

二硫化钼基纳米复合材料的构筑与应用

陈德良, 董会娜, 张 锐

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 二硫化钼(MoS_2) 具有典型的层状结构, 易于形成寡层 MoS_2 纳米片, 具有丰富的光、电、催化性能, 在光电信息与能源转换等领域有广泛应用潜力. 采用含钼化工原料并通过湿化学、气相沉积等方法制备寡层 MoS_2 纳米片, 继而构筑 MoS_2 纳米片基功能纳米复合材料, 是目前国内外的研究热点; 但是, 以化工钼试剂为原料制备 MoS_2 纳米片的工艺路线长且不绿色. 而辉钼矿是以层状 MoS_2 为主要组分的矿物, 在我国储量大, 是制备寡层 MoS_2 纳米材料的良好原料, 因此, 以经提纯处理的层状结构辉钼矿为直接原料, 采用插层-剥离技术制备寡层 MoS_2 纳米片是一种低碳经济途径.

关键词: 辉钼矿; 二硫化钼; 二维层状结构; 插层与剥离; 矿物材料; 功能复合材料

中图分类号: TQ110, TD985 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.06.005

0 引言

辉钼矿在我国储量大, 主要成分为层状结构二硫化钼(MoS_2), 其物化性能丰富、应用前景广阔, 研究基于辉钼矿“新材料”利用的基础科学问题, 具有重要的理论意义与经济价值. 我国钼矿资源保有储量约 840 万 t, 约占世界 25%, 居世界首位, 其中河南境内钼矿资源占全国近 30%, 洛阳栾川有“中国钼都”之称. 作为最具工业价值的钼矿资源, 辉钼矿的主要成分是二硫化钼, 具有典型的层状结构和半导体特性, 在高温高压固体润滑剂、整流和换能电子器件、复杂烃类的加氢脱硫催化剂、释氢催化剂、储能材料等领域具有广阔的应用前景. 辉钼矿属不可再生资源, 探索其精深加工方法及高性能材料化应用, 是钼矿产业可持续发展的必由之路, 对促进矿业经济的低碳绿色转型发展具有现实意义.

二维层状纳米结构在光学、电子、催化等领域具有突出的优异特性与潜在应用^[1], 而剥离层状结构固体是制备高质量的近原子层厚度的二维纳米材料的有效途径^[2]. 层状结构固体很多, 包括石墨、六方 BN、 MoS_2 等过渡金属硫族化合物、 MoCl_2 等金属卤化物、 MoO_3 等氧化物、层状磷酸

盐、黏土、 Ti_3C_2 等, 具有丰富的电学、光学、力学、电化学与催化性能^[3-4], 它们层内是强的化学键结合, 而层间靠较弱的范德华力维系三维结构. 氧化还原、热冲击、超声空化、离子交换、离子插层、机械剪切等作用可克服层间的范德华力而剥离成二维纳米片, 而层内强的化学键保证了纳米片的稳定性(图 1(a))^[4-5]. 层状结构剥离以后, 可使大量层间界面变为外表面而增加比表面积, 为催化、吸附、气敏等应用创造无限可能; 此外, 剥离所得的寡层二维纳米结构, 由于电子结构的改变, 可能出现前所未有的光、电性能^[6-7]. 相对于化学合成, 层状固体剥离法具有可预见性, 易得大面积、单晶原子层厚的二维纳米片结构^[8], 是宏量制备二维纳米片晶材料的重要方法, 也是目前材料研究的热点与前沿.

团聚(或堆叠)是单一低维纳米结构(尤其是超薄二维纳米片)在使用过程面临的难题. 克服团聚与功能化是二维纳米晶得以有效利用的基本前提, 锚固功能第二相纳米晶、构筑多级复合纳米材料是克服团聚并实现功能化的有效途径^[9]. 基于二维纳米片的杂化复合, 锚固功能第二相纳米晶, 构筑多维、多功能纳米复合材料具有诸多优势. 第二相纳米晶的锚固杂化, 藉“纸牌屋”空间

收稿日期: 2015-07-20; 修订日期: 2015-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574205, 51172211); 中国博士后科学基金资助项目(2013M531682, 2014T70682); 河南省高校创新人才资助项目(14HASTIT011); 河南省杰出青年基金资助项目(154100510003)

作者简介: 陈德良(1975—), 男, 湖南祁阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事纳米陶瓷与功能复合材料研究, E-mail: dlchen@zzu.edu.cn.

