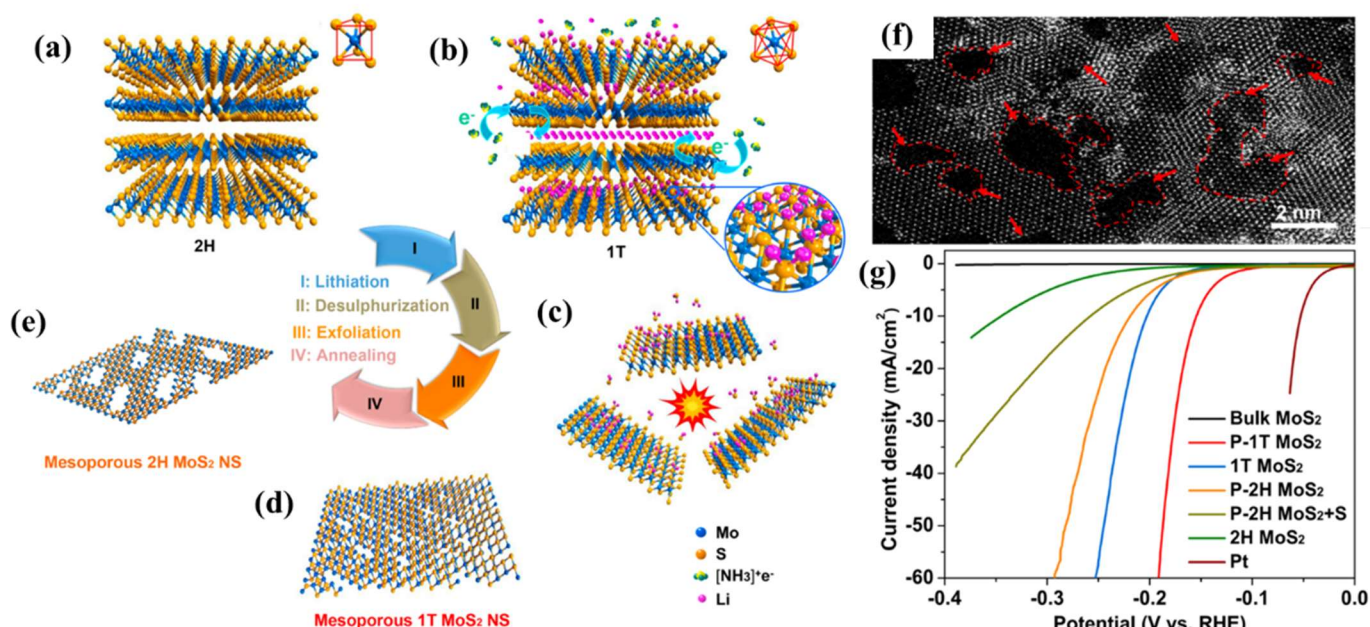


图 13. 通过(a) 锂化、(b) 脱硫和(c) 剥离从块状 MoS₂ 制备介孔 1T-MoS₂ 纳米片的示意图。(d) 来自步骤 I、II 和 III 的 P-1T-MoS₂。(e) 来自步骤 IV 的 P-2H-MoS₂。(f) 1T-MoS₂ 的 TEM 图像。(g) 样品的催化活性 [85]。

Figure 13. Schematic illustration of preparation of mesoporous 1T-MoS₂ nanosheets from bulk MoS₂ via (a) lithiation (b), desulfurization and (c) exfoliation. (d) P-1T-MoS₂ from Steps I, II and III. (e) P-2H-MoS₂ from Step IV. (f) TEM image of 1T-MoS₂. (g) Catalytic activities of samples [85].

为了简便可控地制备 1T-MoS₂, 大量研究致力于开发高效的合成方法。Chang 的研究小组 [86]使用锂熔盐并通过剥离调节煅烧温度, 精确制备了 MoS₂ 的不同相。发现所得单层 1T-MoS₂ 直接依赖于退火温度, 并具有优异的催化 HER 活性。Zhu 等 [87]报道了一种可扩展的相工程策略, 利用弱氩等离子体轰击获得单层 1T-MoS₂。发现 S 空位 (点缺陷) 的存在可以稳定 1T-MoS₂ 相。Liu 等 [88]开发了一种简单的水热法来制备在碳布上垂直生长的 1T-MoS₂ 纳米片阵列 (1T-MoS₂/CC), 该纳米片阵列在环境条件下可稳定保存 45 天。所制备的 1T-MoS₂/CC 具有丰富的活性位点、增强的可及性和良好的导电性, 表现出良

好的 HER 活性，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下需要 151 mV。此外，Li 等 [89] 通过溶剂热法合成了缺陷丰富的 1T-MoS₂，其中通过调节乙酸的量来调节 1T-MoS₂ 的比例。优化后的 1T-MoS₂ 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时表现出 136 mV 的低过电位和 $45 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 的小塔菲尔斜率。Yang 的研究小组 [90] 报道了一种通过离子液体辅助水热反应大规模制备高浓度 1T-MoS₂ 的方法，该方法具有优异的 HER 性能，并且可以扩展用于制备 1T-WS₂、1T-MoSe₂ 和 1T-WSe₂。

尽管已经提出了许多合成方法，但是 1T-MoS₂ 的热力学亚稳态极大地限制了其稳定性。最近，已证实 MoS₂ 中的原子插层可以稳定 MoS₂ 的相结构。例如，Ekspong 等 [91] 在 S:Mo 比约为 2.3:1 的石墨纳米带上开发了富硫插层 1T-MoS₂，其可以维持数月的稳定性。实验和理论结果均发现基面上的活性位点被激活， ΔG_{H} 值突出，为 0.06 eV，从而提高了催化活性。Gao 的研究小组 [92] 证实可以通过金属掺杂来诱导 1T-MoS₂ 的形成。他们的结果发现 Co/Ni 共掺杂为 Mo 原子提供了丰富的电子，随后导致相变。获得的 Co/Ni-MoS₂ 具有优异的碱性 HER 性能。Jiang 等 [93] 提出了一种 Se 和 O 共插入的策略来诱导 MoS₂ 从 2H 相转变为 1T 相。Guo 的研究小组 [94] 报道了一种化学刻蚀法构建具有不同 S 空位的 1T-MoS₂ (1T-MoS₂-VS) 以实现高效催化 HER。图 14(a) 显示了 1T-MoS₂-VS 的合成示意图。K⁺ 离子插入 2H-MoS₂ 的层间形成 KMoS₂，通过从 KMoS₂ 中提取 K⁺ 得到 1T-MoS₂。随后，将 1T-MoS₂ 浸入酸性 K₂Cr₂O₇ 溶液中以获得 S 空位。电化学测量如图 14(b-d) 所示。1T-MoS₂-VS 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时表现出较低过电位 158 mV，塔菲尔斜率较小，为 $74.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。连续 24 小时测试后其电流密度略有下降，表明 HER 具有显著的稳定性。特别是，1T-MoS₂-VS 的电子态 (图 14(e-g)) 展示了激活的 Mo-Mo 键的电荷重新分布，这导致催化 HER 的最佳 ΔG_{H}^* 值。

