

溅射功率对 MoS₂ 涂层结构及其电催化性能影响

姚明镜^{1,2} 张珂嘉¹ 张虹¹ 黄熠¹ 唐国庆¹ 但敏¹ 金凡亚^{1*}

(1. 核工业西南物理研究院 成都 610200; 2. 成都理工大学 工程技术学院 乐山 614000)

Effect of Sputtering Power on the Structure and Electrocatalytic Performance of MoS₂ Coating

YAO Mingjing^{1,2}, ZHANG Kejia¹, ZHANG Hong¹, HUANG Yi¹, TANG Guoqing¹, DAN Min¹, JIN Fanya^{1*}

(1. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610200, China;

2. The Engineering & Technical College of Chengdu University of Technology, Leshan 614000, China)

Abstract Non-precious metal hydrogen-producing electrocatalysts represented by molybdenum disulfide (MoS₂) have attracted wide attention in hydrogen evolution catalysis due to their high catalytic performance. In this paper, the catalytic MoS₂ coating was prepared on a nickel foam (NF) substrate by magnetron sputtering method. The effects of different sputtering powers of 1000 W, 1500 W, 2000 W and 3000 W on the microstructure, microstructure and electrochemical initial overpotential of MoS₂ coating were studied. The results show that the change of sputtering power will affect the sputtering ion energy and thus affect the structural morphology, phase structure and electrochemical properties of MoS₂ coating. At different sputtering powers, the MoS₂ coating shows worm-like growth and 1T phase composition, with the increase of power, the surface morphology presents a preferred orientation along the (100) crystal surface. At 1500 W, the diffraction peak (100) is the strongest, the worm-like structure of the coating has many small branches, and the edge of the coating has the most exposed contact points. The electrochemical performance test results show that with the increase of sputtering power, the electrochemical initial overpotential of MoS₂ coating first decreases and then increases. The overpotential is the smallest at 1500 W sputtering power, and the initial overpotential is 148.5 mV at 10 mA/cm² current density.

Keywords Sputtering power, Molybdenum disulfide coating, Structure morphology, Electrocatalytic performance

摘要 以二硫化钼(MoS₂)为代表的非贵金属产氢电催化剂因较高的催化性能在析氢催化方面引起广泛关注。文章采用磁控溅射法在泡沫镍(NF)基底上制备了 MoS₂ 催化涂层,研究了 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 不同溅射功率对 MoS₂ 涂层微观结构、组织形貌以及电化学起始过电位的影响。结果表明:溅射功率的改变会影响溅射离子能量从而影响 MoS₂ 涂层的结构形貌、相结构及电化学性能。不同溅射功率下 MoS₂ 涂层都呈现为蠕虫状生长且出现 1T 相成分,随着功率的升高表面形貌呈现沿 (100) 晶面择优取向,在 1500 W 时 (100) 衍射峰最强,涂层蠕虫状结构出现了很多细小的分支,涂层边缘暴露接触点位最多。通过电化学性能测试结果显示随着溅射功率的增大,MoS₂ 涂层的电化学起始过电位先减小后增大,在 1500 W 溅射功率下过电位最小,在 10 mA/cm² 电流密度下其起始过电位值为 148.5 mV。

关键词 溅射功率 二硫化钼涂层 结构形貌 电催化性能

中图分类号: O539; TB321

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202407001

国家“双碳”背景下,随着传统化石燃料的资源限制及使用过程中所带来的环境污染问题,氢能作

为高效而清洁的能源受到了广泛的关注,如何高效持续产氢便成为了研究的热点。电解水制氢作为

收稿日期: 2024-07-03

基金项目: 西物创新行动项目(202301XWCX003); 乐山市科技局项目(23GZD014)

* 联系人: E-mail: yafanjin@163.com

氢气转换的一种重要手段, 装置简单、效率高, 而高效的电催化剂能够极大地降低反应所需的能耗^[1]。近年来, 利用析氢催化剂来提高电解水制氢的效率受到了大量的研究。传统的以贵金属作为析氢催化剂是主要的催化手段, 但是贵金属由于资源有限及高昂的成本限制了其工程化实际应用。随着材料制备与表征技术的进步, 基于以二硫化钼(MoS₂)为代表的非贵金属产氢电催化剂在材料合成、结构调控和机理分析等方面有了很大发展^[1], 具有与贵金属铂类似的析氢吉布斯自由能, 因其廉价和较高的性能引起了广泛的关注。

