

纳米结构二硫化钼的制备及其应用

翟英娇¹, 李金华¹, 楚学影¹, 徐铭泽¹, 李雪^{1,2}, 方铨^{1,3}, 魏志鹏³, 王晓华³

(1. 长春理工大学 国际纳米光子学与生物光子学联合研究中心, 长春 130022; 2. 吉林农业大学 信息技术学院, 长春 130118; 3. 高功率半导体激光国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 二硫化钼是一种典型的过渡金属二元化合物, 以其独特的化学、物理性能而备受关注。本文综述了纳米二硫化钼常见的多种形貌结构, 包括富勒烯状、球状、花状、线、片、棒、管状等; 概述了其常用的制备方法, 包括: 化学气相沉积法、高温硫化法、剥离法、电化学沉积法、水热及溶剂热法等; 总结了纳米结构二硫化钼在润滑、催化、光电器件等领域的研究进展, 最后展望了二硫化钼材料的研究前景。

关键词: 二硫化钼; 形貌结构; 材料制备; 光电器件; 综述

中图分类号: O469 文献标识码: A

Preparation and Application of Molybdenum Disulfide Nanostructures

ZHAI Ying-Jiao¹, LI Jin-Hua¹, CHU Xue-Ying¹, XU Ming-Ze¹, LI Xue^{1,2},
FANG Xuan^{1,3}, WEI Zhi-Peng³, WANG Xiao-Hua³

(1. School of Science, International Joint Research Center for Nanophotonics and Biophotonics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. College of Information Technology, Jilin Agriculture University, Changchun 130118, China; 3. State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS_2), a new binary transition-metal compound, has attracted much attention due to its unique physical and chemical properties. MoS_2 with different morphology structures were firstly reviewed, including inorganic fullerene-like, sphere-like, flower-like, wire, plate, rod, tube and so on. And then, the methods used to prepare MoS_2 nanomaterials were discussed, including chemical vapor deposition method, sulfurization process, exfoliation, electrodeposition, hydrothermal method, and solvothermal method. The applications of MoS_2 nanostructures in various fields were also summarized, such as lubrication, catalytic and photoelectric devices. Finally, the outlook for the research of this molybdenum disulfide nanomaterial was proposed.

Key words: molybdenum disulfide; morphology structure; material preparation; photoelectric device; review

石墨烯具有优异的光电性能, 吸引了广泛关注, 但该材料为零带隙材料, 缺少能带隙, 限制了其在光电器件等方面的应用。过渡金属二元化合物(MX_2)不仅具有与石墨烯相似的层状结构, 并且在润滑、催化、光电器件等方面拥有独特的性能, 成为了国内外研究热点。二硫化钼(MoS_2)作为一种典型的过

渡金属二元化合物, 具有类石墨烯结构, 层内 Mo 与 S 原子之间构成共价键, 结构稳定, 单层 MoS_2 的厚度为 0.65 nm。类石墨烯 MoS_2 具有一定的带隙能 (1.2~1.9 eV)。此外, Mo 和 S 为天然矿物, 储量丰富, 价格低廉, 增强了 MoS_2 在光电器件方面应用的可行性^[1]。

收稿日期: 2015-03-11; 收到修改稿日期: 2015-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(61204065, 61205193, 61307045, 61404009); 吉林省科技发展计划(20140520107JH, 20140204025GX)
National Natural Science Foundation of China (61204065, 61205193, 61307045, 61404009); Developing Project of Science and Technology of Jilin Province (20140520107JH, 20140204025GX)

作者简介: 翟英娇(1988-), 女, 博士研究生. E-mail: zhaiyingjiao0613@sina.com

通讯作者: 李金华, 教授. E-mail: jhli_cust@163.com

虽然 MoS_2 具有巨大的应用潜力,但存在着制备困难等问题,研究人员需要寻找更为有效的 MoS_2 的制备方法,弥补工艺制备方法中的不足,提高制备样品的质量,从而更好地应用于工业生产中。本文将对 MoS_2 的结构特性、形貌、制备方法及应用等方面展开介绍。

1 二硫化钼的结构及特性

MoS_2 为黑色固体粉末,具有金属光泽,其化学和热稳定性良好,可广泛应用于固体润滑剂和催化剂等方面。 MoS_2 价格低廉,不溶于水,但溶于王水、浓硫酸^[2]。单层 MoS_2 的结构与石墨烯类似,层内 Mo 原子与 S 原子之间形成共价键,且结构稳定,晶格参数为 $a=b=0.3160\text{ nm}$, $c=1.2294\text{ nm}$, $w=0.2975\text{ nm}$, $z=0.1586\text{ nm}$ 。

与层状石墨烯结构相比,类石墨烯 MoS_2 具有特殊的能带结构,其布里渊区的能带为一个平面,该中心与其平面上的任一点连线均构成一个波数矢量(k 矢量),分别对应一个相应的能级 $E(k)$,故类石墨烯 MoS_2 的能带展开图为布里渊区平面沿着高对称点的展开^[3]。类石墨烯 MoS_2 具有一定的带隙能(1.29~1.90 eV),其体材料为间接带隙半导体材料,禁带宽度为 1.29 eV,随着尺度的变小,单层 MoS_2 转变为直接带隙材料,禁带宽度为 1.90 eV,故由于类石墨烯 MoS_2 的能带隙可调,在光电器件方面具有可观的发展前景。

六方晶系结构的 MoS_2 具有各向异性的类石墨烯层状结构,金属 Mo 原子层夹在两个 S 原子层中间,形成典型的“三明治”结构。Mo-S 键较短,而 S-S 键长较长,在较强的共价键作用下,形成 S-Mo-S 键且在(001)的晶面方向沿着六方对称的结晶学原理进行堆叠。在层状 MoS_2 中,Mo 原子为六配位,形成 1T、2H、3R 型三种晶体结构,如图 1 所示。1T- MoS_2 为亚稳性,晶型结构具有金属性,Mo 原子为八面体配位,晶胞由 1 个 S-Mo-S 单分子层组