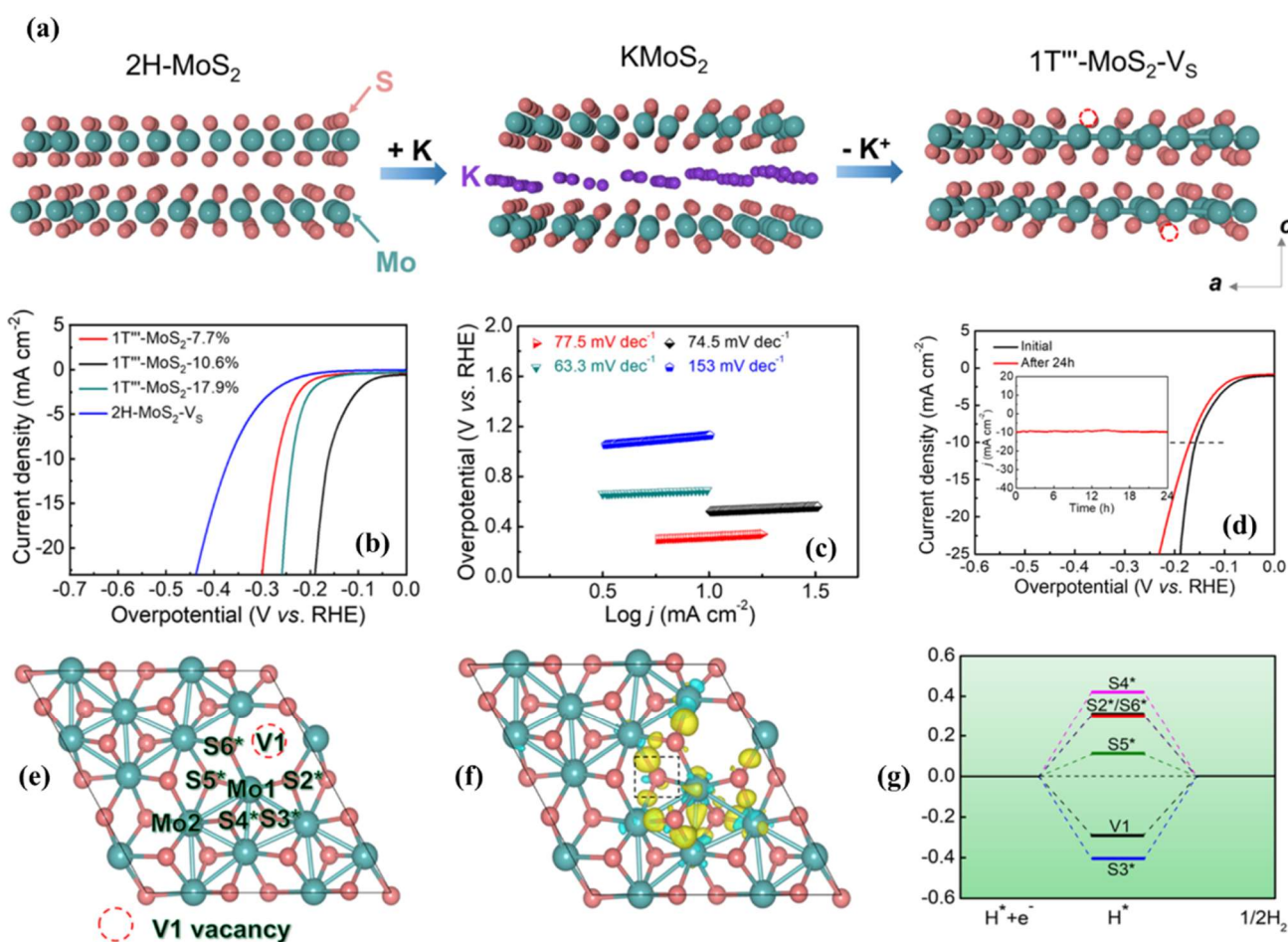


图 14. (a) 1T-MoS₂-V_s的制备过程。(b) 1T-MoS₂-V_s的 LSV 曲线。(c) 1T-MoS₂-V_s的 Tafel 斜率。(d) 1T-MoS₂-V_s的稳定性结果。(e) 理论计算的结构。(f) 计算的电荷密度差异。(g) 1T-MoS₂-V_s中不同暴露 S 原子的 ΔG_{H^*} [94]。

Figure 14. (a) Fabrication procedure of 1T-MoS₂-V_s. (b) LSV curves of 1T-MoS₂-V_s. (c) Tafel slope of 1T-MoS₂-V_s. (d) Stability result of 1T-MoS₂-V_s. (e) Optimized structure. (f) Calculated charge density difference. (g) ΔG_{H^*} in different exposed S atoms of 1T-MoS₂-V_s [94].

4.2.3. 异质结构建

近年来, 异质结构建已被广泛应用在电催化领域, 包括电催化 HER、OER 等。通常, 异质结催化剂由两种或多种功能组分组成, 它们具有可调的电子相互作用和协同效应。本文总结了用于 HER 的 MoS₂ 异质结构电催化剂。Yang 课题组 [95] 报道了一种 MoS₂-Ni₃S₂ 异质结构, 其直接生长在泡沫镍上, MoS₂ 纳米片被分级修饰在 Ni₃S₂ 纳米棒上, 其中分级 MoS₂-Ni₃S₂ 异质结表现出高活性异质界面并促进电荷传输, 因此, 在 10 mA·cm⁻² 时呈现 98 mV 的过电位。Kim 等人 [96] 构建了 Ni₂P/MoS₂ 异质结, 其与导电的 N 掺杂碳载体杂化, 获得的电催化剂具有类 Pt 催化 HER 活性。N 掺杂碳对 Ni₂P/MoS₂ 异质结的导电性和稳定性起着关键作用, 提高了产氢性能。Kim 等人 [97] 开发了一种 0D-2D Co₉S₈-MoS₂ 异质结构, 其中超小 Co₉S₈ 纳米粒子通过 Co-S-Mo 共价键负载在 MoS₂ 表面。Co₉S₈-MoS₂ 异质结界面处的电荷从 Co 到 Mo 位点重新分布, 产生了富电

子 Mo 位点。此外，由于还原退火而形成的 S 缺陷激活了相邻的 Mo 原子，从而增加了催化 HER。实验和 DFT 结果表明，0D-2D $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-MoS}_2$ 异质结构在宽 pH 范围中表现出优异的催化 HER 活性。

1T- MoS_2 比 2H- MoS_2 具有更高的电导率和更好的催化 HER 性能。Wang 等人[98]提出通过简单的一锅退火处理构建 2H- MoS_2 @1T- MoS_2 异质结构，该结构具有更高的电导率、更多的活性位点并提高了电催化 HER 性能。Cheng 等人[99]通过简单易行的方法构建了 $\text{MoS}_2/\alpha\text{-MoC}$ 异质结构，如图 15(a)所示，形成了 $\text{MoS}_2(002)/\alpha\text{-MoC}(111)$ 异质结（图 15(b)）。 $\text{MoS}_2/\alpha\text{-MoC}$ 异质结引起晶格应变，电子结构可调，表现出类 Pt 的 HER 活性， $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位仅为 78 mV，Tafel 斜率仅为 $38.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ （图 15(c,d)）。此外，Sun 等人[100]将半导体 MoS_2 与金属 Mo 结合，开发了 Mo-MoS_2 莫特-肖特基异质结（ Mo-MoS_2 MSH）。 Mo-MoS_2 MSH 的电子结构得到有效优化，增强了 H 中间体的吸附。 Mo-MoS_2 MSH 在酸性、碱性和中性溶液中分别仅需要 91、138 和 128 mV 的过电位即可分别达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度。

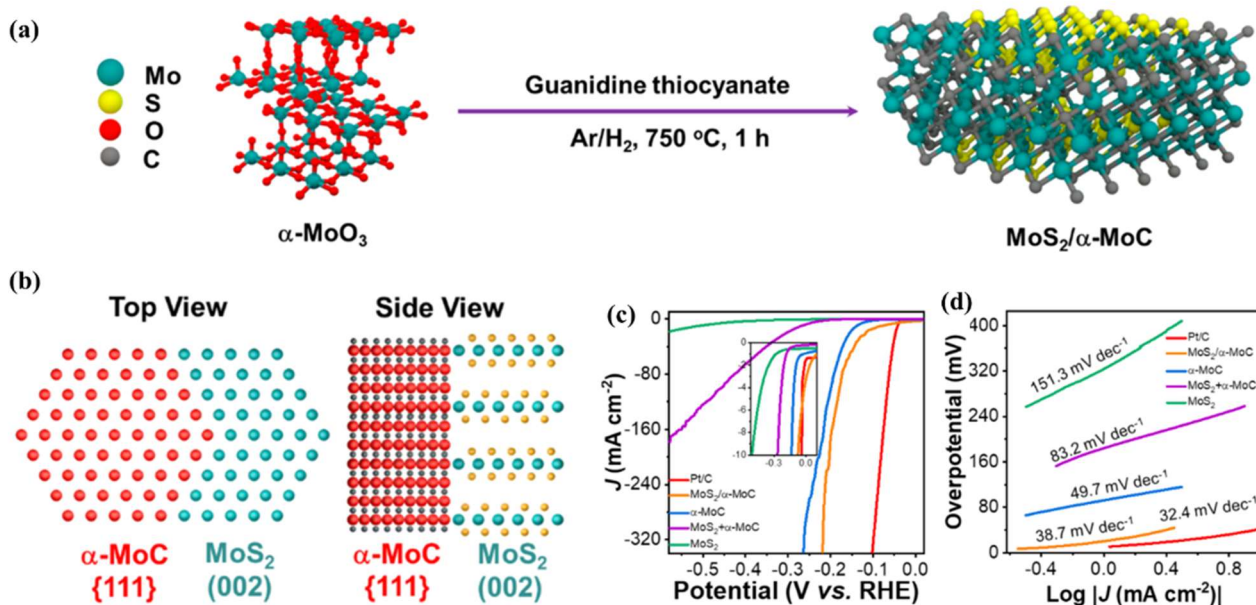


图 15. (a) $\text{MoS}_2/\alpha\text{-MoC}$ 异质结构合成示意图。 (b) 平面结构顶视图和侧视图。 (c) 极化曲线。 (d) Tafel 斜率 [99]。

Figure 15. (a) Schematic illustration of synthesis of $\text{MoS}_2/\alpha\text{-MoC}$ heterostructure. (b) Hypothesized top and side views of in-plane structure. (c) Polarization curves. (d) Tafel slopes [99].