然而自然界中以半导体性质的 2H 相稳定存在的块材 MoS₂ 电催化产氢性能很差。研究表明, MoS₂ 中催化产氢反应发生的活性位点位于其片层结构的边缘^[2-3]。因此, 获得类金属性质的 1T 相 MoS₂, 增加其电催化剂活性边缘位点是提高电催化性能的一个重要途径。同时作为一种经典的无机石墨烯类似物, MoS₂ 具有典型的层状结构, 其层间通过范德华力结合在一起。通过制备二维 MoS₂ 超薄片虽然可以暴露更多的表面积并促进离子与气体的传输, 但是主要增加的是其(002)晶面的暴露率, 而 MoS₂ 的(002)晶面恰恰是电催化惰性的晶面, 对产氢反应没有增强作用^[4-8]。因此, 提高 MoS₂ 超薄片所暴露的活性边缘位点, 促使其沿着(100)晶面生长是提高其电催化活性的一个很好的解决途径, 而以磁控溅射技术为代表的物理沉积方法是一种解决途径。

因此, 本文采用磁控溅射法在多孔材料泡沫镍(NF)基底上沉积 MoS₂ 涂层, 通过改变溅射功率来探究不同功率对 MoS₂ 涂层形貌结构、晶向生长及其电催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 二硫化钼涂层的制备

本实验采用单极脉冲磁控溅射制备 MoS₂ 涂层, 基底材料采用孔隙率为 88.8% 泡沫镍(NF)。首先将基底材料在去离子水加电子工业清洗剂中超声清洗 8 min, 再用去离子水冲净, 接着分别用酒精和丙酮超声 20 min, 再用酒精冲洗, 最后晾干^[9-10]。沉积前将基底固定在具有自转功能的圆柱形工件架上, 以保证涂层的均匀性; 靶材由 MoS₂ 粉末烧结而成, 纯度 ≥ 99.5%; 靶材到基底的距离约为 15 cm; 本

底真空度为 5×10^{-3} Pa, 向真空室内充入纯度为 99.999% 的 Ar 气, 流量为 65 mL/min。为了提高 MoS₂ 涂层在通电及强腐蚀作用下与基底的结合性能, 溅射过程中先对基底材料进行 15 min 霍尔离子源处理活化, 电压为 500 V, 电流为 1.5 A, 气压为 1.0 Pa; 再进行 5 min 钛(Ti)过渡层溅射处理, 厚度为 226 nm, 功率为 1 kW, 气压为 1.0 Pa。最后进行 MoS₂ 涂层沉积, 溅射气压固定为 1.0 Pa, 基底温度为 25°C, 沉积厚度维持在 2 μm 左右, 溅射功率分别为 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W, 溅射参数如表 1 所示。为保证单面沉积, 将泡沫镍卷绕在筒状体夹具上固定, 溅射过程中固定有泡沫镍的筒状体夹具正对靶材自转。

表 1 不同溅射功率下相同沉积厚度所用沉积时间

Tab. 1 Deposition time for the same deposition thickness under different sputtering power

样品名称	溅射功率	电压	电流	占空比	沉积厚度
1	1000 W	600 V	1.7 A	44%	~ 2.0 μm
2	1500 W	600 V	2.5 A	66%	~ 2.0 μm
3	2000 W	600 V	3.3 A	70%	~ 2.0 μm
4	3000 W	600 V	5.0 A	80%	~ 2.0 μm

1.2 涂层表征与测试

采用日本 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(XRD)测试了不同溅射功率下 MoS₂ 涂层的晶体结构, 利用 thermo scientific Apreo 2C 型扫描电子显微镜(SEM)进行涂层的表面形貌分析, 利用日本 Horiba LabRAM HR Evolution 的拉曼光谱仪(Raman)分析涂层成分。

采用上海辰华 CHI 760E 电化学工作站, 在 1M 氢氧化钾中进行电化学测试, 标准三电极配置, 碳棒作为辅助电极、Hg/HgO 电极作为参比电极, 单面沉积有 MoS₂ 涂层、面积大小为 1 cm² 泡沫镍片箔作为工作电极。扫描速度为 5 mV/s, 电流灵敏度为 0.1(A/V)。所有电位都参考了可逆氢电极(RHE), 添加了 0.098 + 0.0592pH V。