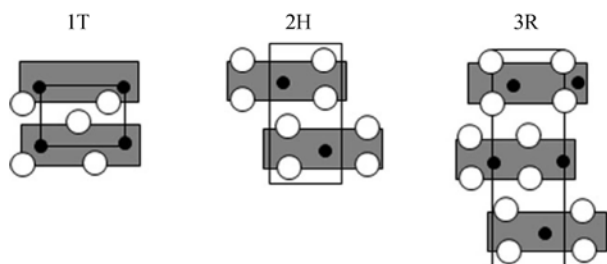


图 1 六方晶系 MoS_2 三种晶型的结构模型

Fig. 1 Three kinds of hexagonal MoS_2 crystal structure model

成。2H- MoS_2 为稳定相,晶型结构具有半导体性,Mo 原子为三角棱柱配位,晶胞由 2 个 S-Mo-S 单分子层组成,常温下存在典型的层状结构。3R- MoS_2 也为亚稳性,Mo 原子为三角棱柱配位,晶胞由 3 个 S-Mo-S 单分子层组成^[4]。

2 二硫化钼的形貌结构

MoS_2 作为一种典型的过渡金属硫化物,早期由于其良好的润滑性而备受关注,后来随着纳米科技的兴起, MoS_2 也在纳米尺度范围的研究中开拓了新的领域。1993 年 Tenne 等首次制备出富勒烯状 MoS_2 纳米粒子,因其特有性质引起广大研究人员的关注。

为了更好地研究不同形貌 MoS_2 的相关特性,国内外研究人员通过改变 pH、添加剂、反应温度和反应时间等实验条件制备了球、花、线、片、棒和管状等结构的 MoS_2 纳米材料。Tan 等^[5]利用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 调节 pH,通过水热法成功制备了 MoS_2 微米球和纳米球的结合体(图 2(a))。Zhu 等^[6]利用模板通过化学气相沉积法(CVD)成功获得了玫瑰花瓣状分层纳米结构 MoS_2 ,在析氢反应中表现出优异的结构特性(图 2(b))。Chen 等^[7]通过低温硫化作用成功制备了面向垂直的 MoO_3 - MoS_2 核-壳纳米线, MoO_3 核层材料可更好地进行电荷传输,而 MoS_2 壳层材料具有优异的催化活性,且在强酸中抗腐蚀能力较强(图 2(c))。Wu 等^[8]以 MoO_3 和单质 S 为原料,在氩气氛围中球磨 24 h,然后在氩气保护的管式炉中 900°C 保持 1 h,利用固态组装法获得六角的 MoS_2 纳米片,其尺寸约为 500 nm,且沿 c 轴方向堆叠生长。Lin 等^[9]以硅钨酸为添加剂,在聚四氟乙烯高压釜中加热至 220°C 反应 24 h,制备出直径约为 20~50 nm,长度达约 400~500 nm 的 MoS_2 纳米棒。Deepak 等^[10]

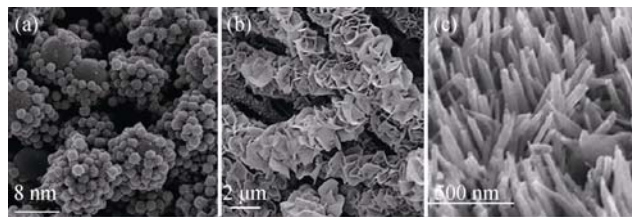


图 2 (a) MoS_2 空心微米球和纳米球的结合体的 SEM 照片^[5]; (b) 玫瑰花瓣状 MoS_2 的 SEM 照片^[6]; (c) MoO_3 - MoS_2 核-壳纳米线的 SEM 照片^[7]

Fig. 2 (a) SEM images of a hollow MoS_2 micro@nano-spheres^[5]; (b) Rose-petal-shaped MoS_2 hierarchical nanostructures^[6]; (c) Core-shell MoO_3 - MoS_2 nanowires^[7]

在 1000℃ 的管式炉中通入 N_2 , MoO_3 和 CSN_2H_4 通过化学气相沉积法充分反应, 获得高内表面积 MoS_2 纳米管, 纳米管直径为 200~800 nm。

3 二硫化钼的制备

MoS_2 纳米材料的制备方法根据前驱体的不同可以分为天然法和人工合成法。天然法制备 MoS_2 是采用浮选法、浸出剂、烘干提纯和机械研磨等方法获得纳米级 MoS_2 。此方法虽然可以大批量制备 MoS_2 , 但需要大量天然精矿, 生产成本低, 制约着 MoS_2 的应用前景, 所以研究人员力求研究出简单、低廉、产率高的制备方法。

目前 MoS_2 的制备方法层出不穷, 大致可分为化学合成法和物理合成法。化学合成法可以更好地控制纳米材料的结构、形貌、表面性能等, 主要包括气相法、液相法与固相法等^[11-14], 其中气相法主要有化学气相沉积法、高温硫化法等; 液相法则包括水热法、溶剂法、模板法、溶胶-凝胶等。常见的物理合成方法则有物理气相沉积法、机械研磨法、剥离法等。下面将对常见的制备方法进行简单的介绍。

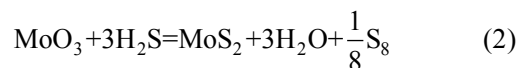
3.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法, 即固态硫源和钼源在高温情况下升华为气态的过程, 通过改变保护气体的比例来控制纳米 MoS_2 的结构^[15]。Shi 等^[16]利用低压化学气相沉积法(LPCVD)在商购 Au 箔片上成功制备了单层 MoS_2 (图 3(a)), 通过改变生长温度或者衬底位置使三角型单层 MoS_2 薄片尺寸由纳米级(200 nm, 图 3(b))变为微米级。Zhan 等^[17]通过化学气相沉积法在 SiO_2 衬底上大面积生长 MoS_2 原子层, 成功获得了厚度为 1~5 nm 的 MoS_2 原子层。