4.2.4. 缺陷/空位工程

缺陷/空位工程是构建特定不饱和活性中心和调节电子结构的有效策略。不饱和活性中心可以作为中间吸附/解吸的活性位点，从而提高催化性能。S-空位和 Mo-空位工程已被广泛证实是暴露 MoS_2 中更多活性位点并改善 HER 的有效方法 [101-104]。一般而言，S 空位在合成过程中更容易形成。Ye 等人 [105] 报道了利用 O 等离子体退火对单层 MoS_2 进行缺陷工程改造，从而提高了 HER

性能。他们首次阐明了 MoS₂ 微尺度结构变化与 HER 性能之间的相关性，证明了缺陷工程可以产生更多的催化活性边缘位点，从而提高 HER 活性。Li 等人 [101] 还探究了 MoS₂ 表面 S 空位与 HER 活性的关系。随着 S 空位的增加，出现了两个不同的区域，低 S 空位浓度下为点缺陷，高 S 空位浓度下为大量配位不足的 Mo 原子。点缺陷使 HER 活性迅速提高，但通过 S 剥离形成配位不足的 Mo 原子可获得最高的 HER 性能。该工作为开发缺陷 MoS₂ 增强 HER 提供了参考。Wang 课题组 [104] 首次通过高通量计算调控 S 空位的状态（浓度和分布）。通过实验利用刻蚀参数（刻蚀时间、刻蚀温度和刻蚀溶液浓度）调节 S 空位的状态。结果发现，具有单个 S 空位的 MoS₂ 比具有团聚 S 空位的 MoS₂ 表现出最佳的 HER 性能，优异性能得益于有效表面电子结构和电传输调整。

Zhan 等 [106] 探究了空位局部原子环境与 MoS₂ HER 性能之间的关系。首先建立了一系列具有不同空位的模型来理论评估 ΔG_{H^*} 。计算结果证实了 H* 可以在 Mo 原子上吸附，并且由于空位的存在 ΔG_{H^*} 减小。在这些模型中，具有更多 Mo 终端空位的 M-MoS₂ (V_{MoS₂}-MoS₂) 具有最低的 ΔG_{H^*} (0.04 eV)。总体而言，发现 ΔG_{H^*} 依赖于界面电子结构。如图 16(a) 所示，M-MoS₂ 中暴露的 Mo 原子可以获得更多的电子，从而增加 Mo 原子的电子密度，这可以通过 Bader 电荷得到验证 (图 16(b))。M-MoS₂ 中 Mo 原子的平均 Bader 电荷为 ~5.20，高于 MoS₂ (纯 MoS₂) 和 S-MoS₂ (V_{MoS₂}-MoS₂)。富电子 Mo 原子有助于 HER 的 Volmer 反应。此外，M-MoS₂ 中 Mo 位点的电子云较大 (图 16(c))，产生更强的电子耦合和更有效的轨道相互作用 (图 16(d))，有利于 H 中间体的脱附。具体而言，积分晶体轨道哈密顿布局 (integrated crystal orbital Hamilton populations, ICOHP) 的计算结果为更多负值，如图 16(e) 所示，这进一步表明 H 脱附提升。MoS₂、M-MoS₂ 和 S-MoS₂ 的 ICOHP 值分别为 -0.06、-2.20 和 -2.35。M-MoS₂ 具有中等 ICOHP 值，表明有利于 H 吸附。以上结果表明，空位周围的原子环境对于有效调节 Volmer 台阶和 H 吸附至关重要。具有更多 Mo 终止空位的 MoS₂ 有利于获得更好的 HER 性能。从图 16(f) 中的 LSV 曲线可以看出，空位最少的 MoS₂ 在 10 mA·cm⁻² (η_{10}) 时具有最大的过电位，为 277 mV。S-MoS₂ 的过电位降至 235 mV。M-MoS₂ 是 HER 活性最高的催化剂，其 η_{10} 值最小，为 210 mV。具体来说，在过电位为 250 mV 的情况下，M-MoS₂ 的电流密度为 51.4 mA·cm⁻²，约为 S-MoS₂ 的四倍和 MoS₂ 的八倍。图 16(g) 中的 Tafel 图显示 M-MoS₂、S-MoS₂ 和 MoS₂ 的斜率分别为 60.7、110.1 和 125.8 mV·dec⁻¹，其中较低的 Tafel 斜率代表更好的 HER 动力学。如图 16(h) 所示，M-MoS₂ 在 40 小时持续催化后，性能几乎保持不变。这项研究为缺陷工程构造高活性催化剂的设计提供了更深刻的理解。

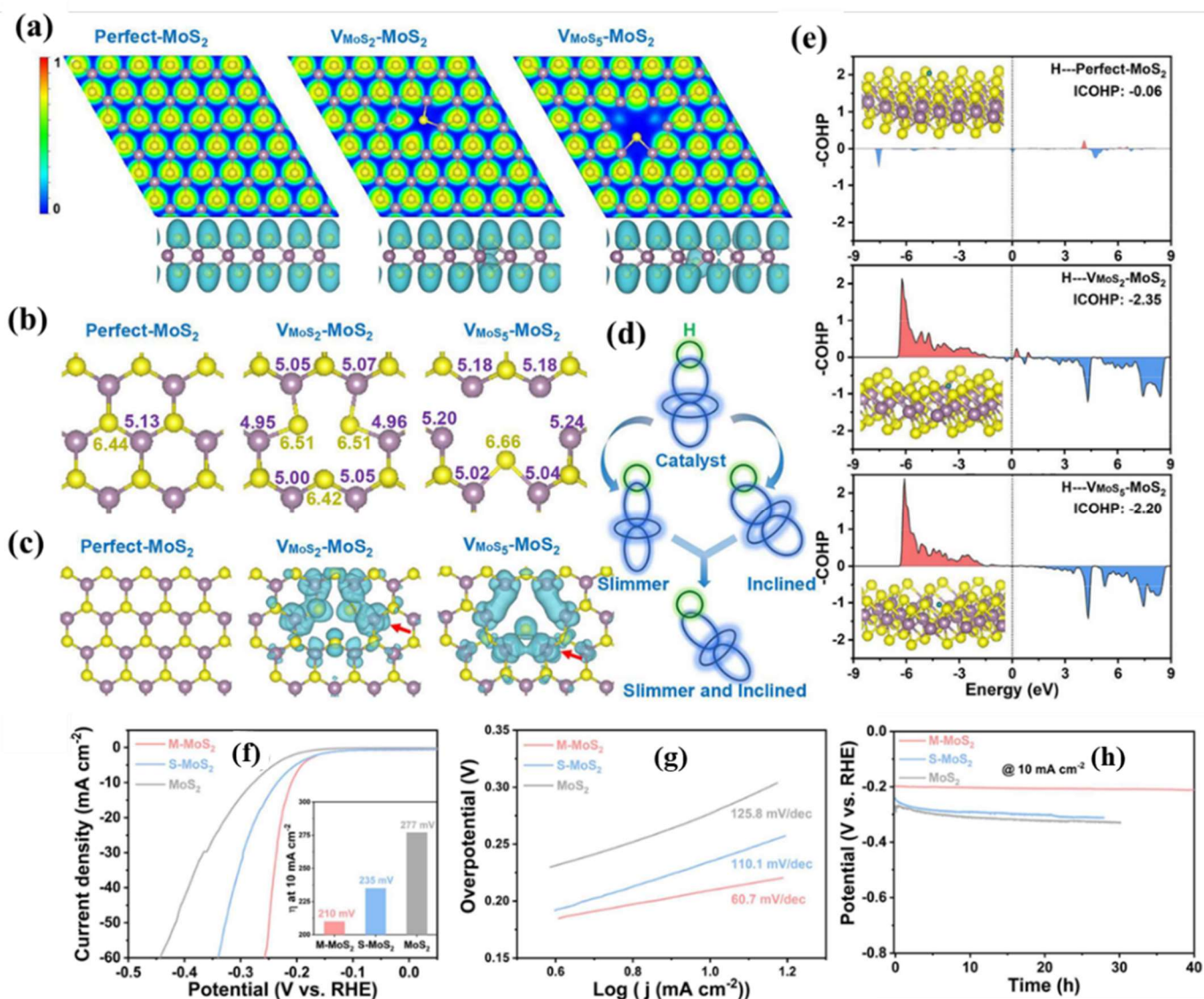


图 16. (a) (001) 平面顶视图和电子局域化函数侧视图。(b) MoS₂ (纯 MoS₂)、S-MoS₂ (V_{MoS₂}-MoS₂)和 M-MoS₂ (V_{MoS₅}-MoS₂)中空位周围原子的 Bader 电荷。(c) MoS₂、S-MoS₂和 M-MoS₂费米能级附近的未占据轨道分布 (红色箭头表示 H 吸附位点)。(d) 不同条件下轨道相互作用示意图。(e) H 在 MoS₂、S-MoS₂和 M-MoS₂上吸附的 ICOHP 值 (ICOHP 中的键合和反键合状态分别以红色和蓝色表示)。(f) 0.5 M H₂SO₄中的 LSV 曲线, 扫描速率为 5 mV·s⁻¹ (插图: 10 mA·cm⁻²时的过电位值)。(g) Tafel 斜率。(h) 长期稳定性 [106]。

