

综 论

2H-MoS₂ 定向调控生成 1T-MoS₂ 及应用

方 健^{1,2,3}, 许志志⁴, 李雨贝^{1,2,3}, 冯斯佑^{1,2,3}, 罗永明^{1,2,3}, 陆继长^{1,2,3*}

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 挥发性有机物污染防治与资源化省创新团队, 云南 昆明 650500; 3. 云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室, 云南 昆明 650500; 4. 云南省生态环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: MoS₂ 因其独特的二维“三明治”层状结构在电学、能源和催化等领域备受关注。由于 S、Mo 原子配位模式的不同, MoS₂ 主要以 1T-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 两种形式存在。通常, 1T-MoS₂ 拥有更大的层间距和更多的催化活性位点, 在许多领域都表现出了比 2H-MoS₂ 更优异的性能。通过控制 2H-MoS₂ 中 S 平面的横向位移和 Mo 3d 轨道电子填充状态, 可以定向调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂。综述了 2H-MoS₂ 定向调控制备 1T-MoS₂ 的研究进展; 对影响调控过程的主要因素及相应的调控方法和机理进行了详细阐述; 同时总结了 1T-MoS₂ 在析氢、电池、光和热催化领域的应用; 此外, 还对 1T-MoS₂ 在未来的实际应用前景进行了展望。

关键词: 2H-MoS₂; 相变; 定向合成; 1T-MoS₂

中图分类号: TQ136.1; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1339-13

Directional regulation of 2H-MoS₂ to produce 1T-MoS₂ and its application

FANG Jian^{1,2,3}, XU Zhizhi⁴, LI Yubei^{1,2,3}, FENG Siyou^{1,2,3}, LUO Yongming^{1,2,3}, LU Jichang^{1,2,3*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Innovation Team for Volatile Organic Compounds Pollutants Control and Resource Utilization of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Odorous Volatile Organic Compounds Pollutants Control of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China; 4. Yunnan Research Academy of Eco-environmental Sciences, Kunming 650034, Yunnan, China)

Abstract: MoS₂ has drawn significant attention in the field of electricity, energy and catalysis due to their unique two-dimensional "sandwiched" layered structure. MoS₂ mainly exists in the form of 1T-MoS₂ and 2H-MoS₂ because the different coordination modes of Mo with S atoms. In general, 1T-MoS₂ possesses a larger interlayer spacing and more catalytically active sites, and shows better performance than 2H-MoS₂ in many fields. 1T-MoS₂ can be synthesized via regulating the lateral displacement of the S-plane in 2H-MoS₂ and the electron filling state of the Mo 3d orbital. The research progress of the preparation of 1T-MoS₂ from 2H-MoS₂ by direct regulation is reviewed. The main factors affecting the regulation process and the corresponding regulation methods and mechanisms are described in detail. At the same time, the application of 1T-MoS₂ in hydrogen evolution, battery, photo and thermal catalysis is summarized. In addition, the practical application of 1T-MoS₂ in the future are prospected.

Key words: 2H-MoS₂; phase change; directional synthesis; 1T-MoS₂

过渡金属二硫化物 (TDMs) 特别是 MoS₂, 由于独特的“三明治”二维层状结构在电学^[1-2]、光学^[3]、传感器^[4-5]、催化^[1,6-7]、能量储存和转换^[8-9]、水修复^[10]和生物医学^[11]等领域具有巨大的应用潜力。特别是

在场效应晶体管 (FETs)、光电晶体管和逻辑电路等应用领域, 2D MoS₂ 有望成为石墨烯的补充品甚至超越品^[3,12]。由于过渡金属元素与 S 族元素原子之间配位模式的不同, 过渡金属二硫化物通常有多种

收稿日期: 2021-11-19; 定用日期: 2022-02-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211179

基金项目: 国家自然科学基金 (42030712, 21966018, 22106055); 云南省基础研究计划项目 (202101AS070026, 202101AU070025, 202101BE070001-026); 云南省“万人计划”青年拔尖人才

作者简介: 方 健 (1995—), 男, 博士生。联系人: 陆继长 (1990—), 男, 副教授, E-mail: lujichang7@kust.edu.cn。

存在形式,就 MoS_2 而言,1T 相和 2H 相是其最常见的两种存在形式^[13-14]。其中,1T- MoS_2 中 Mo 与 S 原子呈八面体结构配位,表现出金属性质,2H- MoS_2 则为三棱柱结构配位,表现出半导体性质(图 1)。从热力学角度来看,1T- MoS_2 是亚稳定的,而 2H- MoS_2 则是稳定的^[8,13,15-17]。1T 相和 2H 相 MoS_2 的结构差异是由 S、Mo 原子的空间排列引起的,并且两相之间可以通过 S 平面的横向位移和改变 Mo 的 3d 轨道电子填充状态而相互转换^[15]。由于 1T- MoS_2 的亚稳定性,自然界中很难存在天然的 1T- MoS_2 ;与之相反,除了天然存在之外,一般实验室或工业条件下所制备的 MoS_2 几乎都是 2H 相。两相之间的结构差异导致了他们的物理化学性质差异极大,进而导致了两相在实际应用存在巨大差异。1T- MoS_2 在光、电催化和能量储存等领域(如催化析 H_2 、电池、超级电容器和光学材料等领域)彰显出更优异的性能,并且在催化析氢反应(HER)中,有可能成为 Pt 等贵金属的替代材料^[18];1T- MoS_2 几乎在所有研究 MoS_2 的领域都引起了广泛兴趣^[11](参见图 2 中 1T- MoS_2 的常见应用)。由于 1T- MoS_2 的结构特异性,形成条件更为苛刻,且实际需求量大,定向调控生成 1T- MoS_2 成为亟需解决的难题。近年来,许多学者尝试了不同的方法来调控 2H- MoS_2 定向生成 1T- MoS_2 ,包括化学/电化学碱金属插入法^[19-24]、电子掺杂法^[25-26]、元素掺杂法^[27-28]、电子束照射法^[29-30]、等离子体诱导法^[15]、压力诱导法^[31]、 CO_2 诱导法^[32]、胶体合成法^[33]和水热合成法^[18,34]等(参见图 2 中 1T- MoS_2 的常见合成方法)。大量学者对 1T- MoS_2 定向合成做出了努力。然而,鲜有文献对以上方法进行综述报道,同时对这些方法所涉及调控因素、优缺点和调控机理以及对 1T- MoS_2 的实际应用等都缺乏较为全面的论述,即缺乏对 1T- MoS_2 定向合成及应用的综述性文章。因此,本文对 2H- MoS_2 定向调控制备 1T- MoS_2 的影响因素、方法及相关机理等问题进行了较为全面的总结,同时对 1T- MoS_2 的实际应用进行了阐述,并对其在未来的应用前景进行了展望。

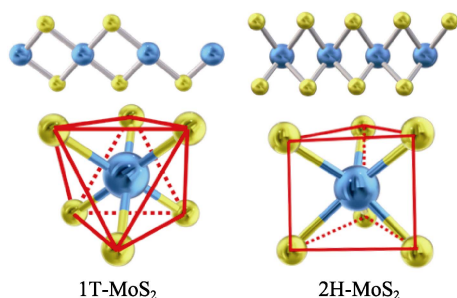


图 1 1T- MoS_2 与 2H- MoS_2 的结构示意图

Fig. 1 Schematic structures of 1T- MoS_2 and 2H- MoS_2

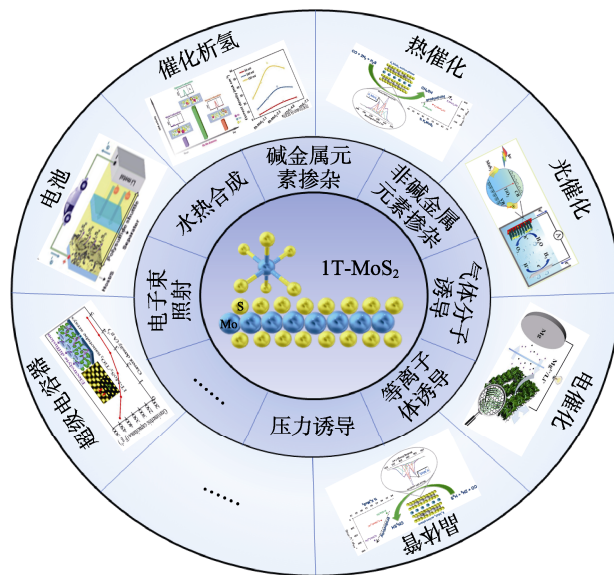


图 2 1T- MoS_2 常见合成方法及应用

Fig. 2 Common synthetic methods and applications of 1T- MoS_2

1 2H- MoS_2 定向调控生成 1T- MoS_2 技术

由于 1T- MoS_2 的亚稳定性特性,其在自然界中几乎没有,实验室条件下获得的 MoS_2 也多为 2H 相。然而,越来越多的研究表明,1T- MoS_2 在许多领域都有着独特的优势,表现出了巨大的应用潜力。到目前为止,几乎没有方法可以直接合成高纯度(质量分数 99.9%及以上)的 1T- MoS_2 。且在绝大多数合成 1T- MoS_2 的方法中,都是通过调控 2H- MoS_2 的 S 层,使其发生横向移动或调控 Mo 的 3d 轨道电子填充状态使其结构发生转变,从而将部分 2H- MoS_2 定向转变为 1T- MoS_2 。这个过程中涉及的主要调控因素包括元素掺杂、温度控制、压力控制、气体分子掺杂、施加外部能量诱导、应变力诱导和 S 空位掺杂等。以下将从上述 2H- MoS_2 定向调控生成 1T- MoS_2 的调控因素及其所涉及的方法和机理进行阐述。

