

# 含有不同硫族元素原子比例的单层 MoSSe 电化学 Pourbaix 相图\*

李艳 马向超<sup>†</sup> 黄曦

(西安电子科技大学, 光电工程学院, 西安 710126)

(2022 年 8 月 2 日收到; 2022 年 12 月 4 日收到修改稿)

MoSSe 材料是一种非常有前途的光电材料, 它的应用环境会接触到水溶液, 但目前尚未有关 MoSSe 材料在水溶液中电化学稳定性的研究. 本文基于密度泛函理论构建不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 的 Pourbaix 图, 研究在不同 pH 和电极电位条件下的热力学稳定性和电化学腐蚀行为. 对 MoSSe 的 Pourbaix 图研究表明, 一部分 MoSSe 的免蚀区域存在于 Pourbaix 图中水的稳定区域内, 说明 MoSSe 在水环境中可以稳定存在; 相比较碱性溶液来说, MoSSe 在酸性和中性溶液中的耐腐蚀性更好. 对  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  的 Pourbaix 图研究表明, 在不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 中硫的物质的量浓度较高的情况下, 材料在水溶液中可以稳定存在的条件范围变大, 耐腐蚀性变好; 在不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 中硒的物质的量浓度较高的情况下, 材料在水溶液中可以稳定存在的条件范围变小, 耐腐蚀性变差. 本文对不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 在水溶液中的稳定性和腐蚀行为进行预测, 更加深入地探究了 MoSSe 材料在水溶液中的降解行为, 可以对钼硫硒材料在光电领域的应用提供理论指导.

**关键词:** 第一性原理, Pourbaix 图, 钼硫硒材料, 稳定性

**PACS:** 64.75.-g, 71.15.Mb, 74.25.Bt, 82.45.Bb

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221567

## 1 引言

Lu 等<sup>[1]</sup>于 2017 年采用 CVD 方法生成过渡金属二硫族化合物  $\text{MoS}_2$ , 并在此基础上, 利用热硒法将 Se 元素替换  $\text{MoS}_2$  一侧的 S 元素, 形成三明治结构的 S-Mo-Se 结构. 经研究发现 MoSSe 具有独特的载流子迁移率、独特的层级结构、良好的稳定性和可见光范围的带隙<sup>[2-5]</sup>, 使 MoSSe 成为非常有潜力的光电材料. MoSSe 也是非常有前途的光催化剂, 作为光催化剂材料需要具备不溶于水和耐腐蚀性<sup>[6,7]</sup>, 目前尚未有关于 MoSSe 在水溶液中稳定性和耐腐蚀性的相关研究. 所以本文通过理论计算 MoSSe 的 Pourbaix 图, 研究 MoSSe

在水溶液中的稳定性和电化学腐蚀行为, 对于 MoSSe 的光电应用具有重要的意义.

另一方面, 由于制备 MoSSe 的方法是将  $\text{MoS}_2$  一侧的 S 原子用 Se 原子替换, 因此本文在此基础上, 通过替换原子来控制材料其中一侧 S, Se 原子的浓度比例, 构建不同硫、硒浓度比例的单层 MoSSe 合金. 同样将  $\text{MoSe}_2$  一侧的 Se 原子用 S 原子替换, 构建不同硫、硒浓度比例的单层 MoSSe 合金. 按照这种方法构建了 4 种不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 合金 ( $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ ), 将这 4 种材料的 Pourbaix 图与 MoSSe 材料的 Pourbaix 图进行对比, 分析使 MoSSe 材料耐腐蚀性变好的元素 (Mo, S 和 Se) 物质的量比条件, 以便在应用中改变材料中钼、硫和

\* 陕西省自然科学基金 (批准号: 2022JZ-04) 和国家自然科学基金 (批准号: 11704298, 61904138) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xcma@xidian.edu.cn

硒元素的物质的量比, 改善材料的耐腐蚀性.

Pourbaix 图可以用来预测材料的稳定性和腐蚀行为, 图中可分成免蚀区、腐蚀区和钝化区, 调整 pH 和电极电位到免蚀区和钝化区, 阻止材料发生腐蚀<sup>[8-10]</sup>. Pourbaix 图可以根据实验测量的数据计算生成, 但是这种方法在样品制备方面存在困难, 并且很难获得准确的实验数据. 随着对第一性原理计算方法的发展, 它在计算材料体系 Pourbaix 图方面的应用越来越大, 并且表现出很好的预测能力. 2018 年 Ding 等<sup>[11]</sup>通过第一性原理计算固体化学势, 并结合离子化学势的实验数据, 计算出不同物质的量比的 Ni-Ti 合金的 Pourbaix 图, 讨论了 Ni-Ti 合金的腐蚀行为, 证明了利用这种方法计算 Pourbaix 图的可行性和准确性. 2019 年 Huang 和 Rondinelli<sup>[12]</sup>讨论了第一性原理计算材料的 Pourbaix 图方面的优势, 以及提出利用 Pourbaix 图 (基于第一性原理计算所得) 来设计具有理想耐腐蚀性能材料的方法. 2021 年 Dong 等<sup>[13]</sup>计算出 Mg-Zn 合金的 Pourbaix 图, 分析和讨论 Mg-Zn 合金的降解行为, 并与实验观测现象进行对比, 证实了 Mg-Zn 合金的 Pourbaix 图可以准确预测 Mg-Zn 合金的腐蚀行为. 目前, Pourbaix 图针对纯金属或者二元体系的研究较多, 针对三元体系的研究非常少<sup>[14]</sup>, 因此本文开发计算三元或者多元材料 Pourbaix 图的程序, 用来准确分析钼硫硒材料在水溶液中的稳定性和电化学腐蚀行为. 本文计算 Pourbaix 图是利用第一性原理计算固体化学势与离子化学势的实验数据相结合的方法. 这种方法可以很好地修正气相 O<sub>2</sub> 参考状态和不同氧化态过渡金属 d 轨道的自相互误差<sup>[15-19]</sup>, 从而使计算结果更加精确.

本文建立了一个完整模拟三元或者多元材料 Pourbaix 图的程序, 首先, 通过第一性原理计算固相化学势, 并结合离子化学势的实验数据, 得到了 MoSSe 材料的 Pourbaix 图. 然后, 构建 4 种不同钼、硫和硒元素原子比例的单层 MoSSe 材料的几何结构, 通过相同的计算方法, 得到这 4 种材料的 Pourbaix 图. 根据计算出的 Pourbaix 图, 分析讨论了这 5 种材料 (MoSSe, Mo<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>, Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se 和 Mo<sub>4</sub>SSe<sub>7</sub>) 在水溶液中的稳定性和腐蚀行为. 并计算出每种材料的吉布斯自由能随电极电位变化图, 讨论了这 5 种材料内发生自发腐蚀反应后可能的产物. 最后讨论了不同比例 Mo-S-Se 三元体系

的光电性质. 本文结果可以对钼硫硒材料可能发生的腐蚀行为进行预测, 以便制定相应的策略防止腐蚀的发生, 更加全面的了解钼硫硒材料, 推进钼硫硒材料的工业发展.