Figure 16. (a) Top view of (001) planes and side view of electron localization function maps. (b) Bader charges of atoms around vacancy in MoS₂ (perfect MoS₂), S-MoS₂ (V_{MoS₂}-MoS₂) and M-MoS₂ (V_{MoS₅}-MoS₂). (c) Unoccupied orbital distribution near Fermi level of MoS₂, S-MoS₂ and M-MoS₂ (red arrow denotes H-adsorption site). (d) Schematic diagram of orbital interaction under different conditions. (e) ICOHP values of H adsorption on MoS₂, S-MoS₂ and M-MoS₂ (bonding and antibonding states in ICOHP are depicted in red and blue, respectively). (f) Linear sweep voltammetry (LSV) curves in 0.5M H₂SO₄ with scan rate of 5 mV·s⁻¹ (inset: overpotential values at 10 mA·cm⁻²). (g) Tafel slopes. (h) Long-term stability [106].

Mo 空位工程也被认为是改进金属硫化物用于储能转换 [107–109]尤其是用于电催化的一种有效方法。Ge 等人[108]在 MoS₂ 基复合材料中发现了大量的

Mo 空位。实验和理论计算表明, Mo 空位调节 S 位的电子结构来调节 H 吸附的自由能, 从而增强催化 HER。Shi 等人 [109]报道了一种 Frenkel 缺陷的单层 MoS₂ 催化剂, 其中 S 和 Mo 空位共存于 MoS₂ 中以产生电荷分布。获得的 Frenkel 缺陷的 MoS₂ 表现出优异的 HER 活性, 过电位低至 164 mV。

4.2.5. 元素掺杂

在电催化中, 元素掺杂被认为是调节各种反应催化剂活性位点的有效方法。元素掺杂包括两种类型: 金属掺杂和杂原子掺杂 (非金属掺杂)。金属掺杂 (如 Zn、Co、Ni 等) [110–113]可以有效调节 MoS₂ 中 Mo 位点的电子结构, 从而提高 HER 性能。例如, Xu 等人 [110]提出将过渡金属 Zn 掺杂到 MoS₂ 中, 以调节其能级, 实现高效的 HER。他们发现 Zn 掺杂提供的能级与 HER 的动力学相匹配, 从而获得优异的电化学 HER 活性。Xue 等人 [112]在空心碳微管上开发了超小 Ni 掺杂 MoS₂ 纳米片。结果证实, 适度的 Ni 掺杂可以调节 MoS₂ 中活性位点的电子结构, 制备的催化剂表现出优异的活性和 HER 动力学, 在 10 mA·cm⁻² 时所需的过电位仅为 88 mV, 在 0.5 M H₂SO₄ 中表现出更好的稳定性。Kong 等人 [114]采用稀土 Ce 掺杂策略, 制备了 Ce 掺杂的 MoS₂。Ce 掺杂的 MoS₂ 富含缺陷, 调控了电子结构, 进一步提高了 HER 性能, 过电位较小 (113.78 mV)。

掺杂非金属元素 (N、F、P 等) [115–119]以增强催化 HER 也受到了极大关注。Li 等人报道了通过简单的一步水热法制备的掺杂 N 的 MoS₂, 它是一种高效的 HER 催化剂 [115]。N 掺杂产生了丰富的 S 缺陷, 从而暴露了 Mo 位点, 并调整了 S 原子的电子密度, 激活了 S 原子作为活性位点。与纯 MoS₂ 相比, 掺 N 的 MoS₂ 在 10 mA·cm⁻² 时的过电位更低, 仅为 168 mV。Zhang 等人 [118]采用等离子刻蚀策略, 开发出了具有可控活性位点的 F 掺杂 MoS₂。F 原子具有比 S 原子更大的电负性, 从而为 H 中间体提供了更多的中等自由能载流子, 并将 HER 的活性提高了五倍。Shi 等人 [119]通过简单的煅烧方法构建了具有晶体-非晶异质结构的 P 掺杂 2H-MoS₂ 纳米花, P 掺杂产生了丰富的 S 空位。得益于 P 掺杂、结晶-非晶异质结构和 S 空位, P 掺杂的 2H-MoS₂ 在宽的 pH 值下表现出优异的 HER 活性和稳定性。

4.2.6. 与导电材料耦合的复合结构

尽管 MoS₂ 被认为是一种很有前途的 HER 电催化剂, 但其活性边缘位点数量少, 且具有半导体特性, 导致其 HER 活性相对较低。据报道, 将 MoS₂ 与导电石墨烯 [120,121]、碳纳米管 [122,123]、石墨二炔 [124,125] 等耦合形成化合物也是提高 HER 性能的好方法。可以产生独特的协同效应来调节 MoS₂, 实现高效的 HER。合理设计基于 MoS₂ 的化合物可以调整导电性并暴露 MoS₂ 的活性边缘位点 [124,126,127]。Li 等 [120]合成了 MoS₂@还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 作为高活性 HER 电催化剂。MoS₂ 与 RGO 之间独特的协同效应增强了 HER 活性, 在 10 mA·cm⁻² 条件下过电位仅为 64 mV。Wu 等 [128]报道了具有良好 HER 催化性能的分层 MoS₂/Ti₃C₂-MXene@C 复合物。结果表明, MoS₂/Ti₃C₂-MXene@C 的电导率和结构稳定性大大提高。化合物的协

同作用也促进了 MoS₂ 的 HER 动力学，从而获得了优异的 HER 性能。石墨炔以其独特的原子排列、良好的导电性以及丰富的天然孔道结构而受到广泛关注。Hui 课题组 [125] 报道了一种简单的策略，在碳纤维上合成石墨炔封装的 MoS₂ 纳米片 (GDY-MoS₂ NS/CF)，如图 17(a-c) 所示。从图 17(d) 中可以清楚地看到，GDY-MoS₂ NS/CF 在所有催化剂中具有最佳的催化活性，在低过电位下表现出高电流密度。实验和理论计算证实石墨炔在 MoS₂ 表面诱导了从 2H-MoS₂ 到 1T-MoS₂ 的相变，降低了 H 吸附的自由能 (图 17(e,f))。Song 等人 [126] 发现 MoS₂@碳量子点 (carbon quantum dots, CQDs) 的构建能够实现氢溢出，从而加速 HER 活性。MoS₂ 表面的 CQDs 导致电荷重新分布，电子逐渐从 CQDs 中的 C 位点转移到 MoS₂ 中的 S 位点，从而促进 H₂ 的脱附。