1.1 元素掺杂实现 2H- MoS_2 向 1T- MoS_2 的定向转变

MoS_2 的 1T 相与 2H 相的产生,与 Mo 3d 轨道电子填充状态有很大关系,根据 VOIRY 等^[35]的研究,当 Mo 3d 轨道电子完全充满时, MoS_2 会表现出半导体性质(2H- MoS_2),未填满或半填充状态则会表现出金属性质(1T- MoS_2)。而 MoS_2 的层状特性使其层间可以插入有机分子、碱金属和过渡金属原子等,并且在这些物质的插入过程中,其所带电子可以转移到 MoS_2 的 Mo 3d 轨道,引起 Mo 的 3d 轨道电子填充状态发生改变,导致原本稳定的半导体相 MoS_2 (2H- MoS_2) 不稳定,并可能转化为金属相 1T- MoS_2 ^[20-21,27-28]。元素掺杂实现 2H- MoS_2 向

1T-MoS₂ 的定向转变便是采用上述原理, 即通过引入掺杂元素, 作为电子供体插入到 MoS₂ 的范德华层间, 引起上述电子转移现象的发生, 并实现部分 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变。此过程中所使用的方法包括碱金属元素掺杂法和非碱金属元素掺杂法。下文将对这两种方法在调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 转变的机理和优缺点等进行详细阐述。

1.1.1.1 碱金属掺杂法调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂

碱金属掺杂法调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂ 是基于锂 (Li)/钠 (Na) 等碱金属物质 (单质或化合物), 在化学或电化学等作用下, 插入到 MoS₂ 范德华层的间隙中, 诱导 MoS₂ 相的发生。主要包括化学掺杂法和电化学掺杂法两种。

1.1.1.1.1 化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂

化学法掺杂碱金属元素实现 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 转变的研究起步较早, 也相对成熟。早在 20 世纪 70 年代初期, 化学法掺杂碱金属元素即被证明是彻底控制 TMDs 电子性能的有效方法。然而, 由于掺杂后的材料结构不稳定, 直到 1983 年 HAERING 等^[36]才通过原位 XRD 检测发现, Li⁺的掺杂引起了 2H-MoS₂ 中 Mo 的配位形式从三棱柱型 (2H 相) 转变为八面体型 (1T 相)。截止目前, 碱金属掺杂剥离已成为获得薄层金属相 1T-MoS₂ 的最主要方法, 并且已经开发出许多具体的实验方法来将碱金属等掺杂到主体 MoS₂ 层间间隙中。其中, 由于晶体或粉末对插入量的良好控制, 因此将晶体或粉末浸入掺杂剂溶液中的方法已被广泛使用。通常将粉末状 MoS₂ 与正丁基锂溶液充分混合, 并在一定温度下 (通常在室温下) 反应一定时间 (6~72 h), 即可实现 MoS₂ 层中 Li⁺的掺杂, 之后再结合机械剥离等技术即可获得单层 1T-MoS₂^[37]。此过程的机理 (图 3) 可解释为: 通常情况下, 该过程从分子在晶体表面 (顶层) 上的吸附开始, 然后通过反应将电子从碱金属原子转移到 MoS₂ 层: $2\text{H-MoS}_2 + x\text{M} \rightarrow \text{M}_x\text{MoS}_2$ (M 代表碱金属, 如 Li 和 Na), 同时, 前两层之间的范德华力减弱, 允许掺杂剂向下渗透到下一层。掺杂层中的金属含量越高, 即 M_xMoS_2 的 x 值越大, 越能极大地增加 MoS₂ 层中的电子能量, 而这对于引发从 2H 到 1T 的结构变化至关重要^[38]。若以正丁基锂作为掺杂剂, 获得的 MoS₂ 中 1T 相约占 70%, 平均大小为几百纳米, 大多数情况下为单层。这个过程中有几个因素影响剥离样品中 1T 相的比例: 锂化时间从 48 h 增加到 72 h 有助于增加 1T 相的比例, 并且掺杂层温度也可以发挥作用。另外, MoS₂ 的锂化状态也至关重要。

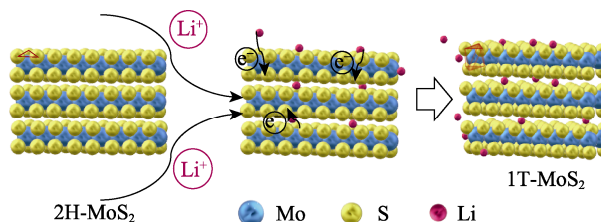


图3 化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂ 机理

Fig. 3 Mechanism of 2H-MoS₂ producing 1T-MoS₂ by chemical doping of alkali metal elements

总的来说, 化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 转变是目前获得具有较高纯度的单层 1T-MoS₂ 非常有效的方法, 并且已被广泛使用。但是, 该方法也存在较为明显的缺陷, 这主要包括: (1) 使用该方法实现 MoS₂ 相的转变通常需要相当长的反应时间 (通常超过 3 d); (2) 该方法通常需要使用危险试剂 (如正丁基锂或电极 Na)。因此该方法存在很高的风险 (以 Li⁺的插入为例, 由于 Li 具有高还原性, 如果在空气中处理可能会发生剧烈氧化反应, 从而导致火灾或者爆炸事故的发生), 必须谨慎处理; (3) 该方法插入程度不可控。因此, 采用化学法来调控 MoS₂ 的相变时, 应集中在优化反应的苛刻条件, 缩短反应时间和提高 1T-MoS₂ 的产率等方向。

1.1.1.1.2 电化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂

电化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂ 的方法中, 通过电化学的方式将碱金属插入到 MoS₂ 中, 可以有效地制备含 1T 相的 MoS₂ 材料^[39]。与化学插入相似, 通过电化学插入制备 1T-MoS₂ 的方法同样依赖于碱金属 (Li 和 Na) 与 MoS₂ 的相互作用, 使其在水/乙醇中进一步剥落, 即可大量制备出单层 1T-MoS₂。与化学掺杂法相比, 其主要区别在于, 电化学掺杂的驱动力可能更高, 从而可以在更短的时间内将大量的碱金属离子插入到 MoS₂ 层中。尽管不像化学掺杂法那样使用广泛, 但电化学掺杂法在可控性和效率方面都显示出巨大的优势。以 Li⁺的电化学掺杂为例, 典型的电化学掺杂过程如下 (图 4), 主要将锂箔用作阳极材料, 含 Li⁺的溶液用作电解质, 并将 MoS₂ 处理后置于铜箔上用作阴极, 之后在充 Ar 手套箱中进行恒电流模式驱动放电, 进行 MoS₂ 的电化学插入。ZENG 等^[23]的研究表明, 电化学锂化工艺是一种简单、有效的 1T-MoS₂ 制备工艺, 并且该工艺还可以将 WS₂、TiS₂、TaS₂、ZrS₂ 或石墨等分层的块状材料用作阴极, 并在放电过程中监控和精准控制块状材料中的锂插入。这些插入的化合物随后在水或乙醇中进行超声波处理和剥离后, 可以高产率、大批量制备单层

MoS₂ 纳米片, 其单层 1T-MoS₂ 的产率可达 92%。除 Li⁺ 可以电化学插入 MoS₂ 外, 同样可以运用该工艺实现 Na⁺ 在 MoS₂ 中的嵌入。MORTAZAVI 等^[40] 研究发现, Na⁺ 在插入时, 会更倾向于占据能量更低的硫化物八面体位点或变形的八面体位点并导致 MoS₂ 从 2H 相到 1T 相的转变。根据 GAO 等^[41] 的研究, Na⁺ 插入过程中, 其相边界扩散的速度会比 Li⁺ 的扩散速度小 1 个数量级, 这表明 Na⁺ 嵌入的动力学很慢。出现这个现象的原因是 Na⁺ 的相对原子质量比 Li⁺ 大, 减慢了其在 MoS₂ 内的离子迁移^[41-42]。当 Na⁺ 插入到 MoS₂ 的范德华层间时, 除了诱导普通的相变发生之外, 还会导致 2H 相向 1T 相 MoS₂ 生成的能垒降低, 因而会更有利于相变的发生。

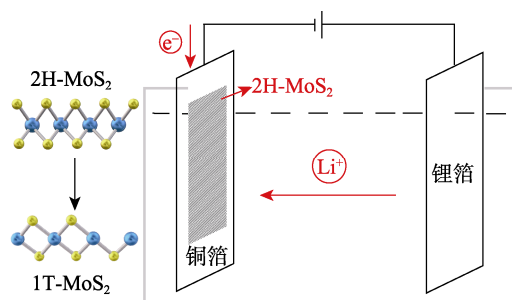


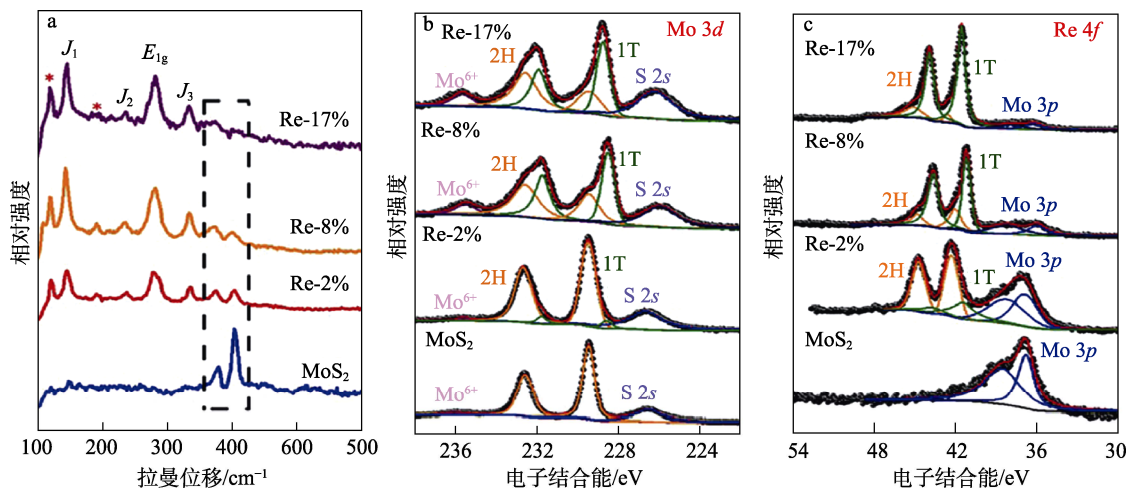
图 4 电化学法掺杂碱金属元素调控 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂ 机理

