

文章编号: 2096-3424(2023)03-0213-07

DOI: [10.3969/j.issn.2096-3424.2023.03.005](https://doi.org/10.3969/j.issn.2096-3424.2023.03.005)

过渡金属硫化物的制备方法及其在电催化水分解中的研究进展

魏影, 刘婧萍, 陈晓敏, 周少博, 李婷婷, 蒋继波

(上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: 过渡金属硫化物因其优良的电催化性能、丰富的活性中心、可调节的电子结构、种类繁多的晶体结构以及低廉的价格等, 成为电催化水分解领域的研究热点。综述了过渡金属硫化物的理化特性、典型制备方法及其电催化水分解性能的优化, 讨论了通过协同复合材料设计、杂原子掺杂、刻面工程、边缘工程、缺陷工程等多种优化方法提升过渡金属硫化物作为催化材料的电催化水分解能力的方法, 并对其未来的应用前景做出了展望。

关键词: 过渡金属硫化物; 制备方法; 性能优化; 电催化

中图分类号: TB32 **文献标志码:** A

Preparation method of transition metal sulfide and its research progress in electrocatalytic water decomposition

WEI Ying, LIU Jingping, CHEN Xiaomin, ZHOU Shaobo, LI Tingting, JIANG Jibo

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Transition metal sulfide has become a research hotspot in the field of electrocatalytic water decomposition due to its excellent electrocatalytic performance, abundant active centers, adjustable electronic structure, various crystal structures and low price. The physicochemical properties, typical preparation methods and optimization of electrocatalytic water decomposition performance of transition metal sulfide were reviewed, and the electrochemical water decomposition ability of transition metal sulfide as catalytic materials improved by collaborative composite design, heteroatom doping, surface engineering, edge engineering, defect engineering and other optimization methods were discussed. Its future application prospects were also discussed.

Key words: transition metal sulfide; preparation method; performance optimization; electric catalytic

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 上海市联盟计划项目(LM201955)资助

作者简介: 魏影(1996-), 女, 硕士研究生。E-mail: wyz3031358@163.com

通信作者: 蒋继波(1982-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为金属表面改性、纳米复合镀和电化学。E-mail: jibojiang0506@163.com

引文格式: 魏影, 刘婧萍, 陈晓敏, 等. 过渡金属硫化物的制备方法及其在电催化水分解中的研究进展 [J]. 应用技术学报, 2023, 23(3): 213-219.

Citation: WEI Ying, LIU Jingping, CHEN Xiaomin, *et al.* Preparation method of transition metal sulfide and its research progress in electrocatalytic water decomposition[J]. Journal of Technology, 2023, 23(3): 213-219.



电催化水分解技术是一种重要的绿色环保和可持续发展技术,但目前其催化剂的成本和催化效率尚无法满足实际需求。现有的电催化效率较高的材料大多为价格昂贵的贵金属材料,寻找替代材料的任务迫在眉睫。因此,过渡金属硫化物(transition metal sulfides, TMS)材料广受关注。其具备量子尺寸效应、合适的电子带隙、特殊的能带位置、暴露的活性位点和较好的水分解催化活性;而且价格较低,应用前景广阔^[1-3]。

TMS 是硫负离子和过渡金属阳离子结合形成的化合物,主要包括单金属硫化物 M_xS_y (MS 、 M_2S 、 M_3S_4 和 MS_2 等)与双金属硫化物 $A_{1-x}B_xS_y$ 等^[1]。在 TMS 作为电催化剂时, S 原子既可以在阳极水的氧化反应(oxygen evolution reaction, OER)过程中促进过渡金属氢氧化物的形成,又可以在阴极水的还原反应(hydrogen evolution reaction, HER)过程中在特定条件下作为活性中心,或当过渡金属原子是活性中心时为氢的吸附和分离提供场所, S 空位诱导产生更多的活性中心,使相邻过渡金属原子配位环境发生变化,达到增强活性的目的^[4-8]。本文对 TMS 的结构、典型制备方法、电催化水分解机理及性能优化进行阐述,以期对高效经济的电催化水分解反应催化剂的开发提供参考。

