

金属相  $\text{MoS}_2$  及复合材料的结构调控及光催化应用进展常文雅<sup>1,2</sup>, 刘纯希<sup>1</sup>, 陈金超<sup>1</sup>, 王伟伟<sup>1</sup>, 陈翔宇<sup>1</sup>, 赵 婉<sup>1</sup>, 陈 智<sup>1</sup>, 陈苗根<sup>2</sup>

(1. 中国计量大学材料与化学学院, 杭州 310018; 2. 中国计量大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 金属相二硫化钼( $1\text{T-MoS}_2$ ), 因其特殊的结构和丰富的活性位点等出众的性质引起了广泛关注, 是目前研究最多的二维过渡金属硫化物(TMDs)材料之一, 其在催化、传感器、电池和超级电容器等领域具有广泛的应用前景。针对近年来  $1\text{T-MoS}_2$  及其复合材料在制备、结构调控和光催化应用方面的研究进展进行了综述。1) 简述  $1\text{T-MoS}_2$  的基本特性及结构调控; 2) 总结  $1\text{T-MoS}_2$  及其复合材料的制备方法与发展; 3) 介绍  $1\text{T-MoS}_2$  及其复合材料在光催化中的应用; 4) 对  $1\text{T-MoS}_2$  材料进行总结与展望。

**关键词:** 金属相二硫化钼; 复合材料; 结构调控; 光催化技术

中图分类号: O644 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0194-10

网络出版时间: 2021-12-06

Recent Development on Construction and Photocatalytic Application of  
Metallic Phase  $\text{MoS}_2$  and Its CompositesCHANG Wenya<sup>1,2</sup>, LIU Chunxi<sup>1</sup>, CHEN Jinchao<sup>1</sup>, WANG Weiwei<sup>1</sup>, CHEN Xiangyu<sup>1</sup>, ZHAO Wan<sup>1</sup>, CHEN Zhi<sup>1</sup>, CHEN Miaogen<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Sciences, China Jilang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Metallic phase molybdenum disulfide ( $1\text{T-MoS}_2$ ), as one of the most studied transition metal dichalcogenides (TMDs) materials, has attracted recent attention due to its special structure, abundant active sites, and other outstanding properties.  $1\text{T-MoS}_2$  has a wide range of applications in catalysis, sensors, batteries, and supercapacitors. Recent work on the construction and photocatalytic application of  $1\text{T-MoS}_2$  and its composites is comprehensively summarized. The basic information of  $1\text{T-MoS}_2$  is briefly introduced. Recent advances on the preparation of  $1\text{T-MoS}_2$  and its composite are represented. The applications of  $1\text{T-MoS}_2$  and its composites in photocatalysis are summarized. In addition, some prospects for the preparation and application of  $1\text{T-MoS}_2$  based material are also given.

**Keywords:** metallic phase molybdenum disulfide; composite materials; structure modification; photocatalytic technology

随着工业化进程的加快和生活水平的提高, 生产与生活中产生越来越多含有各种污染物的废水, 导致了日益严重的水污染问题<sup>[1]</sup>。在这些污染物中, 持久性有机污染物具有致突变性和致癌性, 会损害人体的神经和内分泌系统<sup>[2]</sup>。因此, 如何实现

高效、安全的治理水中有机污染物是水污染治理的一个关键环节。光催化技术以太阳能为驱动, 在环境修复和新能源开发等领域具有广泛的应用<sup>[3]</sup>。光催化效率主要受限于光催化剂材料的本征特性。因此, 开发性能优异的光催化剂材料是当前光催化技

收稿日期: 2021-06-06。 修订日期: 2021-06-23。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFE0112000); 浙江省高校基本科研业务费专项(2020YW53); 浙江省教育厅一般科研项目(Y202045252)。

第一作者: 常文雅(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈 智(1977—), 男, 博士, 副教授。

陈苗根(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-06-06. Revised date: 2021-06-23.

First author: CHANG Wenya (1997—), female, Master candidate.

E-mail: wenyachag@qq.com

Correspondent author: CHEN Zhi (1977—), male, Ph.D., Associate Professor.

CHEN Miaogen (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zchen@cjl.edu.cn (CHEN Zhi);

phycmg@cjl.edu.cn (CHEN Miaogen)

术所面临的核心问题<sup>[4]</sup>。

二维过渡金属硫化物(TMDs)是一类化学通式为 MX<sub>2</sub> 的化合物(M 表示过渡金属, X 表示硫族元素)<sup>[5-6]</sup>, 包含 40 余种物质, 表现出优异的电学、机械和化学性能, 近年来被应用于光催化水解制氢和污染物降解等诸多领域。二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)作为一种广受关注的二维过渡金属硫化物, 具有地球上储量丰富、光电性能优异等优点<sup>[7-8]</sup>。MoS<sub>2</sub> 具有层状结构, 由 2 层六边形填充的 S 原子和夹在之间的一层 Mo 原子组成, 层间通过 van der Waals 力相结合<sup>[9]</sup>。

同其它二维金属硫族化合物一样, MoS<sub>2</sub> 有 1T、2H 和 3R 多种晶型。数字“1”、“2”、“3”代表 S-Mo-S 的层数, 字母“T”、“H”、“R”则分别对应于四方对称、六方对称和三方晶系的晶体结构<sup>[10]</sup>。2H-MoS<sub>2</sub> 是在自然界中存在的热力学稳定的半导体相<sup>[6]</sup>。1T-MoS<sub>2</sub> 是不存在于自然界中需要人工制得的亚稳态金属相<sup>[11]</sup>。MoS<sub>2</sub> 不同晶型之间细小的结构差异造成了它们性质之间的巨大差异。已有研究证明, 晶体上的活性位点数和导电性是影响催化活性大小的关键因素<sup>[12]</sup>。相对于 2H-MoS<sub>2</sub> 的催化活性位点仅存在于二维层的边缘处, 1T-MoS<sub>2</sub> 的活性位点则遍布二维层的表面和边缘, 而且其电子电导率比 2H-MoS<sub>2</sub> 高出 6 个数量级。因此, 通常情况下 1T-MoS<sub>2</sub> 较 2H-MoS<sub>2</sub> 表现出更高的催化活性<sup>[13]</sup>。由于这些优异的性质, 1T-MoS<sub>2</sub> 在超级电容器、电池和光催化等众多领域中扮演着重要角色<sup>[10]</sup>。但纯相 1T-MoS<sub>2</sub> 不易制得且不稳定, 其制备与工业化应用仍面临巨大的挑战<sup>[14]</sup>。

近年来, MoS<sub>2</sub> 的相关研究与应用受到人们越来越多的关注, 相关论文数量逐年增加<sup>[15]</sup>, 然而对于 1T-MoS<sub>2</sub> 及其复合材料用作光催化剂的研究尚处于起步阶段。本综述系统的概述了 1T-MoS<sub>2</sub> 及其复合材料在光催化析氢和污染治理等领域的应用, 介绍了 1T-MoS<sub>2</sub> 的结构和性质及近年来针对 1T-MoS<sub>2</sub> 不稳定这一关键问题在制备方面所采取的策略和取得的进展, 并对 1T-MoS<sub>2</sub> 在光催化技术领域的应用进行了总结与展望。

## 1 1T-MoS<sub>2</sub> 的结构及性质

MoS<sub>2</sub> 的 3 种晶型结构如图 1 所示, 2H-MoS<sub>2</sub> 有 2 层, 层间由 van der Waals 力连接, 晶格中 Mo 原子与 S 原子之间为三角棱柱形配位, 上层 S 原子位于下层 S 原子的正上方<sup>[16-18]</sup>。3R-MoS<sub>2</sub> 有 3 层, 配位方式与 2H-MoS<sub>2</sub> 大体相同。1T-MoS<sub>2</sub> 只有 1 层,

中间的 Mo 原子与周围的 6 个 S 原子以八面体配位构成 1 个 1T-MoS<sub>2</sub> 单胞, 胞内原子间成共价键<sup>[10]</sup>。从图 1 可以看出, 将三棱柱结构中 1 个硫基面绕 C 轴旋转 60°便可以得到八面体配位结构<sup>[19]</sup>。因此, 由两相的结构可以推断, 随着 S 层的滑移, 会发生 1T 和 2H 之间的相变<sup>[20]</sup>。