位阻效应从而克服纳米片的重新堆叠难题(图1(b));同时,第二相纳米晶的锚固为功能导向设计复合材料提供了更多手段.基于二维纳米片锚固杂化低维纳米晶,形成多级复合纳米结构,为气

体与液体分子、离子的扩散提供快速通道;同时,第二功能相纳米晶与纳米片形成异质结而诱导协同效应,可大幅提高纳米复合材料的储能、催化、化学传感等应用性能.

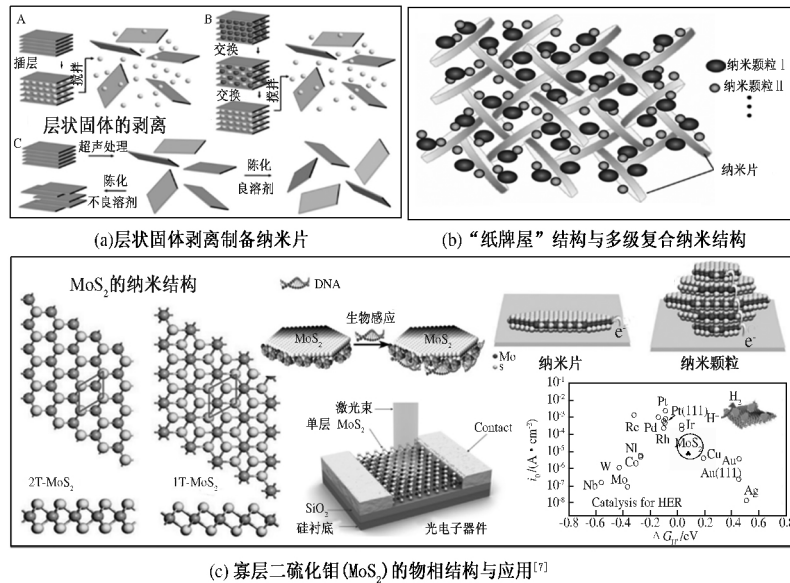


图1 层状固体剥离工艺与二维纳米结构材料

Fig.1 Exfoliation of layered solids and two-dimensional nano-materials

低维 MoS_2 纳米片及其复合材料具有丰富的物化特性,在催化、能源转换与储存、环境净化、润滑等领域得到广泛应用,可控宏量、廉价绿色地制备 MoS_2 基材料具有重要的理论意义与经济价值.二维 MoS_2 纳米片拥有奇特的维度与尺寸相关的摩擦学、电学、光学、催化性能,在场效应晶体管、光电子元件、释氢与加氢脱硫催化剂、电化学储能、高压真空固体润滑剂等方面具有广阔应用前景^[10-12].块体 MoS_2 为间接能隙半导体($E_g = 1.2 \text{ eV}$),而其单层结构则是能隙为 1.8 eV 的直接能隙半导体,具有荧光特性,可作生物标识剂,也是有效的太阳光吸收剂;尤其是 MoS_2 纳米晶具有优异的产氢催化性能,有望取代 Pt 等贵金属,大幅降低成本(图1(c)),此外, MoS_2 基纳米复合材料可做锂(钠)离子电池的电极. 2H-MoS_2 纳米片具有半导体性质,而 1T-MoS_2 纳米片则具有金属特性(图1(c)),并且这两种物相与片层结构调整对催化性能有重要影响. 2H-MoS_2 纳米片是继石墨烯之后最具应用潜力的半导体二维纳米材料之一^[13].寡层 MoS_2 纳米片的可控宏量制备及其性能调控是目前国际研究的热点与前沿^[14].

以我国储量丰富的层状辉钼矿为研究对象,经超细、分选与提纯制得的 MoS_2 微粉为起始物,

以环境友好的醇/水、超临界 CO_2 等为剥离介质,藉“砂磨-超声”、“剪切-超声”等多力场耦合作用剥离辉钼矿,制备寡层 MoS_2 纳米片;并以所得寡层 MoS_2 纳米片为基体,藉功能导向锚固杂化功能第二相,构筑催化产氢、储能电极、化学传感的新材料,对深化理解层状固体矿物的插层剥离规律、促进矿物-材料学科交叉融合发展具有重要的科学价值,对促进矿业经济的低碳、精细化发展具有现实意义.