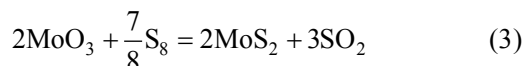
3.2 高温硫化法

高温硫化法, 即在高温环境、还原性气体保护下, 将钼源(MoO_3 、 $MoCl_3$ 等)中的六价钼还原到四

价钼, 然后在硫源(H_2S 、气态 S 单质)的硫化作用下, 制得纳米 MoS_2 ^[18]。钼源为 MoO_3 , 硫源为 H_2S 时硫化的反应机理为:



钼源为 MoO_3 , 硫源为 S 单质时硫化的反应机理为:



Kong 等^[19]在还原性气体(Ar 气)的保护下, 将钼源在 550℃ 反应 20 min, 然后在硫源中 220℃ 硫化成垂直排列层状 MoS_2 薄膜, 长度约 10 nm(图 4)。Cai 等^[20]将钼源(MoO_3)在空气环境下加热至 750℃ 并保持 8 h 后, 自然冷却至室温形成白色或黄色纤维状样品, 在单质硫的硫化作用下(350~1100℃, 4~10 h)制得六角形 MoS_2 微米片, 其中 850 K 硫化 8 h 制备的样品生长较为匀称。

3.3 剥离法

剥离法制备的纳米 MoS_2 结晶度好, 质量高, 无杂质, 且操作简单, 适用于制备单个器件, 但也存在一些不足, 如难以重复、不能批量生产等^[21]。Eda 等^[22]将反应物置于惰性气体(Ar 气)环境下反应 2 d, 得到剥离插层物 Li_xMoS_2 , 然后将样品清洗至中性成功制得了层状 MoS_2 (图 5(a)), 300℃ 退火后剥离材料由亚金属相转变为半导体的相。Liu 等^[23]通过电化学剥离法成功制备了大面积的 MoS_2 纳米片, MoS_2 与 Pt 线间为直流偏压(图 5(b))。Yin 等^[24]采用机械剥离法成功制备了单层 MoS_2 , 厚度约为 0.8 nm(图 5(c))。Gopalakrishnan 等^[25]通过液相剥离法成功制备了 MoS_2 量子点点缀的层状纳米结构 MoS_2 , MoS_2 量子点尺寸约为 2 nm, MoS_2 片横向尺寸约为 1 μm (图 5(d))。

3.4 电化学沉积法

电化学沉积法是可以自发进行的一种氧化还原

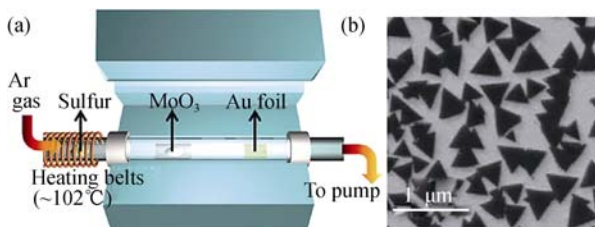


图 3 (a) LPCVD 设备实验装置图和(b) 生长温度为 530℃ 时三角型单层 MoS_2 薄片的 SEM 照片^[16]

Fig. 3 (a) Experimental setup of the LPCVD system and (b) SEM image of MoS_2 triangular flakes grown under temperature of 530℃^[16]

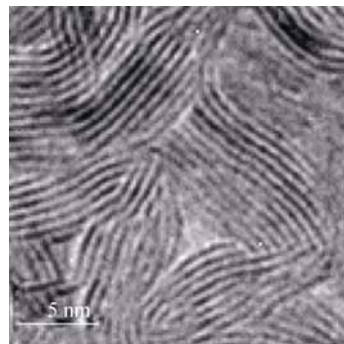


图 4 MoS_2 薄膜的 TEM 照片^[19]

Fig. 4 TEM image of MoS_2 films^[19]

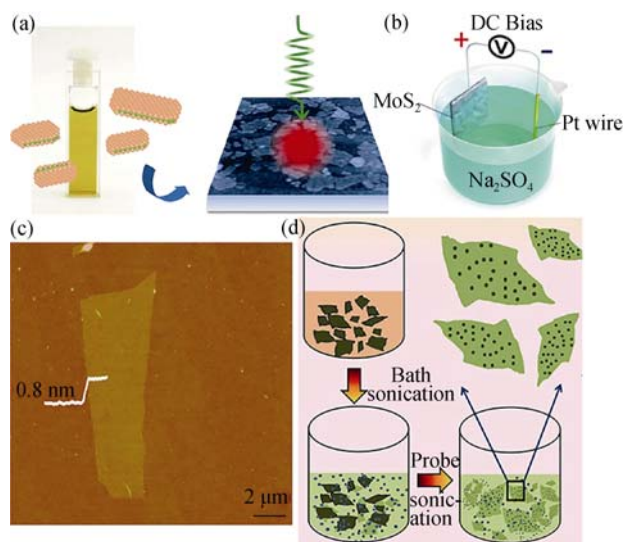


图 5 (a)化学剥离层状 MoS_2 设备实验装置图^[22], (b)电化学剥离块状 MoS_2 晶体的实验装置图^[23], (c)单层 MoS_2 的 AFM 照片^[24] 和(d) MoS_2 量子点点缀的 MoS_2 纳米片的实验装置图^[25]

Fig. 5 (a) Experimental setup of the chemically exfoliated MoS_2 system^[22]; (b) Schematic illustration of experimental setup for electrochemical exfoliation of bulk MoS_2 crystal^[23]; (c) AFM image of single-layer MoS_2 ^[24]; (d) Schematic representation of the synthesis procedure to obtain MoS_2 quantum dots interspersed in MoS_2 nanosheets^[25]

反应,即在适当装置和电解液间构成原电池,从而在电极上发生化学反应^[26]。Li 等^[27]在大小可调的高定向热解石墨(HOPG)表面通过电沉积法成功制备了 MoO_2 纳米线,然后在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2S 氛围下转变为 MoS_2 , MoS_2 纳米带为 2H 型晶体结构,厚度为 $2\sim 30\text{ nm}$ (图 6(a))。Kibsgaard 等^[28]采用模板与电沉积法结合成功合成了双重螺旋二十四面体 MoS_2 ,

