

二维过渡金属硫属化合物氧还原反应催化剂的研究进展

孙 炼, 顾全超, 杨雅萍, 王洪磊, 余金山, 周新贵

(国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 氧还原(ORR)反应是燃料电池等清洁能源阴极的关键反应, 其反应动力学复杂, 阴极需使用 Pt 等贵金属催化剂。然而 Pt 价格昂贵, 且载体炭黑在高电位环境下稳定性欠佳, 导致电池部件成本高且寿命短。二维过渡金属硫属化合物(2D TMDs)具有高比表面积与可调节的电学性能, 且稳定性强, 有望在维持活性的同时提高燃料电池阴极的耐久性。本文梳理了近年来 2D TMDs 在 ORR 催化剂领域的最新研究进展: 首先概述了 2D TMDs 的结构、性质及 ORR 反应机理; 其次分析了调控 2D TMDs 的 ORR 性能策略, 包括异质元素掺杂、相转变、缺陷工程与应力工程等, 介绍了 2D TMDs 基异质结构对 ORR 性能的提升作用; 最后, 针对该领域目前存在的挑战进行展望与总结。

关键词: 氧还原反应; 二维材料; 过渡金属硫属化合物; 电催化; 综述

中图分类号: O614 文献标志码: A

Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction

SUN Lian, GU Quanchao, YANG Yaping, WANG Honglei, YU Jinshan, ZHOU Xingui

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) is the key reaction in cathode for fuel cells. Because of the sluggish kinetics, platinum (Pt) is widely used as the electrocatalysts for ORR. However, the high cost of Pt and poor stability of carbon black support under high voltage limit the commercialization and durability of fuel cells. Two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) possess large specific area, tunable electronic structure, and high chemical stability, making them a good candidate for ORR catalysts with high activity and durability. This paper reviews the recent progress of 2D TMDs-based ORR electrocatalysts. First, crystal structure, electronic properties, and ORR reaction mechanism are briefly introduced. Then some strategies for adjusting ORR performance of 2D TMDs are summarized, including heteroatom doping, phase conversion, defect engineering, and strain engineering. Meanwhile, the ORR activity enhancement arising from 2D TMDs-based heterostructures is also analyzed. Finally, perspectives are given for current issues and their possible solutions.

Key words: oxygen reduction reaction; two-dimensional material; transition metal dichalcogenide; electrocatalysis; review

收稿日期: 2022-03-08; 收到修改稿日期: 2022-04-12; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1900603) National Key R&D Plan (2018YFB1900603)

作者简介: 孙 炼(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: sunlian12@nudt.edu.cn

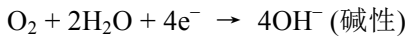
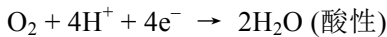
SUN Lian (1993-), male, PhD candidate. E-mail: sunlian12@nudt.edu.cn

通信作者: 周新贵, 教授. E-mail: zhouxinguilmy@163.com

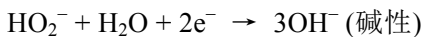
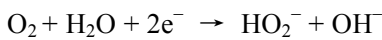
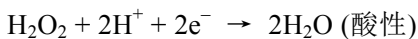
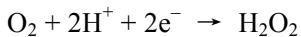
ZHOU Xingui, professor. E-mail: zhouxinguilmy@163.com

以燃料电池^[1]与金属-空气电池^[2]为代表的新型能源器件具有环境友好性与能量转换高效性,对于实现“碳达峰”、“碳中和”目标具有重大意义。上述能源器件阴极均涉及氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR),该反应可分为直接四电子路径与两电子路径^[3]。在电池运行中,研究者期望阴极 ORR 沿直接四电子路径反应以提高能源转化效率,其具体反应式如下:

直接四电子路径



两电子路径



目前,炭载铂(Pt/C)以其优异的活性成为应用最广泛的 ORR 催化剂^[4-7]。然而实际应用中,电池阴极常处于高电位与强酸/碱环境,使炭黑载体发生严重电化学腐蚀,造成表面 Pt 颗粒溶解或团聚,进而影响催化剂的长期稳定性^[8-10]。因此,研究者们期望找到一种活性高且耐腐蚀的 ORR 催化剂,以延长能源器件寿命^[11-13]。近年来,以石墨烯^[14]为代表的层状二维纳米材料因其尺寸效应带来的独特电子结构与电磁性质,在电催化剂领域获得了大量关注^[15-20]。其中,二维过渡金属硫属化合物(Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides, TMDs, 2D TMDs)能够形成独特的晶体与能带结构,具有可比肩石墨烯的电学性能^[21]。同时,TMDs 优异的强度与稳定性使其在严苛环境中能够维持自身结构,保证了催化剂的耐久性^[22]。虽然目前已有部分关于 2D TMDs 电催化剂的综述,但尚未见到聚焦于 2D TMDs 的 ORR 催化性能的总结文献。本文综述了 2D TMDs 在 ORR 催化领域的应用进展,主要包括:1) 2D TMDs 的结构与性质;2) 2D TMDs 片层 ORR 催化剂的性能调控;3) 2D TMDs 异质结构 ORR 催化剂的性能调控,并对 2D TMDs 在 ORR 催化领域的应用前景及挑战进行总结和展望。

1 2D TMDs 的结构与性质

1.1 2D TMDs 的晶体结构与电学性质

TMDs 的化学式为 MX_2 , 其中 M 为过渡金属元素,包含 IV 族(如 Ti)、V 族(如 V、Nb)、VI 族(如 Mo、W)、VII 族(如 Re、Tc)与 X 族元素(如 Pd、Pt),

X 代表硫属元素(如 S、Se)。2D TMDs 具有与石墨烯类似的片层状结构,其相态包含 1T、2H 与 3R^[23],其中数字代表晶胞中 X-M-X 层的数量,字母代表晶系(四方晶系、六方晶系、菱方晶系),如图 1 所示。1T 相与 2H 相是 2D TMDs 较为常见的两种晶型,1T 相在发生扭曲的情况下还可以转变为 1T', 1T'' 等亚稳相^[24]。

TMDs 的电学特性与其 d 轨道中的电子密切相关:对于 2H 型 TMDs,其过渡金属原子的未成键 d 轨道无孤对电子,呈现半导体性质;而对于 1T 型 TMDs,未成键的 d 轨道存在孤对电子,呈现类似金属的导电性^[25]。随厚度减小,2D TMDs 的能带结构因量子限域效应发生了巨大改变。以 MoS_2 为例^[26](图 2):对于块体 MoS_2 ,其带隙宽度为 1.29 eV,属于间接带隙半导体;随着 MoS_2 原子层数不断减少,其带隙不断增大,直至单原子层 MoS_2 的带隙达到最大,变为直接带隙半导体。同时,2D TMDs 的边界效应使其边缘不饱和配位原子产生催化反应能力^[27-28]。因此,2D TMDs 较其块体材料而言在催化领域具有更广阔的应用前景。人们不断深入研究 2D TMDs 的电子结构,特别是利用多电子光子效

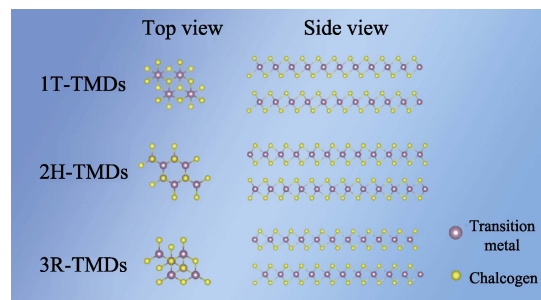


图 1 2D TMDs 的结构与晶型
Fig. 1 Structures and crystal forms of 2D TMDs

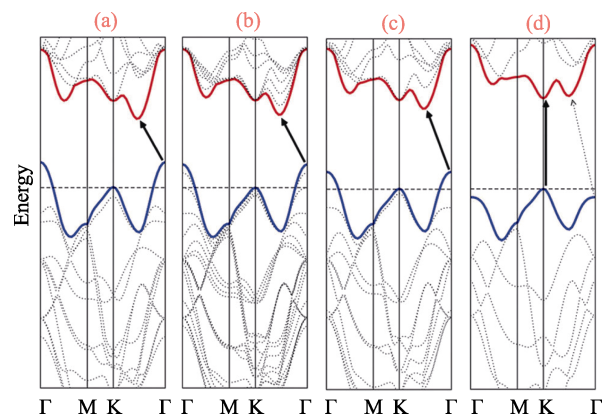


图 2 (a) 块体结构 MoS_2 , (b) 三层结构 MoS_2 , (c) 双层结构 MoS_2 与 (d) 单层结构 MoS_2 经过计算后得到的带隙^[26]
Fig. 2 Calculated band structures of (a) bulk MoS_2 , (b) quadrilayer MoS_2 , (c) bilayer MoS_2 , and (d) monolayer MoS_2 ^[26]