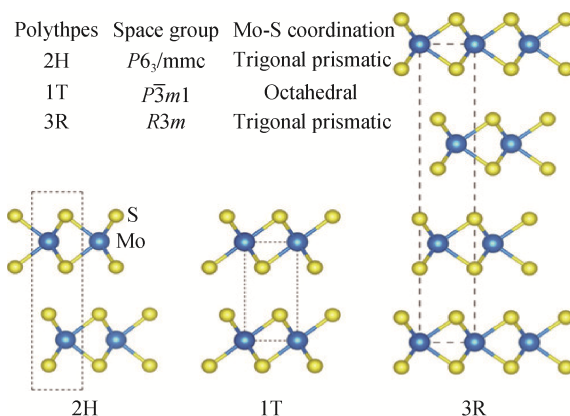


图 1 1T-MoS<sub>2</sub>、2H-MoS<sub>2</sub> 和 3R-MoS<sub>2</sub> 的结构图<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Structure diagram of 1T-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub> and 3R-MoS<sub>2</sub><sup>[16]</sup>

具有类似于金属的性质是单层 1T-MoS<sub>2</sub> 最重要的特性<sup>[10]</sup>。1T-MoS<sub>2</sub> 的单层结构不存在带隙, 其电子结构与金属相似。研究计算表明, MoS<sub>2</sub> 的 1T 结构的能量(1.18~1.51 J/m<sup>2</sup>)与铜(约 1.73 J/m<sup>2</sup>)和金(约 1.48 J/m<sup>2</sup>)的表面能相近, 从而证明了 1T-MoS<sub>2</sub> 的金属属性<sup>[17,21]</sup>。图 2 为 1T-MoS<sub>2</sub> 和 2H-MoS<sub>2</sub> 相应的 Mo<sup>4+</sup> 的 4d 轨道分裂图。1T-MoS<sub>2</sub> 中的 Mo 原子属于八面体配位, Mo 的 4d 轨道分裂成较低的 3 次简并带 *dyz*、*xz*、*xy*(*t<sub>2g</sub>*), 1T-MoS<sub>2</sub> 的金属属性可归因于 2 个电子对 3 个 *t<sub>2g</sub>* 轨道的不完全占据。与此相对的, 2H-MoS<sub>2</sub> 半导体属性可归因于其 Mo 原子的配位结构导致 2 个配对电子完全占据了 Mo 的 *dz<sup>2</sup>* 轨道, 同时空出了 *dxy* 和 *dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>* 轨道<sup>[16]</sup>。除此之外, 通过计算能带结构发现 1T-MoS<sub>2</sub> 中 Mo 3d 轨道和 S 2p 轨道的态密度分布在 Fermi 能级附近, 如图 3 示, 这一结果同样证明了 1T-MoS<sub>2</sub> 具有金属属性<sup>[16]</sup>。综上所述

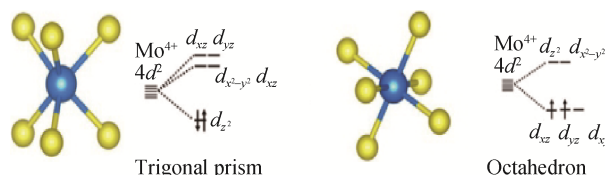


图 2 1T 和 2H-MoS<sub>2</sub> 的结构模型和相应的 Mo<sup>4+</sup> 的 4d 轨道能级<sup>[16]</sup>

Fig. 2 1T and 2H-MoS<sub>2</sub> models and corresponding 4d orbital splitting of Mo<sup>4+</sup><sup>[16]</sup>

述,可简单的归纳为  $\text{MoS}_2$  所具有的金属属性和半导体属性取决于  $\text{Mo } 4d$  轨道的电子占据情况。

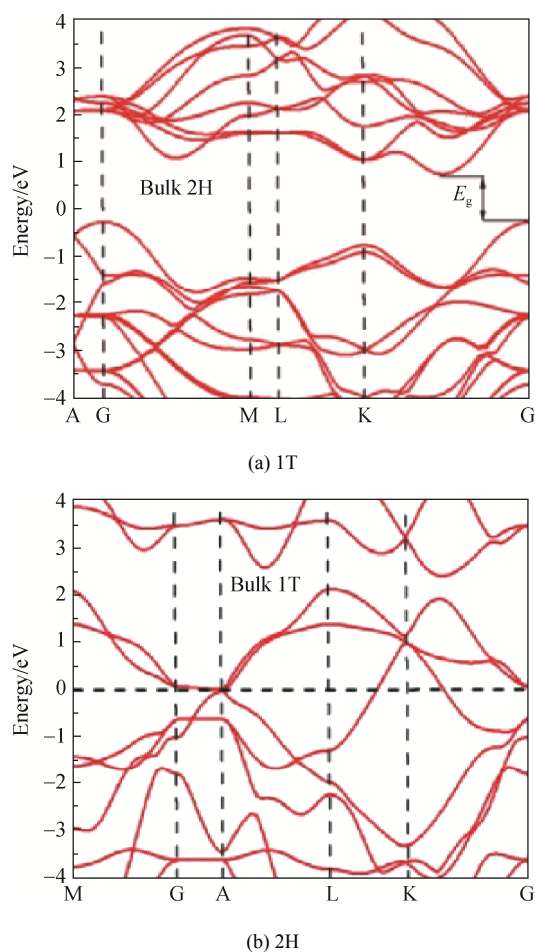


图3 1T与2H相的能带结构<sup>[16]</sup>  
Fig. 3 Energy band structures of 1T and 2H phases<sup>[16]</sup>

## 2 1T-MoS<sub>2</sub>及其复合材料的制备

Wypych等<sup>[22]</sup>于1992年报道了1T-MoS<sub>2</sub>这种亚稳态金属相材料的制备和表征,并初步提出了其多层及八面体配位结构。通过制备导电性好及活性位丰富的1T-MoS<sub>2</sub>可以克服体传导不良、电输运各向异性和活性位点有限等局限性,从而提高材料的性能。1T-MoS<sub>2</sub>是一个在高温下不稳定的亚稳态晶相,一般采用低温湿化学法制备该材料。对于1T-MoS<sub>2</sub>复合材料的制备也是如此。此外,还可以通过控制实验条件改变复合材料的层数和形貌等以满足不同的需求<sup>[10]</sup>。