MoS_2 网状物厚度约为 4 nm , 宽度约为 3 nm , 孔间的距离为 7 nm (图 6(b))。

3.5 水热和溶剂热法

水热和溶剂热法是指在高压釜中加入钼酸盐和硫化物,以去离子水或者有机溶剂作为溶剂,高温高压下经过一系列物理化学反应合成多种形态的硫化钼粉体,制得的样品尺寸可调,且纯度较高^[29-32]。Li 等^[33]以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 、水合肼为原料,以 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,通过溶剂热法合成了 MoS_2 粒子(图 7)。Tang 等^[34]在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水热反应生成花状纳米结构 MoS_2 ,通过改变 pH 值、表面活性剂的剂量研究其形貌变化。

4 二硫化钼的应用

19 世纪中期,美国将具有较弱范德华力的层状 MoS_2 用于马车的轴承上,从而达到降低摩擦力的作用。随着科技的快速发展, MoS_2 纳米材料在诸多方面有着重要的应用,如:润滑剂、催化剂、涂层材料和电子探针等;此外由于 MoS_2 为 P 型窄带隙半导体纳米材料,也广泛应用于太阳能电池、光电器件等方面。

4.1 摩擦学应用

2H- MoS_2 为典型的层状结构,其夹心层的上层 S 原子的弧对电子恰好延伸进上一夹心层的下层 S 原子群组成的带负电空穴区,反之亦然,故 2H- MoS_2 由于静电排斥作用而容易剪切,从而具有优异的润滑作用。而 1T- MoS_2 则为其夹心层的下层 S

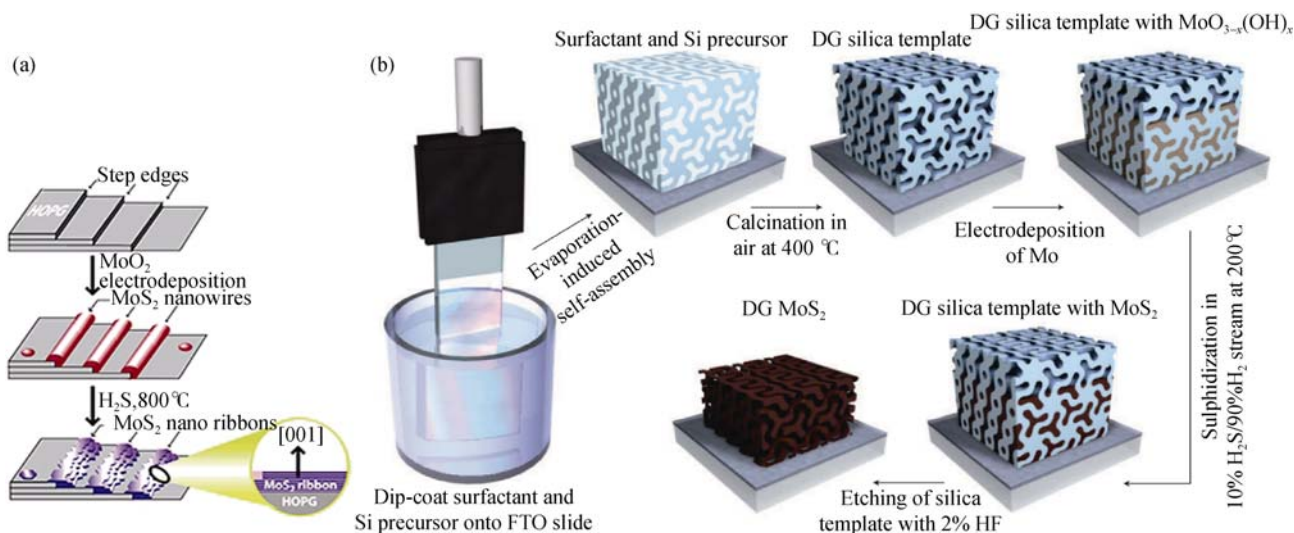
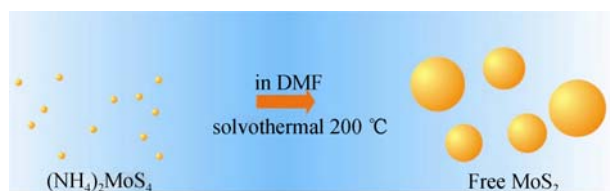


图 6 (a)电沉积/化学方法合成 2H- MoS_2 纳米带设备实验装置图^[27]和(b)双重螺旋二十四面体 MoS_2 的合成过程、结构模型^[28]

Fig. 6 (a) Electrochemical/chemical method for synthesizing 2H- MoS_2 nanoribbons^[27] and (b) synthesis procedure and structural model for double-gyroid MoS_2 ^[28]

图7 溶剂法合成 MoS_2 粒子的原理图^[33]Fig. 7 Schematic solvothermal synthesis with MoS_2 particles^[33]

原子延伸进下一夹心层的上层 S 原子组成带正电空穴区, 同理, 夹心层的下层 S 原子又延伸到上层 S 原子组成的带正电的空穴区中, 所以 1T- MoS_2 由于静电吸引作用, 增加抗剪切能力, 润滑性降低。 MoS_2 以其优异性质, 可被用作固体润滑剂、润滑油、润滑脂的添加剂等。由于在高载荷、高温环境中无法使用液体润滑, Rapoport 等^[35]成功制备了大批量的富勒烯状 MoS_2 纳米粒子作为固体润滑剂, 并研究其作用机理。

4.2 催化剂应用

纳米 MoS_2 为六方结构, 晶体棱角较多, 比表面积较大, 故在催化剂方面具有一定的应用前景^[36]。Li 等^[37]采用两步水热法成功制备了新型 $\text{MoS}_2@\text{SnO}_2$ 纳米花, 光照 100 min 后对甲基蓝溶液的降解率高达 90.5%(图 8(a))。Tan 等^[38]通过粘合剂成功合成了 $\text{MoS}_2@\text{ZnO}$ 纳米异质结, 其对甲基蓝溶液有明显的降解作用, 光照 100 min 后降解率高达 92.7%(图 8(b))。