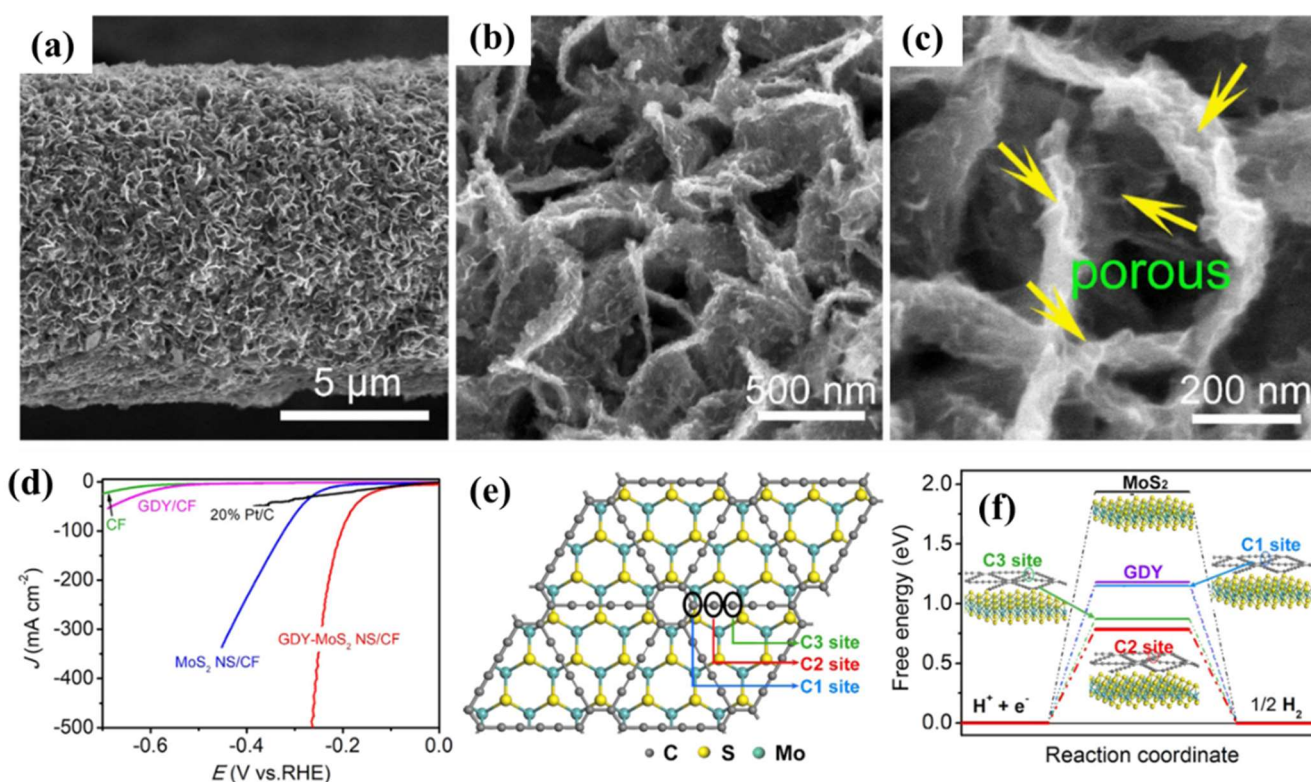


图 17. (a-c) GDY-MoS₂ NS/CF 的 SEM 图像。(d) 碱性溶液中的 LSV 曲线。(e) GDY-MoS₂ 优化结构的顶视图。(f) HER 的自由能图 [125]。

Figure 17. (a-c) SEM images of GDY-MoS₂ NS/CF. (d) LSV curves in alkaline solution. (e) Top view of optimized structure of GDY-MoS₂. (f) Free energy diagram of HER [125].

5. 结论与展望

本综述总结了 MoS₂ 在光催化 HER 和电催化 HER 方面的最新进展和改进策略。对于光催化 HER，已经提出了许多新策略来增强 MoS₂ 的光催化活性，例如表面工程、异质结构构建和缺陷工程等。这些方法显著提高了 MoS₂ 基光催化剂的效率。此外，还进行了大量的努力通过带隙工程和杂原子掺杂来改善 MoS₂ 光催化剂的光吸收范围，从而更有效地利用太阳能进行光催化反应。一些新的合成方法和表面钝化技术也可以降低 MoS₂ 在光照条件下的光腐蚀并提

高长期性能。此外， MoS_2 作为电催化剂在电催化制氢方面也取得了重大进展。 MoS_2 的边缘位点是催化 HER 的活性位点， MoS_2 在酸性和碱性条件下都表现出很高的催化 HER 活性。可以通过形貌调控、元素掺杂、纳米结构设计、异质结构构建和化学成分构建来操纵 MoS_2 的电子结构，以加速其电催化 HER 活性。

总之，虽然近年来有关 MoS_2 光催化/电催化的研究工作有效地提高了其 HER 活性，甚至接近许多先进 HER 催化剂的活性，但在光催化/电催化过程中仍存在问题。应开发新的可持续 MoS_2 合成方法，最大限度地减少有毒前驱体和高能耗工艺的使用，从而促进 MoS_2 催化剂的大规模制备。应致力于提高 MoS_2 催化剂对 HER 的催化活性。特别是， MoS_2 催化剂的电催化 HER 性能仍然落后于商用铂基催化剂。另外，通过原位表征技术和理论建模进一步研究 MoS_2 的基本 HER 催化机理，从而深入了解其结构-性能关系，指导催化剂的合理设计。此外，实际应用要求催化剂具有优异的长期稳定性和较强的耐腐蚀性，不仅限于实验室中的几十个小时。尽管二维 MoS_2 可有效用于电催化和光催化，但仍存在巨大挑战，正在进行的研究有望取得重大进展。

基金项目：本研究得到了国家自然科学基金（批准号：22202042 和 22308070）、广东省基础与应用基础研究基金（批准号：2022A1515140012）、云南省基础研究项目（批准号：202401CF070036）和中国博士后科学基金（批准号：2023M740794）的资助。

利益冲突：作者声明没有潜在的利益冲突。

参考文献

1. Li R, Kuang P, Wageh S, et al. Potential-dependent reconstruction of Ni-based cuboid arrays for highly efficient hydrogen evolution coupled with electro-oxidation of organic compound. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 453: 139797. doi: 10.1016/j.cej.2022.139797
2. Lu G, Wang Z, Bhatti UH, et al. Recent progress in carbon dioxide capture technologies: A review. *Clean Energy Science and Technology*. 2023; 1(1). doi: 10.18686/cest.v1i1.32
3. Zheng J, Su Y, Wang W, et al. Hydrogen-electricity coupling energy storage systems: Models, applications, and deep reinforcement learning algorithms. *Clean Energy Science and Technology*. 2024; 2(1): 96. doi: 10.18686/cest.v2i1.96
4. Zhang Y, Xiao Y, Abuelgasim S, et al. A brief review of hydrogen production technologies. *Clean Energy Science and Technology*. 2024; 2(1): 117. doi: 10.18686/cest.v2i1.117
5. Gu X, Lin S, Qi K, et al. Application of tungsten oxide and its composites in photocatalysis. *Separation and Purification Technology*. 2024; 345: 127299. doi: 10.1016/j.seppur.2024.127299
6. Qureshi F, Yusuf M, Pasha AA, et al. Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022; 47(98): 41397-41420. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.010
7. Chen J, Cao J, Zhou J, et al. Mechanism of highly enhanced hydrogen storage by two-dimensional 1T' MoS_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020; 22(2): 430-436. doi: 10.1039/c9cp04402g
8. Qi K, Zhuang C, Zhang M, et al. Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022; 123: 243-256. doi: 10.1016/j.jmst.2022.02.019
9. Zhang J, Bifulco A, Amato P, et al. Copper indium sulfide quantum dots in photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023; 638: 193-219. doi: 10.1016/j.jcis.2023.01.107

10. Zhang J, Zhao Y, Qi K, et al. CuInS₂ quantum-dot-modified g-C₃N₄ S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen production and tetracycline degradation. *Journal of Materials Science & Technology*. 2024; 172: 145-155. doi: 10.1016/j.jmst.2023.06.042
11. Pan J, Shen S, Chen L, et al. Core–Shell Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Advanced Functional Materials*. 2021; 31(36). doi: 10.1002/adfm.202104269
12. Pan J, Wang B, Wang J, et al. Activity and Stability Boosting of an Oxygen-Vacancy-Rich BiVO₄ Photoanode by NiFe-MOFs Thin Layer for Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020; 60(3): 1433-1440. doi: 10.1002/anie.202012550
13. Pan J, Wang B, Shen S, et al. Introducing Bidirectional Axial Coordination into BiVO₄@Metal Phthalocyanine Core–Shell Photoanodes for Efficient Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2023; 62(38). doi: 10.1002/anie.202307246
14. Yang R, Fan Y, Zhang Y, et al. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2023; 62(13). doi: 10.1002/anie.202218016
15. Li Q, Huang L, Dai W, et al. Controlling 1T/2H heterophase junctions in the MoS₂ microsphere for the highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Catalysis Science & Technology*. 2021; 11(24): 7914-7921. doi: 10.1039/d1cy01340h
16. Kuc A, Heine T. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chemical Society Reviews*. 2015; 44(9): 2603-2614. doi: 10.1039/c4cs00276h
17. Li Y, Zhang Y, Tong X, et al. Recent progress on the phase modulation of molybdenum disulphide/diselenide and their applications in electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021; 9(3): 1418-1428. doi: 10.1039/d0ta08514f
18. Fu Q, Han J, Wang X, et al. 2D Transition Metal Dichalcogenides: Design, Modulation, and Challenges in Electrocatalysis. *Advanced Materials*. 2020; 33(6). doi: 10.1002/adma.201907818
19. Wu W, Niu C, Wei C, et al. Activation of MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution by Zinc. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019; 58(7): 2029-2033. doi: 10.1002/anie.201812475
20. Liang Z, Xue Y, Wang X, et al. Co doped MoS₂ as cocatalyst considerably improved photocatalytic hydrogen evolution of g-C₃N₄ in an alkaline environment. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 421: 130016. doi: 10.1016/j.cej.2021.130016
21. Mohan M, Shetti NP, Aminabhavi TM. Phase dependent performance of MoS₂ for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*. 2023; 58: 106321. doi: 10.1016/j.est.2022.106321
22. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972; 238(5358): 37-38. doi: 10.1038/238037a0
23. Chen F, Zhang Y, Huang H. Layered photocatalytic nanomaterials for environmental applications. *Chinese Chemical Letters*. 2023; 34(3): 107523. doi: 10.1016/j.ccl.2022.05.037
24. Cheng XM, Zhao J, Sun WY. Facet-Engineering of Materials for Photocatalytic Application: Status and Future Prospects. *EnergyChem*. 2022; 4(5): 100084. doi: 10.1016/j.enchem.2022.100084
25. Ali SA, Ahmad T. Enhanced hydrogen generation via overall water splitting using novel MoS₂-BN nanoflowers assembled TiO₂ ternary heterostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023; 48(58): 22044-22059. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.118
26. Ma J, Xu L, Yin Z, et al. “One stone four birds” design atom co-sharing BiOBr/Bi₂S₃ S-scheme heterojunction photothermal synergistic enhanced full-spectrum photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024; 344: 123601. doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123601
27. Dong X, Xu L, Ma J, et al. Enhanced interfacial charge transfer and photothermal effect via in-situ construction of atom co-sharing Bi plasmonic/Bi₄O₅Br₂ nanosheet heterojunction towards improved full-spectrum photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 459: 141557. doi: 10.1016/j.cej.2023.141557
28. Li Y, Ma J, Xu L, et al. Enhancement of Charge Separation and NIR Light Harvesting through Construction of 2D–2D Bi₄O₅I₂/BiOBr: Yb³⁺, Er³⁺ Z-Scheme Heterojunctions for Improved Full-Spectrum Photocatalytic Performance. *Advanced Science*. 2023; 10(13). doi: 10.1002/advs.202207514
29. Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev*. 2009; 38(1): 253-278. doi: 10.1039/b800489g
30. Gao W, Zhang S, Wang G, et al. A review on mechanism, applications and influencing factors of carbon quantum dots based photocatalysis. *Ceramics International*. 2022; 48(24): 35986-35999. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.116