## 2 计算方法

### 2.1 基础数据整理与计算

本文利用基于密度泛函理论的维也纳模拟软件包 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP) 计算固态物质的标准化学势<sup>[20]</sup>. 在与固体相关的计算中, 广泛使用 PBE (Perdew, Burke 和 Ernzerhof) 泛函<sup>[21,22]</sup>, 所以本文计算用的交换关联能泛函是以 PBE 为基础的广义梯度近似泛函 (generalized gradient approximation, GGA). 由于本文主要考虑材料的稳定性, 自旋极化对其影响不大, 所以在计算中没有考虑. 计算 5 种不同原子比例单层 MoSSe 的标准化学势首先是建立几何模型, 采用超晶胞近似, 原子组合排列、占位校正及检测对称等效结构等算法<sup>[23-25]</sup>, 构建这 5 种物质的 4×4 超胞结构. 其中平面波截断能为 400 eV, 表面真空层为 20 Å, 对模型中所有原子的位置都进行了充分优化直到其受力小于 0.03 eV/Å. 不同 S 和 Se 比例 MoSSe 合金结构的构建, 采用特殊准随机结构方法<sup>[26,27]</sup>, 其他固体化合物的结构通过查找标准晶体结构数据库确定. 满足要求, 即成功建立了不同 S, Se 浓度比例的单层 Janus 钼硫硒合金模型. 构成几何模型之后根据密度泛函理论计算出标准化学势. 不同原子比例 MoSSe 的标准化学势可以写为<sup>[28]</sup>:

$$\mu(\text{Mo}_x\text{S}_y\text{Se}_z) = E_t(\text{Mo}_x\text{S}_y\text{Se}_z) - x \times E_t(\text{Mo}) - y \times E_t(\text{S}) - z \times E_t(\text{Se}), \quad (1)$$

其中,  $E_t(\text{Mo}_x\text{S}_y\text{Se}_z)$ ,  $E_t(\text{Mo})$ ,  $E_t(\text{S})$  和  $E_t(\text{Se})$  是 DFT 计算出的 Mo<sub>x</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>z</sub> 物质、以 Mo 单质形式存在的单个 Mo 原子、以 S 单质形式存在的单个 S 原子和以 Se 单质形式存在的单个 Se 原子的能量<sup>[29]</sup>. 表 1 是所计算的 5 种不同比例 MoSSe 材料的标准化学势.

Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能存在的物质考虑了 28 种, 其中固态物质为: Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, S, Se, MoSe, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>; 溶液状态物质为: H<sub>2</sub>S(aq), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq), H<sub>2</sub>Se(aq), H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>(aq); 离子

状态物质为:  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSe}^-$ ,  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{HSeO}_4^-$ . 除了以上考虑的 28 种腐蚀产物外, 还考虑生成本文所构建的  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  和  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  物质的可能.

表 2 是 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能形成的离子状态及其标准化学势. 表 3 展示的是 Mo, S 和 Se 元素可能形成的固态物质、固态物质的化学势和空间群. 表 4 是 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能形成的溶液状态及其标准化学势. 表 2 和表 4 中的离子和溶液状态及其标准化学势是通过查找实验数据库以及文献中的实验数据得到的. 表 3 中的固态物质化学势计算方法是通过 (2) 式计算得出:

表 1 不同比例 MoSSe 材料的标准化学势  
Table 1. Standard chemical potential of MoSSe materials with different proportions.

物质	标准化学势 $\mu^0/\text{eV}$
MoSSe	-2.21
$\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$	-8.357
$\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$	-9.721
$\text{Mo}_4\text{SSe}_7$	-7.990
$\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$	-10.038

表 2 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能形成的离子状态物质及其标准化学势

Table 2. The possible ionic state substance of Mo, S and Se elements in aqueous solution and their standard chemical potentials.

物质	标准化学势 $\mu^0/\text{eV}$	文献
$\text{Mo}^{3+}$	-0.60	[30]
$\text{MoO}_4^{2-}$	-8.02	[31]
$\text{MoO}_2^{2+}$	-4.24	[32]
$\text{S}^{2-}$	0.89	[33]
$\text{S}_2^{2-}$	0.82	[34]
$\text{SO}_3^{2-}$	-5.04	[34]
$\text{SO}_4^{2-}$	-7.72	[33]
$\text{HS}^-$	0.13	[33]
$\text{HSO}_4^-$	-7.84	[33]
$\text{HS}_2\text{O}_4^-$	-6.37	[35]
$\text{Se}^{2-}$	1.34	[34]
$\text{SeO}_3^{2-}$	-3.83	[34]
$\text{SeO}_4^{2-}$	-4.57	[34]
$\text{HSe}^-$	0.46	[34]
$\text{HSeO}_3^-$	-4.26	[34]
$\text{HSeO}_4^-$	-4.69	[34]

$$\mu(\text{Mo}_m\text{O}_n) = E_t(\text{Mo}_m\text{O}_n) - m \times E_t(\text{Mo}) - \frac{n}{2} \times E_t(\text{O}_2), \quad (2)$$

其中,  $E_t(\text{Mo}_m\text{O}_n)$ ,  $E_t(\text{Mo})$  和  $E_t(\text{O}_2)$  是 DFT 计算出的  $\text{Mo}_m\text{O}_n$  物质、以 Mo 单质形式存在的单个 Mo 原子和  $\text{O}_2$  分子的能量.

表 3 Mo, S 和 Se 元素形成的固态物质的空间群和理论化学势

Table 3. The space group and theoretical chemical potentials of solid substances formed by Mo, S and Se elements.

物质	标准化学势 $\mu^0/\text{eV}$	空间群
Mo	0	$Im\bar{3}m$
$\text{MoO}_2$	-5.53	$P4_2/mnm$
$\text{MoO}_3$	-6.92	$P2_1/c$
S	0	$P2/c$
Se	0	$P2/c$
MoSe	-0.23	$P\bar{6}m2$
$\text{MoSe}_2$	-6.92	$P\bar{3}m1$
$\text{MoS}_2$	-2.34	$P6_3/mmc$

表 4 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能形成的溶液状态物质及其标准化学势

Table 4. The possible aqueous state substance of Mo, S and Se elements in aqueous solution and their standard chemical potentials.

物质	标准化学势 $\mu^0/\text{eV}$	文献
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-0.29	[33]
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-7.72	[34]
$\text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	0.23	[34]
$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$	-4.43	[34]

## 2.2 计算 Pourbaix 图

图 1 是计算 Pourbaix 图的整个计算流程, 计算流程首先是计算 Mo, S 和 Se 元素在溶液中可能存在的不同状态物质的化学势, 2.1 节已经整理和计算出这些物质的标准化学势. 离子状态物质的化学势跟浓度有关, 可以表示为 [13]

$$\mu_{\text{ion}} = \mu^0 + RT \ln(c/c^0), \quad (3)$$

其中,  $\mu^0$  是离子的标准化学势,  $R$  是摩尔气体常数 ( $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ),  $T$  为  $298.150 \text{ K}$ ,  $c^0$  为  $1.0 \text{ mol/L}$ , 离子浓度  $c$  设置为  $10^{-6} \text{ mol/L}$ , 离子浓度选择  $10^{-6} \text{ mol/L}$  的原因是当离子浓度趋于零时, 离子活性接近其浓度, 此时可以认为离子溶液是理想的稀溶液 [36].

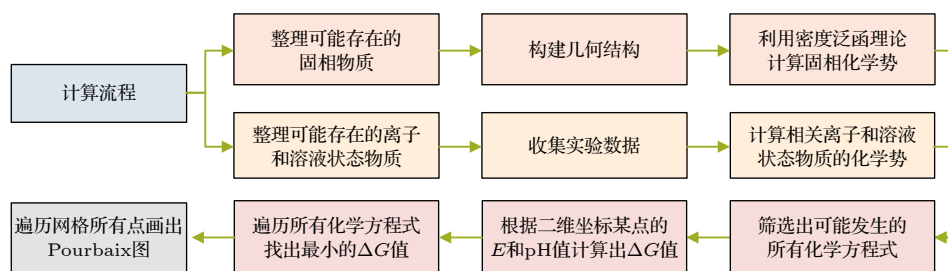
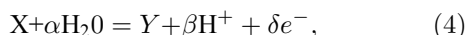


图1 计算流程图

Fig. 1. Calculation flow chart.