### 2.1 1T-MoS<sub>2</sub>的制备

**2.1.1 自上而下法** 自上而下法是指将较大尺寸的物质通过剥离、插层和刻蚀等技术进行加工,从而得到目标产物。在1T-MoS<sub>2</sub>的制备中,自上而下法主要指将其它材料嵌入到MoS<sub>2</sub>层中,在大范围

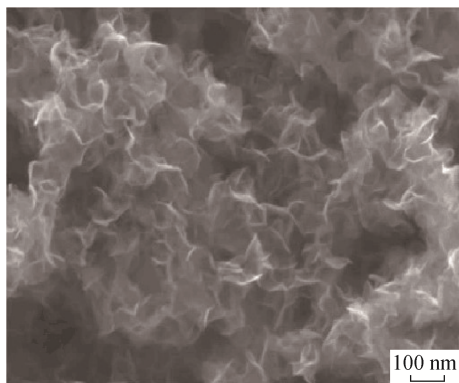
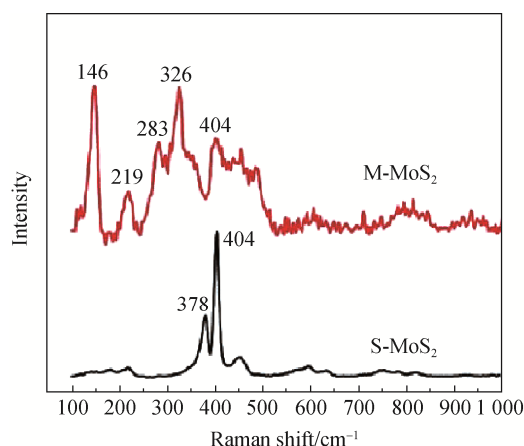
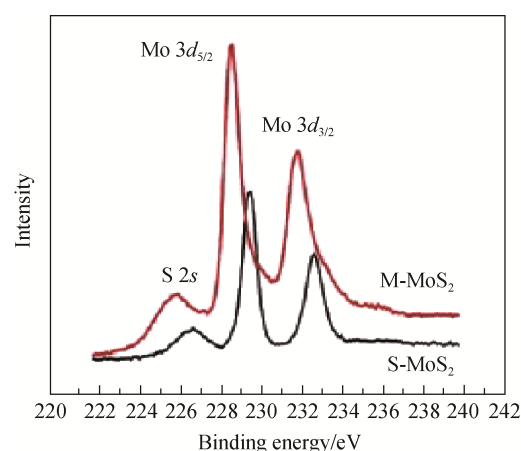
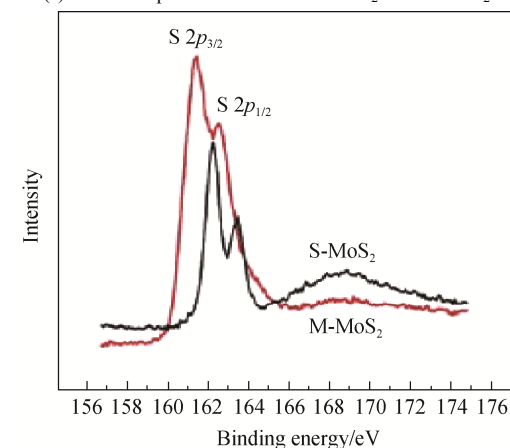
内形成1T-MoS<sub>2</sub>纳米片。

对较大的块状MoS<sub>2</sub>进行剥离是比较常见的制备1T-MoS<sub>2</sub>的方法。由于MoS<sub>2</sub>的层间距较小(约 $6.5 \times 10^{-10}$  m),只有半径合适的碱金属离子才能进入层间进行剥离<sup>[10]</sup>。目前,锂插层法是大规模制备单层1T-MoS<sub>2</sub>纳米片最有效且最广泛使用的方法之一,此方法得到的1T-MoS<sub>2</sub>层间距可达到约 $1.2 \times 10^{-9}$  m<sup>[23]</sup>。2H相向1T相的转变是由在剥离过程中插入的锂层发生电子转移所引起的。由于1T-MoS<sub>2</sub>中能量较低的轨道没有被完全占据,而2H-MoS<sub>2</sub>中是被完全占据的,因此当有额外的电子进入时便会优先占据1T-MoS<sub>2</sub>中的空轨道,使其达到稳定状态。同时,这一过程会破坏2H-MoS<sub>2</sub>的三角棱柱结构,使其变得不稳定,更有利于形成Mo原子的八面体配位,促进了2H相到1T相的转化<sup>[11, 24]</sup>。Lukowski等<sup>[11]</sup>使用锂插层法从2H-MoS<sub>2</sub>中成功剥离制得了1T-MoS<sub>2</sub>纳米片。Lukowski等<sup>[11]</sup>使用化学气相沉积法(CVD)在导电的石墨基板上合成了具有丰富暴露边缘的花状MoS<sub>2</sub>纳米结构,然后将其浸渍在室温或60℃的正丁基锂(n-BuLi)溶液中,嵌入的锂会与过量的水发生反应,产生氢气(H<sub>2</sub>)的同时使二维纳米片分离从而达到制备1T-MoS<sub>2</sub>纳米片的目的。粉末X射线衍射(XRD)测试表明纳米片沿C轴的长程有序堆积被破坏,证明了MoS<sub>2</sub>被有效的剥离成基本单层的纳米片结构。但是,在制得的纳米片中1T相和2H相是共存的,且由于1T-MoS<sub>2</sub>稳定性较差,低温退火会导致1T相向2H相转变<sup>[25]</sup>。这一现象在Tao等<sup>[23]</sup>的锂插层法制备1T-MoS<sub>2</sub>研究中被提及。Tao等首先通过水热法制备了2H-MoS<sub>2</sub>,再将制得的2H-MoS<sub>2</sub>加入氢氧化锂和乙二醇的混合溶液中,依次经过搅拌、超声、过滤等处理过程得到1T-MoS<sub>2</sub>和2H-MoS<sub>2</sub>共存的产物。进一步研究发现,该产物在120℃的时候会发生从1T相到2H相的完全相变。

目前,碱金属插层法已被广泛应用于制备单层1T-MoS<sub>2</sub>。然而,该方法制备的1T-MoS<sub>2</sub>纳米片中往往存在2H相,1T相与2H相的比例大约为50~80%,且1T相有逐渐转化为2H相的趋势。此外,准备过程也相对繁琐,而且有机锂和实验过程中产生的中间体Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>有可能在空气中自燃,实验具有一定的危险性<sup>[26-27]</sup>。因此,如何提高产物中1T相的纯度、稳定性以及操作过程的安全性是后续研究有待解决的问题。

**2.1.2 溶剂热/水热法** 溶剂热/水热法是另一种制备硫系化合物的有效方法。选取不同的S源和

Mo 源制备前驱体, 再通过溶剂热或水热过程生长 1T-MoS<sub>2</sub><sup>[24, 28]</sup>。Geng 等<sup>[29]</sup>提出 1T-MoS<sub>2</sub> 可能是 2H-MoS<sub>2</sub> 合成过程中的一种中间态。研究发现, 2H-MoS<sub>2</sub> 可以在 35 GPa 的高压下转变为八面体结构的 1T-MoS<sub>2</sub>, 这也就意味着 1T-MoS<sub>2</sub> 可以在相对较低的温度、特定的压力和适当的化学环境下被成功合成。Geng 等<sup>[29]</sup>以八面体三氧化钼(MoO<sub>3</sub>)为 Mo 源, 硫代乙酰胺为 S 源, 尿素为弱还原剂, 将整个溶液保持在较低的 pH 值(约为 4)以维持 MoO<sub>3</sub> 的八面体结构, 在 200 °C 水热环境下合成纯度高、稳定性好的 1T-MoS<sub>2</sub>。如图 4 所示, 制备的 1T-MoS<sub>2</sub> 形貌与 2H-MoS<sub>2</sub> 相似。但由于两相中 S 的对称性差异较大, 导致两相的 Raman 光谱存在很大不同, 因此可以根据 Raman 光谱判断 1T-MoS<sub>2</sub> 的存在。图 5 为两相的 Raman 光谱图(M-MoS<sub>2</sub> 表示在 200 °C 条件下合成的 1T-MoS<sub>2</sub>, S-MoS<sub>2</sub> 表示在 240 °C 条件下合成的 2H-MoS<sub>2</sub>)。如图 5 所示, 1T-MoS<sub>2</sub> 在 146 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个明显的 Raman 峰, 该峰可归因于 1T-MoS<sub>2</sub> 中 Mo-Mo 的拉伸振动<sup>[29]</sup>, 证明了 1T-MoS<sub>2</sub> 的存在。利用 X 射线光电子能谱(XPS)对两相进行了进一步分析。图 6a 和图 6b 分别为 1T-MoS<sub>2</sub> 和 2H-MoS<sub>2</sub> 的 Mo 3d 和 S 2p 的精细 XPS 谱。从图 6 中可以看出, 1T-MoS<sub>2</sub> 中 Mo 的 3d 峰相较于 2H-MoS<sub>2</sub> 的峰向结合能更低的方向移动, 1T-MoS<sub>2</sub> 的 S 2p 结合能也低于 2H-MoS<sub>2</sub> 中对应的结合能。此外, 还可以观察到 1T-MoS<sub>2</sub> 在 168 eV 处无明显凸出的 S 峰, 而 2H-MoS<sub>2</sub> 在这一位置可以观察到明显的峰, 表明在 200 °C 的条件下 1T-MoS<sub>2</sub> 中的 S 原子未被氧化。该研究提供了一个安全、可靠且便捷的 1T-MoS<sub>2</sub> 制备方法。制得的 1T-MoS<sub>2</sub> 除了具有较高的纯度, 还在水中表现出良好的稳定性。该稳定性与纳米片两侧水分子单层的吸附有关, 水分子层减少了 1T-MoS<sub>2</sub> 的聚集和堆积, 保持了 1T-MoS<sub>2</sub> 八面体结构的稳定。