1 TMS 材料的结构

TMS 通常以共价方式键合,这种键合方式增加了 TMS 的半导体性能,硫的共价效应使得许多 TMS(如 MoS_2 、 WS_2 和 CuS 等)呈现出层状结构。但也有部分 TMS 呈现出非层状结构,显示出金属特性。因此根据结构,可将 TMS 分为层状和非层状 2 类。当 $M=Mo$ 、 W 、 Ta 、 Nb 时, TMS 主要为层状结构;当 $M=Fe$ 、 Co 、 Ni 时, TMS 主要为非层状结构。由于存在不同的结构和组成, TMS 的理化性质可谓丰富多彩。

层状 TMS 通常具有类似石墨烯的层状结构,每层厚度为 0.6~0.7 nm。其相邻的层与层之间主要靠很弱的范德华力耦合,因此其较容易被剥离为二维纳米片结构。不同的过渡金属中心配位情况和不同的多层堆积顺序让 TMS 表现出不同的性质。以层状的 MS_2 为例,其主要 1T、2H 和 3R 这 3 种类型,数字表示晶体单位胞中的堆叠层数, T、H 和 R 分别表示四方晶格、六角形晶格和三角形晶格^[2]。1T 结构的堆叠序列为 AbC, 2H 结构的堆叠序列为 AbA、BaB, 3R 结构的堆叠序列为 AbA、CaC、BcB; 1T 结构的金属配位为八面体相,而 2H 结构

和 3R 结构则均为三棱柱相。独特的叠层结构使其产生了基面和边缘面 2 种不同的取向,从而表现出了各向异性。层状 TMS 平面内的电导率约为层间电导率的 200 倍,所以沿分层 TMS 边缘平面的非均匀电子转移更快。通常 TMS 基面活性位点为惰性,高度活跃的边缘位点在电催化方面起到了主要作用。当 $x=1$ 、 $y=2$ 时,非层状 TMS(M_xS_y)一般为黄铁矿或大理岩型结构。黄铁矿结构的过渡金属原子采用八面体形式与相邻的 S 原子结合,且位于面心立方的位置;大理岩型结构中体中心的过渡金属原子也会与邻近的 S 原子采用八面体形式结合。大理岩型结构中的八面体为边共面,而黄铁矿结构中的八面体为角共面。 M_xS_y 可根据 x 值和 y 值的变化,形成一系列硫化物,如镍硫化物中的 NiS 、 NiS_2 、 Ni_3S_2 、 Ni_3S_4 、 Ni_7S_6 和 Ni_9S_8 等。但其性能差异很大,例如 NiS_2 是一种绝缘体,而 Ni_3S_2 由于其晶体结构中存在通过 Ni—Ni 键连接的连续导电网络而可以导电。在层状和非层状 TMS 中,具有立方尖晶石结构的 TMS(如 $CuCr_2S_4$ 等)是一类极具催化前景的电催化材料,非常值得去对其进行进一步的探索。尖晶石通式为 AB_2S_4 ,其中 A 表示二价过渡金属离子,如 Fe、Ni、Mn 等; B 表示三价金属离子,如 Fe、Cr、Mn、Ti 等^[3]。

2 TMS 材料制备方法

合成具有明确形状、尺寸、层次结构和缺陷状态的可控 TMS 及其衍生物是获得高性能电催化剂的第一步。目前已经开发出的高质量 TMS 材料的典型制备方法主要可分为“自下而上”和“自上而下”2 类。

2.1 TMS 电催化材料“自上而下”制备方法

通常,“自上而下”是指通过剥离或连续减少大块原材料以达到纳米结构目标的方法,主要包括球磨、溅射和剥离等方法。

2.1.1 球磨法

球磨是一种低成本且易于扩展的机械化学方法。球磨过程中,粉末颗粒与不锈钢球在容器中碰撞发生严重的机械变形,从而在粉末混合物中产生固态反应或机械化学反应。不同的球磨时间可以得到不同尺寸的纳米结构,而且通常会使用惰性气体来保护 TMS 粉末免受氧化^[9],例如通过球磨法制备 Ni_3S_2 、 Ni_7S_6 、 Ni_xS_6 和 Ni_3S_4 等^[10-12]。