之后进行计算反应的  $\Delta G$  (吉布斯自由能)<sup>[12]</sup>, 将筛选出每种物质所有符合条件的化学方程式, 化学方程式表示为<sup>[37]</sup>



X 为三元材料, Y 是生成物, 可以是离子、氧化物或者氢氧化物. 对应每种反应  $\Delta G$  的计算公式表示为<sup>[11]</sup>

$$\Delta G = \mu(Y) - \mu(X) - \alpha\mu(H_2O) - \beta RT \ln(10) \times pH - \delta F \times E, \quad (5)$$

其中的  $\mu$  是化学势,  $E$  为参照标准氢电极 (SHE) 的电极电位,  $T$  为温度 ( $T = 298.150$  K),  $R$  是气体常数 ( $R = N_A k_B = 8.314$  J/(mol·K)),  $F$  是法拉第常数 ( $F = eN_A = 9.649 \times 10^4$ ),  $\alpha$  为水的系数,  $\beta$  为氢离子的系数,  $\delta$  为电子的系数.

最后就是构建出 Pourbaix 图, 将二维坐标分成  $1000 \times 1000$  的网格, 横坐标为酸碱度 (pH) 值, 范围为  $[-2, 16]$ , 纵坐标为电极电位 ( $E$ ), 范围是  $[-3, 3]$ . 遍历网格中的每个格点, 每个格点对应不同的电极电位和 pH 值, 将电极电位和 pH 值带入到所有可能发生的反应中, 遍历所有反应, 并从中找出吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 最低的反应, 这个反应就是该点最稳定的状态. 按照这种方法, 遍历所有网格点, 显示出完整的 Pourbaix 图.

### 3 结果与讨论

通过计算 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中可能存在物质的化学势, 计算出 MoSSe,  $Mo_4S_2Se_6$ ,  $Mo_4SSe_7$ ,  $Mo_4S_6Se_2$ ,  $Mo_4S_7Se$  的 Pourbaix 图, 分析讨论它们在水溶液中的稳定性和电化学腐蚀行为, 并对比它们的耐腐蚀性.

#### 3.1 MoSSe 材料的 Pourbaix 图

计算 MoSSe 材料的 Pourbaix 图, 总共构建

667 个化学方程式, 在某个 pH 值和电极电位条件下, 遍历这 667 个化学方程式, 从中找出吉布斯自由能最低的反应. 图 2 是 MoSSe 计算出的 Pourbaix 图. 表 5 是图 2 每个区域数字编号对应在水溶液中可能存在的物质.

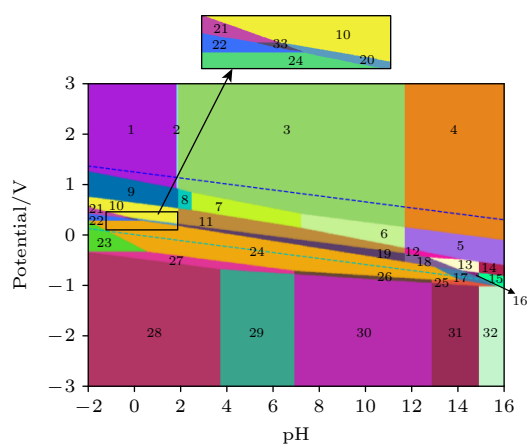


图2 MoSSe 材料的 Pourbaix 图 (图中不同颜色区域对应可能存在的物质参照表 5)

Fig. 2. Pourbaix diagram of MoSSe material (Refer to Table 5 for the different colored areas in the figure correspond to possible substances).

从图 2 可知, 图中的横轴为 pH 值, 纵轴为电极电位值. MoSSe 的免蚀区域是图中编号 24 的橙色区域, 这个区域中的 MoSSe 不会发生腐蚀, 可以稳定存在于水溶液中. 从这个区域可以看出, 一部分在氢平衡线之上, 氧平衡线之下的水稳定区, 另一部分在氢平衡线之下, 从中可知, MoSSe 在水稳定区可以稳定存在, 说明 MoSSe 材料的活性不强. 在酸性溶液 ( $pH = 0$ ) 中, 当电位在  $-0.16 \sim 0.29$  V 间时, MoSSe 材料可以稳定存在于水溶液中; 在中性溶液 ( $pH = 7$ ) 中, 当电位在  $-0.69 \sim 0.17$  V 间时, MoSSe 材料可以稳定存在于水溶液中; 在碱性溶液 ( $pH = 14$ ) 中, MoSSe 不能稳定存在. 在低电位的时候, MoSSe 在不同酸碱度的溶液中主要是以



表 5 编号对照表  
Table 5. Numbering reference table.

编号	物质(溶液中)
1	$\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{HSeO}_4^-$
2	$\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{SeO}_4^{2-}$
3	$\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$
4	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$
5	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$
6	$\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$
7	$\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{HSeO}_3^-$
8	$\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SeO}_3$
9	$\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SeO}_3$
10	$\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{Se}$
11	$\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$
12	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$
13	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HSe}^-$
14	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}^{2-}$
15	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{S}^{2-} + \text{Se}^{2-}$
16	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{S}^{2-} + \text{HSe}^-$
17	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{MoSe}_2 + \text{S}^{2-}$
18	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{MoSe}_2 + \text{SO}_4^{2-}$
19	$\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{SO}_4^{2-}$
20	$\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{HSO}_4^-$
21	$\text{Mo}^{3+} + \text{HSO}_4^- + \text{Se}$
22	$\text{Mo}^{3+} + \text{MoS}_2 + \text{Se}$
23	$\text{Mo}^{3+} + \text{MoSe}_2 + \text{H}_2\text{S}$
24	$\text{MoSSe}$
25	$\text{Mo} + \text{MoSe}_2 + \text{S}^{2-}$
26	$\text{Mo} + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$
27	$\text{Mo} + \text{MoSe}_2 + \text{H}_2\text{S}$
28	$\text{Mo} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se}$
29	$\text{Mo} + \text{H}_2\text{S} + \text{HSe}^-$
30	$\text{Mo} + \text{HS}^- + \text{HSe}^-$
31	$\text{Mo} + \text{S}^{2-} + \text{HSe}^-$
32	$\text{Mo} + \text{S}^{2-} + \text{Se}^{2-}$
33	$\text{Mo}^{3+} + \text{MoSe}_2 + \text{HSO}_4^-$
34	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{HSe}^- + \text{Mo}_4\text{S}_5\text{Se}_3$
35	$\text{Mo}^{3+} + \text{Se} + \text{Mo}_4\text{S}_5\text{Se}_3$
36	$\text{Mo} + \text{HSe}^- + \text{Mo}_4\text{S}_5\text{Se}_3$
37	$\text{Mo}^{3+} + \text{Se} + \text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$
38	$\text{MoO}_3 + \text{Se} + \text{Mo}_4\text{S}_5\text{Se}_3$
39	$\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$
40	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$
41	$\text{MoO}_2 + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$
42	$\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$
43	$\text{Mo}_4\text{SSe}_7$
44	$\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$
45	$\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$
46	$\text{Mo}_4\text{S}_5\text{Se}_3$

Mo 单质、某些离子和酸的形式存在. 在高电位的时候,  $\text{MoSSe}$  在酸性和中性溶液中有氧化物  $\text{MoO}_3$  生成, 在碱性溶液,  $\text{MoSSe}$  中的 Mo 元素是以  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子的形式存在. 通过以上分析可知, 在碱性溶液中,  $\text{MoSSe}$  的抗腐蚀性最差.

对比纯 Mo 元素的 Pourbaix 图 [38], Mo 溶解变成  $\text{Mo}^{3+}$  离子的电位约为  $-0.50\text{ V}$ , 与图 2 中 Mo 溶解变成  $\text{Mo}^{3+}$  离子电位在  $-0.31\text{ V}$  相近; 在低电位的时候, 纯 Mo 元素和  $\text{MoSSe}$  中的 Mo 元素在水溶液中都以 Mo 单质的形式存在; 在碱性溶液中且在氢平衡线之上, 纯 Mo 元素和  $\text{MoSSe}$  中的 Mo 元素在水溶液中都是以  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子的形式存在. 参考纯 S 元素和纯 Se 元素的 Pourbaix 图 [39,40],  $\text{MoSSe}$  的 Pourbaix 图和纯 Se 元素的 Pourbaix 图中  $\text{SeO}_4^{2-}$  离子、 $\text{SeO}_3^{2-}$  离子、Se 单质、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  溶液和  $\text{HSeO}_3^-$  离子的区域位置大体相似;  $\text{MoSSe}$  的 Pourbaix 图和纯 S 元素的 Pourbaix 图都没有 S 单质可以稳定存在的区域, 以及氢硫酸、 $\text{HS}^-$  离子和  $\text{S}^{2-}$  离子区域位置大体相似.