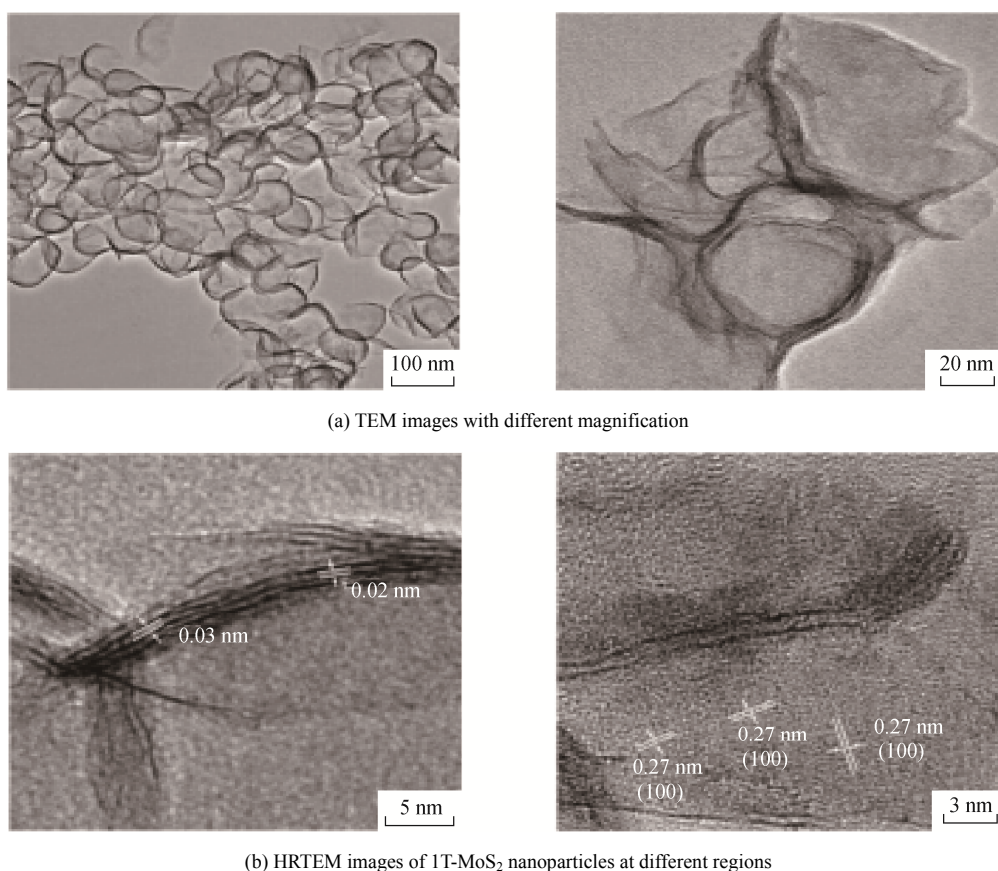
图 4 1T-MoS<sub>2</sub> 的 SEM 照片<sup>[29]</sup>Fig. 4 SEM image of 1T-MoS<sub>2</sub><sup>[29]</sup>图 5 1T-MoS<sub>2</sub>(M-MoS<sub>2</sub>)和 2H-MoS<sub>2</sub>(S-MoS<sub>2</sub>)的 Raman 光谱<sup>[29]</sup>  
Fig. 5 Raman spectra of 1T-MoS<sub>2</sub>(M-MoS<sub>2</sub>) and 2H-MoS<sub>2</sub>(S-MoS<sub>2</sub>)<sup>[29]</sup>(a) Fine XPS spectra of Mo 3d of 1T-MoS<sub>2</sub> and 2H-MoS<sub>2</sub>(b) Fine XPS spectra of S 2p of 1T-MoS<sub>2</sub> and 2H-MoS<sub>2</sub>图 6 1T-MoS<sub>2</sub> 和 2H-MoS<sub>2</sub> 的 Mo 3d 和 S 2p 的精细 X 射线光电子能谱(XPS)光谱<sup>[29]</sup>Fig. 6 Fine XPS spectra of Mo 3d and S 2p of 1T-MoS<sub>2</sub> and 2H-MoS<sub>2</sub><sup>[29]</sup>

Geng 等<sup>[29]</sup>在制备高纯度 1T-MoS<sub>2</sub> 方面的进展为其它研究提供了借鉴。但是, 该方法制备的 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片横向尺寸较大, 边缘处活性位点数

量有限,难以满足电催化、光催化等应用所需的丰富活性位点的需求。为解决这一问题,Wang等<sup>[26]</sup>以钼酸钠为Mo源,硫代乙酰胺为S源,通过调整反应条件制备出了具有丰富边缘活性位点的1T-MoS<sub>2</sub>纳米结构。图7为该法制备的材料形貌图,其外观呈花瓣状,横向尺寸约为75 nm,较小的横向尺寸可以拥有更多的边缘活性位点。此外,由于热力学涨落,得到的MoS<sub>2</sub>纳米颗粒具有卷曲的边缘,该边缘引起的内部应变不仅可以稳定1T-MoS<sub>2</sub>的相结构,还可以增强其活性。

S源与Mo源的配比(摩尔比)亦会影响1T-MoS<sub>2</sub>纳米粒子的形成。图8为S/Mo(摩尔比)分别为9.6、

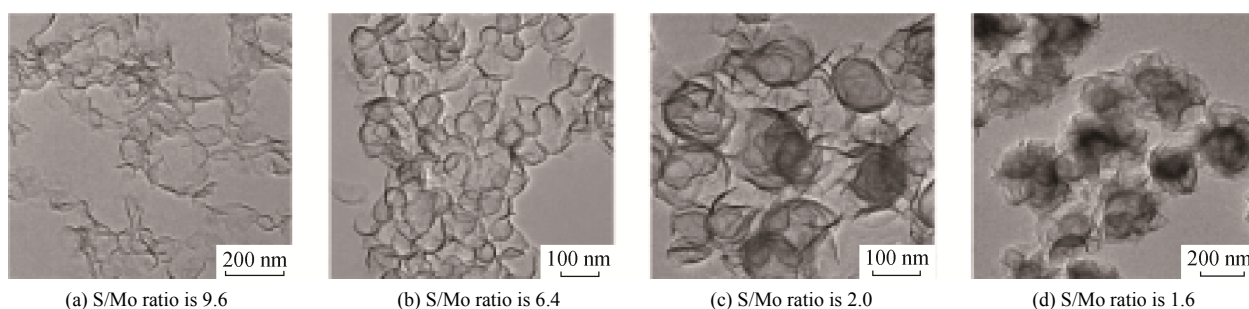
6.4、2.0和1.6时制得的1T-MoS<sub>2</sub>的形貌图。当S/Mo比为6.4时,制备出金属相MoS<sub>2</sub>纳米材料;当S/Mo比为9.6时,制得的MoS<sub>2</sub>呈破碎花瓣状(图8a);当S/Mo比为2.0和1.6时,获得的MoS<sub>2</sub>为花状纳米粒子(图8c和图8d),纳米粒子尺寸随着S/Mo比值的减小而增大。研究发现,随着S源占比的增加,MoS<sub>2</sub>逐渐从半导体相变成金属相,S/Mo比为2.0和1.6时制得的样品是半导体相,而S/Mo比为9.6和6.4时制备的样品是金属相。因此,若要获得1T-MoS<sub>2</sub>则需要有过量的S,过量的S除了促进形成金属相和提高稳定性,还抑制了纳米粒子横向尺寸的增长,有利于活性的增强<sup>[26]</sup>。



(b) HRTEM images of 1T-MoS<sub>2</sub> nanoparticles at different regions

图7 制备的1T-MoS<sub>2</sub>纳米颗粒的形貌<sup>[26]</sup>

Fig. 7 Morphology of prepared 1T-MoS<sub>2</sub> nanoparticle<sup>[26]</sup>



(a) S/Mo ratio is 9.6

(b) S/Mo ratio is 6.4

(c) S/Mo ratio is 2.0

(d) S/Mo ratio is 1.6

图8 不同量的硫代乙酰胺制备MoS<sub>2</sub>样品的TEM照片<sup>[26]</sup>

Fig. 8 TEM images of MoS<sub>2</sub> samples prepared with different amounts of thioacetamide<sup>[26]</sup>