2 实验结果和讨论

2.1 溅射功率对 MoS₂ 涂层表面形貌的影响

作为影响磁控溅射成膜质量的重要工艺参数之一, 靶材溅射功率通过改变占空比对溅射过程中离子沉积质量造成影响从而对涂层形貌产生影响。

如图1所示(a)-(l)为在1000 W、1500 W、2000 W和3000 W的溅射功率下制备的 MoS_2 涂层分别在2 μm 、400 nm、200 nm尺度下扫描电镜(SEM)图像。(a)、(d)、(g)、(j)为在2 μm 尺度下四种溅射功率 MoS_2 涂层表面致密平滑,但有少量的微米级团聚颗粒存在且随着溅射功率的增大,这些团聚颗粒的存在会影响 MoS_2 涂层性能。(b)、(e)、(h)、(k)为在400 nm尺度下放大照片,四种溅射功率制备的 MoS_2

涂层都出现了蠕虫状结构,(e)图是1500 W功率下的结构较疏松,其他功率下较致密。进一步观察,在200 nm尺度下,可观察到1000 W功率下晶粒分布非常致密,1500 W、2000 W和3000 W晶粒分布疏松,孔隙率较大,但2000 W和3000 W时团聚颗粒较多。1500 W功率下蠕虫状结构出现了很多细小的分支,在100 nm尺度下,可以看到明显的分支情况,其边缘暴露接触点位更多。

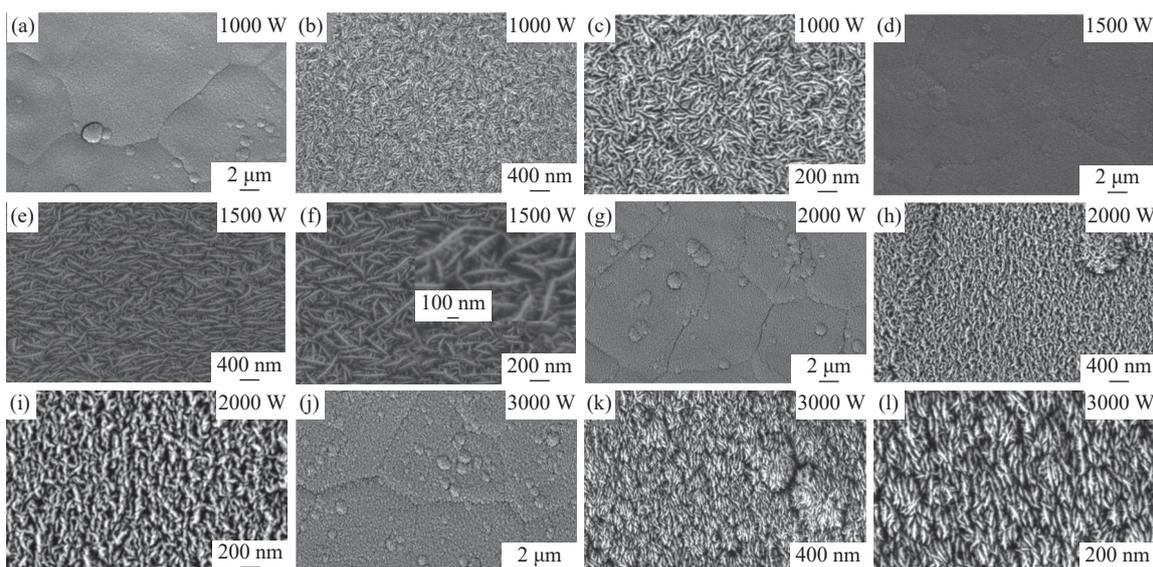


图1 不同溅射功率下的 MoS_2 催化涂层表面形貌。(a)、(d)、(g)、(j)2 μm 尺度;(b)、(e)、(h)、(k)400 nm尺度;(c)、(f)、(i)、(l)200 nm尺度

Fig. 1 Surface morphology of MoS_2 catalytic coating at different sputtering powers. (a), (d), (g), (j) 2 μm scale; (b), (e), (h), (k) 400 nm scale; (c), (f), (i), (l) 200 nm scale

2.2 溅射功率对 MoS_2 涂层物相结构的影响

图2为在1000 W、1500 W、2000 W和3000 W的溅射功率下制备的 MoS_2 涂层的XRD经归一化处理后的衍射图谱。可以看出,在 14.3° 、 33.7° 和 58.3° 处有三个衍射峰,分别对应于 MoS_2 的(002)、(100)、(110)衍射峰,这一结果与 MoS_2 的标准衍射峰(JCPDS卡号#37-1492)一致。在四种功率下制备的样品都存在明显的(100)衍射峰,随着功率增大,出现较明显的(002)和(110)衍射峰。1500 W功率下制备的 MoS_2 涂层出现了(002)、(004)、(100)、(110)四个衍射峰。随着功率进一步增大,(004)衍射峰逐渐消失,2000 W与3000 W功率下制备的 MoS_2 涂层可观测到(100)衍射峰,但比1500 W功率下的衍射峰峰强较弱,上述结果说明 MoS_2 涂层的生长结构可以由溅射功率进行调控。根据BERIT H等^[11]理论计算证实 MoS_2 边缘不饱和配位