4.3 光电器件方面应用

MoS_2 作为直接带隙半导体, 具有独特的光电特性, 在光电器件方面具有巨大的潜能^[39]。

(a) 场效应晶体管

Kwak 等^[40]在绝缘/ p^+ -Si 衬底上成功构造了多层 MoS_2 /石墨烯异质结器件, 如图 9(a)所示, 在#1 和#2

间形成石墨烯场效应晶体管, #3 和#4 之间形成 MoS_2 场效应晶体管, 沟道长度约为 10~20 μm 。Lopez-Sanchez 等^[41]利用单层 MoS_2 成功制备了光敏晶体管并应用于光电检测, 结果表明单层 MoS_2 光电晶体管在 561 nm 处光响应速度高达 880 A/W(图 9(b))。类石墨烯结构层状 MoS_2 场效应晶体管具体应用见文献^[42]。

(b) 集成电路和逻辑器件

随着电子市场的发展, 人们对产品的要求越来越高, 电子产品也逐渐小型化, 所以研究人员力求将多种器件集成在同一芯片上。Radisavljevic 等^[43]首次成功制备了二维半导体 MoS_2 集成电路, 该集成电路可以作为反相器, 能够将逻辑“1”变换到逻辑“0”, 室温环境下电压增益大于 1, 故可用于数字电路中(图 10(a))。Wang 等^[44]利用制备的双层 MoS_2 晶体管成功制造了集成电路, 该晶体管结构表面具有多种特性, 如电流饱和、高开关比($>10^7$)、具备导通状态下的电流密度($>23 \mu\text{A}/\mu\text{m}$)(如图 10(b))。

4.4 检测方面应用

纳米结构 MoS_2 具有较大的比表面积, 可以有效吸附气体分子, 所以对气体、光具有较强的敏感性, 可广泛应用于检测方面^[45]。

Lin 等^[46]首次发现 MoS_2 纳米片具有固有的过氧化物酶活性, 并在过氧化氢作用下可使四甲基联苯胺(TMB)呈蓝色, 并且反应取决于温度、pH、 H_2O_2 浓度和反应时间, 故通过此种高灵敏度、高选择性的比色法可以检测血清样品中的葡萄糖(图 11(a))。Liu 等^[47]利用硫化法与自组装法相结合成功制备了 MoS_2 -IO 纳米复合材料, 通过聚乙二醇修饰提高其稳定性, 并成功将二维过渡金属二硫化物复合材料应用于癌症治疗中(图 11(b))。Wang 等^[48]在

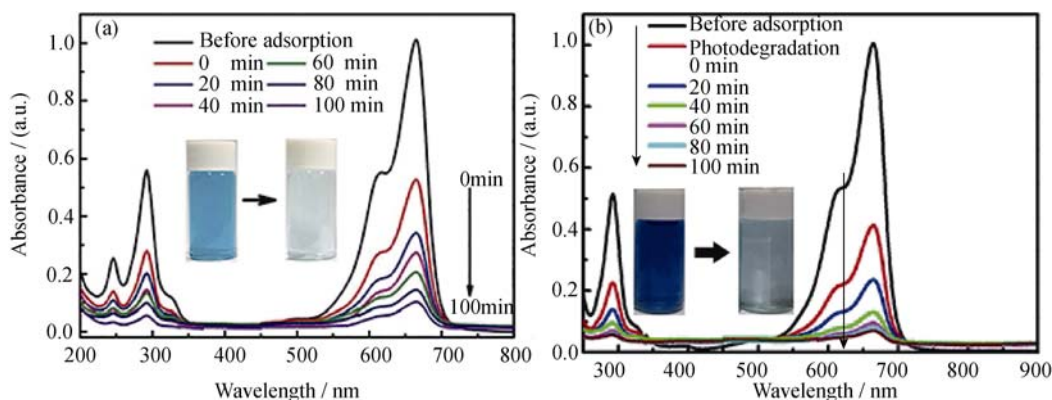


图8 (a) 甲基蓝水溶液($\text{MoS}_2@\text{SnO}_2$ 纳米花)降解前后的 UV-Vis 吸收图谱^[37]和(b)甲基蓝水溶液($\text{MoS}_2@\text{ZnO}$ 纳米异质结)降解前后的 UV-Vis 吸收图谱^[38]

Fig. 8 (a) UV-Vis absorption spectra of a MB solution at room temperature in the presence of $\text{MoS}_2@\text{SnO}_2$ nanoflowers^[37], (b) UV-Vis absorption spectra of MB solution in the presence of $\text{MoS}_2@\text{ZnO}$ nano-heterojunctions^[38]

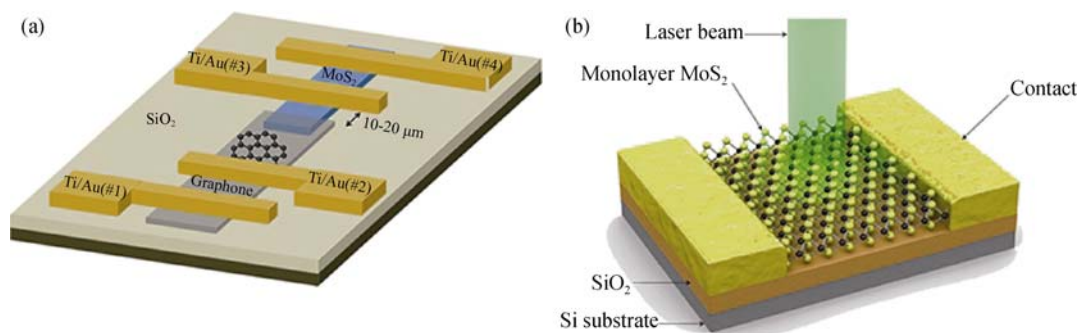


图 9 (a) MoS₂/石墨烯异质结器件的示意图^[40]和(b) 单层 MoS₂ 光电探测器的三维示意图^[41]
Fig. 9 (a) Schematic illustration of a MoS₂/graphene heterojunction device^[40] and (b) three-dimensional schematic view of the single-layer MoS₂ photodetector^[41]