应^[29]、分子动力学^[30]等手段研究其激子动力学模式, 不断挖掘 2D TMDs 的催化性能与电子结构间的内在联系。

目前合成 2D TMDs 的策略可归类为“自上而下”法与“自下而上”法两种。其中, “自上而下”法是利用 TMDs 层间的弱范德瓦尔斯力作用, 从块体中剥离二维层状结构的方式, 包含超声辅助剥离法^[31]、机械剥离法^[32]、溶剂插层剥离法^[33]等。但该方法耗时、产率低, 且产物尺寸与形貌难以控制。“自下而上”法则是在含过渡金属与硫属元素的化合物源经溶解/升华、沉积与反应得到 2D TMDs 的方式。其中, 水热合成法因操作简便等优势成为最常用的合成手段之一^[34-35]。然而, 受反应温度限制($<220\text{ }^{\circ}\text{C}$), 水热合成产物难于调控组分与结构。化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)是另一种得到广泛应用的自下而上合成方式, 其最大优势是可通过调节参数, 如原料比、沉积温度、载气流量与成分等, 较好地控制产物的组成与形貌^[36-38]。但目前仅有少数 2D TMDs 可通过 CVD 法得到, 如 MoS_2 、 MoSe_2 、 MoTe_2 、 WS_2 、 WSe_2 等^[39]。总之, 目前合成 2D TMDs 的方法呈现多样化。然而, 上述方法仍然存在效率低、产物结构不符合期望等缺陷, 在一定程度上制约了 2D TMDs 的产业化。

1.2 2D TMDs 在 ORR 催化剂领域的应用潜力

根据不同的反应环境, ORR 反应机理也有所区别(协同机制与解离机制), 但均涉及 O_2 分子的活化、含氧中间体(一般为 O^* 或 OH^*)的生成与还原等步骤(图 3(a))^[3]。一般认为, 催化剂对中间体的吸附与解离是 ORR 反应的决速步骤^[40]: 根据氧吸附能与 ORR 活性间的关系^[41], 催化剂对含氧分子的吸附能应处于“火山曲线”顶端附近才能达到最佳效果(图 3(b))。目前, 已有多位学者^[42-44]通过理论计算研究了一系列 2D TMDs 在多种电催化反应中的作用机制, 结果表明片层边缘配位不饱和原子可通过优化中间体吸附能降低反应势垒, 被视为催化剂的活性位点。

对于 2D TMDs 而言, 单原子层/多原子层结构使其具有较大的比表面积, 对催化反应中间体更加敏感。同时, 虽然单一 2D TMDs 结构仅有边缘原子处于配位不饱和态, 但通过修饰手段, 大量面内原子也可以对含氧中间体产生活化与吸附作用。此外, 二维材料的模型较为简单, 使得采用分子动力学、第一性原理等计算手段预测 2D TMDs 的 ORR 性能成为可能^[23]。综上所述, 2D TMDs 具有尚未被发掘的巨大 ORR 催化潜力。

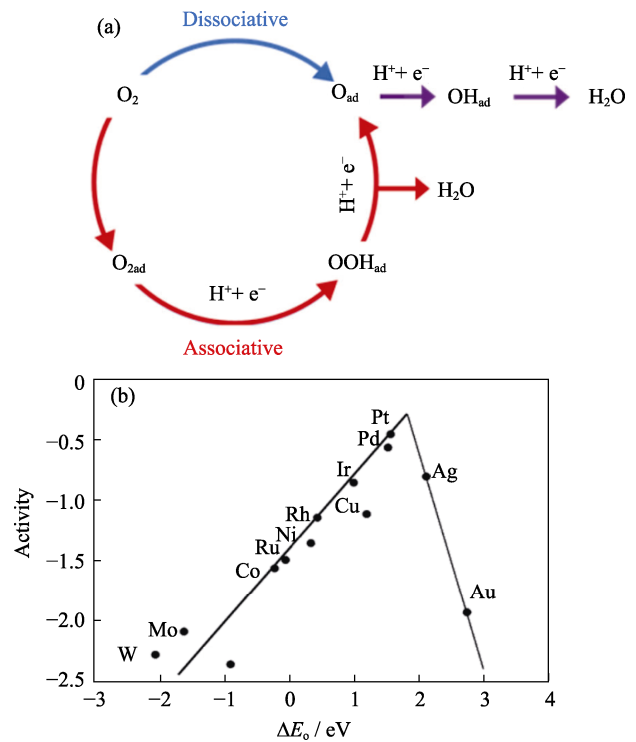


图 3 ORR 催化剂的设计理论^[3, 41]

Fig. 3 Designing strategy for ORR catalysts^[3, 41]

(a) ORR mechanism with blue arrow representing dissociative mechanism, red arrows representing associative mechanism, and purple arrows representing the parts involving both mechanisms^[3]; (b) “Volcano plots” showing relationship between oxygen binding energy and maximal activity^[41]

Colorful figures are available on website

2 2D TMDs 层状结构的 ORR 性能调控

如上节所述, 尽管 2D TMDs 具有能够比肩石墨烯的优异电学性能, 但较弱的导电能力和较少的活性位点极大地制约了其电催化性能。为此, 研究者们不断通过各种方式激发 2D TMDs 的 ORR 催化活性。提高 2D TMDs 层状结构的催化活性可从增加边缘活性原子数目和激活面内原子催化活性两个方面入手。典型的几种手段包含异质元素掺杂、相转变、缺陷工程、应力工程等。表 1 总结了一些代表性 2D TMDs 层状结构 ORR 催化剂的性能指标。

2.1 异质元素掺杂

向 2D TMDs 的面内或边缘掺杂异质元素能够改变原有原子的电子结构, 进而改变其对含氧中间体的作用行为, 达到调控 ORR 性能的目的^[50]。同时, 一些异质元素(特别是贵金属)本身对含氧中间体的吸附能处于“火山曲线”顶点附近, 起到活性位点作用^[51-52]。根据异质元素在 MX_2 结构不同的掺杂位置, 异质元素掺杂可分为 M 位掺杂与 X 位掺杂两种形式。

表 1 典型 2D TMDs 层状结构 ORR 催化剂的性能
Table 1 Properties of typical 2D TMDs-based ORR catalysts

Catalyst	Electrolyte	Onset potential / V (vs. RHE)	Half-wave potential / V (vs. RHE)	Electrons transfer number, <i>n</i>	Ref.
P-MoS ₂ -0.2	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.96	0.80	3.60	[45]
I-PdSe ₂ -50	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	–	0.76	3.67	[46]
Ag/MoS ₂	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.90	0.83	3.98	[47]
2H+1T-FeSe@NC	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	0.97	0.80	3.90	[48]
O-MoS ₂ -87	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.94	0.80	3.49	[49]

M 位掺杂常选用金属元素, 而具有高催化活性的贵金属是首选。Upadhyay 等^[53]通过 DFT 计算发现向原本具有 ORR 催化惰性的单原子层 2D MoSe₂ 表面负载少量 Pt 原子后, 由于 Pt 的内层 5d 电子与基体相互作用, MoSe₂ 的禁带宽度可由 2.21 eV 骤降至 ~0 eV, 呈现金属态。随后他们计算 ORR 反应中间过程的势垒, 发现 Pt-MoSe₂ 从热力学和动力学角度均适合 ORR 反应(图 4(a))。Hwang 等^[54]预测了 48 种以 2D TMDs 为基底的单原子催化剂的 ORR 性能, 结果表明 Pt 或 Pd 单原子与 MoS₂ 或 NbS₂ 复合时 ORR 活性最高。在上述理论研究的基础上, 研究者们探索出多种向 2D TMDs 掺杂贵金属的方法。如 Shi 等^[55]采用电置换反应, 在预先电沉积 Cu 的一系列 2D TMDs 基底上负载了单原子 Pt₁, 其负载量可达质量分数 4.1%~5.1%(图 4(b))。其它 M 型掺杂的实现方式还包括物理混合^[56]、水热还原^[57]、外延生长法^[58]等。一些非贵金属在 2D TMDs 基底中也展现出可与贵金属媲美的催化活性。Tian 等^[59]研究了 Fe、Ni 与 Co 三种非贵金属在 IVB-VIIB 族 TMDs 上的 ORR 催化活性。上述非贵金属在基底中均为带正电的活性中心, 特别是 Fe@TMDs 的电荷转移作用较强, 使*OOH/*OH 中间体的吸附能增大, ORR 活性最高。基于此, 他们研究了一系列 M@TMDs 结构的 ORR 热力学性能。

X 位掺杂则选用与硫属元素相近主族的元素(如 O、N、P、B 等)对 2D TMDs 进行改性。由于这些元素的外层电子排布与硫属元素存在差异, 因此掺杂后 2D TMDs 的电子结构发生改变, 进而导致带隙与电导率变化, 同时与掺杂元素相邻的面内原子催化活性也能够得到激发。然而, 目前对 X 位掺杂 2D TMDs 的 ORR 具体机制尚存争议。以 P 掺杂 2D MoS₂ 为例, Zhang 等^[60]的 DFT 研究表明 P-MoS₂ 更容易沿协同机制(O₂*+H⁺+e⁻→OOH*, 势垒 0.11 eV)而非解离机制(O₂*→2O*)进行, 同时*OOH→O*的转化步骤自由能变化为正(+2.01 eV), 使 P-MoS₂ 不适宜作为 ORR 催化剂。然而 Liu 等^[61]发现 P-MoS₂ 的 ORR 活性与 P 掺杂量密切相关: 当 P 掺杂量达到原