1 辉钼矿开发利用研究进展

1.1 辉钼矿的高效分离

辉钼矿与黄铜矿、石英等脉石矿物的物理分离,可制备辉钼矿粗精矿.辉钼矿表面疏水,浮选分离辉钼矿与脉石获得辉钼矿精矿是目前的有效方法^[15].郑州大学刘炯天等^[16]将旋流-静态微泡浮选柱应用于辉钼矿的分选.中南大学范子恒等^[17]通过单矿物试验为辉钼矿与黄铜矿的分离找到了合适的药剂制度.中南大学陈立等^[18]研究了辉钼矿浮选体系中的界面作用,明确了影响辉钼矿浮选指标的决定性因素是捕收剂在矿浆中的分散性.武汉科技大学张兴旺等^[19]研究了微细粒辉钼矿的浮选特性,发现粒度越细浮选效果越差.日本 Hirajima 等^[20]利用等离子体预处理矿

石,显著提高辉钼矿与黄铜矿浮选分离的选择性.目前已有的浮选技术能满足辉钼矿分选要求.

1.2 辉钼矿的提纯

去除辉钼矿粗精矿中少量杂质矿物、残留药剂等可制备高纯辉钼矿(优质精矿).物理提纯、强化浮选和化学浸出等是提纯普通钼精矿制备优质辉钼矿精矿的有效途径^[21].物理提纯包括磨矿-筛分法和剪切絮凝法,后者可将钼精矿中的 MoS_2 含量提高到 97.8% 以上.制备优质辉钼矿精矿的强化浮选法是通过添加调整剂和多段再磨,对普通钼精矿进一步细磨或擦洗,脱去部分烃类油物质,打散聚团,使辉钼矿单体与夹杂的脉石颗粒解离分散并经多段浮选而精选出优质辉钼矿精矿^[22].化学浸出法包括盐酸浸出、氯盐浸出、氰化浸出和氟化浸出等^[23].盐酸浸出法利用 HCl 与方解石(CaCO_3)和方铅矿(PbS)反应生成可溶性 CaCl_2 与 PbCl_2 (加热)而除去方解石和方铅矿杂质.氯盐浸出法利用 FeCl_3 氧化黄铜矿和方铅矿生成 CuCl_2 和 PbCl_2 ,进而加入氯盐(如 NaCl 、 CaCl_2),使 CuCl_2 和 PbCl_2 等难溶物络合成 CuCl_3^- 和 PbCl_3^- 等可溶性络离子而除去.氰化浸出法利用氰化钠与杂质矿物硫化铜表面的铜离子反应生成可溶性铜络离子,可去除大部分次生铜矿物.氟化浸出法利用氢氟酸在强酸性且 80 °C 下与石英等硅类杂质矿物反应生成可溶性硅氟酸盐,从而除去硅类杂质矿物.普通钼精矿经过物理与化学提纯,可得到 MoS_2 含量达 99% 以上的辉钼矿精矿.

1.3 辉钼矿的高值利用

辉钼矿精矿经冶炼、加工,可制备金属钼粉、钼炉料、含钼化工试剂与功能材料.钼精矿通常经氧化焙烧和湿法浸出冶炼成金属钼粉、钼炉料或化工原料.氧化焙烧法将辉钼矿在氧化性条件下焙烧得到焙砂,然后用升华法或湿法制备三氧化钼,再经氢还原生产金属钼粉^[24].近年来研究人员开发了包括添加碱性物质焙烧工艺(有利于钼铼分离)、部分还原焙烧工艺、直接热解工艺等新方法,具有节能、环保等优点^[25].湿法浸出是在矿浆状态下强氧化反应将 MoS_2 氧化浸出,包括硝酸浸出法、氧压酸煮法、氧压碱煮法、次氯酸钠法、氯碱法、电氧化法等,最后产品多数是 H_2MoO_4 或 Na_2MoO_4 ^[26].另一方面,优质辉钼矿精矿是制备高纯超细二硫化钼粉体的原料.高纯超细辉钼矿中 MoS_2 的含量可高达 98% 以上,其本身经短流程处理就是高档固体润滑剂、催化剂、光电功能材料.Simeonov 等^[27]将球磨活化辉钼矿制备的

MoS_2 微粉用作 CO 加氢合成醇的催化剂,其成本比用钼酸铵制得的催化剂显著降低.英国曼彻斯特大学 Savjani 等^[28]以辉钼矿为原料,在 NMP 溶液中超声剥离,得到边长 200 ~ 600 nm、结晶好的寡层 MoS_2 纳米片.以天然辉钼矿为直接原料制备功能材料是辉钼矿绿色、低碳利用的新方向,但是,这方面的研究刚起步,基本理论与相关技术稀缺.