Zhao 等<sup>[30]</sup>分别以合成的 MoO<sub>3</sub> 纳米线和工业 MoO<sub>3</sub> 粉末为原料, 采用水热法制备了 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(N) 和 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(P), 并将上述 2 种样品与 2H-MoS<sub>2</sub> 进行对比, 研究其性质之间的差异。通过紫外-可见光漫反射(图 9)可以观察到三者中 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(N) 具有更高的光吸收强度, 使其在催化过程中具有更高的活性。此研究为通过调制起始材料以合成含 1T-MoS<sub>2</sub> 的高性能材料提供了一种新思路。

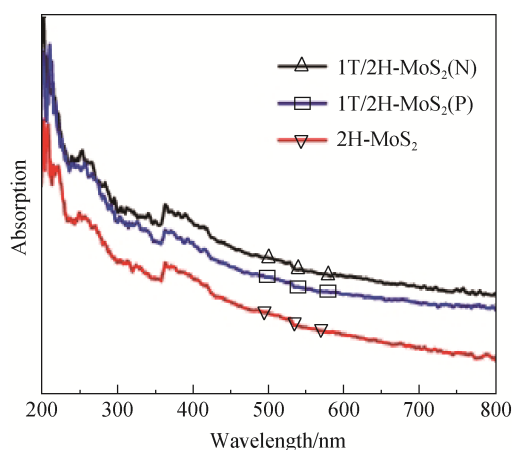


图 9 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(N)、2H-MoS<sub>2</sub> 和 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(P) 的紫外-可见光漫反射图像<sup>[30]</sup>

Fig. 9 UV-Vis diffuse reflectance spectra 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(N), 2H-MoS<sub>2</sub> and 1T/2H-MoS<sub>2</sub>(P)<sup>[30]</sup>

**2.1.3 其他方法** 碱金属法和溶剂热/水热法是当前比较常用的制备 1T-MoS<sub>2</sub> 的方法, 但这 2 种方法都存在一些优缺点。碱金属插层法制备 1T-MoS<sub>2</sub> 虽然产量相对较高, 但操作过程存在一定的危险性; 溶剂热/水热法操作相对温和, 但反应耗时较长且产量较低。Li 等<sup>[31]</sup>提出了一种制备 1T-MoS<sub>2</sub> 的新方法。该方法以氢氧化锂为锂源诱导相变, 通过控制退火温度调节 MoS<sub>2</sub> 纳米片的成相, 再经过液相剥离和冷冻干燥程序使纳米片保持单层结构。Hu 等<sup>[32]</sup>采用一种新型脉冲激光辐照法, 制备了厚度可控的 1T@2H-MoS<sub>2</sub> 薄膜并选择性的分离出了 1T-MoS<sub>2</sub>。该方法在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上快速合成 1T@2H-MoS<sub>2</sub> 薄膜 (5~10 min), 并通过调节前驱体浓度控制生成薄膜的厚度, 利用脉冲激光诱导合成技术在特定的操作条件下选择性地从合成的薄膜中分离出纯 1T-MoS<sub>2</sub>。该方法使调控薄膜厚度成为可能, 同时还实现了亚稳态相的选择性分离。

## 2.2 1T-MoS<sub>2</sub> 复合材料的制备

对 1T-MoS<sub>2</sub> 进行复合掺杂或形成空位等改性操作是优化其性能的有效途径<sup>[26, 33-34]</sup>。p 型硅(p-Si)是在地球上储量丰富且具有较窄带隙(1.1 eV)的廉价

半导体, 在光电阴极中被广泛用作光吸收器。Ding 等<sup>[35]</sup>制备了 1T-MoS<sub>2</sub> 和 p-Si 的复合材料。首先将 Si 晶片切割成薄片用作光电阴极和 MoS<sub>2</sub> 的生长。再通过 CVD 法在 Si 衬底上生长一层 40~80 nm 厚的均匀的 2H-MoS<sub>2</sub> 薄膜, 最后通过 n-BuLi 处理将生长的 2H-MoS<sub>2</sub> 转化为 1T-MoS<sub>2</sub>, 所得样品的 SEM 照片如图 10a 和图 10b 所示。并进一步通过 Raman 光谱和 XPS 证实了相变。如图 10c 的 Raman 光谱所示, 2H-MoS<sub>2</sub> 样品可以在 387、412 cm<sup>-1</sup> 和 456 cm<sup>-1</sup> 处观察到特征 Raman 位移, 经 n-BuLi 处理后得到的样品在 150、219 cm<sup>-1</sup> 和 327 cm<sup>-1</sup> 处出现了新位移, 证明了 1T-MoS<sub>2</sub> 的生成。同时, 2H-MoS<sub>2</sub> 的特征峰减弱, 表明 2H-MoS<sub>2</sub> 的含量降低。图 10d 和图 10e 所示的 XPS 测试结果显示, 相较于 2H-MoS<sub>2</sub> 特征峰的位置, 1T-MoS<sub>2</sub> 的峰向结合能更低的方向发生了移动, 揭示了 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片边缘位置具有更低的结合能。

石墨烯作为二维层状纳米材料具有导电性好等一系列优异的性质, 将石墨烯与半导体材料结合在一起形成杂化层一度成为研究热点<sup>[10]</sup>。Jia 等<sup>[36]</sup>通过还原氧化石墨烯(RGO)辅助工艺制备了稳定的 1T-MoS<sub>2</sub>, 构建了性能优异的 1T-MoS<sub>2</sub>/RGO 复合材料。复合材料中的 1T-MoS<sub>2</sub> 具有纯度高、催化活性好和性能稳定等优点, 石墨烯片的存在防止了 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片堆积, 暴露出更多的活性位点, 从而整体的活性得以提高。已有大量研究表明 1T-MoS<sub>2</sub> 是不稳定的, 化学剥离法得到的 1T-MoS<sub>2</sub> 在水中可以稳定存在大约 12 d<sup>[37]</sup>, 化学合成的 1T-MoS<sub>2</sub> 可以在水中稳定存在约 90 d 以上<sup>[29]</sup>。而 1T-MoS<sub>2</sub>/RGO 可以在空气中稳定保存 90 d 以上, 这源于 RGO 有效地抑制了 MoS<sub>2</sub> 从 1T 相到 2H 相的转变。此项工作为设计高效的 1T-MoS<sub>2</sub> 基电催化剂开辟了一条新的途径。He 等<sup>[38]</sup>在 160 °C 条件下通过一步水热法制备了 RGO/1T-MoS<sub>2</sub> 复合材料, 该制备条件相对温和, 制备方法也较为简单, 为 RGO/1T-MoS<sub>2</sub> 异质结的构建提供了新的方法与思路。Hu 等<sup>[39]</sup>以二甲基甲酰胺为溶剂, 四硫代钼酸铵为原料采用溶剂热法在石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)纳米片上原位生长了 1T-MoS<sub>2</sub>, 实现了 1T-MoS<sub>2</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的耦合。

Xin 等<sup>[40]</sup>以多孔 Cu-Mo 基金属-有机骨架(MOF)结构为模板, 硫粉为 S 源进行了原位硫化, 得到了 1T-MoS<sub>2</sub> 和 CuS 复合材料。1T-MoS<sub>2</sub> 的形成可归功于 MOF 模板的约束作用, CuS 纳米框架抑制了 MoS<sub>2</sub> 体积的生长, 从而制得了高质量的 1T-MoS<sub>2</sub>。

Mao 等<sup>[41]</sup>亦选择了 MOF 结构为模板, 得到了 1T-MoS<sub>2</sub> 与 ZnCoS 的复合材料。MOF 模板为高质量