子分数 3.7%时, 与掺杂原子相近的 Mo 原子展现出强氧吸附能力, 与 Huang 等^[45]的实验结果吻合(图 5(a)), 这是由于 P 掺杂使周围的 Mo 原子将 O₂*有效解离成 O*, 且 P 原子在面内或边缘位置均能起到相同效果(图 5(b))。上述工作为长期以来解决困扰研究者们的重要问题——元素掺杂量与 ORR 作用机制的关系提供了一定指导。除掺杂单个元素外, 掺杂多种异质元素可发挥各种元素间的协同作用, 还能够有效减少贵金属用量^[62-63]。然而, 由于 2D TMDs 的大部分面内原子处于稳定结构, 外来元素掺入晶格在实验角度上存在一定挑战, 因此目前相关研究大多仍然处于理论预测阶段。今后的工作首先要解决高质量 2D TMDs 的合成问题, 以便更好地调控其性能。同时仍需要聚焦于开发更有效的策略引入外来元素, 如 Gong 等^[64]报道的插层法将异质元素引入 2D TMDs 的片层间。另外, 先进表征技术(如原位观测技术、同步辐射技术等)也有助于更加深入了解掺杂后 2D TMDs 组成与电子结构之间的关系。

2.2 相转变

2013 年, Voiry 等^[65]发现使用 1T 相 WS₂ 取代传统 2H 相结构后, 电解池的电导率与电流密度提高了 5 倍以上。从此, 1T 相 TMDs 的电催化性能得到了广泛关注^[66-67]。但由于其热力学的亚稳态, 大部分纯净 1T 相 2D TMDs 的制备存在一定困难。Sadighi 等^[68]使用钠离子插层法在削弱 2H-MoS₂ 层间范德瓦尔斯力的同时晶体发生 2H→1T 相转变, 得到的 1T-MoS₂ 纳米片与碳纳米管(CNT)复合后具有与 Pt/C 比肩的 ORR 催化活性(图 6)。但这种 2D 1T-MoS₂ 在空气中极易转变为 2H 相, 导致催化剂的稳定性欠佳。近来, 研究发现一些金属元素(如 Re, Mn 等)可通过电子供体作用稳定 1T-TMDs^[69-70]。同时, 通过等离子体轰击、磁场诱导转化、热电子轰击^[71-72]等方式能够获得较稳定的 1T/2H 杂化相。Wang 等^[73]通过将 2H-MoS₂ 置于 Ar/P 混合气氛煅烧, 利用 P 原子向 MoS₂ 插层得到 1T-2H 杂化态 2D MoS₂, 其电导率相较 2H MoS₂ 块体提升了 500 倍以上。

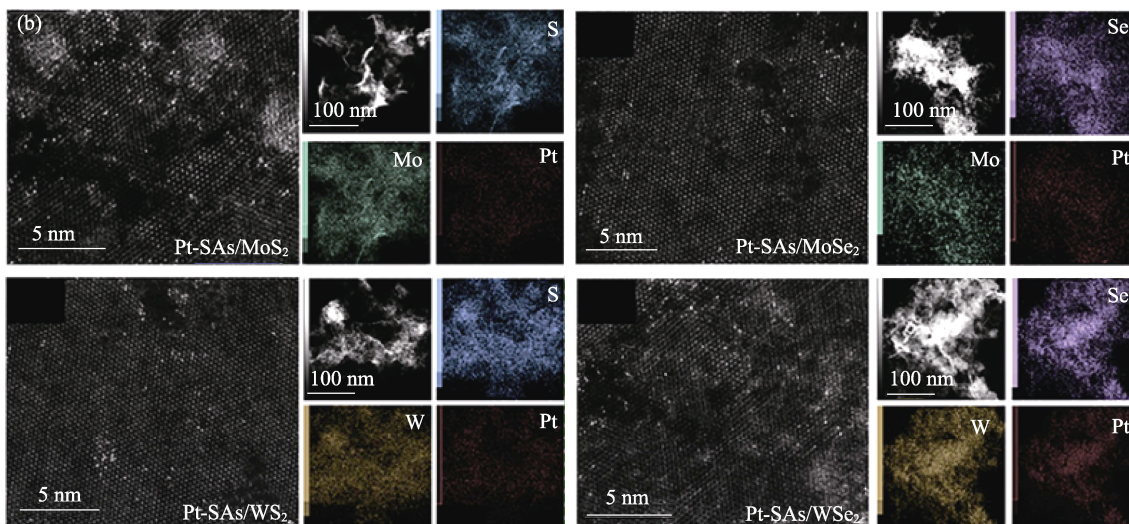
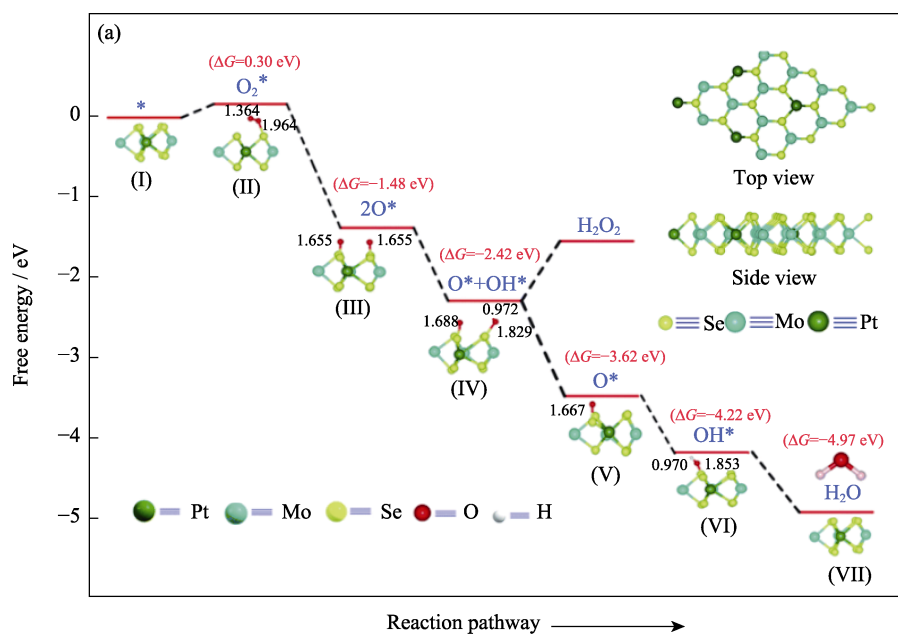


图 4 2D TMDs 的 M 位掺杂^[53, 55]

Fig. 4 M-position doping for 2D TMDs^[53, 55]

(a) ORR energy barrier for Pt-MoSe₂ with insets showing crystal structures^[53]; (b) TEM images of Pt-SAs/2D TMDs prepared by galvanic replacement^[55]

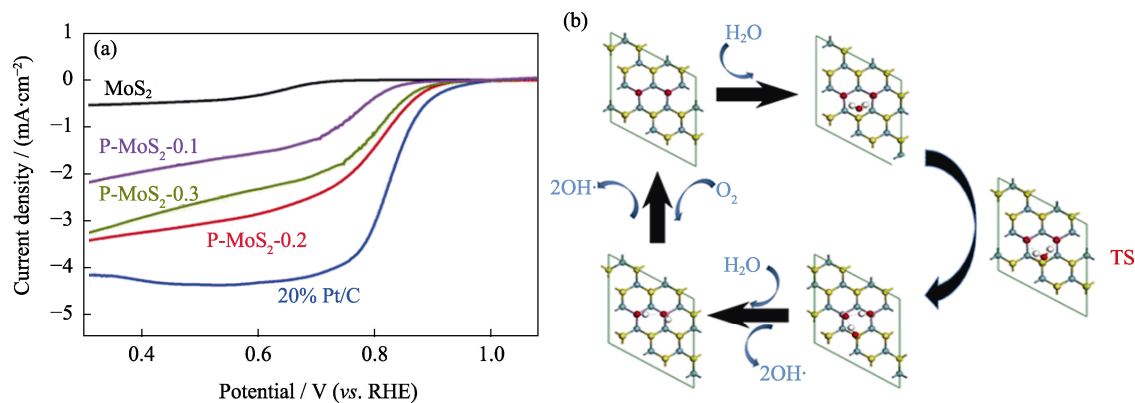


图 5 2D TMDs 的 X 位掺杂^[45, 61]

Fig. 5 X-position doping of 2D TMDs^[45, 61]

(a) ORR polarization curves of P-MoS₂ in 0.1 mol·L⁻¹ KOH^[45]; (b) Corresponding possible reaction mechanism^[61]