的S原子与氢化酶具有相似的氢吉布斯吸附自由能, MoS_2 活跃的位点应当归因于暴露于不饱和Mo和S边缘的(010)和(100)平面,此时生长方向为竖

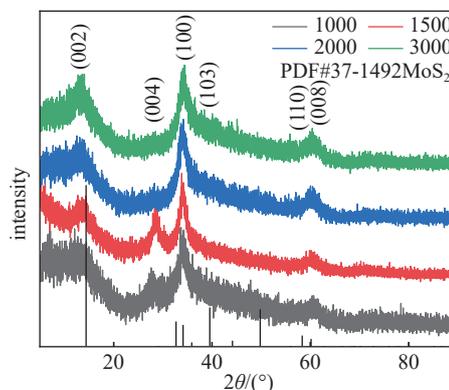


图2 不同溅射功率下制备的 MoS_2 涂层XRD衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of MoS_2 coatings prepared at different sputtering powers

直生长^[12]。

如图 3 所示为分别在 1000 W、1500 W、2000 W、3000 W 溅射功率条件下制备的 MoS₂ 涂层 Raman 图。其中在 376 和 405 cm⁻¹ 附近位置出现了两个拉曼峰, 其分别对应于 MoS₂ 纳米片的层内 E_{2g}¹ 和层外 A_{1g} 振动模式, 对应于硫化钼的响应特点。

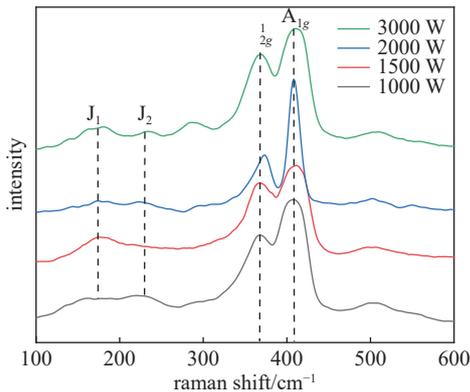


图3 不同溅射功率参数条件下制备的硫化钼涂层拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of molybdenum sulfide coatings prepared under different sputtering power parameters

光谱中 A_{1g} 模峰的相对强度明显强于 E_{2g}¹ 模峰, 说明 MoS₂ 涂层是沿边缘生长, 即 MoS₂ 涂层呈竖直排列。不同功率下制备的 MoS₂ 涂层的拉曼峰与单层 MoS₂^[13] 的 E_{2g}¹ 峰和 A_{1g} 峰相比, E_{2g}¹ 峰和 A_{1g} 峰的峰位置分别向高频方向和低频方向移动, 说明所制备的 MoS₂ 涂层是多层的。已有研究表明, MoS₂ 涂层 Raman 图谱中如果有 J1 或 J2 特征峰的出现说明 1T 相 MoS₂ 的形成。在四种溅射功率下沉积的薄膜, Raman 光谱中都对应出现了 J1 特征峰, 位于 145 cm⁻¹。随着溅射功率的增大, J1 特征峰更加明显, 当功率为 3000 W 时出现了 J2 特征峰, 位于 232 cm⁻¹。说明溅射功率的升高可以促使 MoS₂ 涂层相结构发生改变, 即 MoS₂ 涂层发生了由 2H 相向 1T 相的转变, 且随着功率的升高, 1T 相含量增多。另外较高的溅射功率使得溅射出的离子具有较高动能, 能够在成膜过程中引起 S 原子的滑动, 其能量足以诱导发生 MoS₂ 向金属相转变。

在不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层的 XPS 全谱如图 4(a) 所示。从 XPS 光谱中识别出了 Mo、S、C 和 O 的存在。XPS 光谱中 C 和 O 的出现被归因于因空气暴露而产生的常见表面污染物 C 和 O。如图 4(b) 所示对 Mo 的 3d 轨道进行拟合处理, 存在三个特征峰, 226.3 eV 处的特征峰对应 S 2p 轨道,