综上,辉钼矿的分选与提纯技术比较成熟,可获得 MoS_2 含量在 99% 以上的高纯辉钼矿.目前,辉钼矿精矿主要用作制备金属钼粉、钼炉料或钼酸盐等化学试剂的原料,而直接以天然辉钼矿为起始物,经活化、剥离等深加工直接开发高性能功能材料的研究很少,亟需深入研究.

2 “自下而上”途径制 MoS_2 纳米晶

2.1 溶剂热(水热)法制备 MoS_2 纳米晶

溶剂热(水热)法是在液相密闭介质中 200 ~ 240 °C 下生长 MoS_2 纳米晶.天津大学 Zhuo^[29]以 L-巯基丙氨酸为 S 源、以混杂 MoO_3 -EDA 纳米线为 Mo 源兼模板,200 °C 水热法制得了由 MoS_2 纳米片构成的纳米管,其可见光响应电流密度达 0.67 mA/mg.香港科技大学 Zheng 等^[30]以含胍、二甲基甲酰胺(DMF)的水溶液为介质,200 °C 处理已插层硫代钼酸铵的 GO,利用 GO 层间限域生长了 MoS_2 纳米片,所得 MoS_2/rGO 混杂结构呈现优异的释氢(HER)催化性能(起始电位 $U_{\text{onset}} = 140$ mV、Tafel 斜率 $T_{\text{fs}} = 41$ mV/dec).韩国成均馆大学 Zhang 等^[31]240 °C 水热处理含有 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、硫脲、GO、冰醋酸的水溶液,制得了超薄 MoS_2 纳米片与 rGO 的复合物,以 3% 质量分数 MoS_2/rGO 为活性物质的锂离子电池负极具有突出的倍率性能与循环稳定性(709 mA·h·g⁻¹·°C⁻¹,50 次循环后能量密度 860 mA·h·g⁻¹·°C⁻¹).溶剂热法适于原位合成 MoS_2 纳米晶,但有压力、温度高、较危险,产物结构稳定差,宏量制备寡层 MoS_2 纳米片有困难.

2.2 单源前驱物热分解制备 MoS_2 薄膜

以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 等硫代钼酸盐为前驱物,热分解法制备 MoS_2 纳米薄膜.台湾科学院 Liu 等^[32]以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的 DMF 溶液为源,在蓝宝石或 SiO_2/Si 晶片上 500 °C Ar-H_2 气氛下、1 000 °C / Ar-S 气氛下两步热解制得了寡层 MoS_2 薄膜,所得 3L- MoS_2 薄膜制作的场效应晶体管的开/关电流比达 10^5 ,电子迁移率达 6 cm²/(V·s).美国加

利福尼亚大学 George 等^[33]将含 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液旋涂到 SiO_2/Si 片,Ar/ H_2 气氛480℃分解,Ar气氛1000℃结晶,制得高结晶 MoS_2 薄膜;以该膜为沟道制得的背栅场效应晶体管的电子迁移率约为 $0.1\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.单元前躯体热分解法可制备较大面积的 MoS_2 薄膜,但是此法在热分解过程中放出大量 H_2S 、 NH_3 等有害气体,并且所得 MoS_2 片尺寸较小,厚度均匀性难控制.