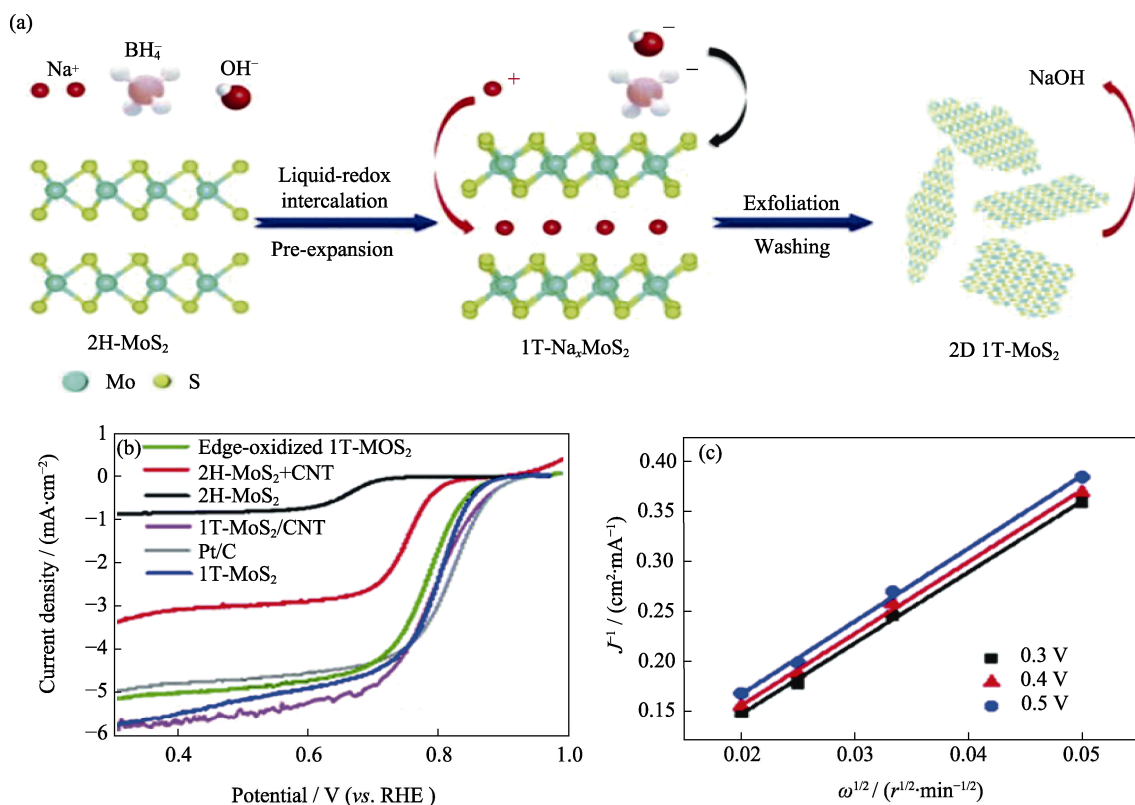


图 6 由 2H-MoS₂ 相转变制备 1T-MoS₂ 纳米片的(a)示意图及其(b)在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 的 ORR 极化曲线与(c)K-L 曲线^[68]

Fig. 6 (a) Preparative schematic illustration by phase conversion from 2H-MoS₂, (b) ORR polarization curves in 0.1 mol·L⁻¹ KOH, and (c) corresponding K-L plots of 1T-MoS₂^[68]

Colorful figures are available on website

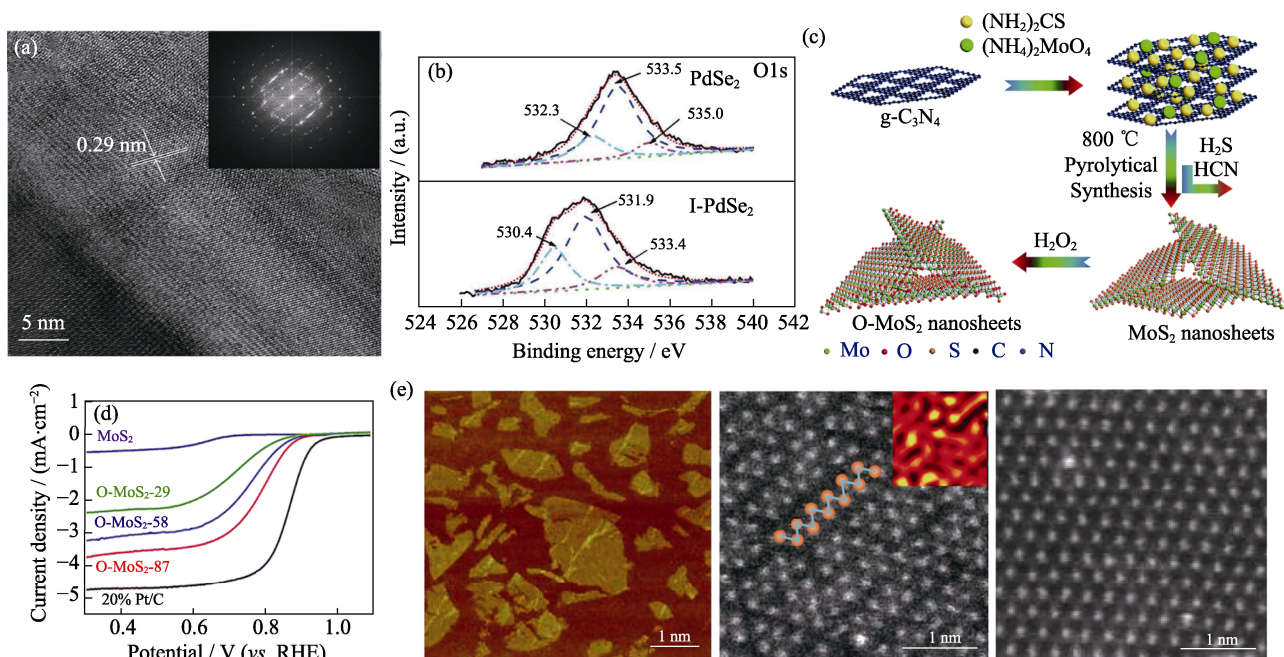
目前 2H 相 TMDs 向 1T 相转化的方法大多条件严苛, 且不同相的比例难于精确控制, 限制了 1T-TMDs 的广泛应用。今后相关研究仍需要致力于探索较为简便的相转变手段, 尤其是针对 VB 族 TMDs 的相转变手段至今几乎未见报道^[24]。同时, 将相转变与相稳定手段(如掺杂异质元素)结合能够得到更加稳定的杂化相 2D TMDs 产物。需要指出的是, 2D TMDs 的相转变过程不可避免会引入缺陷与应力, 在评估相关性能时需要考虑上述因素。

2.3 缺陷工程

2D TMDs 的面内结构完整, 难以产生催化活性与高电导率。为此, 研究者们尝试引入缺陷破坏 2D TMDs 的面内结构, 以暴露更多配位不饱和原子, 提高活性位点数目。X 空位是一种最常见的缺陷^[34, 74], 这是由于 X 空位通常是一系列电催化反应的有效活性位点^[75-76]。Koh 等^[46]采用锂离子(Li⁺)插层法从 PdSe₂ 块体剥离出 2D 纳米片。由于 Li⁺的体积大于 PdSe₂ 的层间距, 在 PdSe₂ 晶格中引入残余应力, 最终形成大量 Se 空位。X 射线光电子能谱(XPS)表征证实了 Se 形成了空位及其对氧气的增强吸附作用(图 7(a, b))。该 2D PdSe₂ 的 ORR 塔菲尔斜率为

64 mV·dec⁻¹, 小于 Pt/C 的 67 mV·dec⁻¹, 表明 ORR 的动力学得到有效促进。通过改变缺陷引入方式可以在 2D TMDs 表面引入不同比例的缺陷。以 MoS₂ 为例, 目前报道的 S 空位引入量在原子比 12.5%至 15.62%(表面)之间^[23]。

引入缺陷也使异质元素掺杂更为简便。Huang 等^[49]利用石墨相氮化碳作为自牺牲模板得到 O-MoS₂ 结构(图 7(c))。由于氮化碳模板在烧结过程中释放大量气体, 得到的 MoS₂ 纳米片具有多孔形貌, 暴露了大量边角活性原子, 有助于提升电催化活性。在碱性环境中, O-MoS₂ 的 ORR 半波电位达到 0.80 V (图 7(d))。然而, 引入缺陷在一定程度上会破坏 2D TMDs 的完整结构, 降低原有电导率。目前虽然可以通过理论计算的方式预测缺陷的最优存在形式与数量, 尤其是机器学习技术使得识别与构建缺陷更加简便, 但在实际操作中仍然缺少向 2D TMDs 精确定量引入缺陷的方法, 特别是向大面积 2D TMDs 引入规整缺陷对其实际功能器件应用具有重要意义。通过“自下而上”法在合成 2D TMDs 过程中构建缺陷可作为未来研究的重要方向。另外, 表征与识别缺陷需要借助更加精确的观测手段, 如球差校正透射电子显微镜、超景深显微镜等。

图 7 2D TMDs 的缺陷工程与应力工程调控^[46, 49, 65]Fig. 7 Defect and strain engineering of 2D TMDs^[46, 49, 65]

(a) TEM images and (b) O1s XPS spectra of defected I-PdSe₂^[46]; (c) Schematic illustration of synthesis of O-MoS₂; (d) ORR polarization curves in 0.1 mol·L⁻¹ KOH of O-MoS₂^[49]; (e) AFM (left) and TEM (middle and right) images of 2H-1T WS₂ showing the formation of strain^[65]

2.4 应力工程

催化剂中存在的应力能够改变体系态密度, 进而影响催化剂对氧吸附行为^[77]。而 2D TMDs 的单原子层/多原子层结构使得应力的产生与引入更加容易^[78]。Zhao 等^[79]的理论计算表明拉伸应力使硫属元素 p 轨道中心更加接近费米能级位置, 增强了 2D TMDs 对 ORR 含氧中间体的吸附, 反之压缩应力能够减弱这种作用。实际上, 上述所提到的异质元素掺杂、缺陷形成及多相复合等方式均可在 2D TMDs 内部引入一定程度的应力。如 Voiry 等^[65]在 WS₂ 发生 2H→1T 相转变的过程中发现两相间的错配界面处存在各向同性的应力作用(图 7(e)), 应变值约为 3%。应力降低了催化反应过程的势垒, 且降低程度与应变值正相关。Meng 等^[76]在研究空位对 2D TMDs 的 ORR 性能影响过程中发现不同空位在 TMDs 晶格中产生的应力存在差异, 由此他们建立了应力与含氧中间体吸附能之间的关系曲线, 发现空位产生压缩应力时, *OOH 中间体的吸附与解离是反应的决速步骤, 而*OH 中间体吸附能的变化则对拉伸应力较为敏感。