的 1T-MoS<sub>2</sub> 生产提供了新的策略。也为分离其它亚稳态纳米材料提供了新思路<sup>[40]</sup>。

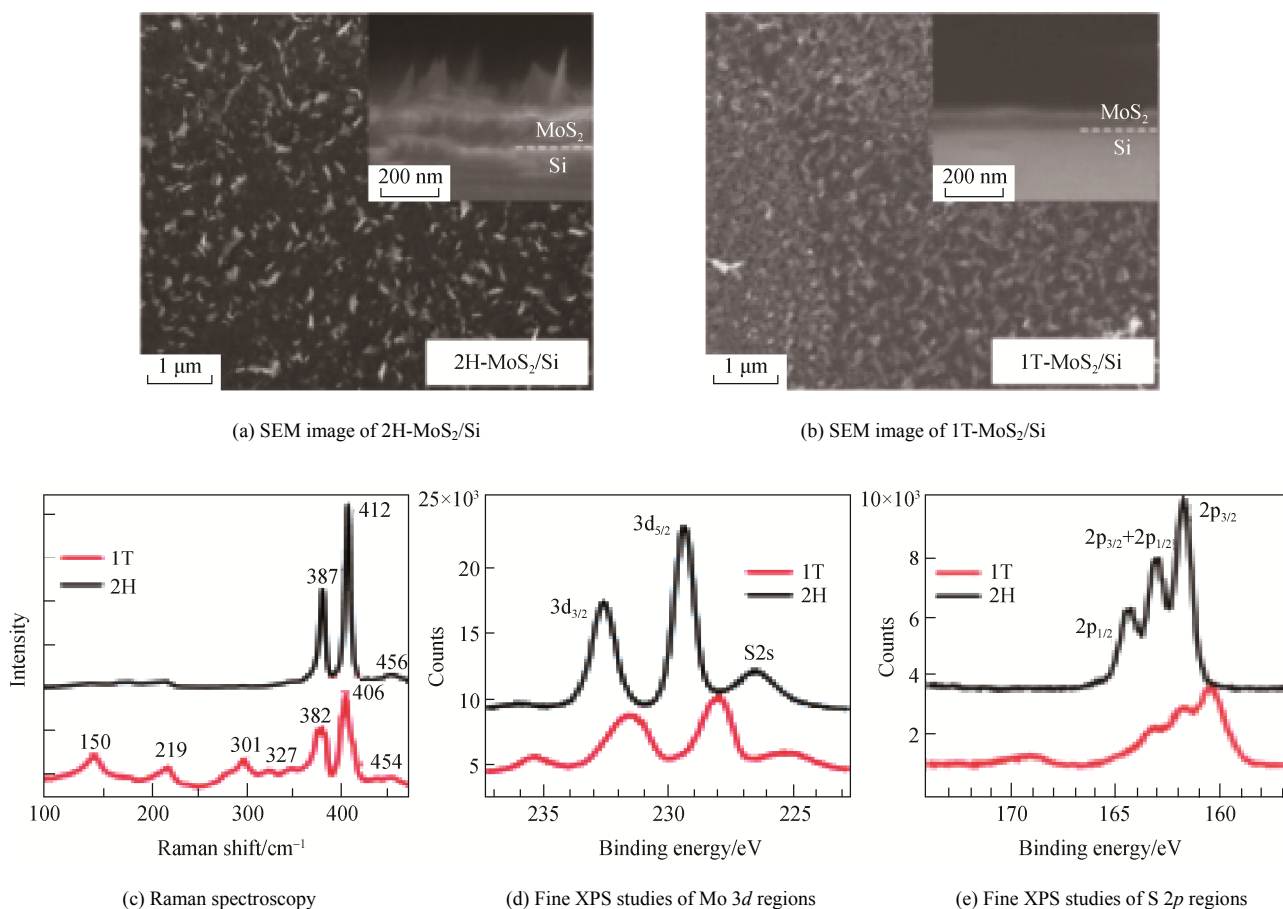


图 10 2H-MoS<sub>2</sub>/Si 和 1T-MoS<sub>2</sub>/Si 的 SEM 照片、Raman 光谱及 XPS 谱<sup>[35]</sup>

Fig. 10 SEM images, Raman spectroscopy and XPS studies of 2H-MoS<sub>2</sub>/Si and 1T-MoS<sub>2</sub>/Si<sup>[35]</sup>

Lian 等<sup>[42]</sup>通过结构设计制得了核壳结构的 CdS@1T-MoS<sub>2</sub> 复合材料, CdS 纳米颗粒为内核, 被一层薄的 1T-MoS<sub>2</sub> 壳层包覆。此结构使得 CdS 与 1T-MoS<sub>2</sub> 紧密接触, 提高了催化剂整体的活性和稳定性。

Zhang 等<sup>[43]</sup>通过水热法制备了 1T/2H-MoS<sub>2</sub> 并与 SiC 构建了异质结。1T/2H-MoS<sub>2</sub> 有比 2H-MoS<sub>2</sub> 更高的活性和比 1T-MoS<sub>2</sub> 更好的稳定性, SiC 则起到了形态修饰剂的作用, 提高了整体的反应速率和可见光活性。Zhao 等<sup>[44]</sup>制备了 RGO/CdS@MoS<sub>2</sub> 三元复合材料, 首先将 MoS<sub>2</sub> 均匀地涂覆在 CdS 纳米棒上, 通过调节水热条件控制 MoS<sub>2</sub> 的结构, 再将 CdS/MoS<sub>2</sub> 均匀地分散在 RGO 表面, 最终得到了 RGO/CdS@1T-MoS<sub>2</sub>、RGO/CdS@2H-MoS<sub>2</sub> 和 RGO/CdS@A-MoS<sub>2</sub>(非晶态 MoS<sub>2</sub>) 复合材料。RGO 的加入不仅提高了催化剂的导电性, 而且促进了电子的定向迁移。

1T-MoS<sub>2</sub> 有着优异的性能, 但稳定性差和易堆积等缺陷限制了其广泛应用。通过构建异质结复合材料可以减少 1T-MoS<sub>2</sub> 发生堆积、体积生长过大和向 2H 相转变等问题的机率, 在提高 1T-MoS<sub>2</sub> 稳定性的同时增强了复合材料的整体性能。

### 3 1T-MoS<sub>2</sub> 基复合材料在光催化中的应用

典型的光催化反应涉及以下 3 个步骤: 1) 光激发催化剂产生电子空穴对; 2) 电子空穴对分离后扩散到催化剂表面; 3) 在催化剂表面发生相应的氧化还原反应<sup>[45]</sup>。提高电子空穴分离效率是实现高效光催化的关键步骤, 而使用协同催化剂已成为一种广泛的策略。铂等贵金属在许多催化反应中有着较好的助催化活性, 但贵金属价格高昂且稀缺, 限制了其在催化等诸多领域的实际应用<sup>[46]</sup>。1T-MoS<sub>2</sub> 不仅

具有环境友好、价格低廉等优点<sup>[47]</sup>, 而且具有较高的电荷输运能力和丰富的活性位点, 作为一种理想的可代替贵金属的助催化剂被广泛应用于光催化水解析氢和降解污染物等领域<sup>[17]</sup>。

### 3.1 光催化析氢的应用

随着能源需求的日益增大, 不可再生的化石能源难以满足未来长久生产和生活的需要, 而且化石燃料燃烧产生的氮氧化物等有害气体会对人类及环境造成危害<sup>[48]</sup>。因此, 开发生态友好型能源取代传统化石能源已成为解决环境与能源问题的必然选择。H<sub>2</sub> 是一种有前景的清洁能源, 具有较高的能量密度(143 kJ/g)且不会造成二次污染<sup>[49]</sup>。太阳光催化水分解制氢是一种低成本、低能耗、环境友好型工艺, 有望解决能源与环境问题<sup>[48]</sup>。近年来, 1T-MoS<sub>2</sub> 逐渐被应用于光催化水解制氢, 并取得了显著进展。