31. Zhang C, Li Y, Li M, et al. Continuous photocatalysis via photo-charging and dark-discharging for sustainable environmental remediation: Performance, mechanism, and influencing factors. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 420: 126607. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126607
32. Hong M, Shi J, Huan Y, et al. Microscopic insights into the catalytic mechanisms of monolayer MoS₂ and its heterostructures in hydrogen evolution reaction. *Nano Research*. 2019; 12(9): 2140-2149. doi: 10.1007/s12274-019-2370-3
33. Li S, Sun J, Guan J. Strategies to improve electrocatalytic and photocatalytic performance of two-dimensional materials for hydrogen evolution reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. 2021; 42: 511-556. doi:10.1016/S1872-2067(20)63693-2
34. Zong X, Wu G, Yan H, et al. Photocatalytic H₂ Evolution on MoS₂/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010; 114(4): 1963-1968. doi: 10.1021/jp904350e
35. Chen J, Wu X, Yin L, et al. One-pot Synthesis of CdS Nanocrystals Hybridized with Single-Layer Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014; 54(4): 1210-1214. doi: 10.1002/anie.201410172
36. Kang Y, Gong Y, Hu Z, et al. Plasmonic hot electron enhanced MoS₂ photocatalysis in hydrogen evolution. *Nanoscale*. 2015; 7(10): 4482-4488. doi: 10.1039/c4nr07303g
37. Liu C, Wang L, Tang Y, et al. Vertical single or few-layer MoS₂ nanosheets rooting into TiO₂ nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015; 164: 1-9. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.046
38. Xue Y, Min S, Meng J, et al. Light-induced confined growth of amorphous Co doped MoS_x nanodots on TiO₂ nanoparticles for efficient and stable in situ photocatalytic H₂ evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(16): 8133-8143. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.057
39. Alharthi FA, Hasan I. Visible light-driven efficient photocatalytic hydrogen production using nickel-doped molybdenum disulfide (Ni@MoS₂) nanoflowers. *Journal of Materials Science*. 2024; 59(8): 3394-3405. doi: 10.1007/s10853-024-09435-5
40. Sorgenfrei NLAN, Giangrisostomi E, Jay RM, et al. Photodriven Transient Picosecond Top-Layer Semiconductor to Metal Phase-Transition in p-Doped Molybdenum Disulfide. *Advanced Materials*. 2021; 33(14). doi: 10.1002/adma.202006957
41. Xin X, Song Y, Guo S, et al. One-step synthesis of P-doped MoS₂ for efficient photocatalytic hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 829: 154635. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154635
42. Xu ML, Tang X, Wang Y, et al. Phosphorus-doped molybdenum disulfide facilitating the photocatalytic hydrogen production activity of CdS nanorod. *New Journal of Chemistry*. 2019; 43(14): 5335-5340. doi: 10.1039/c9nj00411d
43. Wang L, Xie L, Zhao W, et al. Oxygen-facilitated dynamic active-site generation on strained MoS₂ during photo-catalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 405: 127028. doi: 10.1016/j.cej.2020.127028
44. Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, et al. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science*. 2007; 317(5834): 100-102. doi: 10.1126/science.1141483
45. Hinnemann B, Moses PG, Bonde J, et al. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*. 2005; 127(15): 5308-5309. doi: 10.1021/ja0504690
46. Li Y, Wu S, Zheng J, et al. 2D photocatalysts with tuneable supports for enhanced photocatalytic water splitting. *Materials Today*. 2020; 41: 34-43. doi: 10.1016/j.mattod.2020.05.018
47. Zhou X, Hao H, Zhang YJ, et al. Patterning of transition metal dichalcogenides catalyzed by surface plasmons with atomic precision. *Chem*. 2021; 7(6): 1626-1638. doi: 10.1016/j.chempr.2021.03.011
48. Liu J, Liu H, Peng W, et al. High-yield exfoliation of MoS₂ (WS₂) monolayers towards efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 431: 133286. doi: 10.1016/j.cej.2021.133286
49. Li X, Sun X, Yu H, et al. Pseudo metallic (1T) molybdenum disulfide for efficient photo/electrocatalytic water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022; 307: 121156. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121156
50. Hu X, Jin J, Wang Y, et al. Au/MoS₂ tips as auxiliary rate aligners for the photocatalytic generation of syngas with a tunable composition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022; 308: 121219. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121219
51. Parzinger E, Miller B, Blaschke B, et al. Photocatalytic Stability of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*. 2015; 9(11): 11302-11309. doi: 10.1021/acs.nano.5b04979
52. Peng R, Ma X, Hood ZD, et al. Synergizing plasmonic Au nanocages with 2D MoS₂ nanosheets for significant enhancement in photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023; 11(31): 16714-16723. doi: 10.1039/d3ta01657a
53. Zhao X, Chen S, Yin H, et al. Perovskite Microcrystals with Intercalated Monolayer MoS₂ Nanosheets as Advanced Photocatalyst for Solar-Powered Hydrogen Generation. *Matter*. 2020; 3(3): 935-949. doi: 10.1016/j.matt.2020.07.004