229.1 eV 和 232.5 eV 分别对应 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 峰。如图 4(c) 所示, S 2p 轨道分别在 162.1 eV 和 163.2 eV 有两个峰, 分别分配给 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}。根据 X 射线光电子能谱手册, MoS₂ 对应的 S 2p 结合能和 Mo 3d 结合能分别是 162.1 eV 和 229.1 eV, 说明涂层中 S 和 Mo 是以 MoS₂ 形式存在, 即存在 Mo⁴⁺ 和 S²⁻。从 XPS 结果中证明在不同溅射功率下制备的样品中 MoS₂ 的形成。

为进一步研究溅射功率对 MoS₂ 涂层表面形貌

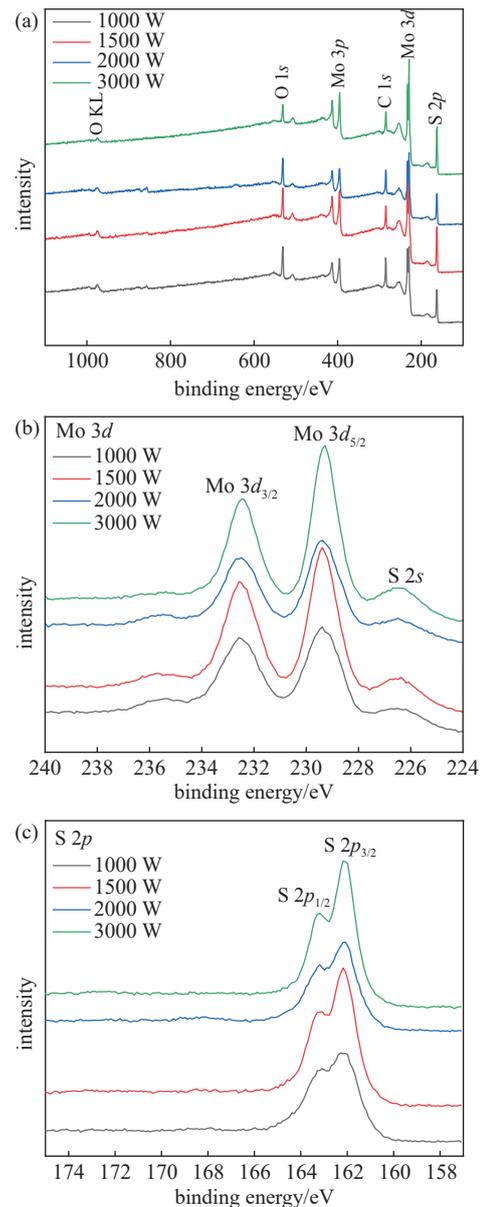


图4 不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层 XPS 谱图。(a)全谱, (b)Mo 3d, (c)S 2p

Fig. 4 XPS spectra of MoS₂ coatings prepared at different sputtering powers. (a) Survey spectra, (b) Mo 3d, (c) XPS diagram of S 2p

的影响,采用原子力显微镜(AFM)分别对在 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层样品的三维(3D)图像进行了表征,如图 5