2.1.2 溅射法

溅射法主要用于制备 TMS 薄膜,其过程为氩(Ar)离子与电子碰撞电离并轰击目标材料,溅射粒

子沉积在衬底上形成薄膜^[13-17]。利用溅射技术,可在石英衬底表面上制备多晶 WS₂ 单层膜^[18]。

2.1.3 剥离法

剥离是针对 TMS 制备 2D 过渡金属硫化物纳米片的方法,主要包括机械剥离和液相剥离。机械剥离通常以层状 TMS 作为原材料,用胶带将 TMS 剥离,再通过基材表面的范德华力将一定数量的 TMS 附着在基材表面然而;脱落的过渡金属硫化物薄片必须转移到新的基板才能进一步使用。液相剥离则以大块金属硫化物为原材料,可制备不同形状、大小和层数的薄片^[19-24],与机械剥离相比,液相剥离的产量要高得多,但通常质量较低。

2.2 TMS 电催化材料“自下而上”制备方法

“自下而上”则是指通过水热法、溶剂热法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积/烧蚀法、气体硫化法、电化学沉积、固相合成等方法^[25-42],逐原子、逐分子或逐簇地构建纳米材料。

2.2.1 水热法

使用水热法合成 TMS 材料,通常是将水、硫源与金属盐前驱体放入不锈钢高压釜中,使其在高温下发生反应。在制备过程中,可以通过改变反应温度、反应时间、前驱体浓度等因素来控制目标产物的形貌及尺寸大小。Luo 等^[27]采用水热法制备了 NiS₂ 空心微球,当在混合气氛下退火时,所得 NiS₂ 空心微球可进一步转化为 NiS 多孔空心微球。Dong 等^[28]以 Co(NO₃)₂·6H₂O 和硫脲为原料制备了粉末、球体、立方或中空等形貌的纳米材料。

2.2.2 溶剂热法

溶剂热法与水热法类似,只是其溶剂为有机溶剂,压力也相对较高。Li 等^[29]通过溶剂热法,在氧化石墨烯(GO)薄片的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,制备了生长在还原氧化石墨烯(RGO)薄片上 MoS₂ 纳米颗粒。

2.2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法是通过数次化学反应后,将固体材料从气相沉积到加热基底上的方法。此方法适用于制备固体材料衬底上具有高结晶度的 TMS 薄膜或纳米片。以六羰基钼、六羰基钨和二乙基硫醚为前驱体可制备 MoS₂ 和 WS₂^[13],生成了单层只有 3 个原子厚的金属硫化物(即厚度为原子层水平)。

2.2.4 脉冲激光沉积/烧蚀法

脉冲激光沉积/烧蚀法具有成本效益高、生长速度快、形貌和厚度控制好、生长温度低等优点^[32-34]。其可以在微秒内生长少量材料,且靶材具有快速和强烈的加热特性。Bo 等^[35]通过时间形状的飞秒激

光烧蚀方法制备了 MoS₂ 量子点。

2.2.5 气体硫化法

气体硫化法通常是先制备金属前驱体,然后在 H₂S 或 S 气氛下进行高温硫化的方法。Li 等^[36]在氮掺杂多孔碳多面体结构上制备了纳米 ZnS,其具有规则的多面体形貌、多孔高比表面积和氮掺杂导电碳质网络结构,且具有较高的导电性和稳定性。

2.2.6 电化学沉积法

电化学沉积(简称电沉积),可以在短时间内改善各种材料的表面特征、装饰性和电催化活性能。通常会使用 3 个电极,包括工作电极、参比电极(如 Hg/HgO 电极或 Ag/AgCl 电极)、对电极(通常为 Pt 电极)。工作电极和参比电极形成 1 个电压回路来测试电势,工作电极(如泡沫镍、碳纸、碳布、玻碳电极等)用于进行电化学反应并负载生成的产品。利用这种方法,可以制备 TMS 纳米片、纳米线、纳米管和颗粒等^[37-40]。电沉积无需高温高压,操作起来方便快捷,制备工艺流程十分简单。在电沉积过程中,可以通过对还原电位和反应时间等实验参数的控制来控制反应过程,合成所需形貌结构的 TMS。

2.2.7 固相合成法

固相合成法已被广泛用于通过高温硫化过程将金属或金属化合物直接转化为 TMS;其也是用来制备自支撑 TMS 电极的一种很有前途的方法。Wang 等^[41]报道了在钨箔上原位生长的 WS₂ 薄膜。Faber 等^[42]通过简单的固相合成反应制备了 Fe_{0.48}Co_{0.52}S₂ 和 Co_{0.59}Ni_{0.41}S₂ 薄膜。