其他引入应力的方式还有基底外延生长法^[80]、构建异质结^[81]等。与上述策略同样, 虽然理论方式可以预测合适的应力以达到调控效果, 但是目前实验手段产生的应力难于精确达到理论值, 这主要是由于 2D TMDs 的单层/多层结构使应力难于控制,

需要更加细化应力的引入方式。此外, 在相同应力下, 不同的应力取向对 2D TMDs 结构与性能的影响差异巨大, 在研究过程中同样不可忽略。

总体而言, 2D TMDs 优异的电学性质, 及其单层/多层结构带来的高比表面积与暴露的大量面内原子等优势, 使得调控其性能满足 ORR 应用需求成为可能。采用理论计算方式预测 2D TMDs 的调控手段已经较为完善, 但受限于实验条件, 上述调控策略的可操作性尚未达到成熟阶段。

3 2D TMDs 异质结构的 ORR 性能调控

异质结构能够充分发挥每种组分本身的特点, 同时通过协同作用提高总体的活性与稳定性^[82]。2D TMDs 异质结构能够利用其高比表面积的优势, 同时提高导电性与催化性能。异质结构能够带来原半导体材料不具有的电学特性。近来, 研究者们已能够通过光电子能谱仪与扫描隧道显微镜直接观察到 2D TMDs 异质界面极化子的形成^[83]。Liu 等^[84]阐明了半导体异质结构的电子聚集能力相较普通范德瓦尔斯力接触提高 4 倍以上, 且提高了电子/空穴对分离效率。目前, 研究者们已探索出许多 2D TMDs 基异质结构设计策略, 包括 2D TMDs@碳材料, 半导体@2D TMDs 材料与大环化合物@2D TMDs 等。表 2 总结了一些代表性 2D TMDs 异质结构的催化性能。

表 2 典型 2D TMDs 异质结构 ORR 催化剂的性能
Table 2 Properties of typical 2D TMDs heterostructures-based ORR catalysts

Catalyst	Electrolyte	Onset potential / V (vs. RHE)	Half-wave potential / V (vs. RHE)	Electrons transfer number, n	Ref.
Pt/MoS ₂ -rGO	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	0.90	0.80	—	[85]
MoS ₂ -CNT	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.65	—	~4.00	[86]
MoS ₂ /S-PC	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	—	0.86	4.00	[87]
Ni ₃ S ₂ /MoS ₂	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.95	0.88	3.99	[88]
hBN-MoS ₂	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	0.80	0.60	4.00	[89]
FePc-MoS ₂	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	—	0.89	4.00	[90]

3.1 2D TMDs@碳材料异质结

碳材料具有优异的导电性,但耐久性较弱,制约了其大规模应用。2D TMDs 的稳定性高,有望延长碳基 ORR 催化剂的使用寿命。Anwar 等^[85]在还原氧化石墨烯(rGO)上垂直生长了 2H-MoS₂ 纳米片,呈现二维多层状结构,暴露了大量边缘活性位点(图 8(a))。负载 Pt 纳米颗粒后, Pt/MoS₂-rGO 经 10000 次 ORR 循环后的活性损失为 25%, 相较 Pt/C(75%) 提升明显。此外, 相同负载量下 Pt/MoS₂-rGO 的初始 ORR 催化活性较 Pt/C 提高了 10%, 这得益于 2D MoS₂ 的高比表面积使负载的 Pt 充分暴露于 ORR 催化环境中(图 8(b))。

调控碳材料的微观形貌能够提高 2D TMDs 的

负载量。Xin 等^[91]利用 rGO 表面含氧官能团在水热条件下的自组装趋势制备了三维多级 MoSe₂@rGO 结构。该复合材料呈玫瑰花状结构,且超薄 MoSe₂ 纳米片均匀分布于高导电性 rGO 片层上。扫描电化学显微镜(Scanning electrochemical microscope, SECM)结果表明在氧气饱和和电解液中,当电压由 0.57 V 增至 0.77 V 时, MoSe₂@rGO 始终保持较高的电流密度,而 Pt/C、rGO 与 MoSe₂ 在高电压下产生明显的电流衰减,表明 MoSe₂@rGO 具有较低的 ORR 反应过电位。

一些含碳化合物模板(如石墨相氮化碳、功能高分子等)在高温下能够转变成碳材料,在此过程中加入其它原料可制备多种碳基异质结构。Hao 等^[92]

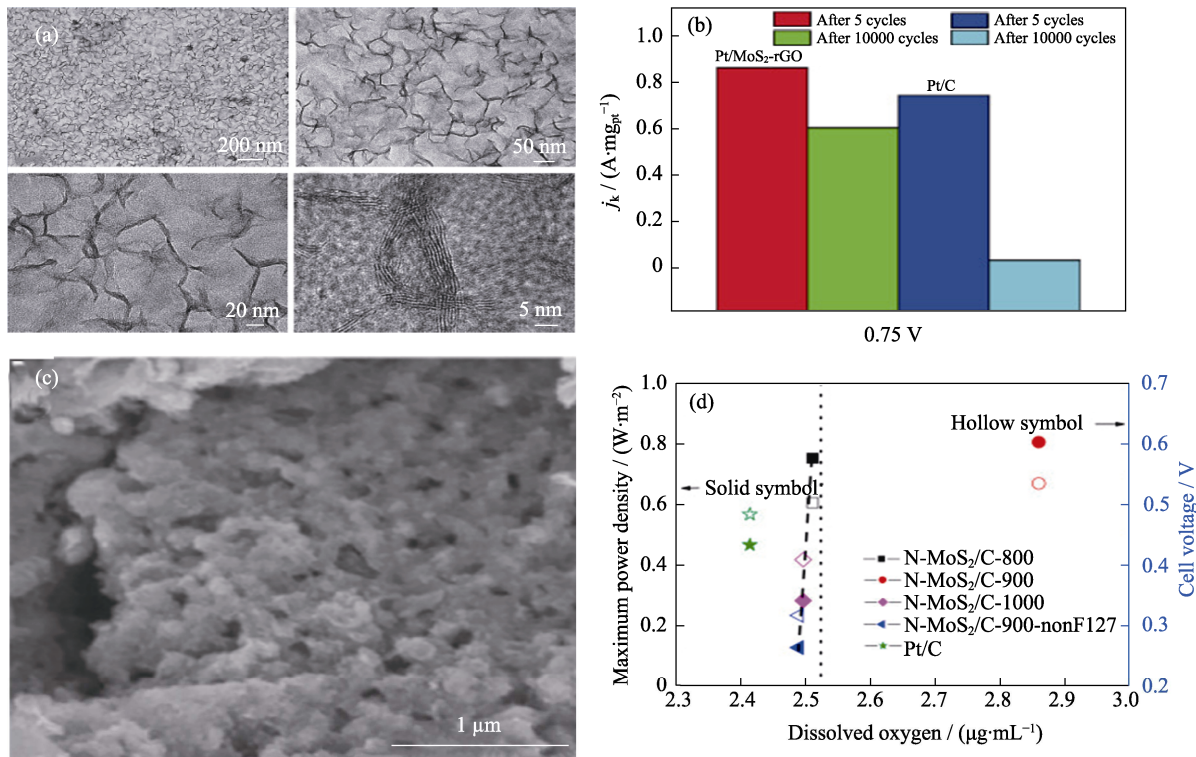


图 8 2D TMDs@碳材料异质结 ORR 催化剂^[85, 92]

Fig. 8 2D TMDs@carbon materials heterostructure ORR catalysts^[85, 92]
(a) TEM images and (b) activity variations of Pt/MoS₂-rGO^[85]; (c) SEM image and (d) power density of microbial fuel cells based on N-MoS₂/C catalysts^[92]

Colorful figures are available on website

利用 F127 高分子在水溶液中的定向自组装制备了二维硫脲/三聚氰胺/F127 模板, 并与 MoS_2 混合煅烧后得到多孔氮掺杂 MoS_2/C 纳米片(图 8(c)). 该结构较高的孔隙率使得面内存在大量边界不饱和配位 S 原子, 同时提高了传质效率, 增强 ORR 动力学。使用 $\text{N-MoS}_2/\text{C}$ 组装的微生物燃料电池, 其最大功率密度为 $0.805 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 远高于 Pt/C 的 $0.465 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (图 8(d)). 此外, 碳纳米管(CNT)^[86]、碳纳米纤维^[93]等碳材料也常用于 2D TMDs 的 ORR 催化剂基底。但目前 2D TMDs@碳材料异质结多采用水热法制备, 需要探索其它合成手段来提高 2D TMDs 的结构完整度。

3.2 半导体@2D TMDs 异质结

两种半导体形成异质结时, 在费米能级达到平衡的过程中发生电子转移, 导致在两种材料界面处形成电子浓度较小的耗尽层^[94-95]。耗尽层对电子浓度的变化较为敏感, 使其产生更明显的中间体吸附效应^[96]。Mao 等^[88]利用这种界面作用在 MoS_2 纳米片上负载 Ni_3S_2 , 并在透射电镜下观察到大量 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ 界面(图 9(a)). 边界 Mo 原子与 Mo-Ni-S 共同起到 ORR 活性位点作用, 使 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ 纳米片的 ORR 半波电位较 Pt/C 提高了 22 mV(图 9(b)), 且在 30000 s 持续通电测试后电流密度仅衰减了 10%。Roy 等^[89]采用液相插层剥离法构建了 $\text{h-BN}/\text{MoS}_2$ 异质结(图 9(c)). h-BN 与 MoS_2 之间的晶格错配使 h-BN 面内富集了 B 空位, 带隙减小的同时极大提升