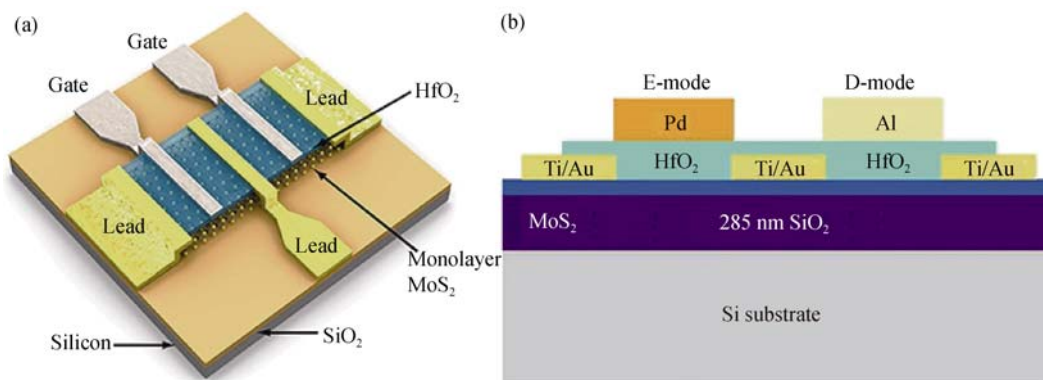


图 10 (a)单层 MoS₂ 的集成电路^[43]和(b)双层 MoS₂ 晶体管的集成电路^[44]
Fig. 10 (a) Integrated circuit based on single-layer MoS₂^[43] and (b) integrated circuit based on bilayer MoS₂ transistors^[44]

离子溶液中超声、离心混合物成功制备了层状 MoS₂-硫堇复合材料, 利用 MoS₂-硫堇复合材料制备了双链 DNA 电化学生物传感器, 并应用于人血清的循环 DNA 检测中, DNA 浓度范围为 0.09~1.9 ng/mL (图 11(c))。

4.5 锂离子电池方面应用

MoS₂ 材料层间距逐渐增大, 不仅降低了层间的作用力, 且使插入到层间的 Li⁺的势垒逐渐减弱, 增加电池的充电、放电电容量, 所以纳米结构 MoS₂ 可作为锂离子电池的阳极材料^[49]。由于 MoS₂ 是一种典型的半导体, 导电性能不是很理想, 而碳材料具有层状结构, 且导电性能良好, 因此现在许多研究人员将 MoS₂ 和 C 结合起来形成复合材料, 提高其导电性能, 从而提高电学性能。Luo 等^[50]利用 PVP 作为模板通过水热法成功制备了 MoS₂/C 微米球, 结果表明该电极具有良好的电化学性能, 循环 100 次后, 电容量仍为 575 mA/g。Chang 等^[51]通过液相法成功制备了 MoS₂/石墨烯复合物, 结果显示其具有优异的电学性能。

Hu 等^[52]通过水热法与退火相结合成功制备了三维花状 MoS₂/C 样品, 结果表明, MoS₂/C 纳米花

具有优异的电化学性能, 电流浓度为 100 mA/g 时, 电容量约为 888.1 mAh/g; 电流浓度为 1000 mA/g 时, 电容量仍可达到 511 mAh/g(图 12(a))。Wang 等^[53]通过溶剂热法成功制备了由洋葱状碳核(OLC)及 MoS₂ 纳米花瓣组成的海胆状 MoS₂/OLC 纳米复合材料, 并将其作为锂离子电池的阳极材料, 循环 60 次后, 电流浓度为 50 mA/g 时, 电容量约为 853 mAh/g (图 12(b))。

5 结束语

二硫化钼以其独特的结构性能克服了零带隙石墨烯材料缺点的同时仍具有其许多优点, 在诸多领域拥有巨大的潜能, 但是新型二硫化钼纳米材料的研究还有很多科学性问题有待解决。制备方法方面: 虽然目前已通过多种方法成功制备了 MoS₂ 纳米材料, 但是如何改进 MoS₂ 纳米材料的制备方法以达到简单、产率高、重复性好仍然是研究的重点; 光电器件的应用: 虽然纳米结构二硫化钼已广泛应用到多种器件中, 但是其结构及性能仍需进一步优化, 从而更好的应用于相关领域, 逐步取代其他材料制作器件。

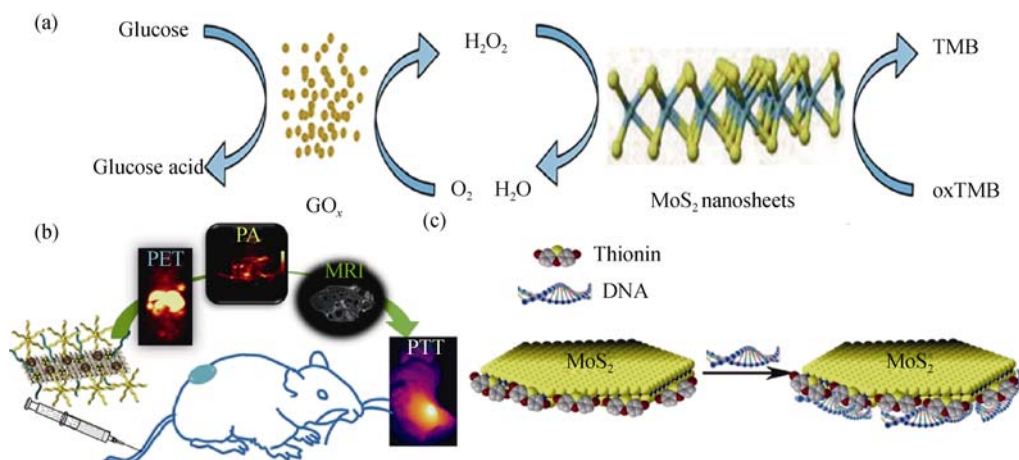


图 11 (a)葡萄糖氧化酶和 MoS₂ 纳米片检测葡萄糖的示意图^[46], (b)MoS₂-IO-PEG 的活体光照疗法示意图^[47]和(c) MoS₂-硫堇电化学传感器检测 DNA 的示意图^[48]