54. Guan W, Li Y, Zhong Q, et al. Fabricating MAPbI₃/MoS₂ Composites for Improved Photocatalytic Performance. *Nano Letters*. 2020; 21(1): 597-604. doi: 10.1021/acs.nanolett.0c04073
55. Khalid NR, Israr Z, Tahir MB, et al. Highly efficient Bi₂O₃/MoS₂ p-n heterojunction photocatalyst for H₂ evolution from water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(15): 8479-8489. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.031
56. Song T, Wang J, Su L, et al. Promotion effect of rhenium on MoS₂/ReS₂@CdS nanostructures for photocatalytic hydrogen production. *Molecular Catalysis*. 2021; 516: 111939. doi: 10.1016/j.mcat.2021.111939
57. Zhang J, Xing C, Shi F. MoS₂/Ti₃C₂ heterostructure for efficient visible-light photocatalytic hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(11): 6291-6301. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.109
58. Rothfuss ARM, Ayala JR, Handy JV, et al. Linker-Assisted Assembly of Ligand-Bridged CdS/MoS₂ Heterostructures: Tunable Light-Harvesting Properties and Ligand-Dependent Control of Charge-Transfer Dynamics and Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023; 15(33): 39966-39979. doi: 10.1021/acsami.3c06722
59. Ou-Yang H, Xu H, Zhang X, et al. Selective-Epitaxial Hybrid of Tripartite Semiconducting Sulfides for Enhanced Solar-to-Hydrogen Conversion. *Small*. 2022; 18(38). doi: 10.1002/sml.202202109
60. Yanalak G, Koç BK, Yılmaz S, et al. The effect of Ni and Co co-catalysts on the catalytic activity of mesoporous graphitic carbon nitride/black phosphorus/molybdenum disulfide heterojunctions in solar-driven hydrogen evolution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023; 11(5): 111084. doi: 10.1016/j.jece.2023.111084
61. Peng R, Liang L, Hood ZD, et al. In-Plane Heterojunctions Enable Multiphase Two-Dimensional (2D) MoS₂ Nanosheets as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Reduction. *ACS Catalysis*. 2016; 6(10): 6723-6729. doi: 10.1021/acscatal.6b02076
62. Das S, Sharma U, Mukherjee B, et al. Polygonal gold nanocrystal induced efficient phase transition in 2D-MoS₂ for enhancing photo-electrocatalytic hydrogen generation. *Nanotechnology*. 2023; 34(14): 145202. doi: 10.1088/1361-6528/acade6
63. Xin X, Song Y, Guo S, et al. In-situ growth of high-content 1T phase MoS₂ confined in the CuS nanoframe for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020; 269: 118773. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118773
64. Liang Z, Xue Y, Wang X, et al. Structure engineering of 1T/2H multiphase MoS₂ via oxygen incorporation over 2D layered porous g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Materials Today Nano*. 2022; 18: 100204. doi: 10.1016/j.mtnano.2022.100204
65. Zhao Y, Gao J, Bian X, et al. From the perspective of experimental practice: High-throughput computational screening in photocatalysis. *Green Energy & Environment*. 2024; 9(1): 1-6. doi: 10.1016/j.gee.2023.05.008
66. Xu C, Zhou G, Alexeev EM, et al. Ultrafast Electronic Relaxation Dynamics of Atomically Thin MoS₂ Is Accelerated by Wrinkling. *ACS Nano*. 2023; 17(17): 16682-16694. doi: 10.1021/acsnano.3c02917
67. Zhou P, Navid IA, Ma Y, et al. Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting. *Nature*. 2023; 613(7942): 66-70. doi: 10.1038/s41586-022-05399-1
68. Zhao Y, Ding C, Zhu J, et al. A Hydrogen Farm Strategy for Scalable Solar Hydrogen Production with Particulate Photocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020; 59(24): 9653-9658. doi: 10.1002/anie.202001438
69. Zhai W, Ma Y, Chen D, et al. Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts. *InfoMat*. 2022; 4(9). doi: 10.1002/inf2.12357
70. Diyali S, Diyali N, Biswas B. Coordination-driven electrocatalysts as an evolving wave of enthusiasm for sustainable hydrogen production. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024; 500: 215496. doi: 10.1016/j.ccr.2023.215496
71. Zhang J, Wu J, Guo H, et al. Unveiling Active Sites for the Hydrogen Evolution Reaction on Monolayer MoS₂. *Advanced Materials*. 2017; 29(42). doi: 10.1002/adma.201701955
72. Chen J, Liu G, Zhu Y, et al. Ag@MoS₂ Core-Shell Heterostructure as SERS Platform to Reveal the Hydrogen Evolution Active Sites of Single-Layer MoS₂. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(15): 7161-7167. doi: 10.1021/jacs.0c01649
73. Ekspong J, Sharifi T, Shchukarev A, et al. Stabilizing Active Edge Sites in Semicrystalline Molybdenum Sulfide by Anchorage on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*. 2016; 26(37): 6766-6776. doi: 10.1002/adfm.201601994
74. Li H, Tsai C, Koh AL, et al. Correction: Corrigendum: Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nature Materials*. 2016; 15(3): 364-364. doi: 10.1038/nmat4564

75. Kim Y, Jackson DHK, Lee D, et al. In Situ Electrochemical Activation of Atomic Layer Deposition Coated MoS₂ Basal Planes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*. 2017; 27(34). doi: 10.1002/adfm.201701825
76. Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke BN, et al. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nature Materials*. 2012; 11(11): 963-969. doi: 10.1038/nmat3439
77. Tsai C, Li H, Park S, et al. Electrochemical generation of sulfur vacancies in the basal plane of MoS₂ for hydrogen evolution. *Nature Communications*. 2017; 8(1). doi: 10.1038/ncomms15113
78. Liu X, Jiang X, Shao G, et al. Activating the Electrocatalysis of MoS₂ Basal Plane for Hydrogen Evolution via Atomic Defect Configurations. *Small*. 2022; 18(22). doi: 10.1002/sml.202200601
79. Man P, Jiang S, Leung KH, et al. Salt-Induced High-Density Vacancy-Rich 2D MoS₂ for Efficient Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*. 2023; 36(17). doi: 10.1002/adma.202304808
80. Xiao W, Liu P, Zhang J, et al. Dual-Functional N Dopants in Edges and Basal Plane of MoS₂ Nanosheets Toward Efficient and Durable Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*. 2016; 7(7). doi: 10.1002/aenm.201602086
81. Liu P, Zhu J, Zhang J, et al. P Dopants Triggered New Basal Plane Active Sites and Enlarged Interlayer Spacing in MoS₂ Nanosheets toward Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Energy Letters*. 2017; 2(4): 745-752. doi: 10.1021/acseenergylett.7b00111
82. Yang YQ, Zhao CX, Bai SY, et al. Activating MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the As doping and strain. *Physics Letters A*. 2019; 383(24): 2997-3000. doi: 10.1016/j.physleta.2019.06.036
83. Anjum MAR, Jeong HY, Lee MH, et al. Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalysis in Alkaline Media by All-in-One MoS₂ with Multifunctional Active Sites. *Advanced Materials*. 2018; 30(20). doi: 10.1002/adma.201707105
84. Lukowski MA, Daniel AS, Meng F, et al. Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(28): 10274-10277. doi: 10.1021/ja404523s
85. Yin Y, Han J, Zhang Y, et al. Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*. 2016; 138(25): 7965-7972. doi: 10.1021/jacs.6b03714
86. Chang K, Hai X, Pang H, et al. Targeted Synthesis of 2H- and 1T-Phase MoS₂ Monolayers for Catalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*. 2016; 28(45): 10033-10041. doi: 10.1002/adma.201603765
87. Zhu J, Wang Z, Yu H, et al. Argon Plasma Induced Phase Transition in Monolayer MoS₂. *Journal of the American Chemical Society*. 2017; 139(30): 10216-10219. doi: 10.1021/jacs.7b05765
88. Liu Z, Zhao L, Liu Y, et al. Vertical nanosheet array of 1T phase MoS₂ for efficient and stable hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019; 246: 296-302. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.062
89. Li J, Listwan A, Liang J, et al. High proportion of 1 T phase MoS₂ prepared by a simple solvothermal method for high-efficiency electrocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 422: 130100. doi: 10.1016/j.cej.2021.130100
90. Yang J, Xu Q, Zheng Y, et al. Phase Engineering of Metastable Transition Metal Dichalcogenides via Ionic Liquid Assisted Synthesis. *ACS Nano*. 2022; 16(9): 15215-15225. doi: 10.1021/acsnano.2c06549
91. Ekspong J, Sandström R, Rajukumar LP, et al. Stable Sulfur-Intercalated 1T' MoS₂ on Graphitic Nanoribbons as Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *Advanced Functional Materials*. 2018; 28(46). doi: 10.1002/adfm.201802744
92. Gao B, Zhao Y, Du X, et al. Electron injection induced phase transition of 2H to 1T MoS₂ by cobalt and nickel substitutional doping. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 411: 128567. doi: 10.1016/j.cej.2021.128567
93. Jiang L, Zhang YJ, Luo XH, et al. Se and O co-insertion induce the transition of MoS₂ from 2H to 1T phase for designing high-active electrocatalyst of hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 425: 130611. doi: 10.1016/j.cej.2021.130611
94. Guo X, Song E, Zhao W, et al. Charge self-regulation in 1T''-MoS₂ structure with rich S vacancies for enhanced hydrogen evolution activity. *Nature Communications*. 2022; 13(1). doi: 10.1038/s41467-022-33636-8
95. Yang Y, Zhang K, Lin H, et al. MoS₂-Ni₃S₂ Heteronanorods as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Catalysis*. 2017; 7(4): 2357-2366. doi: 10.1021/acscatal.6b03192
96. Kim M, Anjum MAR, Lee M, et al. Activating MoS₂ Basal Plane with Ni₂P Nanoparticles for Pt-Like Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media. *Advanced Functional Materials*. 2019; 29(10). doi: 10.1002/adfm.201809151