2.3 化学气相沉积法制备寡层 MoS_2 薄膜

以元素S、金属Mo或 MoO_3 为起始物,采用化学气相沉积法(CVD)制备寡层 MoS_2 薄膜.美国斯坦福大学 Kong 等^[34]以预先生长在Si基板上的Mo纳米膜(厚约50 nm)为Mo源,Ar气氛550℃下热蒸发S粉,制得原位气相生长垂直取向的 MoS_2 纳米片薄膜;该膜主要以“边”为暴露位点,具有显著提高的HER活性;Wang 等^[35]继而利用电化学插 Li^+ 调控 MoS_2 薄膜的层间距,使其由2H半导体相变为1T金属相,从而使HER的Tafel斜率由115~123 mV/dec下降到43~47 mV/dec.美国莱斯大学 Zhan 等^[36]采用类似CVD法,分别以S粉与预先涂覆于 SiO_2 衬底的Mo膜为S源和Mo源,在 N_2 气氛500~750℃下制得沿 SiO_2 衬底平面生长的寡层 MoS_2 薄层(2~4层),其电阻为 $1.46\times 10^4\sim 2.84\times 10^4\ \Omega$.北卡罗莱纳州立大学 Yu 等^[37]以 MoCl_5 与S粉为反应物,采用低压CVD法在蓝宝石上Ar气氛800℃下制得了层数可控的 MoS_2 薄膜,它具有良好的光致发光与场效应特性.清华大学 Wang 等^[38]以S、 MoO_3 为源,650~950℃下S蒸气还原 MoO_3 蒸气,生成了菱形 MoS_2 纳米片(边长约10 μm),其场效应晶体管的开/关电流比约达 10^6 、场效迁移率约为 $0.3\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.北京大学 Zhang 等^[39-40]采用低压CVD法蒸发 MoO_3 与S粉,在 SrTiO_3 (100)基底上生长出枝化单层 MoS_2 片,它表现出良好的HER催化性能($T_{\text{is}}=73\text{ mV/dec}$);采用该方法在金箔上则可生长出边长可调(200 nm~50 μm)的单层 MoS_2 ,其电催化HER性能优异($T_{\text{is}}=61\text{ mV/dec}$,氢交换电流密度 38.1 A/cm^2)^[40].中国科学院物理所 Zhang 等^[41]以高纯S、 MoO_3 粉末为原料,在 SiO_2/Si 基底上CVD法制备了大小可控 MoS_2 单层(边长20 nm~1 μm),其场效应管的开/关电流比为 10^6 、电子迁移率为 $7\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.英国牛津大学 Wang 等^[42]以S粉、 MoO_3 粉为

原料,在 SiO_2/Si 基底上Ar气氛CVD生长出了 MoS_2 纳米片.采用CVD法可以制备高质量的寡层 MoS_2 薄膜,其层厚、面积大小等可以调控,并且具有良好的电催化、场效应、可见光响应特性,但是,CVD法设备复杂且难以量产.由此可见,大面积、连续、均匀寡层 MoS_2 薄膜的制备仍是一个难题;同时,CVD法会产生大量有毒废气,且S与Mo蒸气的利用率低.

2.4 光热烧蚀法制备 MoS_2 纳米颗粒

光热烧蚀法是在含S气氛中烧蚀钼靶制备 MoS_2 纳米晶.天津大学 Cui 等^[43]采用毫秒激光在二甲基三硫($\text{CH}_3\text{-S-S-S-CH}_3$)气氛中烧蚀Mo靶,制得了类富勒烯 MoS_2 纳米颗粒,在400~500 K具有超快的光响应性能.以色列 Albu-yaron 等^[44]研究了高辐照太阳炉烧蚀诱导 MoS_2 纳米颗粒的结构与物相变化(由八面体到近球壳的连续演变).可见,激光烧蚀法是制备 MoS_2 纳米颗粒的好方法,但是激光源比较昂贵,产量小.