由于两个图考虑的物质不同, 所以其他区域不同. 通过以上分析说明  $\text{MoSSe}$  中各个元素在水溶液中的腐蚀行为与纯 Mo, S 和 Se 元素在水溶液中的腐蚀行为相近.

图 3 对酸碱度为 0, 7 和 14 条件下电化学反应自由能随着  $E$  的变化进行分析, 如图 3(a)—(c) 所示. 在酸性溶液 ( $\text{pH}=0$ ) 中, 当电位在  $1.00\text{—}1.20\text{ V}$  之间,  $\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{HSeO}_4^-$  和  $\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SeO}_3$  的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSeO}_4^-$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  可能共存. 在中性溶液 ( $\text{pH}=7$ ) 中, 当电位在  $0.30\text{—}0.50\text{ V}$  间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$  的两条线重合, 该条件下溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{SeO}_3^{2-}$  可能共存. 在碱性溶液 ( $\text{pH}=14$ ) 中, 当电位在  $0\text{—}0.20\text{ V}$  之间,  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$  的两条线重合, 该条件下溶液中  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{SeO}_3^{2-}$  可能共存.

### 3.2 $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ 和 $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ 的 Pourbaix 图

图 4(a) 和 (b) 分别为  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  材料的 Pourbaix 图. 图 4 的两个 Pourbaix 图中的反应编号对照表如表 5 所示. 从图 4(a) 可以看出, 图中总共有 34 个区域, 有一个  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  生成的区

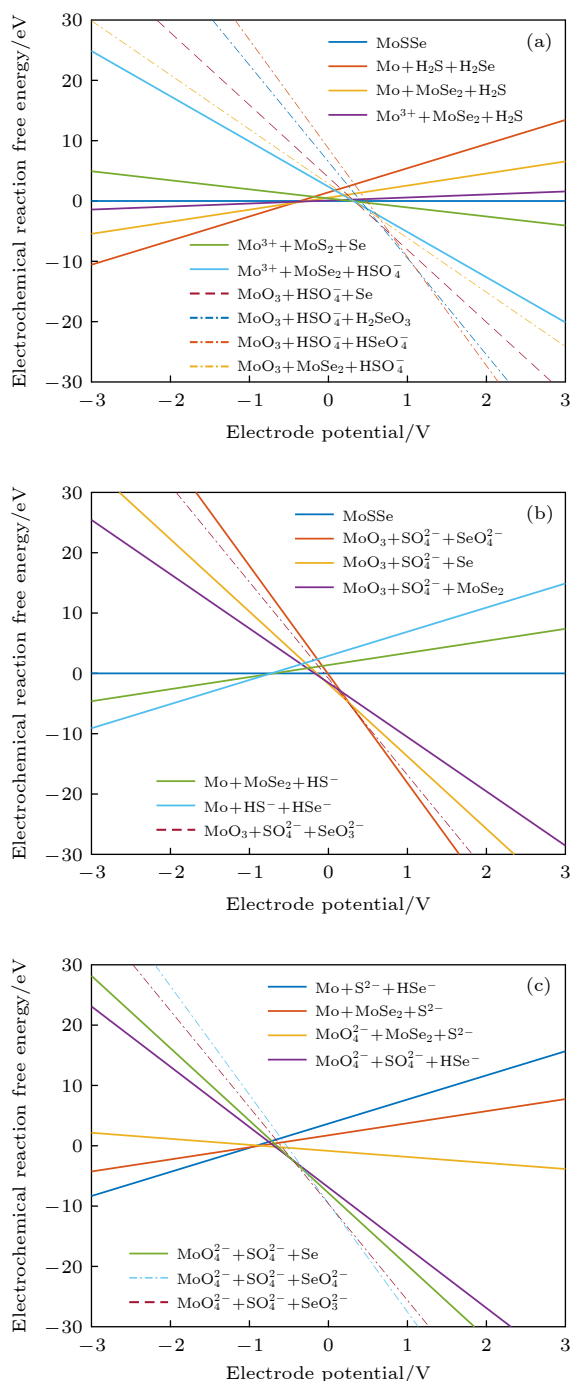


图3 MoSSe材料在不同pH下吉布斯自由能随电极电位变化图 (a) pH = 0; (b) pH = 7; (c) pH = 14

Fig. 3. Diagram of gibbs free energy variation with electrode potential of MoSSe material under different conditions: (a) pH = 0; (b) pH = 7; (c) pH = 14.

域(编号37).  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  的免蚀区域为图中橙色的区域(编号39), 该区域也是在氢平衡线附近, 与MoSSe的免蚀区域位置近似相同, 说明  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  材料活性不强. 从图4可以发现, 相比于MoSSe的Pourbaix图,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  的免蚀区域面积变小, 腐蚀区域变大. 在酸性溶液(pH = 0)中, 当电位

在-0.10—0.32 V之间,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  可以稳定存在; 在中性溶液(pH = 7)中, 当电位在-0.68—0.17 V,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  可以稳定存在; 在碱性溶液(pH = 14)中,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  不能稳定存在. 在高电位或者低电位时,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  材料的腐蚀行为与MoSSe材料的腐蚀行为一致.

图4(b) 总共有36个区域, 新增的三个区域主要是在碱性溶液中, 分别是:  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$ (区域40),  $\text{MoO}_2 + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$ (区域41)和  $\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{HS}^-$ (区域42). 从图4(b)可知,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  的免蚀区域为蓝色编号为43的区域, 相比于MoSSe的Pourbaix图, 图4(b)中  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  的腐蚀区域(区域编号: 23, 25, 26, 27)面积明显增大, 免蚀区域变小. 在酸性溶液(pH = 0)中,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  不能稳定存在于水溶液中; 在中性溶液(pH = 7)中, 当电位在-0.69—0.19 V间时,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  可以稳定存在于水溶液中; 在碱性溶液(pH = 14)中,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  不能稳定存在. 通过以上分析,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  在碱性溶液中耐腐蚀性最差. 相比于MoSSe,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  和  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  都是腐蚀区域变大, 免蚀区域变小, 这两种材料都是硒元素的物质的量浓度高, 说明由Mo, S和Se元素组成的材料中硒元素的物质的量浓度高, 该材料的耐腐蚀性差, 在水溶液中可以稳定存在的条件变少.

图5是  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  在酸碱度为7条件下电化学反应自由能随着E的变化图, 由于这两种材料在酸性和碱性条件下不存在共存的情况, 所以未展示这两种材料在pH = 0和pH = 14条件下电化学反应自由能随E的变化图. 从图5可知,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  在中性溶液(pH = 7)中, 当电位在0.30—0.40 V间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$ 和  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$ 的两条线重合, 这时溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ 和  $\text{SeO}_3^{2-}$ 可能共存;  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  在中性溶液(pH = 7)中, 当电位在0.35—0.45 V间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$ 和  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{HSeO}_3^{2-}$ 的两条线重合, 这时溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ 和  $\text{HSeO}_3^{2-}$ 可能共存.