2.3 其他制备方法

除了上述制备方法,研究者们也探索了其他制备方法,如离子交换法、模板法等^[3]。

2.3.1 离子交换法

离子交换法是一种自模板方法,制备过程中阴离子的交换会使线、棒和球状的固体前体空心化或者隧穿,但不破坏其形态和结构,是一种经济有效的合成方法。Wu 等^[43]以 Na₂S 前驱体作为硫源,采用离子交换法制备了 MCo₂S₄ (M = Ni, Fe, Zn) 纳米管网络,制备出的纳米材料具有很好的电催化活性和稳定性。

2.3.2 模板法

模板法也是一种很有发展前景的 TMS 制备方法,可通过模板材料来控制纳米材料的形貌、结构和尺寸^[44]。例如硬模板法可以制造具有受控壳数和高均匀性的明确空心结构,通过使用多孔碳作为金属硫化物的主体结构,合成纳米结构形式或复合

形式的 TMS,可以有效延长材料的循环寿命。通过加入模板剂的水热合成反应,也可以获得分散良好的 TMS 纳米粒子^[45]。

目前,很多制备方法都能够成功合成性能优异的 TMS 材料。但不同形貌的 TMS 材料生长机理复杂且各不相同,其中还有部分材料生长机理尚不明确,其性能差异也十分明显,尚需对此领域进行更深入的研究。

3 TMS 催化电解水反应及优化

3.1 电催化水分解反应

通常,1个完整的电解水反应包括阴极水的还原过程(HER)和阳极水的氧化过程(OER)2个半反应^[46-47]。HER发生在带负电荷的阴极上,当酸性电解质中有大量水合氢离子时,它们是首选反应物并被还原,最终导致由2个质子和2个电子形成氢分子;然而,在中性和碱性介质中,质子的浓度与水的浓度相比微不足道,水的分解占主导地位。在酸性电解质中可将HER过程归纳为 $H_3O^+ + e^- + * \rightarrow H^* + H_2O$, $H^* + H^* \rightarrow H_2$, $H^* + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$;在碱性电解质中的可以归纳为 $H_2O + e^- + * \rightarrow H^* + OH^-$, $H^* + H^* \rightarrow H_2$, $H^* + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ 。

而OER过程,在酸性条件下是2个水分子转化为4个质子(H^+)和1个氧分子。在中性和碱性介质中,OER涉及4个氢氧化物离子氧化为水。 $*$ 代表催化剂的表面活性位点,在酸性电解质中,可以将OER过程归纳为 $H_2O^+ \rightarrow HO^* + H^+ + e^-$, $HO^* \rightarrow O^* + H^+ + e^-$, $O^* + H_2O \rightarrow HOO^* + H^+ + e^-$, $HOO^* \rightarrow * + O_2 + H^+ + e^-$;在碱性电解质中则可以归纳为 $OH^- + * \rightarrow HO^* + e^-$, $HO^* + OH^- \rightarrow O^* + H_2O + e^-$, $O^* + OH^- \rightarrow HOO^* + e^-$, $HOO^* + OH^- \rightarrow * + O_2 + H_2O + e^-$ 。

HER仅有2个电子转移步骤,而OER至少包括4个步骤,通常与质子耦合电子转移步骤和3个反应中间产物有关。OER的反应路径越复杂,其总活化能越高,其反应动力学越迟缓^[7]。催化剂与氧之间的结合力的大小对催化剂的催化活性至关重要,因此氧结合能力过强或过弱都会导致催化过程中的反应机理缓慢。了解TMS对HER和OER的催化机理,对于设计出高效电催化剂十分重要。

3.2 TMS电催化剂的性能优化

TMS在高效催化HER或OER反应方面具备巨大潜力。然而,目前大多数文献中的TMS电催化剂只被用于其中一个反应,而在应用中,想要使电解效率更高,就需要TMS催化剂既能用于

HER又能用于OER。而且大多数TMS催化剂对电解液的pH有很强的依赖性。可以通过增加活性中心的数量、增强固有活性及导电性等来优化和改进TMS的电催化性能^[47]。通常,协同复合材料设计和杂原子掺杂能显著提高水电解过程中的电荷转移动力学;刻面工程、边缘工程和缺陷工程可以通过暴露更多活性位点或创建更多可访问的活性位点来改善TMS的固有电催化活性。