了 ORR 动力学。与此同时, $\text{h-BN}/\text{MoS}_2$ 保留了两种二维材料优异的稳定性, 经 2000 次循环后活性仍有 92.80%(图 9(d)), 同时抗甲醇毒化能力强, 成本低廉, 适用于金属-空气电池。

其它关于半导体 TMDs 异质结构 ORR 催化剂的报道还包括 $\text{CoO}_x/\text{mC}@\text{MoS}_2$ ^[97]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ ^[98]、 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{MoS}_2$ ^[99]等。然而, 上述异质结构微观形貌大多为纳米颗粒形式, 在 2D TMDs 搭建半导体异质结用于 ORR 催化剂的研究目前相对较少。

3.3 2D TMDs@大环化合物异质结构

大环化合物可设计性强, 通过配体调控能够改变电子结构^[100]。但大环化合物本征电导率较低, 且高分子容易在氧还原环境中降解, 导致稳定性较差。将大环化合物与高稳定性基底复合可在一定程度上提高耐久性。Kwon 等^[90]通过水热法将铁酞菁(FePc)固定在 $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ 层间。 FePc 与 MoS_2 间的电荷相互作用使 FePc 带正电荷, 且 DFT 计算表明 FePc-MoS_2 面内电子浓度较 MoS_2 更高(图 9(e,f))。该复合结构的 ORR 半波电位达到 0.89 V, 远高于 Pt/C 的 0.84 V, 并且连续测试 20 h 后活性仅衰减 9.4%。Samanta 等^[101]同样研究了铜酞菁(CuPc)- MoS_2 异质结的 ORR 活性, 其在 8000 s 循环后 ORR 活性仍有 97.6%, 而 Pt/C 只有 87.4%。

由于异质结构合成手段多样, 操作简便, 有关 TMDs 异质结构的 ORR 催化剂的研究呈不断增长趋势。然而一些合成方式得到的产物结构并非二维纳

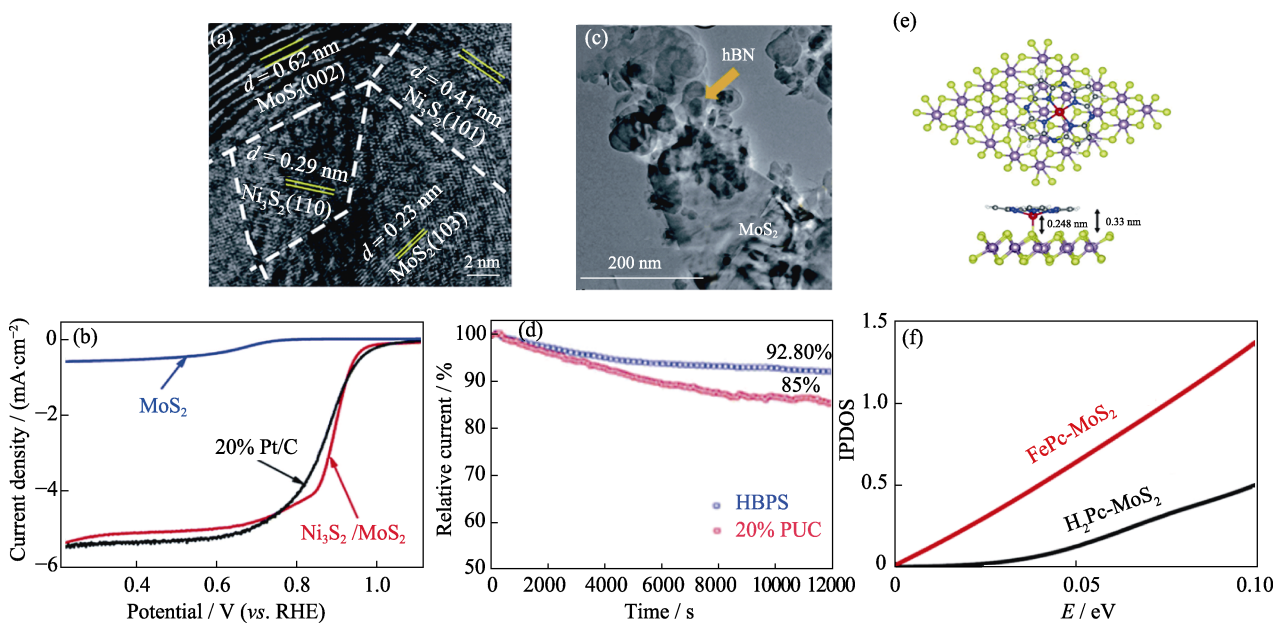


图 9 其它 2D TMDs 基异质结构 ORR 催化剂^[88-90]

Fig. 9 Other 2D TMDs-based heterostructure ORR catalysts^[88-90]

(a) TEM image of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ and (b) corresponding ORR polarization curves in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ^[88]; (c) TEM image of hBN/MoS_2 and its (d) ORR durability test^[89]; (e) Structure of FePc-MoS_2 and (f) its integrated partial density of states IPDOS^[90]

米材料, 2D TMDs 异质结构的 ORR 性能仍亟待探索。此外, 异质结构的形成对产物的 ORR 性能影响机制的研究仍然缺乏。

4 总结与展望

现有 Pt/C 等贵金属 ORR 催化剂成本高昂, 且稳定性有待提高, 亟需开发高耐久性、低成本的替代品。相较传统碳材料与其它半导体(如 TiO_2 , SnO_2 等), 2D TMDs 材料具备二维材料特有的高比表面积、高比容量和可调带隙, 且维持了 TMDs 优异的结构与化学稳定性。同时相比其它二维材料(如石墨烯), 单层 2D TMDs 由于量子限域效应能够产生特殊的电学性质, 这是 2D TMDs 与其他电催化剂材料的最大区别。然而, 面内活性位点缺乏及电导率低下, 制约了其在 ORR 领域的应用。大量理论研究表明异质元素掺杂、相转变与缺陷/应力引入能够改变 2D TMDs 的电子结构, 使氧吸附行为发生变化, 进而提高催化活性。为了进一步提高 2D TMDs 的催化性能, 研究者们还探索了 2D TMDs 同碳材料、半导体材料与功能高分子材料等的异质结构, 期望通过协同效应提高其导电性与 ORR 性能。目前, 已经从理论计算较好地预测与模拟 2D TMDs 的 ORR 活性, 实验性能也得到了一定提升。未来工作可从以下角度进行改进。

1)材料制备方面。目前合成高质量 2D TMD 仍然是困扰相关领域研究的难题。“自下而上”合成与“自上而下”合成方式均存在产率低、条件苛刻的不足; CVD 等方式制备的 2D TMDs 结构完整, 成分形貌可调, 但目前 CVD 法制备的结构种类仍然受限。开发高通量 CVD 合成策略能够从一定程度上解决此问题。近来, Zhou 等^[102]通过表面等离子轰击主动干预 2D TMDs 的微结构, 调控其生长, 观察到表面产生了大量含氧活性物种($\cdot\text{O}^{2-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 等), 为精确合成与调控 2D TMDs 结构提供了新思路。

2)反应机理方面。目前大量理论研究以氧中间体吸附能作为描述符预测 2D TMDs 的 ORR 性能, 然而实际 ORR 过程会产生多种中间体, 每种体系的决速步骤涉及的中间体不尽相同, 需要采用更加精确的描述符为 ORR 性能的调控提供指导。此外, 采用原位表征技术实时观察 ORR 反应过程中催化剂表面电子态的变化能够更加准确判断 2D TMDs 的活性位点。

3)性能调控方面。目前从实验角度仍然没有较为有效的掺杂、相调控与缺陷/应力引入方式。鉴于此, 使用原位透射电镜技术观察 2D TMDs 的生长模式可

以帮助研究者们更好地了解性能调控手段。此外, 构建异质结构也是发挥 TMDs 特性的有效策略, 但针对 2D TMDs 异质结构的 ORR 性能研究还很缺乏, 需要在今后的工作中予以关注。

4)反应应用方面。虽然四电子反应是燃料电池常用的氧还原反应路径, 但其它氧还原反应, 如两电子反应生成过氧化氢(H_2O_2)也是目前研究较多的类型。一般通过调控催化剂中间体的产生途径与吸附能可有效切换 2D TMDs ORR 催化剂的反应类型。受篇幅与主题限制, 该部分未进行过多描述, 但同样值得研究。

参考文献:

- [1] HAO C, LIU Z R, LIU W, *et al.* Research progress of carbon-supported metal single atom catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(8)**: 820–834.
- [2] RAHMAN M A, WANG X J, WEN C E. High energy density metal-air batteries: a review. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160(10)**: A1759–A1771.
- [3] LIU Z Y, ZHAO Z P, PENG B S, *et al.* Beyond extended surfaces: understanding the oxygen reduction reaction on nanocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(42)**: 17812–17827.
- [4] XIANG J, LIU B, LIU B, *et al.* A self-terminated electrochemical fabrication of electrode pairs with angstrom-sized gaps. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8(4)**: 577–580.
- [5] TIAN X L, ZHAO X, SU Y Q, *et al.* Engineering bunched Pt-Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells. *Science*, 2019, **366(6467)**: 850–856.
- [6] LI M F, ZHAO Z P, CHENG T, *et al.* Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science*, 2016, **354(6318)**: 1414–1419.
- [7] ZENG R R, WANG K, SHAO W, *et al.* Investigation on the coordination mechanism of Pt-containing species and qualification of the alkaline content during Pt/C preparation via a solvothermal polyol method. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41(5)**: 820–829.
- [8] WANG J J, YIN G P, SHAO Y Y, *et al.* Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 2007, **171(2)**: 331–339.
- [9] JIMÉNEZ-MORALES I, REYES-CARMONA A, DUPONT M, *et al.* Correlation between the surface characteristics of carbon supports and their electrochemical stability and performance in fuel cell cathodes. *Carbon Energy*, 2021, **3(4)**: 654–665.
- [10] KONG F P, SHI W Z, SONG Y J, *et al.* Surface/near-surface structure of highly active and durable Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction: a review. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, **2(7)**: 2100025.
- [11] JIANG Y F, YANG L J, SUN T, *et al.* Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity. *ACS Catalysis*, 2015, **5(11)**: 6707–6712.
- [12] LAI Q X, ZHENG J, TANG Z M, *et al.* Optimal configuration of N-doped carbon defects in 2D turbostratic carbon nanomesh for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(29)**: 11999–12006.
- [13] LANG X Y, HAN G F, XIAO B B, *et al.* Mesoporous intermetallic compounds of platinum and non-transition metals for enhanced electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(2)**: 230–237.