### 3.3 $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ 和 $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ 的 Pourbaix 图

图6是  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  和  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料的Pourbaix图, 图中反应编号对照表如表5所示. 图6(a)是  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料的Pourbaix图, 从图6可知,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料的免蚀区域是编号44的区域, 相比于MoSSe

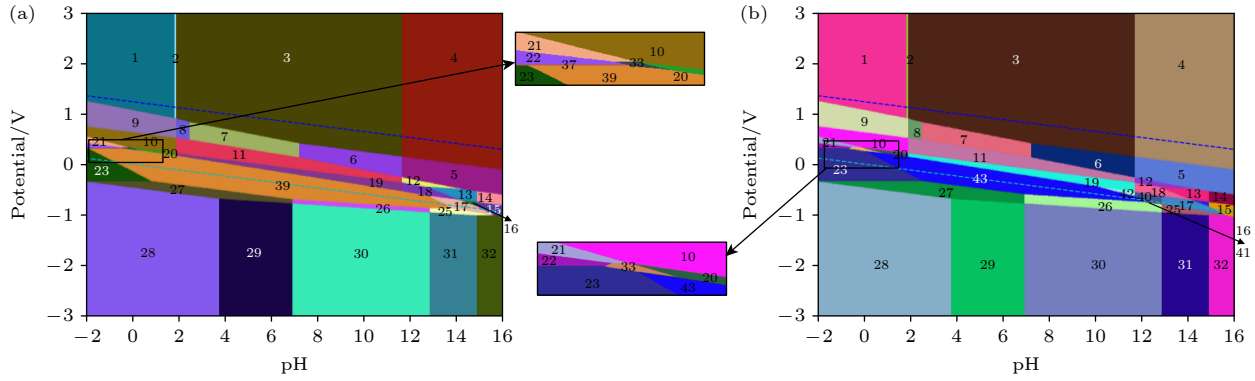


图 4  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  材料的 Pourbaix 图 (图中不同颜色区域对应可能存在的物质参照 5) (a)  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  材料; (b)  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  材料

Fig. 4. Pourbaix diagram of  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  and  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  materials (Refer to Table 5 for the different colored areas in the figure correspond to possible substances): (a)  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  material; (b)  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  material.

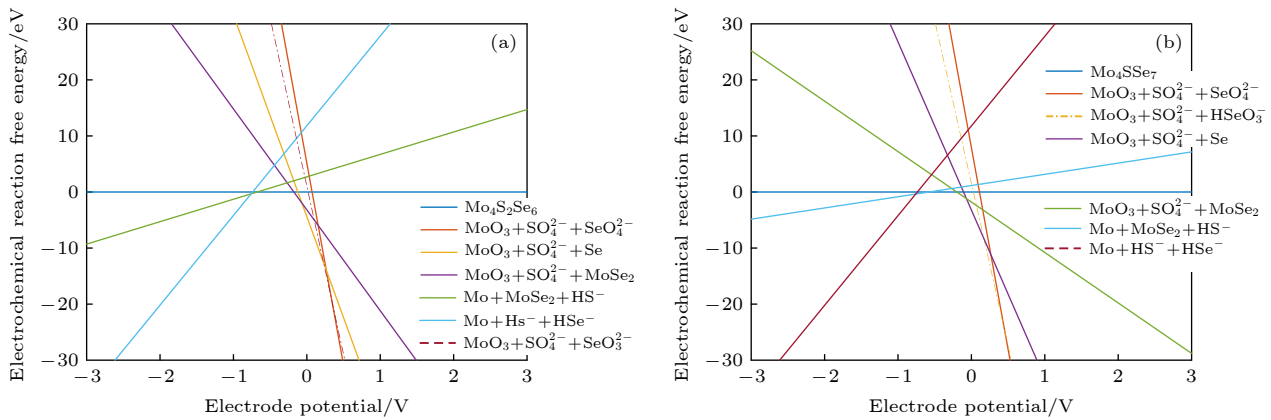


图 5  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  (a) 和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  (b) 材料在  $\text{pH} = 7$  条件下吉布斯自由能随电极电位变化图

Fig. 5. Diagram of gibbs free energy variation with electrode potential variation of  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  (a) and  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  (b) materials at  $\text{pH} = 7$ .

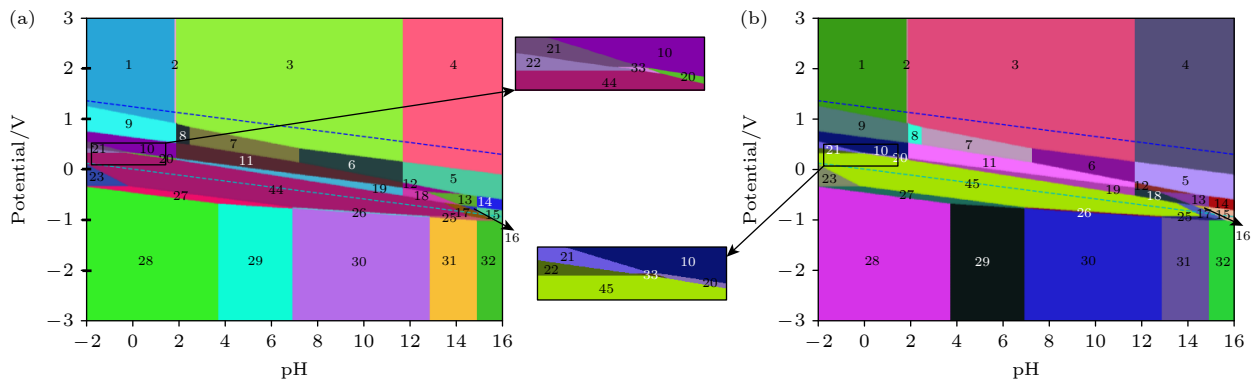


图 6  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  (a) 和  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  (b) 材料的 Pourbaix 图 (图中不同颜色区域对应可能存在的物质参照 5)

Fig. 6. Pourbaix diagram of  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  (a) and  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  (b) materials (Refer to Table 5 for the different colored areas in the figure correspond to possible substances).

的 Pourbaix 图,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  的免蚀区域面积变大, 当  $\text{pH} = -2$  时, 也存在  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  的免蚀区域.  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  腐蚀区域面积 (数字编号 23 和 26) 变小. 在酸性溶液 ( $\text{pH} = 0$ ) 中, 当电位在  $-0.33 \sim 0.33$  V 间时,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  能稳定存在; 在中性溶液 ( $\text{pH} =$

7) 中, 当电位在  $-0.74 \sim 0.16$  V 间,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  能稳定存在; 在碱性溶液中, 当电位在  $-0.77 \sim 0.91$  V 间,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  也可以稳定存在. 相比于  $\text{MoSSe}$  来说,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  的耐腐蚀性好, 同时也比  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  的耐腐蚀性好. 通过以上分析,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$

也是在碱性溶液中稳定性最差. 在高电位或者低电位的时候,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料的溶解行为与  $\text{MoSSe}$  材料的溶解行为一致.

图 6(b) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料的 Pourbaix 图, 图中总共有 33 个区域,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  的免蚀区域为图中编号 45 的区域, 这个区域同样是在氢平衡线附近, 在水的稳定区可以稳定存在, 说明  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料也不是非常活跃的材料.  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  的免蚀区域 pH 值范围变大, 腐蚀区域 (区域编号 23, 25, 26) 的面积变小, 变小的面积被  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  的免蚀区域代替, 所以  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  免蚀区域的面积大于  $\text{MoSSe}$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  免蚀区域的面积, 与  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  免蚀区面积近似一样.

$\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  在不同的酸碱度和电极电位的条件下, 可能发生的溶解行为与  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  的溶解行为大体一致. 不同的是  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  在碱性溶液 ( $\text{pH} = 14$ ) 中且电位在  $-0.76 \sim -0.91$  V 间, 这个条件范围内存在免蚀区域, 比  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料在碱性溶液中的免蚀区域大. 从图中可以看出,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  在碱性溶液中可以稳定存在的区域小, 所以在碱性溶液中的抗腐蚀性最差. 通过上面分析, 相比于其他不同原子比例钼硫硒材料,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  和  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  的耐腐蚀性最好, 这两种材料有相同的特点就是材料中硫元素的物质的量浓度高, 所以说明由 Mo, S 和 Se 元素组成的材料中硫元素的物质的量浓度高, 其耐腐蚀性好, 在水溶液中可以稳定存在的条件更多.