Bai 等<sup>[50]</sup>通过碱金属插层法得到了含有少量 2H-MoS<sub>2</sub> 的 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片, 接着采用自组装法制备了 TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(1T)复合材料, 并用其进行了光催化水解析氢测试。测试结果表明, TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(1T)的平均光催化产氢效率优异, 在相同条件下 TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(1T)的平均光催化产氢效率大约是单独的 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(2H)的 5 倍和 8 倍。CuS-MoS<sub>2</sub>-1T<sup>[40]</sup>、CdS@1T-MoS<sub>2</sub><sup>[42]</sup>、RGO/CdS@1T-MoS<sub>2</sub><sup>[44]</sup>等复合材料均被用于光催化析氢。CuS-MoS<sub>2</sub>-1T 的析氢效率可达到 2 489.7 μmol/(g·h), 是 CuS-MoS<sub>2</sub>-2H 的 4 倍; CdS@1T-MoS<sub>2</sub> 的析氢效率可以达到单一 1T-MoS<sub>2</sub> 以及 CdS 的 50 倍和 10 倍; 在 RGO/CdS@MoS<sub>2</sub> 三元体系中, CdS@1T-MoS<sub>2</sub> 析氢效率可达到 15.13 mmol/(g·h), 引入 RGO 后的三元体系的析氢效率可达到 18.26 mmol/(g·h)。

### 3.2 光催化降解水中污染物与杀菌的应用

工业快速发展带来的环境污染包括水污染已成为影响人类生存和发展的 1 个不可忽视的问题, 水污染治理对于经济和社会的可持续发展具有重要意义<sup>[43, 51]</sup>。1976 年, Carey 等<sup>[52]</sup>发现 TiO<sub>2</sub> 材料在紫外光照射下可以有效降解水中的有机污染物。自此, 光催化技术在环境污染治理包括水中污染物去除等领域取得了迅速的发展。目前, 1T-MoS<sub>2</sub> 在光催化水污染治理领域已表现出极大的应用潜力。

Bai 等<sup>[50]</sup>制备了 TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(1T)复合材料并在紫外光(<400 nm)的照射下进行了降解罗丹明 B(RhB) 的实验。1T-MoS<sub>2</sub> 的禁带宽度较窄, 作为助催化剂改善了 TiO<sub>2</sub> 禁带宽的缺陷。TiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>(1T)的降解效率约为单一 TiO<sub>2</sub> 的 1.6 倍。

硝基化合物是常见的存在于工业或农业废水中的污染物, 其中 4-硝基苯酚(4-NP)具有化学和生物稳定性, 难以被自然降解。Zhang 等<sup>[43]</sup>制备了 1T/2H-MoS<sub>2</sub> 与 SiC 复合材料并应用于光催化降解 4-NP。实验结果显示, 单一 SiC 的降解效率基本可以忽略, 而 1T/2H-MoS<sub>2</sub> 与 SiC 复合材料的降解效率可以达到 1T/2H-MoS<sub>2</sub> 的 3 倍。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对灭活水中的细菌有一定的效果, 但活性仍待进一步提高。Hu 等<sup>[39]</sup>选择了 1T-MoS<sub>2</sub> 作为助催化剂改善 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的性能, 并应用于革兰氏阴性大肠杆菌的光催化失活测试。在 1T-MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化反应 40 min 后, 超过 91% 的大肠杆菌失活, 1 h 后未检测到存活细菌, 而单一 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1 h 内仅表现出 84.67% 的灭活效率。本综述中 1T-MoS<sub>2</sub> 助催化剂用于光催化的研究总结见表 1。

表 1 1T-MoS<sub>2</sub> 助催化剂用于光催化析氢和治理污染物效率统计

Table 1 Summary of the photocatalytic H<sub>2</sub> production and photocatalytic efficiency of pollutant control by using 1T-MoS<sub>2</sub> as the co-catalyst

| Catalyst                                             | Purpose                               | Efficiency                               | Reference |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|-----------|
| CuS-MoS <sub>2</sub> -1T                             | Photocatalytic hydrogen evolution     | 2 489.7 μmol/(g·h)                       | [40]      |
| RGO/CdS@1T-MoS <sub>2</sub>                          | Photocatalytic hydrogen evolution     | 18.260 mmol/(g·h)                        | [44]      |
| TiO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub> (1T)              | Degradation of RhB                    | Approximately 99% optimum within 30 min  | [50]      |
| 1T/2H-MoS <sub>2</sub> /SiC                          | Degradation of 4-NP                   | Approximately 100% optimum within 50 min | [43]      |
| 1T-MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Degradation of gram-negative bacillus | Approximately 91% optimum within 40 min  | [39]      |

1T-MoS<sub>2</sub> 由于其优异的导电性和丰富的活性位点是构建高效催化剂的理想材料, 然而对于其代替贵金属作助催化剂用于光催化反应的基本认识仍然有限<sup>[53-54]</sup>。因此, 还需对 1T-MoS<sub>2</sub> 基复合光催化剂的活性位点、稳定性和作用机理等问题进行更加深入的研究。这对开发成本低、活性高的非贵金属催化剂具有重要的经济价值和科学意义。

## 4 总结

本综述总结了近年来 1T-MoS<sub>2</sub> 及其复合材料的制备和其在光催化领域的应用与进展。迄今为止, 研究者们已经成功开发了多种制备 1T-MoS<sub>2</sub> 及其复

合材料的方法, 并对其结构与特性进行了较为详细的阐述。但是, 基于 1T-MoS<sub>2</sub> 的研究仍有一些关键问题需要解决。

首先, 碱金属插层法和溶剂热/水热法是目前应用较为广泛的 2 种制备 1T-MoS<sub>2</sub> 的方法, 碱金属插层法制备过程具有危险性, 水热/溶剂热法则存在耗时长、产量低等问题, 并且上述 2 种方法制得的 1T 相材料往往混杂有 2H 相。这些问题限制了 1T-MoS<sub>2</sub> 的大规模生产与实际应用。因此, 寻找产量高且过程可控的 1T-MoS<sub>2</sub> 制备方案仍是一个亟待解决的问题; 其次, 1T-MoS<sub>2</sub> 易堆叠及不稳定的问题尤为突出, 需要对其结构、相转化机制和稳定机制进行进一步更深入的研究; 最后, 众多研究表明 1T-MoS<sub>2</sub> 基复合材料具有较高的催化活性, 但对于其结构、性能及机理的研究尚不全面, 其应用尚处于起步阶段, 亟需对其进行深入且系统的研究, 以推动其产业化应用。

综上所述, 1T-MoS<sub>2</sub> 具有优异的性质, 在光催化水解制氢和水污染治理等诸多领域已展现出明显优势。通过进一步深入研究 1T-MoS<sub>2</sub> 及其复合材料的制备方法以获得稳定的纯相结构; 深入研究结构-性质的作用关系, 进行高性能新材料的开发与设计; 结合结构与性能特性, 探索并拓展其应用领域, 并深入研究其作用机理, 以实现将实验结果转化为实际应用的重大突破。