3 “自上而下”途径制 MoS_2 纳米晶

3.1 离子插层化学法

离子插层化学法是以有机锂、钠盐为插层剂,经氧化还原反应剥离 MoS_2 固体来制备 MoS_2 纳米片.新加坡南洋理工大学 Ambrosi 等^[45]先将不同有机锂(甲基锂、正丁基锂、叔丁基锂)与 MoS_2 微粉(粒径2 μm)在Ar气氛有机介质中室温反应72 h形成Li插层物,然后与水反应剥离得寡层 MoS_2 纳米片;发现不同有机锂对 MoS_2 产物的电化学性能有显著影响,丁基锂剥离 MoS_2 纳米片在电催化释氢以及电容器储能方面最优.美国威斯康星大学 Lukowski 等^[46]将丁基锂化学插层改性气相法生长的2H- MoS_2 得1T- MoS_2 纳米片,大幅提高了释氢催化性能(电流密度($10\text{ mA}\cdot\text{cm}^2$)与过电势(-187 mV)的比值, $T_{\text{is}}=43\text{ mV/dec}$).新加坡国立大学 Zheng 等^[47]研究了蔡基钠($\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8$)插层经 N_2H_4 高温预膨胀的 MoS_2 微粉,然后在水中超声剥离成单层 MoS_2 纳米片,层厚为1~3层,其边长达5~10 μm ,其PL谱在668 nm处(1.86 eV)有强峰.印度圣约瑟夫大学 Jeffery 等^[48]将有机Li插层的 Li_xMS_2 ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$)与新制备的饱和 NH_4Cl 水溶液低温($-5\text{ }^\circ\text{C}$)反应,制得氨化 MoS_2 与 WS_2 (即 $(\text{NH}_3)_y(\text{NH}_4^+)_x\text{MS}_2$);氨化产物在水溶液中室温超声处理2 h剥离成宽12 μm 、厚约2 nm的 MoS_2 与 WS_2 纳米片,其PL谱显示单层发射峰,当蒸发溶剂后 MoS_2 与 WS_2 纳米片

可重新堆叠成 MoS_2/WS_2 混合物。

3.2 液相超声剥离法

液相超声剥离法是在 NMP、DMF 等有机介质中超声空化剥离 MoS_2 固体,制备 MoS_2 纳米片。都柏林大学圣三一学院 Coleman 等^[49-50] 首先提出在 NMP、异丙醇(IPA)等液相介质中超声剥离层状固体制备寡层 MoS_2 、 WS_2 、BN 纳米片,并用做聚合物的增强剂。韩国 Bang 等^[51] 添加 NaOH,显著提高了 NMP 液相超声剥离 MoS_2 微粉的效率,所得寡层 MoS_2 及其 $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ 复合物可做 Na 离子电池的负极(比容量为 $200 \sim 250 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。瑞士洛桑理工大学 Yu 等^[52] 在 1,2-二氯代苯(DCB)溶液中超声剥离 MoS_2 微粉(粒径约 $2 \mu\text{m}$) 6 h,并 $5500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分级出沉淀物,制得寡层 2H-MoS_2 纳米片,并用烷基三氯硅烷改性稳定了 MoS_2 纳米片。复旦大学 Xu 等^[53] 以 NMP 或 DMF 为介质室温超声(250 W)剥离 MoS_2 微粉 3 h,然后取上 2/3 悬浮液,并在 140°C 下剧烈搅拌 6 h,而后 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min 分离得单层 MoS_2 量子点(上层清液)与纳米片(沉淀物),所得单层 MoS_2 量子点可做生物成像探针与产氢电催化剂($U_{\text{onset}} = 120 \text{ mV}$, $T_{\text{is}} = 69 \text{ mV}/\text{dec}$)。韩国 KIST 的 Yun 等^[54] 以异丙醇 IPA/ H_2O_2 为介质,超声剥离 MoS_2 微粉,制得了部分氧化的 $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ 纳米片,并用作有机太阳能电池的空穴抽取层(HEL),提高了电池稳定性。美国南伊利诺伊大学 Winchester 等^[55] 在十二烷基吡咯烷酮(N12P)介质中剥离 MoS_2 (超声 1 h,浓度 $10 \text{ mg}/\text{mL}$, $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分级 45 min),剥离产物做 EDLC 电容器,其比电容达 $2.25 \sim 2.4 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。美国加利福尼亚大学 Halim 等^[56] 在醇/水介质中通过理性设计溶剂组成、调整其表面张力,提高了液相超声剥离 MoS_2 的效率,并发现浓度为 $10\% \sim 30\%$ 的丁醇或异丙醇水溶液(表面张力在 $25 \sim 35 \text{ mJ}/\text{m}^2$)可大幅提高剥离产率。

3.3 机械剥离法

机械剥离法是在机械剪切力作用下剥离 MoS_2 固体,制备 MoS_2 纳米片。新加坡南洋理工大学 Li 等^[57] 用透明强力胶带剥离 MoS_2 晶体制备了寡层 MoS_2 纳米片,所得 MoS_2 纳米片场效应管对低浓度 NO 气体响应灵敏。爱尔兰都柏林大学圣三一学院 Varrla 等^[58] 以胆酸钠($\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NaO}_5$)为表面活性剂,利用厨房搅拌机的高速旋转产生的剪切力剥离 MoS_2 (边长约 $6 \mu\text{m}$)、 WS_2 (边长约