Fig. 11 (a) Schematic illustration of colorimetric detection of glucose by using glucose oxidase (GO_x) and MoS₂ nanosheet^[46], (b) schematic illustration of MoS₂-IO-PEG *in vivo* photothermal therapy^[47] and (c) schematic illustration of detection of DNA on MoS₂-thionin electrochemical sensors^[48]

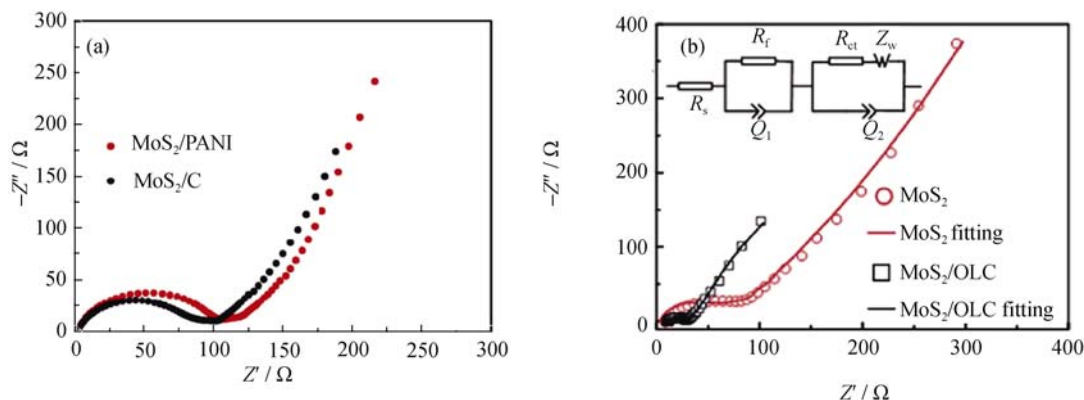


图 12 (a) 三维 MoS₂/PANI 和 MoS₂/C 纳米花的阻抗图谱^[52], (b)商用 MoS₂ 和海胆状 MoS₂/OLC 纳米材料的阻抗图谱^[53]
Fig. 12 (a) Nyquist plots of the 3D hierarchical MoS₂/PANI and MoS₂/C nanoflowers^[52], and (b) nyquist plots of the commercial MoS₂ and the synthesized MoS₂/OLC nano-urchins^[53]
The inset in (b) is the applied equivalent circuit

参考文献:

- [1] CONLEY H J, WANG B, ZIEGLER J I, *et al.* Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Letters*, 2013, **13**(8): 3626–3630.
- [2] BHATTACHARYYA S, PANDEY T, SINGH A K. Effect of strain on electronic and thermoelectric properties of few layers to bulk MoS₂. *Nanotechnology*, 2014, **25**(46): 465701.
- [3] MAK K F, LEE C, HONE J, *et al.* Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 2010, **105**(13): 13685.
- [4] SHI Y M, ZHOU W, LU A Y, *et al.* Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates. *Nano letters*, 2012, **12**(6): 2784–2791.
- [5] TAN Y H, YU K, YANG T, *et al.* The combinations of hollow MoS₂ micro@nanospheres: one-step synthesis, excellent photocatalytic and humidity sensing properties. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**: 5422–5430.
- [6] ZHU H, DU M L, ZHANG M, *et al.* The design and construction of 3D rose-petal-shaped MoS₂ hierarchical nanostructures with structure-sensitive properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(21): 7680–7685.
- [7] CHEN Z, CUMMINS D, REINECKE B N, *et al.* Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials. *Nano Letters*, 2011, **11**(10): 4168–4175.
- [8] WU Z Z, WANG D Z, LIANG X, *et al.* Novel hexagonal MoS₂ nanoplates formed by solid-state assembly of nanosheets. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(12): 1973–1976.
- [9] LIN H T, CHEN X Y, Li H L, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods. *Materials Letters*, 2010, **64**:

- 1748–1750.
- [10] DEEPAK F L, MAYORAL A, YACAMAN M J. Faceted MoS₂ nanotubes and nanoflowers. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **118**(2): 392–397.
- [11] YU Y, HUANG S Y, LI Y, *et al.* Layer-dependent electrocatalysis of MoS₂ for hydrogen evolution. *Nano Letters*, 2014, **14**(2): 553–558.
- [12] DING S, ZHANG D, CHEN J S, *et al.* Facile synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties. *Nanoscale*, 2012, **4**(1): 95–98.
- [13] CAI Y, YANG X, LIANG T, *et al.* Easy incorporation of single-walled carbon nanotubes into two-dimensional MoS₂ for high-performance hydrogen evolution. *Nanotechnology*, 2014, **25**(46): 465401.
- [14] SU S, SUN H F, XU F, *et al.* Highly sensitive and selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using gold nanoparticles - decorated MoS₂ nanosheets modified electrode. *Electroanalysis*, 2013, **25**(11): 2523–2529.
- [15] MANNEBACH E M, DUERLOO K A N, PELLOUCHOU L A, *et al.* Ultrafast electronic and structural response of monolayer MoS₂ under intense photoexcitation conditions. *ACS Nano*, 2014, **8**(10): 10734–10742.
- [16] SHI J P, MA D L, HAN G F, *et al.* Controllable growth and transfer of monolayer MoS₂ on Au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction. *ACS Nano*, 2014, **8**(10): 10196–10204.
- [17] ZHAN Y J, LIU Z, NAJMAEI S, *et al.* Large - area vapor - phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*, 2012, **8**(7): 966–971.
- [18] LIU K K, ZHANG W, LEE Y H, *et al.* Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano Letters*, 2012, **12**(3): 1538–1544.
- [19] KONG D, WANG H, CHA J J, *et al.* Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. *Nano Letters*, 2013, **13**(3): 1341–1347.
- [20] CAI G M, JIAN J K, CHEN X L, *et al.* Regular hexagonal MoS₂ microflakes grown from MoO₃ precursor. *Applied Physics A*, 2007, **89**(3): 783–788.
- [21] MCDONNELL S, ADDOU R, BUIE C, *et al.* Defect-dominated doping and contact resistance in MoS₂. *ACS Nano*, 2014, **8**(3): 2880–2888.
- [22] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, *et al.* Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, 2011, **11**(12): 5111–5116.
- [23] LIU N, KIM P, KIM J H, *et al.* Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation. *ACS Nano*, 2014, **8**(7): 6902–6910.
- [24] YIN Z Y, LI H, LI H, *et al.* Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2011, **6**(1): 74–80.
- [25] GOPALAKRISHNAN D, DAMIEN D, SHAIJUMON M M. MoS₂ quantum dots interspersed exfoliated MoS₂ nanosheets. *ACS Nano*, 2014, **8**(5): 5297–5303.
- [26] MAIJENBURG A W, REGIS M, HATTORI A N, *et al.* MoS₂ nanocube structures as catalysts for electrochemical H₂ evolution from acidic aqueous solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(3): 2003–2010.
- [27] LI Q, WALTER E C, VAM DER VEER W E, *et al.* Molybdenum disulfide nanowires and nanoribbons by electrochemical/chemical synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(8): 3169–3182.
- [28] KIBSGAARD J, CHEN Z B, REINECKE B N, *et al.* Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nature Materials*, 2012, **11**(11): 963–969.
- [29] MA C B, QI X, CHEN B, *et al.* MoS₂ nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2014, **6**(11): 5624–5629.
- [30] LIU H, SU X, DUAN C Y, *et al.* A novel hydrogen peroxide biosensor based on immobilized hemoglobin in 3D flower-like MoS₂ microspheres structure. *Materials Letters*, 2014, **122**: 182–185.
- [31] LI G W, LI C S, TANG H, *et al.* Synthesis and characterization of hollow MoS₂ microspheres grown from MoO₃ precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **501**(2): 275–281.
- [32] ZHANG L, LOU X W D. Hierarchical MoS₂ shells supported on carbon spheres for highly reversible lithium storage. *Chemistry-A European Journal*, 2014, **20**(18): 5219–5223.
- [33] LI Y G, WANG H L, XIE L M, *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(19): 7296–7299.
- [34] TANG G G, SUN J R, CHEN W, *et al.* Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and tribological properties of flower-like MoS₂ nanostructures. *Micro & Nano Letters*, 2013, **8**(3): 164–168.
- [35] RAPOPORT L, FLEISCHER N, TENNE R. Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(18): 1782–1788.
- [36] YUWEN L H, XU F, XUE B, *et al.* General synthesis of noble metal (Au, Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified MoS₂ nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd–MoS₂ for methanol oxidation. *Nanoscale*, 2014, **6**: 5762–5769.
- [37] LI J Z, YU K, TAN Y H, *et al.* Facile synthesis of novel MoS₂@SnO₂ hetero-nanoflowers and enhanced photocatalysis and field-emission properties. *Dalton Transactions*, 2014, **43**(34): 13136–13144.
- [38] TAN Y H, YU K, LI J Z, *et al.* MoS₂@ ZnO nano-heterojunctions

- with enhanced photocatalysis and field emission properties. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(6): 064305.
- [39] YOU X Q, LIU N, LEE C J, *et al.* An electrochemical route to MoS₂ nanosheets for device applications. *Materials Letters*, 2014, **121**: 31–35.
- [40] KWAK J Y, HWANG J, CALDERON B, *et al.* Electrical characteristics of multilayer MoS₂ FET's with MoS₂/graphene heterojunction contacts. *Nano Letters*, 2014, **14**(8): 4511–4516.
- [41] LOPEZ-SANCHEZ O, LEMBKE D, KAYCI M, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**(7): 497–501.
- [42] LI X, LI J H, WANG X H, *et al.* Preparation, applications of two-Dimensional graphene-like molybdenum disulfide. *Integrated Ferroelectrics*, 2014, **158**: 26–42.
- [43] RADISAVLJEVIC B, WHITWICK M B, KIS A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂. *ACS Nano*, 2011, **5**(12): 9934–9938.
- [44] WANG H, YU L, LEE Y H, *et al.* Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors. *Nano Letters*, 2012, **12**(9): 4674–4680.
- [45] LOO A H, BONANNI A, AMBROSI A, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS₂) nanoflakes as inherently electroactive labels for DNA hybridization detection. *Nanoscale*, 2014, **6**: 11971–11975.
- [46] LIN T R, ZHONG L S, GUO L Q, *et al.* Seeing diabetes: visual detection of glucose based on the intrinsic peroxidase-like activity of MoS₂ nanosheets. *Nanoscale*, 2014, **6**(20): 11856–11862.
- [47] LIU T, SHI S X, LIANG C, *et al.* Iron oxide decorated MoS₂ nanosheets with double PEGylation for chelator-free radiolabeling and multimodal imaging guided photothermal therapy. *ACS Nano*, 2015, **9**(1): 950–960.
- [48] WANG T Y, ZHU R Z, ZHUO J Q, *et al.* Direct detection of DNA below ppb level based on thionin-functionalized layered MoS₂ electrochemical sensors. *Analytical Chemistry*, 2014, **86**(24): 12064–12069.
- [49] XU X, FAN Z Y, DING S J, *et al.* Fabrication of MoS₂ nanosheet@TiO₂ nanotube hybrid nanostructures for lithium storage. *Nanoscale*, 2014, **6**(10): 5245–5250.
- [50] LUO H, ZHANG L Z, YUE L. Synthesis of MoS₂/C submicrosphere by PVP-assisted hydrothermal method for lithium ion battery. *Advanced Materials Research*, 2012, **531**: 471–477.
- [51] CHANG K, CHEN W X. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 4720–4728.
- [52] HU L R, REN Y M, YANG H X, *et al.* Fabrication of 3D hierarchical MoS₂/Polyaniline and MoS₂/C architectures for lithium-ion battery applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(16): 14644–14652.
- [53] WANG Y, XING G Z, HAN Z J, *et al.* Pre-lithiation of onion-like carbon/MoS₂ nano-urchin anodes for high-performance rechargeable lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6**: 8884–8890.