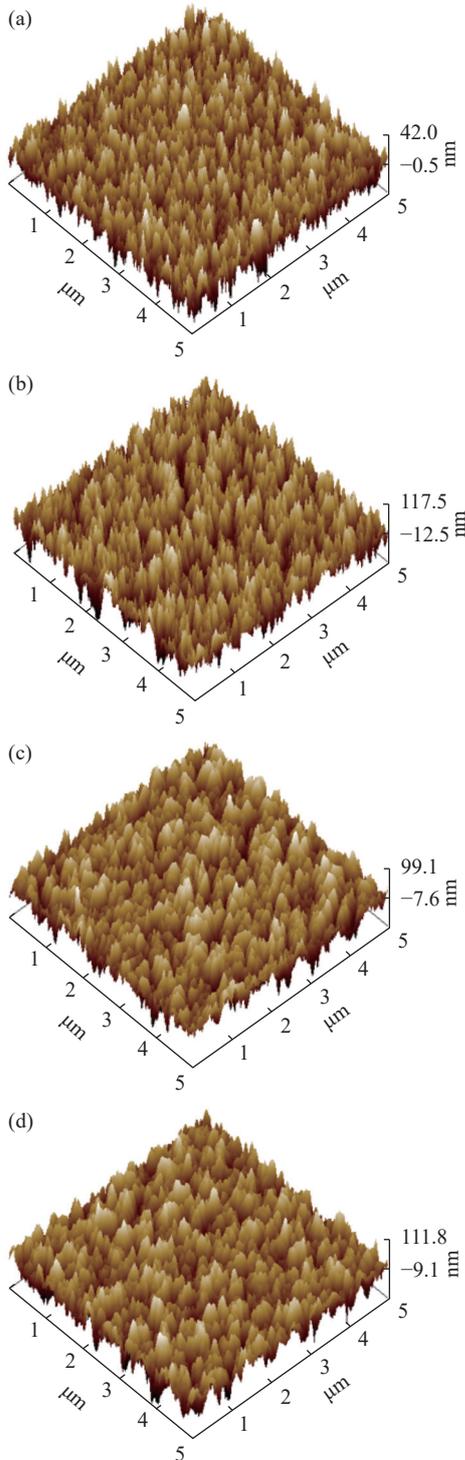


图5 不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层的 AFM 图。(a) 1000 W, (b) 1500 W, (c) 2000 W, (d) 3000 W

Fig. 5 AFM diagram of MoS₂ coatings prepared at different sputtering powers. (a) 1000 W, (b) 1500 W, (c) 2000 W, (d) 3000 W

所示,基体材料为抛光硅片,其粗糙度约为 1 nm。可以看出,所有的研究样品都是由许多竖直排列的柱状结构组成。通过分析可知,溅射功率的变化对 MoS₂ 涂层表面粗糙度有很大影响:随着溅射功率的增大,粗糙度先增大后变小,在 1500 W 时粗糙度最大。其表面粗糙度相对于基准的绝对平均值 Ra 值如表 2 所示。MoS₂ 涂层粗糙越大,柱状纵深长度更长,暴漏的边缘点位更多。

表 2 不同溅射功率下涂层粗糙度 Ra 值

Tab. 2 Ra value of coating roughness under different sputtering power

功率	1000 W	1500 W	2000 W	3000 W
粗糙度 Ra	9.74 nm	29.8 nm	24.2 nm	27.1 nm

2.3 溅射功率对 MoS₂ 涂层电化学性能影响

经过循环伏安法(CV)活化之后,进行线性扫描伏安曲线(LSV)测试。图 6(a)是采用三电极体

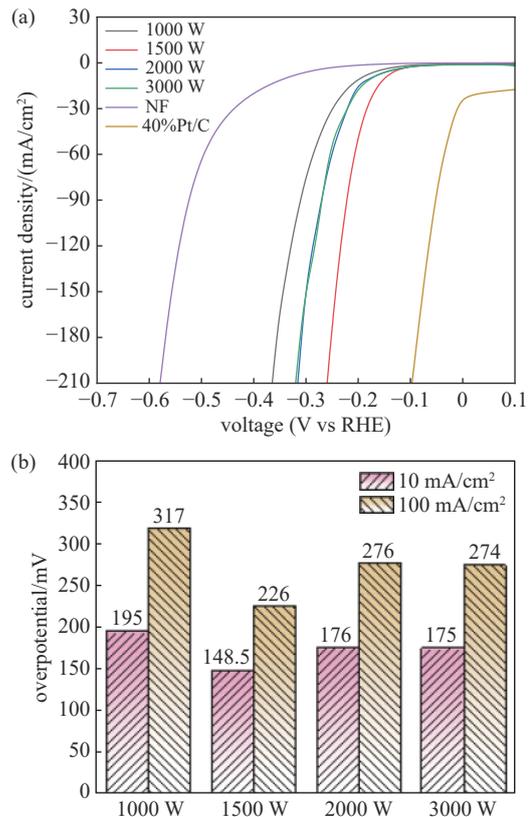


图6 不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层的(a)线性扫描伏安曲线(LSV)与(b)过电位的变化情况

Fig. 6 Changes of (a) linear sweep voltammetry (LSV) and (b) overpotential of MoS₂ coatings prepared at different sputtering powers

系在 1M KOH 溶液中对四种不同功率下制备的 1 cm² 的镍基 MoS₂ 涂层、纯泡沫镍(NF)基底材料进行电化学测试得到的线性扫描伏安曲线(LSV)图, 图 6(b)为起始过电位随溅射功率的变化图。可以看出在 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 不同功率下, MoS₂ 催化涂层在基准电流密度为 10 mA/cm² 时, 其过电位分别为 195 mV、148.5 mV、176 mV 和 175 mV, 比纯泡沫镍(NF)基底材料的 338 mV 起始过电位大大降低; 在基准电流密度为 100 mA/cm² 其过电位分别为 317 mV、226 mV、276 mV 和 274 mV, 比纯泡沫镍(NF)基底材料的 531 mV 起始过电位明显降低, 但比 40%Pt/C 材料的过电位高。随着溅射功率增大, 起始过电位先减小后增大, 当溅射功率为 1500 W 时, MoS₂ 催化涂层在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 时其起始过电位最小分别为 148.5 mV 和 226 mV。