Fig. 4 Mechanism of 2H-MoS₂ producing 1T-MoS₂ by electrochemical doping of alkali metal elements

事实上, MoS₂ 的电化学掺杂法也可归结为化学掺杂法, 但其带有附加的电驱动力, 这使得掺杂过程可控。然而, 电化学掺杂的主要缺点是规模有限, 其只能插入电极中成型的少量 MoS₂, 并且以外加的电能为驱动力, 也不符合节能减排、绿色化学的要求。此外, 电化学掺杂的操作同样要求在手套箱中进行, 这同样限制了其大规模使用。

1.1.2 非碱金属元素掺杂法调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 转变

近年来, 铼 (Re) 等非碱金属元素掺杂实现 2H-MoS₂ 到 1T-MoS₂ 转变的方法也逐渐引起了广大学者的兴趣^[27-28]。由于该方法操作条件并没有碱金属掺杂法那么苛刻, 而且收率较高, 因而具有其独特的优势。ENYASHIN 等^[28] 用 ReO₃ 和无机 MoS₂/WS₂ 纳米管为前体, 合成了 Re 掺杂型 MoS₂/WS₂ 纳米管, 并发现了 1T-MoS₂/1T-WS₂ 相的存在。相关的表征证明了 Re 的掺杂不仅引起了初始的 2H-MoS₂ 的不稳定, 导致了 1T-MoS₂ 的生成。掺杂的 Re 原子无论是在 1T 相的同一层还是在 2H 相的相邻层间时, 都是作为电子供体。根据密度泛函理论 (DFT) 计算, 他们发现在 Re 掺杂所形成的 2H-MoS₂ 和 1T-MoS₂ 混合相纳米管中, 2H 相与 1T 相的电子结构与掺杂物质 Re 的赋电能力密切相关。此外, 1T-MoS₂ 的形成除了可以被 Re 掺杂诱导外, 同样可能通过相邻的 2H 相掺杂层的电子捐献而被诱导。这之后, XIA 等^[27] 将 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 和 NH₂CSNH₂ 用作合成 MoS₂ 纳米片的前体, NH₄ReO₄ 作为掺杂剂, 采用水热合成结合高温退火工艺 (首先在水热反应釜中合成 2H-MoS₂, 之后将获得的 MoS₂ 进行高温退火处理), 制成了 Re 掺杂型的 MoS₂ 纳米片 (图 5, 图 5a 中 J₁、J₂、J₃ 和 E_{1g} 代表 1T-MoS₂ 的特征拉曼峰)。通过结构表征, 观察到 Re 的掺杂导致了 2H-MoS₂ 到 1T-MoS₂ 的转变, 并且催化剂中 1T 相的占比随着 Re 掺杂量 (图 5 中百分数代表掺杂量) 的增加而增加。虽然非碱金属元素掺杂法诱导 MoS₂ 相转变的方法起步较晚, 但其相比于化学法耗时更短, 相对于电化学法则不需要手套箱这种苛刻的设备, 同时收率可观, 因而也有一定的优势。只是寻找电子供给能力更强的元素还需要更进一步的努力。



a—拉曼谱图; b、c—Mo 3d 和 Re 4f 的 XPS 谱图

图 5 Re 掺杂 MoS₂ 催化剂的结构表征^[27]

Fig. 5 Structural characterization of Re doped MoS₂ catalyst^[27]

1.2 温度调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

如上文所述, 在影响 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 定向转变的各种因素中, 温度是其中的一项关键因素, 此因素下主要涉及水热合成法和锂熔融盐结合高温退火处理工艺。以下将围绕这两种方法进行阐述。

1.2.1 水热合成法调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 定向转变

水热法是制造有缺陷的 MoS₂ 以及 MoS₂ 与其他化合物 (例如石墨烯) 的混合物的常用方法。水热合成路线已被广泛用于 2H-MoS₂ 与 1T-MoS₂ 混合物的制备^[34]。这种方法提供了一种捕获亚稳态 1T-MoS₂ 的可能方法, 即使 1T-MoS₂ 在热力学上不稳定并且在高温下也可能迅速转变为 2H-MoS₂。然而, 相关研究表明, MoS₂ 的金属相可以在相对较低的温度, 特定的压力和适当的化学环境下获得。CAI 等^[43]利用两步水热合成法成功制备出了 1T@2H-MoS₂ 纳米片。首先, 将 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和硫脲置于 200 °C 水热反应釜中反应 20 h 形成初始的 2H-MoS₂ 纳米片, 之后将得到的 2H-MoS₂ 纳米片在 220 °C 的反应釜中反应 8 h 即可得到 1T@2H-MoS₂ 纳米片, 且 1T-MoS₂ 的占比达 25%。这个过程中, 220 °C 下的反应是形成 1T-MoS₂ 的关键, 首先在 220 °C 下 2H-MoS₂ 会产生硫空位 (V_s), 之后 2H-MoS₂ 边缘的 V_s 会转变为 1T-MoS₂。再之后, 他们采用氧化石墨烯辅助两步水热合成法制备了 1T-MoS₂ 占比 50% 的 1T@2H-MoS₂ 纳米片, 大大提高了 1T-MoS₂ 的产率^[44]。而 GENG 等^[18]发现, 以八面体 MoO₃, 硫代乙酰胺 (TAA) 和尿素分别作为 Mo 源、S 源和弱还原剂可以在 200 °C 的水热反应中获得接近纯的金属相 1T-MoS₂。关键是保持 MoO₃ 的八面体结构和温和的还原气氛, 前者需要较低的 pH (实验中控制在 4), 而后者则取决于水热温度和还原剂的类型。一旦使用较高的温度 (例如 240 °C) 或较强的还原剂 (如肼), 就无法获得高纯度的 1T-MoS₂。尽管使用水热法可以获得不同比例的 1T-MoS₂/2H-MoS₂, 过程中许多参数也是可控的, 且操作简便易行。但遗憾的是, 水热法的反应过程不容易被观察到, 且所涉及的原理较为复杂有待进一步了解。同时, 在各种改进的水热合成法调控 MoS₂ 的方法中都普遍存在一个问题, 即除了以 MoO₃, 硫脲和尿素为前体的情况下, 几乎无法获得稳定、质量分数 90% 以上的 1T-MoS₂。为获得高 1T 相占比的 MoS₂, 其 S 源与 Mo 源的搭配和其他反应条件还有待进一步探究。

1.2.2 锂熔融盐法结合高温退火处理工艺调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 定向转变

锂熔融盐法结合高温退火处理调控 2H-MoS₂ 向

1T-MoS₂ 转变并不是传统的 MoS₂ 相转变调控方法, CHANG 等^[5]采用此方法合成了比例不同的 1T-MoS₂/2H-MoS₂, 并用于催化析氢领域。此研究中, 他们将 (NH₄)₂MoS₄ 和 LiOH·H₂O 前驱体制成溶液并转移到耐高温的氧化坩埚中, 在高温下反应一定时间后即得到目标产物。通过改变退火温度, 可得到占比不同的 1T-MoS₂/2H-MoS₂。当退火温度在 400~600 °C 时, 得到的产物为 2H-MoS₂, 而随温度的升高, 特别是当温度 > 1000 °C, 就会有 1T-MoS₂ 的产生。在此方法中, 锂熔盐不仅起助熔剂的作用, 而且更重要的是控制 1T-MoS₂ 相的形成。他们发现, 在超过 1000 °C 的温度下对 (NH₄)₂MoS₄ 和 LiOH·H₂O 进行退火处理, 随着层间 Li⁺ 的插入, Mo 的配位从三角棱柱型转变为八面体型, 也即通过嵌入 Li⁺ 导致了 MoS₂ 从 2H 相到 1T 相的转变。该方法原理上与化学插入法诱导相的转变有一定的相似性, 但也有明显的区别, 其 Li⁺ 的嵌入是通过热力学驱动而完成的。虽然该方法同样可以定向合成 1T-MoS₂, 然而该方法仍然存在以下缺点: 首先, 1T-MoS₂ 生成的退火温度会很高 (1000 °C 以上), 这会造成能源的浪费; 其次, 此退火过程中 1T-MoS₂ 的产率非常低, 因为 MoS₂ 在高温 (> 1000 °C) 下容易升华。因而, 该方法的使用范围受到了一定的限制。

1.3 压力调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

在调控 MoS₂ 的 2H 相向 1T 相转变的过程中, 压力同样是一个不可忽略的因素。NAYAK 等^[31]对 35 GPa 压力下多层 MoS₂ 材料的电子、振动、光学和结构性能进行了综合研究。结果表明, 在 19 GPa 下, 材料的结构发生了晶格畸变 [该晶格畸变涉及各向异性的 *c/a* 轴向压缩, 其始于在 10 GPa 下的多层 MoS₂ 并导致中间态 (IS) 的产生, 之后是在 19 GPa 的压力下诱导半导体态到金属态 (S-M) 的转变], 随后发生了从半导体态到金属态的电子跃迁。并且在高压下, 随着层间间距的减小, 由于硫与硫的相互作用, 价带和导带的重叠引起了材料金属化现象。这种压力诱导相转变的行为可以为涉及层状纳米材料的机械、电学和光学特性等现象强耦合的新型设备的开发打下一定的基础。但对于压力诱导 MoS₂ 的相变而言, 其起步较晚, 被研究得较少, 因而理论基础和工艺等相对不成熟。而且, 这种方法诱导 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的转变需要在高压下进行, 条件较为苛刻。因此, 该方法也不适用于大规模 1T-MoS₂ 的生产。