$2 \mu\text{m}$)与 BN(边长约 $1 \mu\text{m}$),系统研究了起始浓度、表面活性剂浓度、转速、容积等对剥离产物的大小(边长与层数)、产率、剥离速度等影响规律;在优化条件下,寡层 MoS_2 浓度达 $0.5 \text{ mg}/\text{mL}$ 、产率 1% 、剥离效率约 $1 \text{ mg}/\text{min}$ 。

3.4 电化学剥离法

电化学剥离制备 MoS_2 纳米片:以电化学场促进离子插层、水分解产气剥离 MoS_2 固体,制备 MoS_2 纳米片。韩国高丽大学 Liu 等^[59] 分别以 MoS_2 单晶、Pt 丝为工作电极与对电极,以 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ Na_2SO_4 水溶液为电解质,加 $+10 \text{ V}$ 的正偏压电解 $0.5 \sim 2 \text{ h}$,由于 MoS_2 层间水分解产生的 H_2 、 O_2 气泡促使其剥离,产率为 $5\% \sim 9\%$;所得寡层 MoS_2 纳米片(边长约 $50 \mu\text{m}$)面积大、质量高,其背栅场效应管的开/关电流比在 10^6 以上、场效应迁移率 $1.2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

3.5 超临界 CO_2 辅助超声剥离法

超临界 CO_2 辅助超声剥离层状固体:超声空化促进超临界 CO_2 分子插层,剥离 MoS_2 等固体,制备 MoS_2 纳米片。上海交通大学 Wang 等^[60] 利用超临界 CO_2 介质(45°C 、 10 MPa)与超声($12 \sim 60 \text{ W}$)的协同作用 40 min,成功剥离 MoS_2 等固体,所得 MoS_2 纳米片的平均厚度为 $0.75 \sim 0.8 \text{ nm}$;介质的压力、温度、超声功率与作用时间等对层状固体的剥离有重要影响。最近, Gao 等^[61] 研究了超临界 CO_2 介质辅助超声剥离石墨制备寡层石墨烯,剥离产率能达 $40\% \sim 50\%$ 。可见,超临界 CO_2 介质辅助超声剥离层状固体效果明显,超声可促使 CO_2 分子进入层间而克服层间范德华力而剥离。但是,目前剥离装置还不完善,剥离机制也不清楚,剥离参数需进一步研究优化,其效率可望进一步提高。

3.6 溶剂研磨辅助超声法

溶剂研磨辅助促进超声液相剥离 MoS_2 微粉,制备 MoS_2 纳米片。美国佐治亚理工大学 Yao 等^[62] 先将粒度小于 $10 \mu\text{m}$ 的 MoS_2 微粉在 NMP(或 DMF、DMSO)溶液中研磨 $0.5 \sim 3 \text{ h}$,所得凝胶状混合物干燥后再分散于体积分数为 45% 的乙醇/水介质中,并高能超声 120 min, $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离 30 min,得剥离 MoS_2 纳米片;研磨时间延长能显著提高剥离效率,所得 MoS_2 纳米片具有 NH_3 敏特性。最近,墨尔本皇家理工大学 Nguyen 等^[63] 先将 MoS_2 粉末(粒径约 $6 \mu\text{m}$)在不同有机溶剂(NMP、乙腈、丙酮等)中研磨后干燥,继而在乙醇介质中高能超声($120 \text{ W}/20 \text{ kHz}$) 90

min,发现有机介质中研磨对后续的超声剥离有重要影响,低表面张力、低沸点的溶剂易于去除,而高表面张力与高沸点 NMP 牢固吸附在 MoS_2 纳米片表面,影响其表面性能。