3.2.1 协同复合材料设计

复合材料设计是增强电荷转移动力学和创建新活性中心的常规方法。如金属基硫化物、氧化物、碳化物以及碳基材料等活性物质,都可以与TMS耦合来增强TMS的电催化活性。Liu等^[48]设计了 $Co_3O_4@MoS_2$ 异质结构催化剂,其协同作用有利于降低初始解离的能垒,优化HER后续的H吸附/解吸,增强OER对氧中间体的吸附。Zhu等^[49]设计并合成了一种包含立方体核壳结构的碳纳米 $Co_9S_8@MoS_2$ 混合体系,其HER和OER活性显著增强。

3.2.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂是通过调节电子结构加快电子转移、优化中间体结合能的方式,来提高TMS的电催化性能。其方法主要包括取代掺杂和表面电荷转移掺杂。例如 CoS_2 的氮掺杂可以改变材料的电子密度,降低材料的吸附自由能^[50]。Xiong等^[51]开发了一种共价共掺杂来诱导 MoS_2 的双官能性,从而有效地拆分水。Wang等^[52]在不同pH条件下合成了性能优异的单原子钼修饰的金属 Co_9S_8 双功能电催化剂。

3.2.3 刻面工程和边缘工程

刻面工程是一种通过暴露更高活性的刻面来提高TMS固有电催化活性的独特方法,暴露在低指数面上的过渡金属阳离子通常处于不饱和配位环境,具有较高的电催化活性。边缘工程是一种能够创建更多的活性位点或增加活性位点数量的方法,它能够使边缘晶面结构或形态发生变化。Yan等^[53]通过对材料的表面进行修饰,制备出桑叶状NiS/Ni纳米粒子。NiS/Ni独特的纳米结构提供了更多具有活性的边缘位点,使得NiS/Ni纳米粒子在碱性溶液中的催化活性非常好。

3.2.4 缺陷工程

TMS的缺陷工程通常会与异质界面形成、独特结构设计、杂原子掺杂等结合。在水分解过程中,缺陷始终对反应物的吸附活化能和产物的解离能产生积极影响,通过调节电子结构促进中间体的生

成和转化。可通过等离子体蚀刻诱导等特殊技术,在晶格结构中产生空位缺陷来提高 TMS 的电催化活性。Yang 等^[54]开发了在泡沫镍上原位生长的高孔 Co-S 薄膜,其具有优越的电催化活性和对水的强稳定性,显著提高了 HER 和 OER 的本征活性和反应动力学。

4 结 语

本文概述了用于 TMS 作为电催化水分解反应催化剂的研究进展,通过对 TMS 的结构、典型制备方法、电催化水分解机理及性能优化的介绍,分析了各种制备方法,并着重讨论了 TMS 通过协同复合材料设计、杂原子掺杂、刻面工程和边缘工程、缺陷工程等提升其电催化活性的能力,以期为高效经济的电催化水分解催化材料开发提供指导。目前研究者们对 TMS 电催化剂的研究较为丰富,但仍存在着一些需要继续深入研究的地方:①TMS 在水分解过程中的电催化反应机理尚未完全揭示,需要更多的理论研究来为开发先进电催化剂提供有力支持;②尽管 TMS 基电催化剂的活性增强是富有成效的,但大多数电催化剂还不能完全满足工业需求,可大规模制造的 TMS 材料迫切需要进一步研究;③目前 TMS 电催化剂在部分 pH 较低电解液中并不稳定,这严重限制其应用。因此,作为电催化水分解反应催化剂,TMS 具有广阔的应用前景,但同时其大规模商业化也存在众多挑战,需要科研工作者对其坚持不懈地研究。

参考文献:

- [1] 史磊, 冯宇, 李阳, 等. 不同模板剂对纳米氧化铁形貌及硫化性能的影响 [J]. *化工进展*, 2018, 37 (5): 1831-1836.
- [2] WANG M, ZHANG L, HE Y, *et al.* Recent advances in transition-metal-sulfide-based bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (9): 5320-5363.
- [3] CHANDRASEKARAN S, YAO L, DENG L, *et al.* Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (15): 4178-4280.
- [4] 苏航. 尖晶石/碳纳米管双功能氧催化剂的构筑及其锌空电池应用 [D]. 广州: 广州大学, 2020.
- [5] ANANTHARAJ S, KUNDU S, NODA S. Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (8): 4174-4192.
- [6] MAURYA O, KHALADKAR S, HORN M R, *et al.* Emergence of Ni - based chalcogenides (S and Se) for clean energy conversion and storage [J]. *Small*, 2021, 17 (33): 2100361.
- [7] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, *et al.* Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022.
- [8] HANSEN J N, PRATS H, TOUDAHL K K, *et al.* Is there anything better than Pt for HER? [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6 (4): 1175-1180.
- [9] LI S, GE Z H, ZHANG B P, *et al.* Mechanochemically synthesized sub-5 nm sized CuS quantum dots with high visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 100 (384): 272-278.
- [10] HAN S C, KIM H S, SONG M S, *et al.* Nickel sulfide synthesized by ball milling as an attractive cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 351 (1-2): 273-278.
- [11] AMBROSI A, CHIA X, SOFER Z, *et al.* Enhancement of electrochemical and catalytic properties of MoS₂ through ball-milling [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 54 (35): 36-40.
- [12] KALTZOGLU A, VAQUEIRO P, BARBIER T, *et al.* Ordered-defect sulfides as thermoelectric materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43 (6): 2029-2034.
- [13] KANG K, XIE S, HUANG L, *et al.* High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity [J]. *Nature*, 2015, 520 (7549): 656-660.
- [14] DAHN J R, TRUSSLER S, HATCHARD T D, *et al.* Economical sputtering system to produce large-size composition-spread libraries having linear and orthogonal stoichiometry variations [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 (8): 3519-3523.
- [15] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95 (3): 735-758.
- [16] LINDGREN T, MWABORA J M, AVENDANO E, *et al.* Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (24): 5709-5716.
- [17] OGAWA S, HU K, FAN F R F, *et al.* Photoelectrochemistry of films of quantum size lead sulfide particles incorporated in self-assembled monolayers on gold [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (29):

- 5707-5711.
- [18] ZENG L, TAO L, TANG C, *et al.* High-responsivity uv-vis photodetector based on transferable WS₂ film deposited by magnetron sputtering [J]. *Scientific reports*, 2016, 6 (1) : 1-8.
- [19] PATON K R, VARRLA E, BACKES C, *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids [J]. *Nature materials*, 2014, 13 (6) : 624-630.
- [20] ZHENG J, ZHANG H, DONG S, *et al.* High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide [J]. *Nature Communications*, 2014, 5 (1) : 1-7.
- [21] VARRLA E, BACKES C, PATON K R, *et al.* Large-scale production of size-controlled MoS₂ nanosheets by shear exfoliation [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (3) : 1129-1139.
- [22] FORSBERG V, ZHANG R, BÄCKSTRÖM J, *et al.* Exfoliated MoS₂ in water without additives [J]. *PLoS One*, 2016, 11 (4) : e0154522.
- [23] GUPTA A, ARUNACHALAM V, VASUDEVAN S. Liquid-phase exfoliation of MoS₂ nanosheets: the critical role of trace water [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7 (23) : 4884-4890.
- [24] SONG X, LIU X, YU D, *et al.* Boosting two-dimensional MoS₂/CsPbBr₃ photodetectors via enhanced light absorbance and interfacial carrier separation [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10 (3) : 2801-2809.
- [25] LIU Y, XIE S, LI H, *et al.* A highly efficient sunlight driven ZnO nanosheet photocatalyst: synergetic effect of P-doping and MoS₂ atomic layer loading [J]. *ChemCat-Chem*, 2014, 6 (9) : 2522-2526.
- [26] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, *et al.* Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (28) : 10274-10277.
- [27] LUO P, ZHANG H, LIU L, *et al.* Targeted synthesis of unique nickel sulfide (NiS, NiS₂) microarchitectures and the applications for the enhanced water splitting system [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (3) : 2500-2508.
- [28] DONG W, WANG X, LI B, *et al.* Hydrothermal synthesis and structure evolution of hierarchical cobalt sulfide nanostructures [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40 (1) : 243-248.
- [29] LI Y, WANG H, XIE L, *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (19) : 7296-7299.
- [30] WHITHAM P J, STROMMEN D P, LUNDELL S, *et al.* GeS₂ and GeSe₂ PECVD from GeCl₄ and various chalcogenide precursors [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34 (4) : 755-766.
- [31] LIM Y R, SONG W, HAN J K, *et al.* Wafer-scale, homogeneous MoS₂ layers on plastic substrates for flexible visible-light photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (25) : 5025-5030.
- [32] YANG Z, HAO J. Progress in pulsed laser deposited two-dimensional layered materials for device applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (38) : 8859-8878.
- [33] VANALAKAR S A, AGAWANE G L, KAMBLE A S, *et al.* Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells using pulsed laser deposition technique [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 138: 1-8.
- [34] FENG Q, ZHU Y, HONG J, *et al.* Growth of large-area 2D MoS₂(1-x)Se_{2x} semiconductor alloys [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (17) : 2648-2653.
- [35] LI B, JIANG L, LI X, *et al.* Preparation of monolayer MoS₂ quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS₂ targets in water [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7 (1) : 1-12.
- [36] LI J, YAN D, ZHANG X, *et al.* ZnS nanoparticles decorated on nitrogen-doped porous carbon polyhedra: a promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (38) : 20428-20438.
- [37] FABER M S, DZIEDZIC R, LUKOWSKI M A, *et al.* High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro-and nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (28) : 10053-10061.
- [38] YANG Y, FEI H, RUAN G, *et al.* Porous cobalt-based thin film as a bifunctional catalyst for hydrogen generation and oxygen generation [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (20) : 3175-3180.
- [39] CHEN W, XIA C, ALSHAREEF H N. One-step electrodeposited nickel cobalt sulfide nanosheet arrays for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2014, 8 (9) : 9531-9541.
- [40] GANESAN P, SIVANANTHAM A, SHANMUGAM S. Inexpensive electrochemical synthesis of nickel iron sulphides on nickel foam: super active and ultra-durable electrocatalysts for alkaline electrolyte membrane water electrolysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (42) : 16394-16402.