1.4 气体分子诱导调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

QI 等^[32]报道了超临界 (SC) CO₂ 辅助剥离 2H-MoS₂ 并同时发现了剥离过程中部分 2H-MoS₂ 向

1T-MoS₂ 的转变。通过这种新方法,可以获得横向尺寸 50~150 nm, 1T 相占比 70% 的 MoS₂ 材料。该过程不需要像碱金属插入法剥离那样经历繁琐的洗涤过程。其机理可解释如下: (SC) CO₂ 将 2H-MoS₂ 剥落成单层或几层纳米片后, 又可将 2H 相部分转化为 1T 相并稳定 1T 相, 以使 CO₂ 在 1T-MoS₂ 上更牢固地吸附。反应中诸如前体的组成, 所施加的温度和压力等因素都会影响最终获得的 MoS₂ 性能。特别是, 通过引入在 MoS₂ 内形成胶束的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 可将 1T-MoS₂ 的质量分数大大提高至 90%。这主要是由于, 当 CO₂ 分子减弱范德华力

时, 在两层之间, PVP 的疏水特性促进了 CO₂/水系统中 CO₂ 剥落的 MoS₂ 层的弯曲, 而这种弯曲应变在从 2H 相向 1T 相转变的过程中起着关键作用。此外, YANG 等^[45]发现, 通过在低温 (200 °C) 下的 Ar/O₂ 处理, 可以诱导 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 转变的现象 (图 6 中, 图 a 和 b 中黑色线条至红色线条和图 c~e 及 f~h 中 1T-MoS₂ 的特征峰逐渐增强)。其中, Ar 处理主要是使 MoS₂ 中的 S 被消耗, O₂ 处理则是使 MoS₂ 边缘的 S 原子发生解吸, 两种气氛处理都是诱使 MoS₂ 产生 V_s, 从而导致 2H-MoS₂ 部分转变为 1T-MoS₂ (后文将会阐述 V_s 对诱导 MoS₂ 相变的突出作用)。

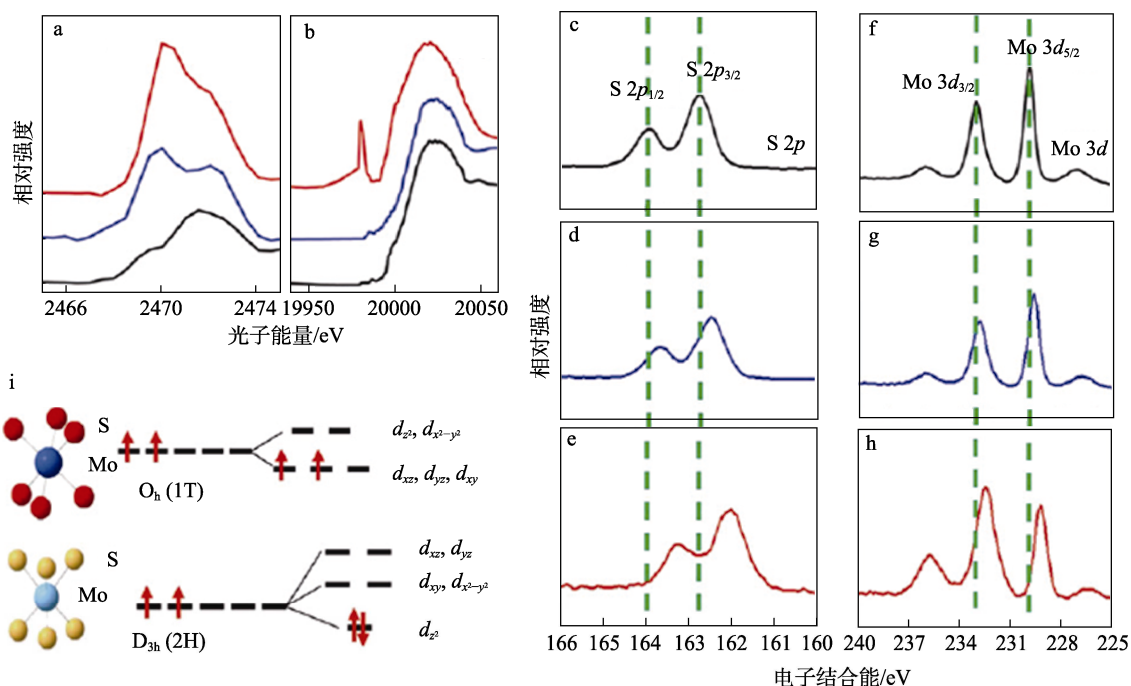


图 6 新鲜的 (黑色线条)、Ar 处理 (蓝色线条) 和 O₂ 处理 (红色线条) 的 MoS₂ 的 S (a) 和 Mo (b) 的 K-边 X 射线吸收近边结构 (XANES) 谱图和 S 2p (c~e) 与 Mo 3d (f~h) 的 XPS 谱图, 1T-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 中的电子占据模型 (i) ^[45]

Fig. 6 K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of S (a) and Mo (b), XPS spectra of S 2p (c~e) and Mo 3d (f~h) for the pristine (black lines), Ar-treated (blue lines), and O₂-treated (red lines) MoS₂ as well as electron occupancy model in 1T-MoS₂ and 2H-MoS₂ (i) ^[45]

与化学插入和电化学插入等方法相比, 通过气体分子调控可以获得 1T 相比比例相对较高的 MoS₂ 材料。除此之外, 此方法还具有环保, 易于操作和参数可调的优点。只是此方法还有待进行深入研究以了解其潜在的相变机制, 并进一步探索其应用潜力。

1.5 外部能量调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

如上文所述, 在化学插入过程中, 从锂层到 MoS₂ 层的电子转移在从 2H 到 1T 的相变中起关键作用。研究表明, 对 2H-MoS₂ 施加外部的能量如等离子体轰击、电子束照射等同样可以诱使半导体相的 2H-MoS₂ 部分转变为金属相的 1T-MoS₂。下面将围绕这两种方法进行阐述^[29-30,46]。

1.5.1 等离子体轰击诱使 2H-MoS₂ 转变为 1T-MoS₂

等离子体轰击诱导 MoS₂ 相转变是近几年刚兴起的方法, 虽然起步较晚, 但由于其独特的优势也逐渐吸引了一些学者的青睐。ZHU 等^[15]报道了一种新颖的 2H 相向 1T 相转变的调控方法, 该方法可以在单层 MoS₂ 上局部诱导 2H→1T 的相变。首先, 他们采用化学气相沉积技术先制备出单层的 2H-MoS₂ (ML-MoS₂), 之后将获得的 2H-MoS₂ 材料用 Ar 等离子体进行处理, 结合拉曼光谱, 光致发光 (PL), X 射线光电子能谱 (XPS) 和扫描隧道显微镜 (STM) 等表征技术系统地研究了材料的原子和电子结构, 发现 Ar 等离子体轰击诱导激活了 2H 到 1T 的相变,

并通过光刻技术,证明了 ML-MoS₂ 中的选定区域相变。在该实验中,他们发现用携带一定动能的 Ar 等离子体轰击 2H-MoS₂ 可以有效触发顶部 S 层的横向滑动,从而形成 1T 相纳米结构。这种调控方法可以获得 1T 相占比 40% 的 MoS₂ 材料,并且通过这种简单的等离子处理,过程干净,可控且可扩展(机理见图 7)。处理过程中,由于 Ar 等离子体轰击较弱,生成的 1T-MoS₂ 颗粒尺寸大小通常为几纳米。一般情况下,使用正确的等离子能量,该过程可以在短时间内完成。但是,应精准控制 Ar 离子的动能,以使顶部 S 层滑动而不破坏整个 MoS₂ 层。此外,使用 Ar 等离子体轰击诱导从 2H 至 1T 的相变依赖于硫空位的形成,硫空位能稳定 1T 相的结构。另外,该方法类似于电子束方法,发生相变的特定区域是可控制的。但是它的规模很小,仅适用于微量 1T-MoS₂ 的制备。

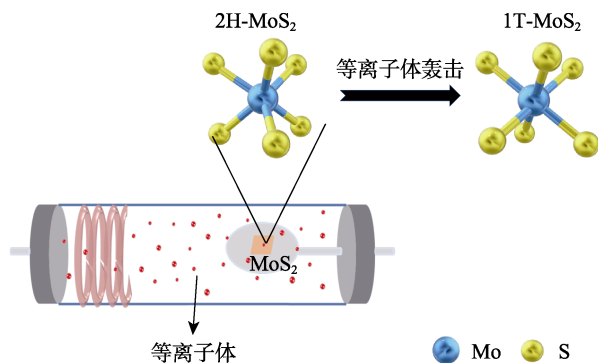


图 7 等离子体轰击诱导 2H-MoS₂ 生成 1T-MoS₂ 的机理
Fig. 7 Mechanism of 2H-MoS₂ producing 1T-MoS₂ by plasma bombardment induction method

1.5.2 电子束照射诱使 2H-MoS₂ 转变为 1T-MoS₂

2014, LIN 等^[29]通过电子束照射诱导了二维 MoS₂ 从半导体三角棱柱 2H 相到金属八面体 1T 相的局部转变。通过原位透射电子显微镜等表征技术证明了电子束照射可以可控诱导 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的局部结构相变,并且发现了 2H/1T 相变涉及硫和/或钼的原子平面的滑动,而单层 MoS₂ 中的相变除了简单的原子平面滑动之外,还涉及许多原子位移,并且需要中间相(α 相)作为前体。此外,还发现两种边界(β -边界和 γ -边界)的迁移是第二阶段相变发生增长的原因。之后, KRETSCHMER 等^[30]使用第一原理计算,详细地研究了可能导致电子束下 MoS₂ 发生相转变的因素,如机械应变、有限的空位浓度、杂质和局部电荷转移、电子激发以及温度。研究表明,尽管这些因素都减小了 2H 相和 1T 相之间的能量差,但很可能将这些因素组合在一起才能引起亚稳态 1T-MoS₂ 稳定性的提高,即电子束照射诱导 MoS₂ 相的转变很可能是电子激发引