97. Kim M, Anjum MAR, Choi M, et al. Covalent 0D–2D Heterostructuring of Co_9S_8 – MoS_2 for Enhanced Hydrogen Evolution in All pH Electrolytes. *Advanced Functional Materials*. 2020; 30(40). doi: 10.1002/adfm.202002536
98. Wang S, Zhang D, Li B, et al. Ultrastable In-Plane 1T–2H MoS_2 Heterostructures for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*. 2018; 8(25). doi: 10.1002/aenm.201801345
99. Cheng Z, Xiao Y, Wu W, et al. All-pH-Tolerant In-Plane Heterostructures for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano*. 2021; 15(7): 11417–11427. doi: 10.1021/acsnano.1c01024
100. Sun Z, Lin L, Yuan M, et al. Mott–Schottky heterostructure induce the interfacial electron redistribution of MoS_2 for boosting pH-universal hydrogen evolution with Pt-like activity. *Nano Energy*. 2022; 101: 107563. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107563
101. Li L, Qin Z, Ries L, et al. Role of Sulfur Vacancies and Undercoordinated Mo Regions in MoS_2 Nanosheets toward the Evolution of Hydrogen. *ACS Nano*. 2019; 13(6): 6824–6834. doi: 10.1021/acsnano.9b01583
102. Zhang W, Liao X, Pan X, et al. Superior Hydrogen Evolution Reaction Performance in 2H- MoS_2 to that of 1T Phase. *Small*. 2019; 15(31). doi: 10.1002/smll.201900964
103. Hou X, Zhou H, Zhao M, et al. MoS_2 Nanoplates Embedded in Co–N-Doped Carbon Nanocages as Efficient Catalyst for HER and OER. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020; 8(14): 5724–5733. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00810
104. Wang X, Zhang Y, Si H, et al. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS_2 . *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(9): 4298–4308. doi: 10.1021/jacs.9b12113
105. Ye G, Gong Y, Lin J, et al. Defects Engineered Monolayer MoS_2 for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Letters*. 2016; 16(2): 1097–1103. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04331
106. Zhan W, Zhai X, Li Y, et al. Regulating Local Atomic Environment around Vacancies for Efficient Hydrogen Evolution. *ACS Nano*. 2024; 18(14): 10312–10323. doi: 10.1021/acsnano.4c02283
107. Li Y, Zhang R, Zhou W, et al. Hierarchical MoS_2 Hollow Architectures with Abundant Mo Vacancies for Efficient Sodium Storage. *ACS Nano*. 2019; 13(5): 5533–5540. doi: 10.1021/acsnano.9b00383
108. Ge J, Chen Y, Zhao Y, et al. Activated MoS_2 by Constructing Single Atomic Cation Vacancies for Accelerated Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022; 14(23): 26846–26857. doi: 10.1021/acscami.2c06708
109. Shi Y, Zhou Y, Yang DR, et al. Energy Level Engineering of MoS_2 by Transition-Metal Doping for Accelerating Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 2017; 139(43): 15479–15485. doi: 10.1021/jacs.7b08881
110. Xu J, Shao G, Tang X, et al. Frenkel-defected monolayer MoS_2 catalysts for efficient hydrogen evolution. *Nature Communications*. 2022; 13(1). doi: 10.1038/s41467-022-29929-7
111. Xiong Q, Wang Y, Liu P, et al. Cobalt Covalent Doping in MoS_2 to Induce Bifunctionality of Overall Water Splitting. *Advanced Materials*. 2018; 30(29). doi: 10.1002/adma.201801450
112. Xue Y, Bai X, Xu Y, et al. Vertically oriented Ni-doped MoS_2 nanosheets supported on hollow carbon microtubes for enhanced hydrogen evolution reaction and water splitting. *Composites Part B: Engineering*. 2021; 224: 109229. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109229
113. Li C, Zhu L, Wu Z, et al. Phase Engineering of W-Doped MoS_2 by Magneto-Hydrothermal Synthesis for Hydrogen Evolution Reaction. *Small*. 2023; 19(48). doi: 10.1002/smll.202303646
114. Kong L, Gao C, Liu Z, et al. Cerium-doped 1 T phase enriched MoS_2 flower-like nanoflakes for boosting hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*. 2024; 479: 147725. doi: 10.1016/j.cej.2023.147725
115. Li R, Yang L, Xiong T, et al. Nitrogen doped MoS_2 nanosheets synthesized via a low-temperature process as electrocatalysts with enhanced activity for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2017; 356: 133–139. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.060
116. Zhang P, Xu B, Chen G, et al. Large-scale synthesis of nitrogen doped MoS_2 quantum dots for efficient hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2018; 270: 256–263. doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.097
117. Ge J, Zhang D, Jin J, et al. Oxygen atoms substituting sulfur atoms of MoS_2 to activate the basal plane and induce the phase transition for boosting hydrogen evolution. *Materials Today Energy*. 2021; 22: 100854. doi: 10.1016/j.mtener.2021.100854
118. Zhang R, Zhang M, Yang H, et al. Creating Fluorine-Doped MoS_2 Edge Electrodes with Enhanced Hydrogen Evolution Activity. *Small Methods*. 2021; 5(11). doi: 10.1002/smt.202100612
119. Shi Y, Zhang D, Miao H, et al. Amorphous/2H- MoS_2 nanoflowers with P doping and S vacancies to achieve efficient pH-universal hydrogen evolution at high current density. *Science China Chemistry*. 2022; 65(9): 1829–1837. doi: 10.1007/s11426-022-1287-4

120. Li F, Li J, Cao Z, et al. MoS₂ quantum dot decorated RGO: A designed electrocatalyst with high active site density for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3(43): 21772-21778. doi: 10.1039/c5ta05219j
121. Biroju RK, Das D, Sharma R, et al. Hydrogen Evolution Reaction Activity of Graphene–MoS₂ van der Waals Heterostructures. *ACS Energy Letters*. 2017; 2(6): 1355-1361. doi: 10.1021/acsenerylett.7b00349
122. Zhang CL, Xie Y, Liu JT, et al. 1D Core–Shell MOFs derived CoP Nanoparticles-Embedded N-doped porous carbon nanotubes anchored with MoS₂ nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 419: 129977. doi: 10.1016/j.ccej.2021.129977
123. Zhang X, Yang P, Jiang SP. Ni diffusion in vertical growth of MoS₂ nanosheets on carbon nanotubes towards highly efficient hydrogen evolution. *Carbon*. 2021; 175: 176-186. doi: 10.1016/j.carbon.2021.01.010
124. Yu H, Xue Y, Hui L, et al. Controlled Growth of MoS₂ Nanosheets on 2D N-Doped Graphdiyne Nanolayers for Highly Associated Effects on Water Reduction. *Advanced Functional Materials*. 2018; 28(19). doi: 10.1002/adfm.201707564
125. Hui L, Xue Y, He F, et al. Efficient hydrogen generation on graphdiyne-based heterostructure. *Nano Energy*. 2019; 55: 135-142. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.062
126. Song L, Zhang X, Zhu S, et al. Hydrogen spillover effect enhanced by carbon quantum dots activated MoS₂. *Carbon*. 2022; 199: 63-69. doi: 10.1016/j.carbon.2022.07.071
127. Attanayake NH, Abeyweera SC, Thenuwara AC, et al. Vertically aligned MoS₂ on Ti₃C₂ (MXene) as an improved HER catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018; 6(35): 16882-16889. doi: 10.1039/c8ta05033c
128. Wu X, Wang Z, Yu M, et al. Stabilizing the MXenes by Carbon Nanoplatting for Developing Hierarchical Nanohybrids with Efficient Lithium Storage and Hydrogen Evolution Capability. *Advanced Materials*. 2017; 29(24). doi: 10.1002/adma.201607017

Review

Recent progress of MoS₂ for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen generation—A review

Liang Xu¹, Zhiguo Song¹, Hongkun Chen², Yongjin Li^{1,*}, Jingwei Li^{3,*}, Ruchun Li^{2,*}

¹ Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan Province, China

² Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, Yunnan Province, China

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong Province, China

* **Corresponding author:** Yongjin Li, liyongjin@kust.edu.cn; Jingwei Li, jingwei.li@gzhu.edu.cn; Ruchun Li, liruchun@ynnu.edu.cn

Abstract: Hydrogen (H₂) plays a crucial role in the transformation of the energy structure due to its environmental friendliness, renewability and high energy density. The photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) presents a promising approach for H₂ production. Molybdenum disulfide (MoS₂) has emerged as a promising catalyst in photocatalytic and electrocatalytic HER due to its high activity, easy preparation and cheapness. However, it suffers from poor stability and inactive basal planes. In this review, we encapsulated the research advancements of MoS₂ for photocatalytic and electrocatalytic HER in the past ~10 years. The latest strategies to enhance the catalytic activity of MoS₂, such as doping, phase adjustment, surface modification and others, are also summarized. The relationship between structure and activity for enhanced H₂ generation by different means is briefly introduced. The challenges and directions of MoS₂ materials in photocatalysis and electrocatalysis for HER are also discussed, aiming to provide promising guidelines for future research.

Keywords: photocatalysis; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction; molybdenum disulfide