- [41] WANG M, ZHANG L, HUANG M, *et al.* One-step synthesis of a hierarchical self-supported WS₂ film for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (39): 22405-22411.
- [42] FABER M S, LUKOWSKI M A, DING Q, *et al.* Earth-abundant metal pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (37): 21347-21356.
- [43] WU J, SHI X, SONG W, *et al.* Hierarchically porous hexagonal microsheets constructed by well-interwoven MCo₂S₄ (M= Ni, Fe, Zn) nanotube networks via two-step anion-exchange for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 439-447.
- [44] YE C, ZHANG L, GUO C, *et al.* A 3D hybrid of chemically coupled nickel sulfide and hollow carbon spheres for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (33): 1702524.
- [45] RANI N, DEHIYA B S. Influence of anionic and non-ionic surfactants on the synthesis of core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposite synthesized by hydrothermal method [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (15): 23516-23525.
- [46] WANG P, ZHANG Y, GUAN B, *et al.* Fabrication of CuCo₂S₄ hollow sphere@N/S doped graphene composites as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (10): 11905-11909.
- [47] WANG Y, LI X, ZHANG M, *et al.* Lattice-strain engineering of homogeneous NiS_{0.5}Se_{0.5} core-shell nanostructure as a highly efficient and robust electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (40): 2000231.
- [48] LIU J, WANG J, ZHANG B, *et al.* Mutually beneficial Co₃O₄@MoS₂ heterostructures as a highly efficient bifunctional catalyst for electrochemical overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (5): 2067-2072.
- [49] ZHU H, ZHANG J, YANZHANG R, *et al.* When cubic cobalt sulfide meets layered molybdenum disulfide: a core-shell system toward synergetic electrocatalytic water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (32): 4752-4759.
- [50] HAO J, YANG W, PENG Z, *et al.* A nitrogen doping method for CoS₂ electrocatalysts with enhanced water oxidation performance [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7 (6): 4214-4220.
- [51] XIONG Q, WANG Y, LIU P F, *et al.* Cobalt covalent doping in MoS₂ to induce bifunctionality of overall water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (29): 1801450.
- [52] WANG L, DUAN X, LIU X, *et al.* Atomically dispersed Mo supported on metallic Co₉S₈ nanoflakes as an advanced noble-metal-free bifunctional water splitting catalyst working in universal pH conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (4): 1903137.
- [53] YAN C, HUANG J, WU C, *et al.* In-situ formed NiS/Ni coupled interface for efficient oxygen evolution and hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 42 (30): 10-16.
- [54] YANG W, ZENG J, HUA Y, *et al.* Defect engineering of cobalt microspheres by S doping and electrochemical oxidation as efficient bifunctional and durable electrocatalysts for water splitting at high current densities [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226887.

(编辑 张永博)