起的单层 MoS₂ 的电荷再分布、电子束下空位的形成以及相关机械应变所产生的结果。机理主要为:电子束通过照射损坏、诱导的化学蚀刻以及可能的电子激发而产生空位,在升高的温度下,空位高度移动,并且和它们中的大多数聚集在一起成为线缺陷。而出现的线缺陷是硫平面滑动形成 1T 相的先决条件。总的来说,其研究结果不仅阐明了电子束照射诱导 MoS₂ 相变的机理,而且两相之间能量差的变化和电子束照射可能会导致更高浓度的硫属元素空位,可为了解电子束照射诱导 MoS₂ 发生相变提供一些见解和思路。

综上所述,通过施加外部能量来诱导 MoS₂ 相的转变虽是近些年兴起的一种方法,其中所涉及的控制因素等尚不清楚,产率也并不高,但其过程可控,而且便于原位了解相转变过程的发生,因而在实验室规模下具有特殊的优势。

1.6 应变力调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

已有研究应用了机械拉伸、弯曲应变和压缩应变等来调整 MoS₂ 层的电子结构^[47],并且这些研究还结合 DFT 计算预测了应变力会稳定亚稳态的 1T-MoS₂^[48-49]。事实上,很多将 1T-MoS₂ 注入 2H-MoS₂ 或将 2H-MoS₂ 转化为 1T-MoS₂ (部分转化)的方法中,相变可能是由于某种处理引起的应变力的结果。SONG 等^[50]使用机械应变来控制 MoTe₂ 的相变温度,演示了应变设计的薄膜 MoTe₂ 的室温半导体 2H 相到金属 1T 相的演变过程。通过引入 0.2% 的拉伸应变,将 MoTe₂ 的 2H 至 1T 相变的温度降低到室温,并且这种预期的相变温度下所证实的应变调控将与其他 TDMs 材料兼容。此外,在释放应变后,在环境条件下,室温下观察到的 MoTe₂ 相转变是完全可逆的。HWANG 等^[51]使用 *N*-(2-氨基乙基)-3 α -羟基-5 β -乔兰-24-酰胺(LCA)作为自组装剂,将剥离的 2H-MoS₂ 纳米片卷成纳米卷。在反应过程中,由于 LCA 的胺官能团与 MoS₂ 纳米片边缘之间的相互作用,导致了弯曲应变。该弯曲应变不仅引起滚动现象,而且引起 S 平面的滑动(在相当于 0.079 nm 的距离上,占据 2H 晶格的中心位置),从而导致 1T 相的形成。由于逐层范德华力相互作用,通过在 200 °C 下进行热处理,1T-MoS₂ 的比例可以进一步提高到 58% (最大弯曲应变为 3.2%)。此外,高压等处理方式同样可以引起压缩应变来实现 MoS₂ 的半导体相到金属相的转变,但通常该压缩力会极高,从而使得该方法较危险且难以实现。因而在合成用于化工应用(例如电池,催化等领域)的 1T-MoS₂ 时,不建议使用此方法。而对于(SC)CO₂ 辅助等调控方法中,在其调控过程中也可能存在相似的应变力。通过局部应变工程引起的相变是控制

材料的电子、磁性和催化剂活性的令人兴奋的途径,但在纳米科学中却是复杂现象,仍需要进一步进行探究。

1.7 S 空位的引入调控 2H-MoS₂ 向 1T-MoS₂ 的定向转变

有研究表明,当 MoS₂ 层中存在类似于电子供给者的硫空位 (V_s) 时也可以触发 MoS₂ 从 2H 相到 1T 相的转变^[52]。如 YANG 等^[45]通过对 MoS₂ 层进行 Ar 处理(环境压力、200 °C、气体流速 10 mL/min 持续 30 min),MoS₂ 纳米片中的硫被消耗,导致从 2H(低旋转)到 1T(高旋转)的过渡和样品的磁化,这将会导致部分 1T 相的产生。同样,O₂ 处理会触发 S 原子的解吸并在 MoS₂ 边缘形成 1T 相,同时产生不同数量级的磁性。通过 XPS 和 XANES 技术,他们发现 O₂ 处理后的样品中会生成 1T 相占比更高的 MoS₂。结合其他的表征技术,他们也发现了 O₂ 处理对 V_s 驱动的 MoS₂ 相变和电子修饰具有更强的影响力。值得注意的是,此方法 V_s 虽然是由气体分子诱导产生的,但是后续的 V_s 导致 MoS₂ 相的转变才是更为关键的一步(此处与上文所提到的气体分子诱导的相变侧重点不同)。此外,WANG 等^[53]也报道过将覆盖在碳载体上的初始 2H-MoS₂ 在 NH₃ 中 800 °C 下退火 3 h,可获得 N 掺杂的 1T-MoS₂ 晶格,这个过程中从 2H 相到 1T 相的转化也归因于 N 掺杂形成的硫空位。尽管可以通过各种方法在块状或单层 MoS₂ 上引入硫空位 (V_s),但 1T 相产率通常 < 50%。这可能是由于晶格中所形成的 V_s 的总量有限,并且还必须考虑材料的均匀程度。通过探索新的处理策略或调整前驱体,可能会生成 1T 相含量更高的 MoS₂,但这仍需要付出巨大的努力。

除上文所述的调控方法可获得 1T-MoS₂ 外,还有一些其他的诸如机械球磨和电子注入等方法。然而,这些方法中均存在产品中 1T 相占比低、方法推广受限等缺陷,仍需要加以改进。此外,目前还没有方法可以合成纯的(1T 相占比达 100%)1T-MoS₂,开发出高纯度 1T-MoS₂ 材料(1T 相占比达 99.9%以上)的方法仍任重道远。

2 1T-MoS₂ 在能量转换和存储中的应用

1T-MoS₂ 相较于 2H-MoS₂ 拥有更大的层间距、更高的电导率和更多的催化活性位点(其基面上同样有活性位点),从而极大地优化了其电化学性能,使得 1T-MoS₂ 逐渐成为了材料(如光学材料等)、催化(如光/电/热催化等)、能量转化及储存(如锂/钠离子电池、超级电容器等)和电子器件(如场效应晶体管、光电晶体管等)等领域的热门研究材

料^[54-55]。本节中将会对 1T-MoS₂ 在析氢反应、离子电池、光和热催化等领域的应用进行总结。

2.1 1T-MoS₂ 在析氢反应(HER)中的应用

传统化石燃料的大量使用,导致环境遭受了巨大的污染和破坏,不管是从绿色化学还是环境友好的角度来看,氢能源都将成为未来最受欢迎的能源之一^[56]。目前,氢析出反应中,最好的催化剂就是以 Pt 为代表的贵金属催化剂,但由于造价的昂贵,极大地限制了其在氢析出反应中的应用^[37]。因此寻找一种廉价、易得且便于大规模生产的氢析出催化剂成为高效制氢的关键。研究表明,2H-MoS₂ 催化剂在 HER 反应中有着较好的催化活性^[7,57]。而相比于 2H-MoS₂,1T-MoS₂ 基面活性位点数量大大增加,且其导电率相比 2H-MoS₂ 几乎呈数量级的增加,使得 1T-MoS₂ 成为了 HER 反应中研究的热点^[37,44]。LUKOWSKI 等^[37]采用化学剥离法制备了单层 1T-MoS₂ 纳米片并用于 HER 反应。研究表明,所制备的含单层 1T-MoS₂ 纳米片在 10 mA/cm² 的电流密度下,过电位和 Tafel 斜率均比未剥离的 1T-MoS₂ 高出 1 倍以上,且这种含单层的 1T-MoS₂ 纳米片能拥有更高的导电率和更多的活性位点。WANG 等^[58]通过电化学方式,用 Li⁺ 对 MoS₂ 进行插层,将垂直排列的 MoS₂ 的相位连续地从 2H 调节到 1T。获得的催化剂材料(含 1T 相的 MoS₂ 材料)表现出 113 mV 的起始电势(0.1 mA/cm²),Tafel 斜率为 43~47 mV/dec,交换电流密度为 0.13~0.25 mA/cm²。YANG 等^[59]将 2H-MoS₂ 和 (NH₄)₂MoS₄ 进行超声处理,并采用溶剂热法将 1T-MoS₂ 组装在 2H-MoS₂ 纳米片上,制备出的混合材料电势为 202 mV, Tafel 斜率为 60 mV/dec。

以上研究表明,虽然采用各种方法制备的含 1T-MoS₂ 的 HER 电极的性能稍有差异,但在相同的超电势下,将 1T-MoS₂ 引入原始的 2H-MoS₂ 中可能导致较低的启动电势,较低的 Tafel 斜率和较大的电流密度^[11]。并且,1T 相占比越高的 MoS₂ 材料表现出的催化性能越优异。此外,通过调控一些因素,如引入更多的硫空位和暴露更多的边缘缺陷,可以进一步提高 1T-MoS₂ 在酸性溶液中的 HER 性能^[1,60]。这主要是由 MoS₂ 的性质所决定的,即 MoS₂ 边缘缺陷和硫空位处往往拥有比基面更高的活性。然而,无论是 1T 还是 2H 相的 MoS₂,在碱性电解液中通常都具有较低的活性^[61],但已经有研究者致力于采取一些策略来增强 1T-MoS₂ 在中性和碱性介质中的性能,如 ZHANG 等^[62]通过构筑多功能混合催化剂成功实现了这一目标。

总的来说,1T-MoS₂ 是一种优异的 HER 反应催化剂,且相比于 2H-MoS₂,其拥有更高的 HER 性能。

这主要归因于 1T-MoS₂ 上充足活性位点和 1T 相对高的电导率。然而, 在实际应用中也必须考虑其他因素, 如硫空位, 层厚度, 孔隙率和掺杂元素等的影响(前三者可以影响 1T-MoS₂ 中活性硫的分布进而影响催化剂的性能, 最后者可实现与 1T-MoS₂ 的多功能耦合从而提高催化剂的性能), 以实现 1T-MoS₂ 在 HER 中的高效应用, 并进一步提高和改善其稳定性和催化活性。