- [14] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [15] LI D D, LI T, HAO G Y, *et al.* IrO₂ nanoparticle-decorated single-layer NiFe LDHs nanosheets with oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **399**: 125738.
- [16] LI R, WANG S H, CHEN X X, *et al.* Highly anisotropic and water molecule-dependent proton conductivity in a 2D homochiral copper(II) metal-organic framework. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(5): 2321–2331.
- [17] WANG Z T, LI H, YAN S C, *et al.* Synthesis of a two-dimensional covalent organic framework with the ability of conducting proton along skeleton. *Acta Chimica Sinica*, **78**(1): 63–68.
- [18] WANG X, RAGHUPATHY R K M, QUEREBILLO C J, *et al.* Interfacial covalent bonds regulated electron-deficient 2D black phosphorus for electrocatalytic oxygen reactions. *Advanced Materials*, 2021, **33**(20): 2008752.
- [19] LIN Y, CONNELL J W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene. *Nanoscale*, 2012, **4**(22): 6908–6939.
- [20] LI Y B, QIN Y Q, CHEN K, *et al.* Molten salt synthesis of nanolaminated Sc₂SnC MAX phase. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(7): 773–778.
- [21] WANG S S, YU Y, ZHANG S Q, *et al.* Atomic-scale studies of overlapping grain boundaries between parallel and quasi-parallel grains in low-symmetry monolayer ReS₂. *Matter*, 2020, **3**(6): 2108–2123.
- [22] DING J H, ZHAO H R, ZHAO X P, *et al.* How semiconductor transition metal dichalcogenides replaced graphene for enhancing anticorrosion. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(22): 13511–13521.
- [23] ZHU C R, GAO D Q, DING J, *et al.* TMD-based highly efficient electrocatalysts developed by combined computational and experimental approaches. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(12): 4332–4356.
- [24] XIAO Y, ZHOU M Y, LIU J L, *et al.* Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science China Materials*, 2019, **62**(6): 759–775.
- [25] LIU D Y, HONG J H, LI X B, *et al.* Synthesis of 2H-1T' WS₂-ReS₂ heterophase structures with atomically sharp interface via hydrogen-triggered one-pot growth. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(16): 1910169.
- [26] SPLENDIANI A, SUN L, ZHANG Y B, *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 2010, **10**(4): 1271–1275.
- [27] BALASUBRAMANYAM S, SHIRAZI M, BLOODGOOD M A, *et al.* Edge-site nanoengineering of WS₂ by low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition for electrocatalytic hydrogen evolution. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(14): 5104–5115.
- [28] SARMA P V, KAYAL A, SHARMA C H, *et al.* Electrocatalysis on edge-rich spiral WS₂ for hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2019, **13**(9): 10448–10455.
- [29] LIU J Y, JIANG X, LI X T, *et al.* Time- and momentum-resolved image-potential states of 2H-MoS₂ surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, **23**(46): 26336–26342.
- [30] JIANG X, ZHENG Q J, LAN Z G, *et al.* Real-time GW-BSE investigations on spin-valley exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenide. *Science Advances*, **7**(10): eabf3759.
- [31] JING Q H, ZHANG H, HUANG H, *et al.* Ultrasonic exfoliated ReS₂ nanosheets: fabrication and use as co-catalyst for enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂ nanoparticles under sunlight. *Nanotechnology*, 2019, **30**(18): 184001.
- [32] LI H, YIN Z Y, HE Q Y, *et al.* Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small*, 2012, **8**(1): 63–67.
- [33] ZHANG Q Y, MEI L, CAO X H, *et al.* Intercalation and exfoliation chemistries of transition metal dichalcogenides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(31): 15417–15444.
- [34] LI S W, LIU Y C, ZHAO X D, *et al.* Molecular engineering on MoS₂ enables large interlayers and unlocked basal planes for high-performance aqueous Zn-ion storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(37): 20286–20293.
- [35] CHEN X Y, WANG Z M, WEI Y Z, *et al.* High phase-purity 1T-MoS₂ ultrathin nanosheets by a spatially confined template. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(49): 17621–17624.
- [36] VAN DER ZANDE A M, HUANG P Y, CHENET D A, *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nature Materials*, 2013, **12**(6): 554–561.
- [37] ZHOU J D, LIN J H, HUANG X W, *et al.* A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*, 2018, **556**(7701): 355–359.
- [38] WANG S S, RONG Y M, FAN Y, *et al.* Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(22): 6371–6379.
- [39] ZHANG Y, YAO Y Y, SENDEKU M G, *et al.* Recent progress in CVD growth of 2D transition metal dichalcogenides and related heterostructures. *Advanced Materials*, 2019, **31**(41): 1901694.
- [40] HUANG H W, LI K, CHEN Z, *et al.* Achieving remarkable activity and durability toward oxygen reduction reaction based on ultrathin Rh-doped Pt nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(24): 8152–8159.
- [41] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(46): 17886–17892.
- [42] CUI Y, ZHOU C W, LI X Z, *et al.* High performance electrocatalysis for hydrogen evolution reaction using nickel-doped CoS₂ nanostructures: experimental and DFT insights. *Electrochimica Acta*, 2017, **228**: 428–435.
- [43] WU L F, DZADE N Y, CHEN N, *et al.* Cu electrodeposition on nanostructured MoS₂ and WS₂ and implications for HER active site determination. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, **167**(11): 116517.
- [44] WANG Z W, LI W L, ZHENG Y P, *et al.* How does the active site in the MoSe₂ surface affect its electrochemical performance as anode material for metal-ion batteries? *Applied Surface Science*, 2020, **526**: 146637.
- [45] HUANG H, FENG X, DU C C, *et al.* High-quality phosphorus-doped MoS₂ ultrathin nanosheets with amenable ORR catalytic activity. *Chemical Communications*, 2015, **51**(37): 7903–7906.
- [46] KOH S W, HU J, HWANG J M, *et al.* Two-dimensional palladium diselenide for the oxygen reduction reaction. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5**(13): 4970–4980.
- [47] VATTIKUTI S V P, NAGAJYOTHI P C, DEVARAYAPALLI K C, *et al.* Hybrid Ag/MoS₂ nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen reduction. *Applied Surface Science*, 2020, **526**: 146751.
- [48] CAO Y F, HUANG S C, PENG Z Q, *et al.* Phase control of ultrafine FeSe nanocrystals in a N-doped carbon matrix for highly efficient and stable oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(6): 3464–3471.
- [49] HUANG H, FENG X, DU C C, *et al.* Incorporated oxygen in MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient ORR catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(31): 16050–16056.
- [50] SARKAR D, XIE X J, KANG J H, *et al.* Functionalization of transition metal dichalcogenides with metallic nanoparticles: implications for doping and gas-sensing. *Nano Letters*, 2015, **15**(5): 2852–2862.
- [51] CHEN E, XU W, CHEN J, *et al.* 2D layered noble metal dichalcogenides (Pt, Pd, Se, S) for electronics and energy applications. *Materials Today Advances*, 2020, **7**: 100076.