对比分析可知, 四种不同功率下的 MoS₂ 涂层样品电化学析氢催化性能比 NF 基体材料析氢催化性能好, 说明 MoS₂ 涂层具有催化效果, 而且功率的变化对 MoS₂ 涂层的催化效果具有一定的影响。这是由于四种溅射功率下 MoS₂ 发生了由 2H 相向 1T 相的转变, 而 1T 相 MoS₂ 具有类金属性质, 其导电性和亲水性更好, 所以四种溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层比基体材料具有更小的过电位及更优异的析氢催化性能。

利用塔菲尔斜率对 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 电催化析氢的动力学过程进行分析。首先利用塔菲尔方程分别对 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 极化曲线的线性部分进行拟合, 得到不同功率下的塔菲尔斜率。如图 7 所示, 1000 W、1500 W、2000 W 和 3000 W 的塔菲尔斜率分别为 113、72、132 和 109 mV dec⁻¹, 这一结果表明功率的改变可以影响 MoS₂ 涂层的电催化析氢动力学过程, 同时 1500 W 的塔菲尔斜率最低, 说明 1500 W 具有最快的电催化析氢动力学过程。

测量固定电位下的阻抗, 设置电催化剂的频率范围为 0.01 Hz-100 kHz, 处理绘制电催化剂的 EIS 图谱, 对电催化析氢反应动力学过程进行分析。如图 8 所示, 相比于 1000 W(11.85 Ω)、2000 W(5.165 Ω)、3000 W(6.03 Ω)阻抗, 1500 W 时具有最低的阻抗为 2.93 Ω, 意味着在 1500 W 时, 电催化析氢过程电子传输速率最快, 有利于促进电催化析氢性能, 这一

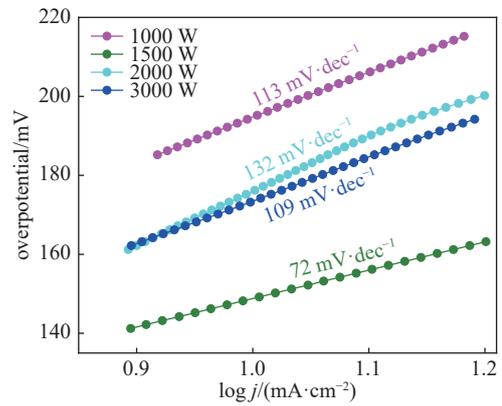


图7 不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层的塔菲尔斜率
Fig. 7 Tafel slope of MoS₂ coatings prepared at different sputtering powers

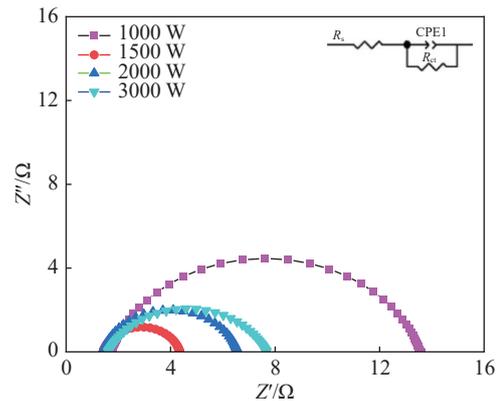


图8 不同溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层的阻抗图
Fig. 8 Nyquist plots of MoS₂ coating prepared at different sputtering power

结果与 LSV 的测试结果一致。

3 结论

采用单极脉冲磁控溅射方式通过改变占空比来改变溅射功率, 从而影响磁控溅射成膜质量。本文采用磁控溅射法在泡沫镍(NF)基底上制备了 MoS₂ 催化涂层, 通过改变磁控溅射功率来研究不同溅射功率对 MoS₂ 涂层微观结构、组织形貌以及电催化起始过电位的影响。结果表明:

(1)四种不同溅射功率制备的 MoS₂ 涂层电催化析氢催化性能明显优于基体材料, 说明利用磁控溅射法制备的 MoS₂ 涂层具有明显的催化效果。

(2)采用磁控溅射法在泡沫镍(NF)基底上沉积了 MoS₂ 涂层, 不同的溅射功率下制备的 MoS₂ 涂层都出现了具有更好导电性和亲水性的 1T 金属相, 同时在四种溅射功率下 MoS₂ 涂层都表现出沿(100)晶面择优取向, 暴露出不饱和的活性位点, 在 1500 W