2.2 1T-MoS₂ 在离子电池中的应用

2.2.1 1T-MoS₂ 在锂离子电池中的应用

传统锂离子电池(LIBs)通常将石墨作为阳极材料, 然而石墨的低理论容量(372 mA·h/g)严重限制了其在 LIBs 中的应用。具有类似于石墨的 S-Mo-S 夹层结构且拥有众多的活性硫位点、成本相对较低、相比于石墨两倍理论容量的 MoS₂ 取代石墨成为 LIBs 最有希望的阳极材料^[39]。由于锂倾向于吸附在 1T-MoS₂ 层的两侧, 不容易在 1T-MoS₂ 上聚集; 且 1T-MoS₂ 拥有较大的层间距和比表面积, Li⁺ 能够以较短的途径在材料中进行嵌入和脱嵌, 同时 1T-MoS₂ 体积变化较小, 从而表现出高可逆容量和更优异的倍率性能。因此, 1T-MoS₂ 在 LIBs 领域引起了极大关注。XIAO 等^[39]的研究表明, 相比于 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ 首次放电容量大约为 2H-MoS₂ 的 2 倍, 50 次循环后其放电容量仍可媲美 2H-MoS₂ 的首次放电容量(600 mA·h/g)。而剥离的 1T-MoS₂ 由于其高电导率和更大的层间距能加速 Li⁺ 与 MoS₂ 之间的反应动力学, 更适合在 LIBs 中应用, 只是其电循环稳定性仍有待提高。最近, 不少学者采用导电碳材料对 1T-MoS₂ 进行修饰, 极大地改善了其电极的循环可逆性^[63]。此外, 不少学者受到利用材料的中空和多孔结构改善材料稳定性的启发, 利用 1T-MoS₂ 与金属硫化物复合材料作为 LIBs 的电极材料, 并取得了良好的电化学性能。如 LU 等^[64]采用溶剂热法将 1T-MoS₂ 负载于用金属有机框架衍生的自模板法制备的空心硫化钴多面体上, 制备了分级空心骨架的 CoS@1T-MoS₂ 材料, 并表现出优异的电化学性能。其初始放电容量为 1960 mA·h/g, 即使在经历 100 次循环后, 其仍能表现出 1269 mA·h/g 的高可逆电容量, 具有接近 100% 的库伦效率和接近 100% 的容量保持率。

上述研究均表明 1T-MoS₂ 在锂离子电池领域具有巨大的应用潜力。虽然在实际应用中, 可以通过调控制备的 MoS₂ 的层数或创造更多的缺陷等因素来提高其性能(同样与 MoS₂ 材料边缘缺陷活性比基面更高有关), 然而其电催化性能和稳定性仍有待进一步提高。

2.2.2 1T-MoS₂ 在钠离子电池中的应用

锂离子电池的普及不可避免地导致锂资源的大量消耗, 从而造成了锂价格的急速攀升。因而近年来, Na 离子电池(NIBs)吸引了越来越多的关注(钠化学性质与锂非常相似, 且其数量巨大、成本更低)。与 LIBs 类似, NIBs 的主要挑战同样在于开发优质的电极材料(其良好的性能决定了电池的性能)^[65]。然而, 由于钠的离子半径(0.106 nm)远大于锂离子(0.076 nm), 导致了缓慢的动力学、大的体积变化和快速容量衰减, 从而极大地限制了 NIBs 的进一步发展。具有类似于石墨结构的金属二硫化物被认为是钠离子电池有希望的阳极材料。MoS₂ 则是其中的代表性物质, 其分层结构有利于 Na⁺ 的嵌入, 拥有相对高的理论可逆容量。扩大 MoS₂ 的层间距可以有效地加快 Na⁺ 的扩散, 从而获得更高的倍率能力和更好的循环稳定性。而对于层间距扩大的 1T-MoS₂, 其较大的层间距则能减小 MoS₂ 结构变化并且能促进 Na⁺ 的扩散, 因而对 NIBs 维持良好的循环能力有着极为关键的作用。GENG 等^[66]研究表明, 使用金属 1T-MoS₂ 作为 NIBs 的插层阳极, 可获得比较理想的电化学性能。LI 等^[67]利用简单的剥落-再堆叠方法合成了聚环氧乙烷(PEO)插层 MoS₂ 复合材料来实现增强 Na⁺ 电池性能。随 PEO 量的增加, 1T-MoS₂ 层间距也逐渐增加, 并且可以扩展到 1.45 nm, 但没有改变 MoS₂ 的粒径和结晶度。具有最大中间层间距的 PEO_{2L}-MoS₂(PEO 用量为 0.27 g)在最初的 5 个循环激活阶段显示出最高的容量(225 mA·h/g), 并且没有显示出明显的容量损失。与 LIBs 一样, 中空结构的 1T-MoS₂ 同样能够提供更多的电化学活性位点和大的电解质电极区域用于离子/电子传输, 同时还能缩短电子路径和改善体系电化学性能^[68]。

虽然钠离子电池在替代锂离子电池方面展现出了令人欣慰的前景, 但由于起步较晚, 且离子半径大于锂离子电池, 其活性和稳定性同样需要进一步完善。

2.3 1T-MoS₂ 在光催化领域的应用

助催化剂掺杂是增强光催化性能的常见策略。其作用是反应物形成独特的吸附(降低驱动反应所需的能量), 并促进电子转移到表面活性位点(抑制光生电荷的重组)^[11]。MoS₂ 由于优异的性能和非贵金属性质, 已被作为助催化剂在光催化反应中广泛研究。相比于 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ 除拥有 2H-MoS₂ 诸多优点外, 还表现出了较高的电荷传输能力, 拥有更多的边缘空位, 且基面上还存在大量的活性位点, 因此是一种更为优秀的光催化助催化剂。以光催化合成氨(NH₃)为例。CdS 作为光催化合成氨

中硫化物光催化剂的代表, 由于其具有合适的带隙位置、相对较窄的带隙 (2.4 eV) 和简单的制备方法而被广泛研究。然而, CdS 的光激发载流子的快速重组阻碍了其光催化效率。适当的 CdS 助催化剂改性是提高催化剂性能和稳定性的有效方法之一。大多数助催化剂都是贵金属 (如 Pt), 但贵金属稀缺且成本高, 因此有必要开发低成本和高活性的助催化剂。MoS₂ (2H 相) 作为一种高效的协同催化剂, 被广泛地应用于光催化领域。然而, 其低的密度活性位点和差的电子转移效率从根本上限制了光催化性能。1T-MoS₂ 具有金属导电性, 其基面和边缘都是活跃的, 同时其富含的硫空位可以促进气体吸附和提高光催化活性, 因此是一种理想的光催化合成氨助催化剂^[11]。SUN 等^[69]通过富含硫空位的 O 掺杂的 1T-MoS₂ 改性 CdS 纳米棒并用于光催化合成氨反应, 该催化剂表现出了优于 Pt-CdS 纳米棒的催化活性。得益于 O 掺杂、更多的金属 1T 相以及高的电子导电性, 使更多活性边缘位点得以暴露。从而增强了对可见光的吸收, 并改善了电子分离和转移, 显著提高了光催化固氮作用。其固氮效率可达 8220.83 μmol/(L·h·g), 并在模拟太阳光照射下表现出了长期的稳定性。1T-MoS₂ 除了在上述光催化合成氨领域受到大量关注外, 在光催化析氢 (PHE) 领域同样表现出了优异的性能。如 LI 等^[1]利用一步水热法合成了 1T 相占比较高 (超过 82%) 的 MoS₂ 材料并用于 PHE 反应。得益于大量暴露的催化边缘位点, 负载 1T-MoS₂ 的 CdS 纳米棒甚至表现出了比负载贵金属 Pt 的 CdS 纳米棒高出 2 倍的催化析氢反应速率。另外, 1T-MoS₂ 在光催化降解污染物质, 如抗生素等领域也表现出了优异的性能^[70]。

总的来说, 金属相 1T-MoS₂ 由于其出色的性能和相对易得的特性, 在光催化领域同样具有极大的应用潜力。

2.4 1T-MoS₂ 在热催化领域的应用

虽然 1T-MoS₂ 具有亚稳定性质, 但在一些热催化领域 (特别是在低温热催化领域) 同样展现出了优于 2H-MoS₂ 的催化性能。如在以甲硫醇 (CH₃SH) 为代表的硫醇合成领域, 1T-MoS₂ 则甚至被认为是反应的活性相物种。CH₃SH 为重要的化工中间体和工业原料, 特别是在合成人体与动物所必须的蛋氨酸中, 其是一种不可替代的原料。新型高硫合成气 (CO/H₂S/H₂) 一步法制备 CH₃SH 不仅可以避免传统 CH₃SH 合成方法中甲醇 (CH₃OH) 制备的繁琐步骤, 同时可极大地避免 CH₃OH 这种高值燃料的浪费, 因而吸引了广大学者的兴趣。2011 年, GUTIERREZ 等^[16]提出了 KMo 基催化剂催化高硫合成气制备甲硫醇过程中活性相的问题, 虽然在反应前他们的研究中也发现了插入型 1T-MoS₂ 的存在, 但是由于反应条件的苛刻, 1T-MoS₂ 在反应后的催化剂中消失了, 因此他们认为该反应的活性相为 2H-MoS₂。之后, CORDOVA 等^[71]优化了该反应的条件, 并在反应后的材料中观察到了 1T-MoS₂ 的存在, 且 1T-MoS₂ 的含量与 CH₃SH 的产率几乎呈正向线性相关 (见图 8)。因此, 他们提出该反应的活性相为 1T-MoS₂。再之后, LU 等^[72]对该反应的反应条件进行了更进一步的优化, 第一次在硫化和反应后的材料中都同时观察到了 1T-MoS₂ 和 2H-MoS₂ 的存在, 结合活性与表征技术, 他们提出了该反应的活性相为 1T-MoS₂ 和 2H-MoS₂, 并通过模型图对它们的微观结构进行了区分 (图 9)。