- [52] SOLOMON G, KOHAN M G, VAGIN M, *et al.* Decorating vertically aligned MoS₂ nanoflakes with silver nanoparticles for inducing a bifunctional electrocatalyst towards oxygen evolution and oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105664.
- [53] UPADHYAY S N, PAKHIRA S. Mechanism of electrochemical oxygen reduction reaction at two-dimensional Pt-doped MoSe₂ material: an efficient electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(34)**: 11331–11342.
- [54] HWANG J, NOH S H, HAN B. Design of active bifunctional electrocatalysts using single atom doped transition metal dichalcogenides. *Applied Surface Science*, 2019, **471**: 545–552.
- [55] SHI Y, MA Z R, XIAO Y Y, *et al.* Electronic metal–support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 3021.
- [56] SHI Y, WANG J, WANG C, *et al.* Hot electron of Au nanorods activates the electrocatalysis of hydrogen evolution on MoS₂ nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(23)**: 7365–7370.
- [57] CHEN Z X, LENG K, ZHAO X X, *et al.* Interface confined hydrogen evolution reaction in zero valent metal nanoparticles-intercalated molybdenum disulfide. *Nature Communications*, 2017, **8(1)**: 14548.
- [58] QI K, YU S S, WANG Q Y, *et al.* Decoration of the inert basal plane of defect-rich MoS₂ with Pd atoms for achieving Pt-similar HER activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(11)**: 4025–4031.
- [59] TIAN S F, TANG Q. Activating transition metal dichalcogenide monolayers as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction via single atom doping. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(18)**: 6040–6050.
- [60] ZHANG H Y, TIAN Y, ZHAO J X, *et al.* Small dopants make big differences: enhanced electrocatalytic performance of MoS₂ monolayer for oxygen reduction reaction (ORR) by N- and P-doping. *Electrochimica Acta*, 2017, **225**: 543–550.
- [61] LIU C, DONG H L, JI Y J, *et al.* Origin of the catalytic activity of phosphorus doped MoS₂ for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline solution: a theoretical study. *Scientific Reports*, 2018, **8(1)**: 13292.
- [62] WANG H T, TSAI C, KONG D S, *et al.* Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS₂ catalysts for enhanced hydrogen evolution. *Nano Research*, 2015, **8(2)**: 566–575.
- [63] GAO C, RAO D W, YANG H, *et al.* Dual transition-metal atoms doping: an effective route to promote the ORR and OER activity on MoTe₂. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45(12)**: 5589–5595.
- [64] GONG Y J, YUAN H T, WU C L, *et al.* Spatially controlled doping of two-dimensional SnS₂ through intercalation for electronics. *Nature Nanotechnology*, 2018, **13(4)**: 294–299.
- [65] VOIRY D, YAMAGUCHI H, LI J W, *et al.* Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nature Materials*, 2013, **12(9)**: 850–855.
- [66] WANG Y Y, WANG M R, LU Z S, *et al.* Enabling multifunctional electrocatalysts by modifying the basal plane of unifunctional 1T'-MoS₂ with anchored transition metal single atoms. *Nanoscale*, 2021, **13(31)**: 13390–13400.
- [67] ZHAO B, SHEN D Y, ZHANG Z C, *et al.* 2D metallic transition-metal dichalcogenides: structures, synthesis, properties, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(48)**: 2105132.
- [68] SADIGHI Z, LIU J P, ZHAO L, *et al.* Metallic MoS₂ nanosheets: multifunctional electrocatalyst for the ORR, OER and Li-O₂ batteries. *Nanoscale*, 2018, **10(47)**: 22549–22559.
- [69] LIN Y C, DUMCENCO D O, HUANG Y S, *et al.* Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9(5)**: 391–396.
- [70] LIN Y C, DUMCENCO D O, KOMSA H P, *et al.* Properties of individual dopant atoms in single-layer MoS₂: atomic structure, migration, and enhanced reactivity. *Advanced Materials*, 2014, **26(18)**: 2857–2861.
- [71] DING W, HU L, DAI J M, *et al.* Highly ambient-stable 1T-MoS₂ and 1T-WS₂ by hydrothermal synthesis under high magnetic fields. *ACS Nano*, 2019, **13(2)**: 1694–1702.
- [72] PRABHU P, JOSE V, LEE J M. Design strategies for development of TMD-based heterostructures in electrochemical energy systems. *Matter*, 2020, **2(3)**: 526–553.
- [73] WANG S, ZHANG D, LI B, *et al.* Ultrastable in-plane 1T-2H MoS₂ heterostructures for enhanced hydrogen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(25)**: 1801345.
- [74] YIN Y, HAN J C, ZHANG Y M, *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.
- [75] ZHU J, WANG Z C, DAI H, *et al.* Boundary activated hydrogen evolution reaction on monolayer MoS₂. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 1348.
- [76] MENG Y N, GAO Y, LI K, *et al.* Vacancy-induced oxygen reduction activity in Janus transition metal dichalcogenides. *ChemElectroChem*, 2020, **7(20)**: 4233–4238.
- [77] YANG J, WANG Z Y, HUANG C X, *et al.* Compressive strain modulation of single iron sites on helical carbon support boosts electrocatalytic oxygen reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(42)**: 22722–22728.
- [78] XU X, LIANG T, KONG D, *et al.* Strain engineering of two-dimensional materials for advanced electrocatalysts. *Materials Today Nano*, 2021, **14**: 100111.
- [79] ZHAO S Y, WANG K, ZOU X L, *et al.* Group VB transition metal dichalcogenides for oxygen reduction reaction and strain-enhanced activity governed by p-orbital electrons of chalcogen. *Nano Research*, 2019, **12(4)**: 925–930.
- [80] LI H, CONTRYMAN A W, QIAN X F, *et al.* Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulfide. *Nature Communications*, 2015, **6(1)**: 7381.
- [81] TIWARI A P, YOON Y, NOVAK T G, *et al.* Lattice strain formation through spin-coupled shells of MoS₂ on Mo₂C for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, **6(22)**: 1900948.
- [82] HAN C, WANG Y D, LEI Y P. Recent progress on nano-heterostructure photocatalysts for solar fuels generation. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(11)**: 1121–1130.
- [83] MAO Y H, MA X C, WU D X, *et al.* Interfacial polarons in van der Waals heterojunction of monolayer SnSe₂ on SrTiO₃ (001). *Nano Letters*, 2020, **20(11)**: 8067–8073.
- [84] LIU Y, ZHAO G J, ZHANG J X, *et al.* First-principles investigation on the interfacial interaction and electronic structure of BiVO₄/WO₃ heterostructure semiconductor material. *Applied Surface Science*, 2021, **549**: 149309.
- [85] ANWAR M T, YAN X H, ASGHAR M R, *et al.* MoS₂-rGO hybrid architecture as durable support for cathode catalyst in proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40(8)**: 1160–1167.
- [86] LEE C, OZDEN S, TEWARI C S, *et al.* MoS₂-carbon nanotube porous 3D network for enhanced oxygen reduction reaction. *ChemSusChem*, 2018, **11(17)**: 2960–2966.
- [87] PARK H S, HAN S B, KWAK D H, *et al.* Sulfur-doped porphyrinic carbon nanostructures synthesized with amorphous MoS₂ for the oxygen reduction reaction in an acidic medium. *ChemSusChem*, 2017, **10(10)**: 2202–2209.

- [88] MAO J X, LIU P, DU C C, *et al.* Tailoring 2D MoS₂ heterointerfaces for promising oxygen reduction reaction electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(15)**: 8785–8789.
- [89] ROY D, PANIGRAHI K, DAS B K, *et al.* Boron vacancy: a strategy to boost the oxygen reduction reaction of hexagonal boron nitride nanosheet in hBN-MoS₂ heterostructure. *Nanoscale Advances*, 2021, **3(16)**: 4739–4749.
- [90] KWON I S, KWAK I H, KIM J Y, *et al.* Two-dimensional MoS₂/Fe-phthalocyanine hybrid nanostructures as excellent electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 2019, **11(30)**: 14266–14275.
- [91] XIN S L, LIU Z Q, MA L, *et al.* Visualization of the electrocatalytic activity of three-dimensional MoSe₂@reduced graphene oxide hybrid nanostructures for oxygen reduction reaction. *Nano Research*, 2016, **9(12)**: 3795–3811.
- [92] HAO L, YU J, XU X, *et al.* Nitrogen-doped MoS₂/carbon as highly oxygen-permeable and stable catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2017, **339**: 68–79.
- [93] SHANG X, YAN K L, LIU Z Z, *et al.* Oxidized carbon fiber supported vertical WS₂ nanosheets arrays as efficient 3D nanostructure electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2017, **402**: 120–128.
- [94] CHENG C, HE B W, FAN J J, *et al.* An inorganic/organic S-scheme heterojunction H₂-production photocatalyst and its charge transfer mechanism. *Advanced Materials*, 2021, **33(22)**: 2100317.
- [95] CHEN J L, QIAN G F, ZHANG H, *et al.* PtCo@PtSn heterojunction with high stability/activity for pH-universal H₂ evolution. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(5)**: 2107597.
- [96] SUN L, WANG B, WANG Y D. High-temperature gas sensor based on novel Pt single atoms@SnO₂ nanorods@SiC nanosheets multi-heterojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(19)**: 21808–21817.
- [97] HE L H, CUI B B, LIU J M, *et al.* Fabrication of porous CoO_x/mC@MoS₂ composite Loaded on g-C₃N₄ nanosheets as a highly efficient dual electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(7)**: 9257–9268.
- [98] CHUONG N D, THANH T D, KIM N H, *et al.* Hierarchical heterostructures of ultrasmall Fe₂O₃-encapsulated MoS₂/N-graphene as an effective catalyst for oxygen reduction reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(29)**: 24523–24532.
- [99] BAI J M, MENG T, GUO D L, *et al.* Co₉S₈@MoS₂ core-shell heterostructures as trifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(2)**: 1678–1689.
- [100] LI W M, YU A P, HIGGINS D C, *et al.* Biologically inspired highly durable iron phthalocyanine catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(48)**: 17056–17058.
- [101] SAMANTA M, GHOSH S, MUKHERJEE M, *et al.* Enhanced electrocatalytic oxygen reduction reaction from organic-inorganic heterostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(10)**: 6710–6720.
- [102] ZHOU X L, HAO H, ZHANG Y J, *et al.* Patterning of transition metal dichalcogenides catalyzed by surface plasmons with atomic precision. *Chem*, 2021, **7(6)**: 1626–1638.