图 7(a) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料在酸碱度等于 0 的条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $0.25 \sim 0.45$  V 间时,  $\text{Mo}^{3+} + \text{HSO}_4^- + \text{Se}$  和  $\text{Mo}^{3+} + \text{MoSe}_2 + \text{HSO}_4^-$  对应的两条线重合, 说明该条件下的溶液中  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , Se 和  $\text{MoSe}_2$  可能共存; 当电位在  $0.60 \sim 0.70$  V 之间,  $\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{Se}$  对应的两条线重合, 说明该条件下溶液中的  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和 Se 可能共存. 图 7(b) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料在  $\text{pH}=7$  的条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $-0.15 \sim 0.05$  V 间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$  和  $\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{SO}_4^{2-}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoSe}_2$  和 Se 可能共存; 当电位在  $0.25 \sim 0.45$  V 间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_3 +$

$\text{MoSe}_2 + \text{SeO}_3^{2-}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{SeO}_3^{2-}$  可能共存. 图 7(c) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$  材料在

$\text{pH} = 14$  条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $-0.40 \sim -0.55$  V 间时,  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HSe}$  和  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSe}$  和 Se 可能共存.

图 7(d) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料在  $\text{pH} = 0$  的条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $0.25 \sim 0.50$  V 间时,  $\text{Mo}^{3+} + \text{HSO}_4^- + \text{Se}$  和  $\text{Mo}^{3+} + \text{MoSe}_2 + \text{HSO}_4^-$  对应的两条线重合, 说明该条件下的溶液中  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , Se 和  $\text{MoSe}_2$  可能共存; 当电位在  $0.30 \sim 0.40$  V 之间,  $\text{MoO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{HSeO}_4^-$  和  $\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{HSO}_4^-$  对应的两条线重合, 说明该条件下溶液中的  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSeO}_4^-$  和  $\text{MoSe}_2$  可能共存. 图 7(e) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料在  $\text{pH} = 7$  的条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $-0.15 \sim 0.1$  V 间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$  和  $\text{MoO}_3 + \text{MoSe}_2 + \text{SO}_4^{2-}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoSe}_2$  和 Se 可能共存; 当电位在  $0.20 \sim 0.50$  V 间时,  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_3^{2-}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  和  $\text{SeO}_3^{2-}$  可能共存. 图 7(f) 是  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  材料在酸碱度等于 14 的条件下  $\Delta G$  随电极电位的变化图, 当电位在  $-0.25 \sim 0.60$  V 间时,  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HSe}$  和  $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}$  对应的两条线重合, 该条件下的溶液中  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSe}$  和 Se 可能共存.

基于上述结果, 进一步讨论材料的稳定性与其内部原子之间键合强度的关系是很有意义的.  $\text{MoSSe}$  材料的原子之间主要以混合的离子键和共价键作用形式结合在一起. 硫或者硒元素掺杂之后, Mo—S 之间的共价键总数和 Mo—Se 之间的共价键总数分别会发生改变, 但两者之和并没有改变. 从表 1 可以看出, 体系中 Mo—S 键的数目越多, 则其标准化学势的绝对值就越大, 这与 Mo—S 键比 Mo—Se 键结合更强是一致的. 从以上不同原子比例  $\text{MoSSe}$  材料的 Pourbaix 图中, 可以看到: 体系中硫元素的物质的量浓度越高, Pourbaix 图内显示的免蚀区域就越大. 因此可说明体系内原子间的键合越强, 则其稳定性越好.



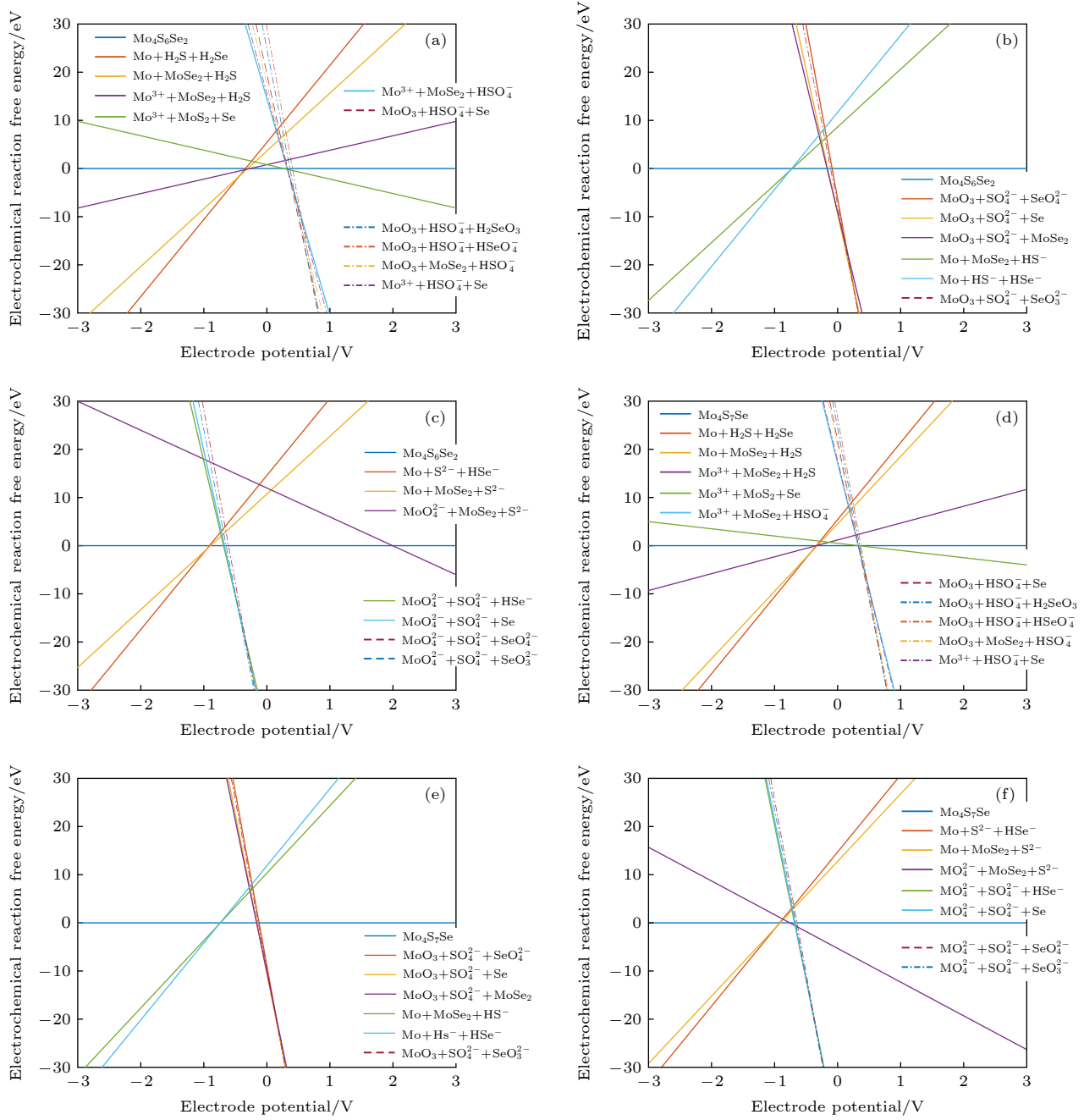


图 7 不同条件下的吉布斯自由能随电极电位变化图 (a) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> 材料在 pH = 0 时; (b) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> 材料在 pH = 7 时; (c) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> 材料在 pH = 14 时; (d) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se 材料在 pH = 0 时; (e) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se 材料在 pH = 7 时; (f) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se 材料在 pH = 14 时

Fig. 7. Diagram of Gibbs free energy variation with electrode potential variation under different conditions: (a) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> material at pH=0; (b) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> material at pH = 7; (c) Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> material at pH = 14; (d) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se material at pH = 0; (e) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se material at pH = 7; (f) Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se material at pH = 14.