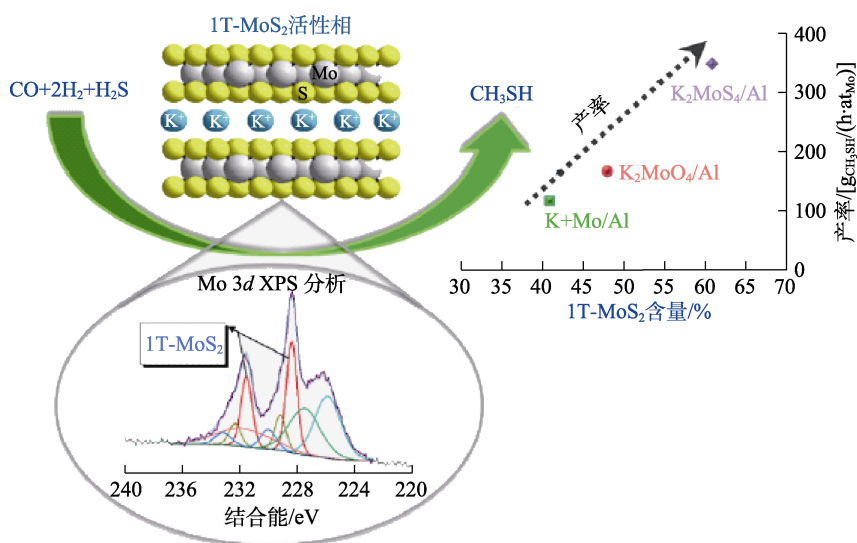


图 8 1T-MoS₂ 的构型与 XPS 表征及 CH₃SH 生成与 1T-MoS₂ 的关系^[71]

Fig. 8 Configuration and XPS characterization of 1T-MoS₂ and relationship between CH₃SH generation and 1T-MoS₂^[71]

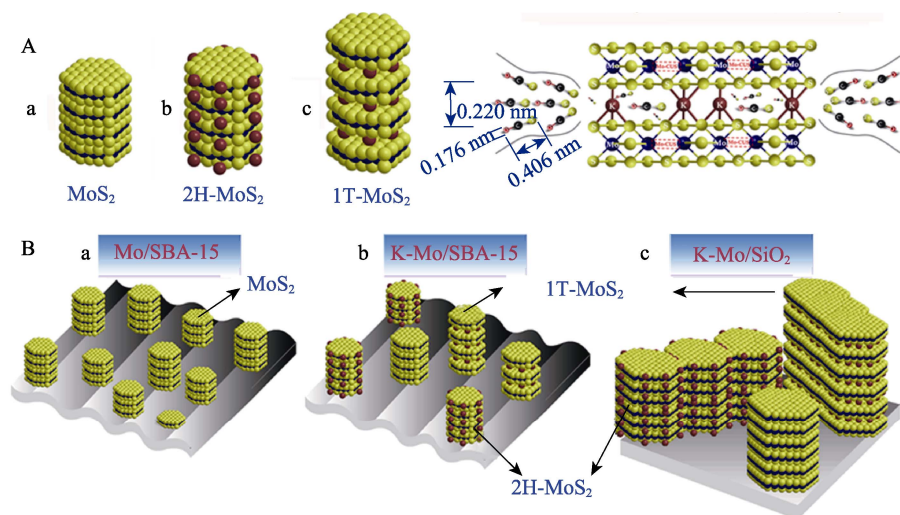


图 9 K 掺杂 MoS₂ 的 1T 相与 2H 相微观结构模型 (A), 活性相在载体上的堆叠模型 (B) [72]

Fig. 9 Microstructure models of 1T phase and 2H phase over K-doped MoS₂ (A) as well as stacking models of active phase on the supports (B) [72]

此外, YU 等^[73]也对甲硫醇合成过程中的活性相问题进行了探究, 其活性与表征结果则表明 2H-MoS₂ 为该体系的活性相。由于 1T-MoS₂ 的热力学不稳定性, 导致其在高温高压下易转化为 2H-MoS₂, 但在低温低压下 1T-MoS₂ 还能保存。不同研究人员采用的研究条件不一样, 得出结论也不一样, 使得 CH₃SH 合成过程中活性相的归属仍存在争议。通过控制热催化反应过程中的温度和压力可以有效控制催化剂中 1T-MoS₂ 的含量, 并影响催化剂的性能, 从而有望揭示 1T-MoS₂ 在 CH₃SH 合成中的作用。总的来说, 虽然在 K-Mo 基催化剂催化合成 CH₃SH 领域活性相的归属仍存在争议, 但无可厚非的是 1T-MoS₂ 的基面活性远高于 2H-MoS₂, 且其边缘能暴露更多的硫空位和活性位点, 使得 1T-MoS₂ 在 K-Mo 基催化剂催化高硫合成气制备 CH₃SH 体系中仍起着不可忽视的作用。

3 结束语与展望

以氢能源为代表的新型能源是中国未来能源主要发展方向之一。此外, 以锂离子电池为代表的新型储能器件在能量存储与转化方面同样吸引了大量关注。MoS₂ 等过渡金属二硫化物除了在传感、生物医学等领域表现出了巨大的应用潜力外, 在关乎国计民生的催化、新能源和电池等领域同样也表现出了优异的性能。特别是 1T-MoS₂, 由于其更为独特的结构、电子环境和理化性质更成为上述领域材料的有力竞争者。实现 1T 相占比高的 MoS₂ 材料的大规模制备, 对推动中国能源转型 (如新能源氢能的开发和能源的存储与转化等)、通信设备和高效催化剂等的开发及环境污染物的降解和“双碳”目标的

实现具有重要的现实意义。另外, 中国钼矿总保有储量位居世界第二, 具有丰富的钼矿资源, 但钼矿存在品质低的劣势。实现钼资源的高效利用是解决这一问题的关键, 大规模开发高性能的 1T-MoS₂ 材料则是实现钼资源高效利用的有效途径。MoS₂ 特别是金属相的 1T-MoS₂ 等新型高价值材料的发展为中国钼矿大规模开发 1T-MoS₂ 材料带来了可能。目前, 国内关于 1T-MoS₂ 大规模工业化制备的条件都还不成熟, 但随着中国科学技术的不断进步, 该目标有望在未来顺利实现。

鉴于目前少有关于 1T-MoS₂ 合成的综述性文章, 本文综述了 2H-MoS₂ 定向调控生成 1T-MoS₂ 的主要影响因素及相应的调控方法和原理的相关研究进展及其在析氢、电池、光和热催化领域中的应用, 期望能对中国 1T-MoS₂ 材料的开发提供一些借鉴。总体而言, 这些方法存在耗时长 (如化学插入法调控)、操作条件苛刻 (如化学/电化学、压力调控等方法)、能量消耗大 (如电化学、温度、外部能量注入调控等方法)、起步较晚机理尚不明确 (如水热法)、不适用于大规模工业化生产和产率较低 (除化学插入法外几乎所有方法都有涉及) 等问题, 实现大规模 1T-MoS₂ 的制备仍任重道远。未来对于定向合成 1T-MoS₂ 的研究应从以下几点考虑:

(1) 可从密度泛函理论研究出发, 全面掌握各类制备方法的影响因素、优缺点和调控机理以指导 MoS₂ 研究;

(2) 目前还缺乏可以生成纯的 (1T 相占比达 100%) 1T-MoS₂ 的制备方法, 未来需要探究从分子、原子水平定向调控生成高纯度 1T-MoS₂ 的方法;

(3) 应积极拓展 1T-MoS₂ 在其他领域如超级电

容器、光电通信等领域中的研究工作。

虽然中国对 MoS₂ 特别是金属相 1T-MoS₂ 的研究工作起步较晚, 但是其独特的层状结构和光电特性等使其在未来的各行各业中都显示出了巨大的优势和无可替代的作用。

参考文献:

- [1] LI X T, LV X D, LI N, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of high-percentage 1T-phase MoS₂ quantum dots for remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 76-85.
- [2] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W, *et al.* Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [3] MAIER G E, STEFAN A. Two-dimensional crystals: Managing light for optoelectronics[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5660-5665.
- [4] MANISH C, LIU Z F, ZHANG H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2584-2586.
- [5] CHANG K, HAI X, PANG H, *et al.* Targeted synthesis of 2H- and 1T-phase MoS₂ monolayers for catalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10033-10041.
- [6] WANG P (汪芃), LIU Y Y (刘圆圆), WU Y (武钰), *et al.* Preparation and applications status of 1T-phase MoS₂[J]. *Biological Chemical Engineering (生物化工)*, 2021, 7(2): 133-137.
- [7] HUA S X, QU D, LI A, *et al.* Highly dispersed few-layer MoS₂ nanosheets on S, N co-doped carbon for electrocatalytic H₂ production[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(6): 1028-1037.
- [8] WANG L F, XU Z, WANG W L, *et al.* Atomic mechanism of dynamic electrochemical lithiation processes of MoS₂ nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(18): 6693-6697.
- [9] LI Y, ZHANG R, ZHOU W, *et al.* Hierarchical MoS₂ hollow architectures with abundant Mo vacancies for efficient sodium storage[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5533-5540.
- [10] XU Z, LU J, ZHENG X, *et al.* A critical review on the applications and potential risks of emerging MoS₂ nanomaterials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123057.
- [11] SHI S L, SUN Z X, HU Y H, *et al.* Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS₂[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 23932-23977.
- [12] HONG K, NG A A, DAMIEN V, *et al.* Effects of structural phase transition on thermoelectric performance in lithium-intercalated molybdenum disulfide (Li_xMoS₂)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12184-12189.
- [13] YU Y, NAM G H, HE Q, *et al.* High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(6): 638-643.
- [14] DING W, HU L, DAI J, *et al.* Highly ambient-stable 1T-MoS₂ and 1T-WS₂ by hydrothermal synthesis under high magnetic fields[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1694-1702.
- [15] ZHU J, WANG Z, YU H, *et al.* Argon plasma induced phase transition in monolayer MoS₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(30): 10216-10219.
- [16] GUTIERREZ O Y, KAUFMANN C, HRABAR A, *et al.* Synthesis of methyl mercaptan from carbonyl sulfide over sulfide K₂MoO₄/SiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 280(2): 264-273.
- [17] DUERLOO K A, LI Y, REED E J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4214.
- [18] GENG X, SUN W, WU W, *et al.* Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10672.
- [19] ZHANG R, TSAI I L, CHAPMAN J, *et al.* Superconductivity in potassium-doped metallic polymorphs of MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 629-636.
- [20] WANG X F, SHEN X, WANG Z X, *et al.* Atomic-scale clarification of structural transition of MoS₂ upon sodium intercalation[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11394-11400.
- [21] FAN X, XU P, ZHOU D, *et al.* Fast and efficient preparation of exfoliated 2H MoS₂ nanosheets by sonication-assisted lithium intercalation and infrared laser-induced 1T to 2H phase reversion[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5956-5960.
- [22] LENG K, CHEN Z, ZHAO X, *et al.* Phase restructuring in transition metal dichalcogenides for highly stable energy storage[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9208-9215.
- [23] ZENG Z, YIN Z, HUANG X, *et al.* Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11093-11097.
- [24] GOKI E T, HISATO Y, DAMIEN V, *et al.* Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7311-7317.
- [25] GAO G P, JIAO Y, MA F X, *et al.* Charge mediated semiconducting-to-metallic phase transition in molybdenum disulfide monolayer and hydrogen evolution reaction in new 1T phase[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 13124-13128.
- [26] SUN L, YAN X, ZHENG J, *et al.* Layer-dependent chemically induced phase transition of two-dimensional MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3435-3440.
- [27] XIA B R, LIU P T, LIU Y G, *et al.* Re doping induced 2H-1T phase transformation and ferromagnetism in MoS₂ nanosheets[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113: 01310.
- [28] ENYASHIN A N, YADGAROV L, HOUBEN L, *et al.* New route for stabilization of 1T-WS₂ and MoS₂ phases[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(50): 24586-24591.
- [29] LIN Y C, DUMCENCO D O, HUANG Y S, *et al.* Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 391-396.
- [30] KRETSCHMER S, KOMSA H P, BOGGILD P, *et al.* Structural transformations in two-dimensional transition-metal dichalcogenide MoS₂ under an electron beam: Insights from first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(13): 3061-3067.
- [31] NAYAK A P, BHATTACHARYA S, ZHU J, *et al.* Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulfide[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3731.
- [32] QI Y, XU Q, WANG Y, *et al.* CO₂-induced phase engineering: Protocol for enhanced photoelectrocatalytic performance of 2D MoS₂ nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2903-2909.
- [33] MAHLER B, HOEPFNER V, LIAO K, *et al.* Colloidal synthesis of 1T-WS₂ and 2H-WS₂ nanosheets: Applications for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(40): 14121-14127.
- [34] LIU Q, LI X, HE Q, *et al.* Gram-scale aqueous synthesis of stable few-layered 1T-MoS₂: Applications for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Small*, 2015, 11(41): 5556-5564.
- [35] VOIRY D, MOHITE A, CHHOWALLA M. Phase engineering of transition metal dichalcogenides[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2702-2712.
- [36] HAERING M A, PY R R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1983, 61: 76-84.
- [37] 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.
- [38] ENYASHIN A N, SEIFERT G. Density-functional study of Li_xMoS₂ intercalates (0 ≤ x ≤ 1)[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 999: 13-20.
- [39] XIAO J, CHOI D, COSIMBESCU L, *et al.* Exfoliated MoS₂ nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(16): 4522-4524.
- [40] MORTAZAVI M, WANG C, DENG J K, *et al.* Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 279-286.
- [41] GAO P, WANG L P, ZHANG Y Y, *et al.* Atomic-scale probing of the dynamics of sodium transport and intercalation induced phase transformations in MoS₂[J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 11296-11301.
- [42] LI Q Q, YAO Z P, WU J S, *et al.* Intermediate phases in sodium intercalation into MoS₂ nanosheets and their implications for sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 38: 342-349.
- [43] CAI L, HE J, LIU Q, *et al.* Vacancy-induced ferromagnetism of MoS₂ nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(7): 2622-2627.
- [44] CAI L, CHENG W, YAO T, *et al.* High-content metallic 1T phase in MoS₂-based electrocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(28): 15071-15077.
- [45] YANG C Y, CHIU K C, CHANG S J, *et al.* Phase-driven magneto-electrical characteristics of single-layer MoS₂[J]. Nanoscale, 2016, 8(10): 5627-5633.
- [46] KANG Y, NAJMAEI S, LIU Z, *et al.* Plasmonic hot electron induced structural phase transition in a MoS₂ monolayer[J]. Advanced Materials, 2014, 26(37): 6467-6471.
- [47] CONLEY H J, WANG B, ZIEGLER J I, *et al.* Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂[J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3626-3630.
- [48] ZHOU Y G, WANG Z G, YANG P, *et al.* Tensile strain switched ferromagnetism in layered NbS₂ and NbSe₂[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 9727-9736.
- [49] ZHANG X O, LI Q F. Strain-induced magnetism in ReS₂ monolayer with defects[J]. Chinese Physics B, 2016, 25(11): 117103.
- [50] SONG S, KEUM D H, CHO S, *et al.* Room temperature semiconductor-metal transition of MoTe₂ thin films engineered by strain[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 188-193.
- [51] HWANG D Y, CHIO K H, PARK J E, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution reaction by strain and phase engineering in composites of Pt and MoS₂ nano-scrolls[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(28): 18356-18365.
- [52] ZHANG P, GAO C, XU B, *et al.* Structural phase transition effect on resistive switching behavior of MoS₂-polyvinylpyrrolidone nanocomposites films for flexible memory devices[J]. Small, 2016, 12(15): 2077-2084.
- [53] WANG T L, SUN C L, YANG M Z, *et al.* Phase-transformation engineering in MoS₂ on carbon cloth as flexible binder-free anode for enhancing lithium storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 716: 112-118.
- [54] ACERCE M, VOIRY D, CHHOWALLA M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(4): 313-318.
- [55] BENSON E E, ZHANG H, SCHUMAN S A, *et al.* Balancing the hydrogen evolution reaction, surface energetics, and stability of metallic MoS₂ nanosheets via covalent functionalization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(1): 441-450.
- [56] MA J H (马佳欢), BAI Y (白羽), YANG W W (杨微微), *et al.* Research progress of two-dimensional metal organic frameworks and their derivatives for electrocatalytic water splitting[J]. CIESC Journal (化工学报), 2020, 71(9): 4006-4030.
- [57] ZHANG W C, LIAO X B, PAN X L, *et al.* Superior hydrogen evolution reaction performance in 2H-MoS₂ to that of 1T phase[J]. Small, 2019, 15(31): 1900964.
- [58] WANG H T, LU Z Y, KONG D S, *et al.* Electrochemical tuning of MoS₂ nanoparticles on three-dimensional substrate for efficient hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2014, 8(5): 4940-4947.
- [59] YANG J, WANG K, ZHU J, *et al.* Self-templated growth of vertically aligned 2H-1T MoS₂ for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31702-31708.
- [60] 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[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7965-7972.
- [61] RAM S, DUSAN T, DUSAN S, *et al.* Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces[J]. Science, 2011, 334: 1256-1260.
- [62] ZHANG X, LIANG Y, NICKEL Y. Hydr(oxy)oxide nanoparticles on metallic MoS₂ nanosheets: A synergistic electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Science, 2018, 5(2): 1700644.
- [63] XIANG T, FANG Q, XIE H, *et al.* Vertical 1T-MoS₂ nanosheets with expanded interlayer spacing edged on a graphene frame for high rate lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2017, 9(21): 6975-6983.
- [64] LU J, XIA G L, GONG S P, *et al.* Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets decorated hollow cobalt sulfide polyhedra for high-performance lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(26): 12613-12622.
- [65] ZHANG Y Z (张毅舟), WU X H (吴杉虹), WANG Z Y (王治宇), *et al.* Biomass-derived B/N co-doped carbon nanosheets decorated with single-layered MoS₂ for sodium storage[J]. CIESC Journal (化工学报), 2021, 72(12): 6371-6379.
- [66] GENG X M, JIAO Y C, HAN Y, *et al.* Freestanding metallic 1T MoS₂ with dual ion diffusion paths as high rate anode for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(40): 1702998.
- [67] LI Y F, LIANG Y L, ROBLES H, *et al.* Enhancing sodium-ion battery performance with interlayer-expanded MoS₂-PEO nanocomposites[J]. Nano Energy, 2015, 15: 453-461.
- [68] XU C X (徐晨曦), HU A J (胡安俊), SHU C Z (舒朝著), *et al.* Application progress of metallic phase of molybdenum disulfide for energy storage and conversion[J]. Journal of Materials Engineering (材料导报), 2020, 48(9): 34-46.
- [69] SUN B T, LIANG Z Q, QIAN Y Y, *et al.* Sulfur vacancy-rich O-doped 1T-MoS₂ nanosheets for exceptional photocatalytic nitrogen fixation over CdS[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 7257-7269.
- [70] CHEN M G, SUN T, ZHAO W, *et al.* In situ growth of metallic 1T-MoS₂ on TiO₂ nanotubes with improved photocatalytic performance[J]. ACS Omega, 2021, 6: 12787-12793.
- [71] CORDOVA A, BLANCHARD P, LANCELOT C, *et al.* Probing the nature of the active phase of molybdenum-supported catalysts for the direct synthesis of methylmercaptan from syngas and H₂S[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(5): 2966-2981.
- [72] LU J C, LUO Y M, HE D D, *et al.* An exploration into potassium (K) containing MoS₂ active phases and its transformation process over MoS₂ based materials for producing methanethiol[J]. Catalysis Today, 2020, 339: 93-104.
- [73] YU M, KOSINOV N, VAN H L, *et al.* Investigation of the active phase in K-promoted MoS₂ catalysts for methanethiol synthesis[J]. ACS Catalysis, 2020: 10(3), 1838-1846.