单层二硫化钼的相态选择合成

刘丽娜, 焦丽颖*

清华大学化学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: lyjiao@mail.tsinghua.edu.cn

Phase-selective synthesis of 1T' MoS₂ monolayers and hetero-phase bilayers

Lina Liu & Liying Jiao*

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: lyjiao@mail.tsinghua.edu.cn

doi: 10.1360/N972019-00026

在漫长的自然进化与选择过程中, 大自然不仅造就了丰富多彩的物质种类, 也造就了多样的物质结构. 结构决定性质及功能是物质世界中一条朴素规律. 以二硫化钼(MoS₂)为例, 它在自然界中以辉钼矿的形式存在, 从外表上来看, 二硫化钼和石墨很像, 以其低摩擦系数和坚固性常被用作固体润滑剂. 二硫化钼是一种典型的层状化合物, 当热力学稳定的 2H 相以单层形式存在时, 其呈现出优异的半导体性能, 在电子器件、光电器件、催化、储能等领域展现出了广阔应用前景并迅速引起了广泛关注. 但是, 它的热力学亚稳相 1T 或 1T' 却为金属性, 呈现出超导、铁磁等新奇特性^[1]. 然而, 由于 1T 或 1T' 相 MoS₂ 具有显著高于 2H 相的生成能, 因此难以通过化学合成的方式制备^[2]. 本课题组^[3]结合理论计算, 发展了一种钾辅助的化学气相沉积法, 通过调节产物中钾的浓度, 实现了单层 1T' 相二硫化钼及双层异相结构的相态选择性合成; 并基于 1T' 相 MoS₂ 极高的相纯度, 首次证实了其面内的各向异性光谱和电学性质. 同时, 化学合成的 1T' 相 MoS₂ 具有较 2H 相 MoS₂ 更加优异的电化学析氢性能. 相关研究成果发表于 *Nat. Mater.*

1 单层 1T' 相 MoS₂ 与双层异相结构的控制合成

单层 1T' 相 MoS₂ 比 2H 相的生成能高 0.55 eV^[2], 因此, 合成 1T' 相 MoS₂ 的关键是降低其生成能. 理论计算表明, 将钾引入 MoS₂ 会对 MoS₂ 的 2H 和 1T' 相的生成能产生显著影响, 随着钾含量增加, 两相之间的生成能差异逐渐减小, 当钾含量超过 44% 后, 1T' 相生成能要低于 2H 相. 基于此, 我们设计了以碱金属钾的硫代钼酸盐(K₂MoS₄)为前驱体的合成策略. K₂MoS₄ 在惰性气氛和在还原性气氛中分别发生分解反应和还原反应, 得到不含钾及含有钾的 MoS₂. 通

图1 (网络版彩色) 单层 MoS₂ 的相态选择性合成策略

Figure 1 (Color online) Schematics for the phase-controlled synthesis strategy

过调控反应气氛中 H₂ 的含量以及反应温度, 实现了单层 MoS₂ 的相态选择性合成. 进一步通过将反应设置为惰性与还原性两个阶段, 则可以实现 2H 相与 1T' 相的双层异相结构的控制合成.

2 1T' 相 MoS₂ 的面内各向异性

对于对称性较低的晶系晶体(如四方晶系、单斜晶系等), 其物理、化学性质与其晶体取向密切相关. 拉曼光谱及 X 射线光电子能谱证明, 以 K₂MoS₄ 为前驱体, 化学气相沉积法合成的 1T' 相 MoS₂ 的相纯度为 100%. 原子级分辨的扫描透射电子显微镜图像表明, 此方法合成的 1T' 相

MoS₂具有面内互相平行的 Mo 原子链结构和良好的结晶性. 与 2H 相 MoS₂ 属于六方晶系晶体不同, 1T'相 MoS₂ 属于单斜晶系晶体. 因此, 基于合成的 1T'相 MoS₂ 极高的相纯度和优异的结晶性, 我们在实验中观察到了 1T'相 MoS₂ 各向异性的光谱和电学性质. 通过偏振拉曼光谱和沿着不同方向的电学输运表征证实, 1T'相 MoS₂ 的拉曼活性振动模式 A₁(326 cm⁻¹) 的强度极大值方向, 电导的极大值方向均平行于其面内的 Mo 原子链方向. 这也为 1T'相 MoS₂ 的晶向识别提供了手段和方法.

3 1T'相 MoS₂ 的电化学析氢活性

由于 1T'相 MoS₂ 为金属性, 2H 相 MoS₂ 为半导体性,

因此, 1T'相 MoS₂ 比 2H 相 MoS₂ 导电性更加优异, 这意味着在电化学析氢反应中, 电荷在 1T'相 MoS₂ 催化剂表面有着更快的转移速率. 相较于 2H 相 MoS₂ 的过电位-286 mV 和塔菲尔斜率 70 mV/decade, 1T'相 MoS₂ 的过电位为-205 mV, 塔菲尔斜率为 51 mV/decade, 为基于 MoS₂ 的催化剂的设计、制备及应用提供了基础.

综上, 我们合成了热力学亚稳定的 1T'相单层 MoS₂, 实现了单层 MoS₂ 的相态选择性合成及异相结构的控制合成. 这种相态控制合成的方法为研究其他二维晶体材料及其异质、异相结构的控制合成提供了思路, 也为热力学亚稳定相材料在电子器件、催化等领域的应用提供了材料基础.

推荐阅读文献

- 1 Voiry D, Mohite A, Chhowalla M. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2702–2712
- 2 Duerloo K A, Li Y, Reed E J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers. *Nat Commun*, 2014, 5: 4214
- 3 Liu L, Wu J, Wu L, et al. Phase-selective synthesis of 1T' MoS₂ monolayers and heterophase bilayers. *Nat Mater*, 2018, 17: 1108–1114
- 4 Voiry D, Salehi M, Silva R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Lett*, 2013, 13: 6222–6227