功率下(100)衍射峰较强,沿(100)面择优取向更多,且微观形貌蠕虫状结构出现了很多细小的分支,通过AFM分析1500 W下粗糙度最大,暴露活性位点更多,电化学催化性能更好。

(3)溅射功率对MoS₂涂层电化学催化性能有很大影响,随着溅射功率的增大,MoS₂涂层析氢催化起始过电位先减小后增大,在1500 W时具有最低的起始过电位,其在基准电流密度为10 mA/cm²时起始过电位为148.5 mV,在基准电流密度为100 mA/cm²其过电位为226 mV,通过塔菲尔斜率和电化学阻抗也证明了1500 W时电化学性能最好。

参 考 文 献

- [1] Sun X, Liu W H, Zhu K J, et al. Research progress on preparation of metallic phase MoS₂ and electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(10): 46–51 (孙心, 刘文辉, 朱开金, 等. 金属相MoS₂的制备及其电催化析氢的研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 46–51 (in Chinese))
- [2] Hou Z Q, Long J P, Shu Z Z, et al. Research progress of two-dimensional layered transition metal sulfides in the field of energy storage[C]// 2017 China (International) Functional Materials Science, Technology and Industry Forum Proceedings, 2017: 4 (候志前, 龙剑平, 舒朝著, 等. 二维层状过渡金属硫化物在储能领域的研究进展[C]// 2017中国(国际)功能材料科技与产业高层论坛论文集, 2017: 4 (in Chinese))
- [3] Zhang C. Synergistic promotion of electrocatalytic oxygen evolution by two-dimensional NFEL-LDH /Mo(OS)_x nanosheets[J]. *Nonferrous Metals Materials and Engineering*, 2022, 43(4): 21–27 (张成. 二维 NiFe-LDH/Mo(OS)_x 纳米片协同促进电催化析氧反应[J]. *有色金属材料与工程*, 2022, 43(4): 21–27 (in Chinese))
- [4] Ding S S. Preparation of four kinds of composite materials and their electrochemical hydrogen evolution properties[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016 (丁双双. 四种复合材料的制备及其电化学析氢性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016 (in Chinese))
- [5] Zhang X H. Preparation and Properties of ultra-thin MS₂ (M=Mo, W) nanosheets[D]. Jiangsu University, 2014 (张向华. 超薄 MS₂(M=Mo, W)纳米片的制备与性能研究[D]. 江苏大学, 2014 (in Chinese))
- [6] Gong C Y. Study on Structure and properties of Molybdenum disulfide thin films prepared by magnetron sputtering[D]. Guilin University of Technology, 2020 (巩晨阳. 磁控溅射制备二硫化钼薄膜的结构与性能研究[D]. 桂林理工大学, 2020 (in Chinese))
- [7] Yang R. Synthesis of two-dimensional nickel-based nanomaterials and their application in energy conversion[D]. Lanzhou University, 2022 (杨蕊. 二维结构镍基纳米材料的合成及其在能源转换中的应用研究[D]. 兰州大学, 2022 (in Chinese))
- [8] Wu K Y, Liu Q Lu Y Y, et al. Al₂O₃ thin films prepared by magnetron sputtering and their corrosion resistance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(2): 2209–2213 (吴坤尧, 刘强, 鲁媛媛, 等. 磁控溅射制备 Al₂O₃ 薄膜及耐蚀性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(2): 2209–2213 (in Chinese))
- [9] Chen W. Preparation of MoS₂ thin films by RF magnetron sputtering[D]. Jiangsu University, 2008 (陈威. 射频磁控溅射法 MoS₂ 薄膜制备研究[D]. 江苏大学, 2008 (in Chinese))
- [10] Gao J, Lei W. Preparation of bimetallic carbide composites and their hydrogen evolution properties[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2019, 47(3): 348–354 (高静, 雷薇. 含双金属碳化物复合材料的制备及其析氢性能研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2019, 47(3): 348–354 (in Chinese))
- [11] Berit H, Jens K. Nørskov, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(15): 5308–5309
- [12] Chen X P, Xing G J, Xu L F, et al. Vertically aligned MoS₂ films prepared by RF-magnetron sputtering method as electrocatalysts for hydrogen evolution reactions[J]. *Composite Interfaces*, 2020, 28(7): 707–716
- [13] Li S L, Song H S. Quantitative raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 7381–7388