#### 参考文献:

- [1] GLEICK P H. A look at twenty-first century water resources development[J]. *Water Int*, 2000, 25(1): 127–138.
- [2] PI Y H, LI X Y, QI B, et al. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs)[J]. *Chem Eng J*, 2017: 351–371.
- [3] 樊苗苗, 樊国栋, 郑少芳等. AgBr-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CSs 三元复合光催化剂的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 458–465.  
FAN Miaomiao, FAN Guodong, ZHENG Shaofang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 458–465.
- [4] ZHANG Z F, DONG Y, LIU G Y, et al. The ultrafine monolayer 1T/2H-MoS<sub>2</sub>: Preparation, characterization and amazing photocatalytic characteristics[J]. *Collo Surf A*, 2020, 589: 124431.
- [5] SOKOLIKOVA M S, MATTEVI C. Direct synthesis of metastable phases of 2D transition metal dichalcogenides[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(12): 3952–3980.
- [6] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(11): 699–712.
- [7] LIU D B, XU W Y, LIU Q, et al. Unsaturated-sulfur-rich MoS<sub>2</sub> nanosheets decorated on free-standing SWNT film: Synthesis, characterization and electrocatalytic application[J]. *Nano Research*, 2016, 9: 2079–2087.
- [8] IMTIAZ M, CHEN Z X, ZHU Chengling, et al. Three-dimensional aerogel based on in-situ growth of 1T-MoS<sub>2</sub> on functionalized hierarchical porous carbon/reduced graphene oxide for energy storage[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 506: 144811.
- [9] EDA G, FUJITA T, YAMAGUCHI H, et al. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7311.
- [10] JAYABAL S, WU J, CHEN J, et al. Metallic 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheets and their composite materials: Preparation, properties and emerging applications[J]. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 264–279.
- [11] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, FEI M, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (28): 10274–7.
- [12] VOIRY D A, SALEHI M, SILVA R, et al. Conducting MoS<sub>2</sub> nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(12): 6222–6227.
- [13] HAN H S, KIM K M, LEE C W, et al. Few-layered metallic 1T-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> with exposed (001) facets: Two-dimensional nanocomposites for enhanced photocatalytic activities[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(41): 28207–28215.
- [14] ZHANG X, LAI Z C, TAN C L, et al. Solution-processed two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets: Preparation, hybridization, and applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8816–38.
- [15] LIANG Z, SHEN R, YUN H N, et al. A review on 2D MoS<sub>2</sub> cocatalysts in photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 56: 89–121.
- [16] ZHAO W, PAN J, FANG Y Q, et al. Metastable MoS<sub>2</sub>: Crystal structure, electronic band structure, synthetic approach and intriguing physical properties[J]. *Chem Eur J*, 2018, 24(60): 15942–15954.
- [17] SHI S L, SUN Z X, HU Y H. Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS<sub>2</sub>[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 239232.
- [18] HE Z L, QUE W X. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction[J]. *Appl Mater Today*, 2016, 3: 23–56.
- [19] LIU Q, LI X L, HE Q, et al. Gram-scale aqueous synthesis of stable few-layered 1T-MoS<sub>2</sub>: Applications for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Small*, 2015, 11(41): 5556–5564.
- [20] LIN Y C, DUMCENCO D O, HUANG Y S, et al. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS<sub>2</sub>[J]. *Nat Nanotechnol*. 2014, 9(5): 391.
- [21] BESSONOV A A, KIRIKOVA M N, PETUKHOV D I, et al. Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics[J]. *Nat Mater*, 2014, 14(2): 199.
- [22] WYPYCH F, SCHOLLHOM R. 1T-MoS<sub>2</sub>, a new metallic modification of molybdenum disulfide[J]. *J Chem Soc Chem Comm*, 1992, 19: 1386.
- [23] TAO Y Q, XIA Z H, PAN Z G, et al. Enhanced photocatalytic performance and stability of 1T MoS<sub>2</sub> transformed from 2H MoS<sub>2</sub> via Li intercalation[J]. *Results Phys*, 2019, 12: 2218–2224.
- [24] LEI Z D, ZHAN J, TANG L, et al. Recent development of metallic (1T) phase of molybdenum disulfide for energy conversion and storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(19): 1703482.1–1703482.29.
- [25] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(12): 5111–5116.
- [26] WANG J, WANG N, GUO Y Z, et al. Metallic-phase MoS<sub>2</sub> nanopetals with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *ACS*

- Sustain Chem Eng 2018, 6(10): 13435–13442.
- [27] LI G Q, ZHANG D, QIAO Q, et al. All the catalytic active sites of MoS<sub>2</sub> for hydrogen evolution[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(51): 16632–16638.
- [28] ZHENG J, ZHANG H, DONG S H, et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide[J]. Nat Commun, 2014, 5: 2995.
- [29] GENG X M, SUN W W, WU W, et al. Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction[J]. Nat Commun, 2016, 7: 10672.
- [30] ZHAO W, LIU X, YANG X R, et al. Synthesis of novel 1T/2H-MoS<sub>2</sub> from MoO<sub>3</sub> nanowires with enhanced photocatalytic performance[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1124.
- [31] LI Y H, CHANG K, SUN Z T, et al. Selective preparation of 1T- and 2H-phase MoS<sub>2</sub> nanosheets with abundant monolayer structure and their applications in energy storage devices[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 3: 998–1009.
- [32] HU Y S, ZENG X B, REN T T, et al. Preparation of controllable-thickness 1T@2H-MoS<sub>2</sub> thin films by pulsed laser-induced synthesis and the selective separation of the 1T phase[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(43): 11651–11658.
- [33] DENG J, LI H B, XIAO J P, et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS<sub>2</sub> surface via single-atom metal doping[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(5): 1594–1601.
- [34] LI H, TSAI C, KOH A L, et al. Activating and optimizing MoS<sub>2</sub> basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies[J]. Nat Mater, 2016, 15(1): 48–53.
- [35] DING Q, MENG F, ENGLISH C R, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen generation using heterostructures of Si and chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub>[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(24): 8504–7.
- [36] JIA W, ZHOU X, HUANG Y D, et al. Cover feature: Synthesis of air-stable 1T phase of molybdenum disulfide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Chem Cat Chem, 2019, 11(2): 637–637.
- [37] JIMENEZ SANDOVAL S, YANG D, FRINDT R, et al. Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS<sub>2</sub>[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1991, 44(8): 3955.
- [38] HE H Y, HE Z, SHEN Q. Efficient hydrogen evolution catalytic activity of graphene/metallic MoS<sub>2</sub> nanosheet heterostructures synthesized by a one-step hydrothermal process[J]. Int J Hydrogen Energ, 2018, 43(48): 21835–21843.
- [39] HU X Y, ZENG X K, LIU Y, et al. Nano-layer based 1T-rich MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> co-catalyst system for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity[J]. Appl Catal B, 2020, 268: 118466.
- [40] XIN X, SONG Y R, GUO S H, et al. In-situ growth of high-content 1T phase MoS<sub>2</sub> confined in the CuS nanoframe for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Appl Catal B, 2020, 269: 118773.
- [41] MAO Q, CHEN J M, CHEN H R, et al. Few-layered 1T-MoS<sub>2</sub>-modified ZnCoS solid-solution hollow dodecahedra for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 8472–8484.
- [42] LIAN Z Q, LIU Y C, LIU H, et al. Fabrication of CdS@1T-MoS<sub>2</sub> core-shell nanostructure for enhanced visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water splitting[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 105: 57–64.
- [43] ZHANG Y X, KUWAHARA Y, MORI K, et al. Construct of hybrid MoS<sub>2</sub> phase coupled with SiC heterojunctions with promoted photocatalytic activity for 4-nitrophenol degradation[J]. Langmuir, 2020, 36(5): 1174–1182.
- [44] ZHAO Y, ZHANG X, WANG T, et al. Fabrication of rGO/CdS@2H, 1T, amorphous MoS<sub>2</sub> heterostructure for enhanced photocatalytic and electrocatalytic activity[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(41): 21409–21421.
- [45] QU Y Q, DUAN X F. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(7): 2568–2580.
- [46] XU X Y, PAN L, HAN Q T, et al. Metallic molybdenum sulfide nanodots as platinum-alternative co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Catal, 2019, 374: 237–245.
- [47] PRAMODA K, GUPTA U, CHHETRI M, et al. Nanocomposites of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with layers of MoS<sub>2</sub> and nitrogenated RGO, obtained by covalent cross-linking: synthesis, characterization, and HER activity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 10664–10672.
- [48] MAITRA U, GUPTA U, DE M, et al. Highly effective visible-light-induced H<sub>2</sub> generation by single-layer 1T-MoS<sub>2</sub> and a nanocomposite of few-layer 2H-MoS<sub>2</sub> with heavily nitrogenated graphene[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(49): 13057–13061.
- [49] ZHAO W, CHEN Z, YANG X R, et al. Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals[J]. Renew Sust Energ Rev, 2020, 132: 110040.
- [50] BAI S, WANG L M, CHEN X Y, et al. Chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets: A promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanocrystals[J]. Nano Research, 2015, 8(001): 175–183.
- [51] ZHAO W, YANG X R, LIU C X, et al. Facile construction of all-solid-state Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> thin film for the efficient visible-light degradation of organic pollutant[J]. Nanomaterials, 2020, 10(4): 600.
- [52] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. B Environ Contam Tox, 1976, 16(6): 697–701.
- [53] HAN H S, KIM K M, LEE C W, et al. Few-layered metallic 1T-MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> with exposed (001) facets: Two-dimensional nanocomposites for enhanced photocatalytic activities[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19: 28207–28215.
- [54] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water[J]. Chem. Eng. J., 2020, 405: 126806.