### 3.4 不同原子比例 MoSSe 材料的光电特性分析

图 8 为 Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>, Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se, Mo<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 和 Mo<sub>4</sub>SSe<sub>7</sub> 四种材料的能带结构. 从图 8(a) 和 (b) 中可以发现: Mo<sub>4</sub>S<sub>7</sub>Se 和 Mo<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> 材料的带隙分别约为 1.54 eV 和 1.60 eV, 它们的导带底和价带顶都在

同一个高对称点上, 说明两种材料为直接带隙半导体. 从图 8(c) 和 (d) 可以发现: Mo<sub>4</sub>SSe<sub>7</sub> 和 Mo<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 材料的带隙分别约为 1.36 eV 和 1.45 eV, 它们的导带底和价带顶不在同一个高对称点上, 说明两种材料为间接带隙半导体. 对比单一 Janus MoSSe 单层材料的带隙, 约为 1.68 eV [4], 可以发现这 4 种材料的带隙变小.

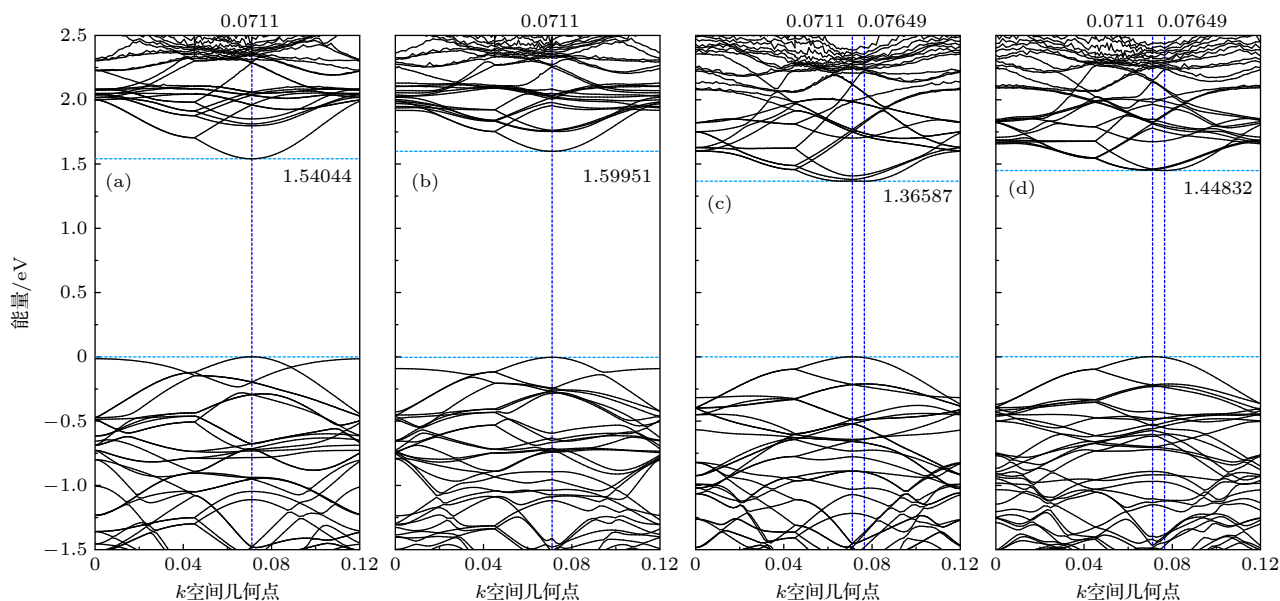
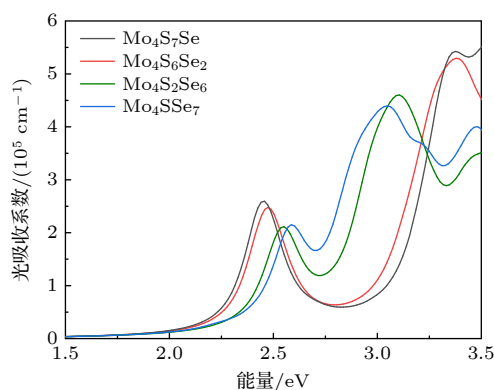
图 8 不同材料的能带结构 (a)  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ; (b)  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ; (c)  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ ; (d)  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ Fig. 8. Band structure of different materials: (a)  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ; (b)  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ; (c)  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ ; (d)  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ .

图 9 为 4 种材料的光吸收系数随能量变化图, 可以发现: 虽然 4 种材料的带隙都在 2 eV 以内, 但是它们都是在 2 eV 以上的能量区间才有显著的吸收; 随着合金化  $\text{MoSSe}$  材料内 S 原子比例的减小, 该材料在 2.5 eV 附近的吸收峰逐渐减小且蓝移; 在 3 eV 附近, 具有越高比例 Se 原子的材料, 光吸收吸收越高, 而在 3.5 eV 附近正好相反. 以上结果充分表明通过调控  $\text{MoSSe}$  材料内 S 和 Se 原子的比例, 可以显著调控其光电特性.

图 9  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  材料的光吸收系数Fig. 9. Optical absorption coefficients of  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  and  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ .

## 4 结 论

本文基于第一性原理方法开发了计算三元或

者多元材料 Pourbaix 图的程序, 通过该程序得到  $\text{MoSSe}$  和 4 种不同 Mo, S 和 Se 原子比例的 Mo-S-Se 三元体系的 Pourbaix 图. 根据  $\text{MoSSe}$  材料可知,  $\text{MoSSe}$  材料的免蚀区域在氢平衡线附近, 其中一部分在水的稳定区, 另一部分氢平衡线之下. 在低电位的时候,  $\text{MoSSe}$  材料主要是以 Mo 单质、某些离子和酸的形式存在. 在高电位的时候,  $\text{MoSSe}$  在酸性和中性溶液中会生成  $\text{MoO}_3$ . 在碱性溶液 ( $\text{pH} = 14$ ) 中, 不存在  $\text{MoSSe}$  材料的免蚀区域, 所以  $\text{MoSSe}$  材料在碱性溶液中耐腐蚀性最差. 在与纯 Mo, S 和 Se 的 Pourbaix 图进行对比, 发现在不同电位和 pH 值条件下对应在水溶液中存在的物质相似, 元素溶解成离子的电位也近似相同, 说明材料中 Mo, S 和 Se 元素与纯 Mo, S 和 Se 元素在水里面的腐蚀行为相近.

通过分析 4 种不同原子比例单层  $\text{MoSSe}$  材料 ( $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  和  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ ) 的 Pourbaix 图可知, 当由 Mo, S 和 Se 元素构成的材料中硫的物质的量浓度高 ( $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$ ), 则 Pourbaix 图中这种材料的免蚀区更大一些, 腐蚀区域更小一些, 说明材料在水溶液中可以稳定存在的条件范围大, 耐腐蚀性好; 当由 Mo, S 和 Se 元素构成的材料中硒的物质的量浓度高 ( $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$ ), 则 Pourbaix 图中该材料的免蚀区更小一些, 腐蚀区域更大一些, 说明材料在水溶液中可以稳定存在的条件范围小, 耐腐蚀性差. 通过分析这

4 种材料的能带结构和光吸收谱, 发现 MoSSe 材料内 S 和 Se 原子的比例会显著影响其光电特性. 钼硫硒材料作为光电材料在实际的应用中, 会与水溶液发生接触, 本文的研究可以用来预测其稳定性和可能发生的腐蚀行为, 并制定相应的措施阻止腐蚀的发生.

## 参考文献

- [1] Lu A Y, Zhu H, Xiao J, Chu C P, Han Y, Chiu M H, Cheng C C, Yang C W, Wei K H, Yang Y, Wang Y, Sokaras D, Nordlund D, Yang P, Muller D A, Chou M Y, Zhang X, Li L J 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 744
- [2] Yin W J, Liu Y, Wen B, Li X B, Chai Y F, Wei X L, Ma S, Teobaldi G 2021 *Dalton Trans.* **50** 10252
- [3] Zhang J, Jia S, Kholmanov I, Dong L, Er D, Chen W B, Guo H, Jin Z H, Shenoy V B, Shi L, Lou J 2017 *ACS Nano* **11** 8192
- [4] Paez-Ornelas J I, Ponce-Pérez R, Fernández-Escamilla H N, Hoat D M, Murillo-Bracamontes E A, Moreno-Armenta M G, Galván D H, Guerrero-Sánchez J 2021 *Sci. Rep.* **11** 1
- [5] Guan Z Y, Ni S, Hu S L 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 6209
- [6] Singh A, Jain M, Bhattacharya S 2021 *Nanoscale Adv.* **3** 2837
- [7] Teets T S, Nocera D G 2011 *Chem. Commun.* **47** 9268
- [8] Hansen H A, Rossmeisl J, Nørskov J K 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3722
- [9] Peng S F, Zhang Z 1992 *Xinjiang Youse Jinshu* **1** 28 (in Chinese) [彭少方, 张昭 1992 新疆有色金属 **1** 28]
- [10] Beverskog B, Puigdomenech I 1997 *Corros. Sci.* **39** 969
- [11] Ding R, Shang J X, Wang F H, Chen Y 2018 *Comput. Mater. Sci.* **143** 431
- [12] Huang L F, Rondinelli J M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245126
- [13] Dong X X, Wei B, Legut D, Zhang H J, Zhang R F 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 19602
- [14] Perry S C, Gateman S M, Stephens L I, Lacasse R, Schulz R, Mauzaroll J 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** 3186
- [15] Bajdich M, García-Mota M, Vojvodic A, Nørskov J K, Bell A T 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 13521
- [16] Persson K A, Waldwick B, Lazic P, Ceder G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235438
- [17] Chen J, Selloni A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 20002
- [18] Wang L, Maxisch T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195107
- [19] Zeng Z H, Chan M K Y, Zhao Z J, Kubal J, Fan D X, Greeley J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 18177
- [20] Exner K S 2017 *ChemElectroChem* **4** 3231
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 891
- [22] Lin H B, Lin C, Chen Y, Zhong K H, Zhang J M, Xu G G, Huang Z G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 138201 (in Chinese) [林洪斌, 林春, 陈越, 钟克华, 张健敏, 许桂贵, 黄志高 2021 物理学报 **70** 138201]
- [23] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 353
- [24] Grau-Crespo R, Hamad S, Catlow C R A, Leeuw N H D 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 256201
- [25] Sen S, Ghosh H 2016 *Eur. Phys. J. B* **89** 277
- [26] Binder K 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 693
- [27] Gale J D 1997 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 629
- [28] Huang L F, Rondinelli J M 2015 *Physical Review B* **92** 245126
- [29] Barry T I 1980 *ACS Symp. Ser.* **133** 681
- [30] Lee J B 1981 *Corrosion* **37** 467
- [31] Muñoz-Portero M J, García-Antón J, Guiñón J L, Pérez-Herranz V 2009 *Corros. Sci.* **51** 807
- [32] Nikolaychuk P A, Tyurin A G 2011 *Mater. Sci.* **24** 101
- [33] Protopopoff E, Marcus P 2012 *Electrochim. Acta* **63** 22
- [34] Wagman D D, Evans W H, Parker V B, Schemm R H, Halow I 1982 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** 2
- [35] Beverskog B, Puigdomenech I 1997 *Corrosion Science* **39** 969
- [36] Wu X W, Peng S, Feng B J, Tomoo Y, Yano T, Isamu S, Liu S Q, Huang K L 2011 *Chinese J. Inorg. Chem.* **26** 535 (in Chinese) [吴雄伟, 彭穗, 冯必钧, 山村朝雄, 矢野贵, 佐藤伊佐, 刘素琴, 黄可龙 2011 无机化学学报 **26** 535]
- [37] Gana S J, Egiebor N, Ankumah R O 2011 *Mater. Sci. Appl.* **2** 81
- [38] Nishimoto M, Muto I, Sugawara Y, Hara N 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** 3081
- [39] Choudhary L, Macdonald D D, Alfantazi A 2015 *Corrosion* **71** 1147
- [40] Alhasan R, Nasim M J, Jacob C, Gaucher C 2019 *Curr. Pharmacol. Rep.* **5** 163

# Electrochemical Pourbaix diagrams of monolayer MoSSe with different atomic ratios of chalcogens<sup>\*</sup>

Li Yan    Ma Xiang-Chao<sup>†</sup>    Huang Xi

(*School of Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710126, China*)

( Received 2 August 2022; revised manuscript received 4 December 2022 )

## Abstract

MoSSe material is a very promising photoelectric material, and its application environment is aqueous solution. However, there is no research of the electrochemical stability of MoSSe materials in aqueous solution. In this work, the Pourbaix diagrams of monolayer MoSSe with different atomic ratios of molybdenum, sulfur and selenium are constructed based on density functional theory, and the thermodynamic stabilities and electrochemical corrosion behaviors under different pH values and electrode potentials are studied. The study of the pourbaix diagram of MoSSe shows that part of the corrosion-free region of MoSSe exists within the stable region of water in the Pourbaix diagram, indicating that the MoSSe can exist stably in the water environment. Compared with alkaline solutions, MoSSe has good corrosion resistance in acidic solution and neutral solution. The Pourbaix diagram of  $\text{Mo}_4\text{S}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_6\text{Se}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_7\text{Se}$  and  $\text{Mo}_4\text{SSe}_7$  show that in the case of high molar fraction of sulfur in monolayer MoSSe with different atomic ratios of molybdenum, sulfur and selenium, the conditions for the stable existence of materials in aqueous solution can have a larger range, and the corrosion resistance becomes better. In the case of high molar fractions of selenium in monolayer MoSSe with different atomic ratios of molybdenum, sulfur and selenium, the range of conditions for the stable existence of materials in aqueous solution becomes smaller, and the corrosion resistance becomes worse. In this work, the stabilities and corrosion behaviors of monolayer MoSSe with different atomic ratios of molybdenum, sulfur and selenium in aqueous solution are predicted, and the degradation behaviors of MoSSe materials are further explored, which can provide theoretical guidance for the application of MoSSe materials in the field of optoelectronics.

**Keywords:** first principles, Pourbaix diagram, MoSSe material, stability

**PACS:** 64.75.-g, 71.15.Mb, 74.25.Bt, 82.45.Bb

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221567

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-04), the State Key Development Program for the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704298, 61904138) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xcma@xidian.edu.cn](mailto:xcma@xidian.edu.cn)



## 含有不同硫族元素原子比例的单层MoSSe电化学Pourbaix相图

李艳 马向超 黄曦

## Electrochemical Pourbaix diagrams of monolayer MoSSe with different atomic ratios of chalcogens

Li Yan Ma Xiang-Chao Huang Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 046401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221567

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221567>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

物理学报. 2022, 71(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO<sub>2</sub>正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

硅和钇双掺杂对  $\gamma$ -TiAl基合金稳定性和抗氧化性的影响

Effects of Si and Y co-doping on stability and oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl based alloys

物理学报. 2019, 68(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190490>

B2-和B19'-NiTi表面原子弛豫、表面能、电子结构及性能的理论研究

Theoretical study of atomic relaxation, surface energy, electronic structure and properties of B2- and B19'-NiTi surfaces

物理学报. 2019, 68(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181944>