4 MoS_2 纳米晶基功能复合材料

4.1 金属纳米晶/ MoS_2 复合功能材料

负载 Au、Ag、Pt 等金属纳米晶可提高 MoS_2 复合材料催化等性能。堪萨斯州立大学 Sreepasad 等^[64]以 Au 修饰 MoS_2 纳米片,显著提高了 MoS_2 场效应性能与热导率。北京大学 Yang 等^[65]以水热合成的 Ag- MoS_2 混杂物作为 CdS 的助催化剂,显著提高了可见光催化释氢性能。日本东北大学 Ge 等^[66-68]在 3D 纳孔 Ag-Au 合金(NPG)中用湿化学法沉积无定形 MoS_x ($\text{MoS}_{2.7}$ /NPG),或气相法生长寡层 MoS_2 薄膜(MoS_2 /NPG),所得产物呈现高效电催化产氢性能($T_{\text{fs}} = 41 \sim 46 \text{ mV/dec}$)。南京邮电大学 Yu 等^[69]以化学 Li 插层剥离 MoS_2 纳米片为载体,微波辐照均匀锚固了几纳米大小的金属 Au、Pt、Pd 颗粒,所得 Pd- MoS_2 纳米复合晶提高了甲醇氧化催化活性。南洋理工大学 Hong 等^[70]以电化学剥离的 MoS_2 纳米片为载体,在苯乙醇水溶液中 140°C 下制得了 Pt- MoS_2 与 PtAg- MoS_2 等复合纳米晶,可做闪存器件。

4.2 氧化物半导体/ MoS_2 复合功能材料

复合 SnO_2 、 Fe_3O_4 等氧化物半导体纳米晶,可提高 MoS_2 复合材料的气敏、催化与电化学储能性能。美国威斯康辛大学 Cui 等^[71]以 SnCl_4 水溶液与经有机锂剥离 MoS_2 纳米片为原料,制得了 p 型 SnO_2 / MoS_2 混杂半导体,对 NO_2 气体有良好响应。南洋理工大学 Che 等^[72]以 Na_2MoO_4 与硫代乙酰胺 220°C 水热制得的 MoS_2 纳米片为基底,合成了 Fe_3O_4 / MoS_2 混杂材料,作为 LIB 负极具有高可逆容量与倍率性能。俄罗斯科学院 Kabachii 等^[73]将带负电 MoS_2 纳米片与带正电 Fe_3O_4 纳米晶混合,自组装成 Fe_3O_4 / MoS_2 混杂物,可做 SO_4^{2-} 氧化催化剂,有磁性且易于回收再用。苏州大学 Liu 等^[74]将经聚乙烯醇稳定的 Fe_3O_4 / MoS_2 混杂物用于多模成像制备的癌症光热诊疗,成效显著。北京理工大学 Zhao 等^[75]将水热 MoS_2 纳米片与 Cu_2O 复合制得质量分数 1% 的 MoS_2 / Cu_2O 混杂物,显著提高了可见光催化产氢性能。

4.3 碳纳米结构/ MoS_2 复合功能材料

将石墨烯、碳纳米管等碳纳米结构与 MoS_2

纳米晶复合,可大幅提高产氢催化、锂电储能等性能。武汉工业大学 Xiang 等^[76]研究了石墨负载 MoS_2 纳米簇的界面结合与形貌演变。斯坦福大学 Li 等^[77]将 GO 分散于含有 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 、胂的 DMF 溶液 200°C 溶剂热法制得 MoS_2 /rGO 复合产氢催化剂($U_{\text{onset}} = 100 \text{ mV}$ 、 $T_{\text{fs}} = 41 \text{ mV/dec}$)。西弗吉尼亚大学 Meng 等人^[78]以氮掺杂 rGO(n 型)为载体,生长出 p 型 MoS_2 纳米片,形成具有 p-n 结的 MoS_2 /N-rGO 光催化产氢催化剂,太阳光下平均产氢速率达 $160.6 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})$ 。复旦大学 Liao 等^[79]以介孔石墨烯泡沫(MGF)为载体,溶剂热原位生长 MoS_2 纳米晶,得 MoS_2 /MGF 高活性释氢电催化剂($T_{\text{fs}} = 42 \text{ mV/dec}$)。韩国科学技术院 Li 等^[80]以掺氮碳纳米管(NCNT)为基体,制得了 MoS_x /NCNT 混杂产氢催化剂($U_{\text{onset}} = 75 \text{ mV}$ 、 $T_{\text{fs}} = 40 \text{ mV/dec}$)。堪萨斯州立大学 David 等^[81]通过真空过滤寡层 MoS_2 纳米片与 GO 纳米片混合悬浮液,制得了 MoS_2 /GO 复合纸,用作钠离子电池负极,具有高循环稳定性与高充电容量(约 $230 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)。美国麻省理工学院 Yu 等^[82]采用 CVD 法生长出石墨烯与 MoS_2 纳米层,以 MoS_2 为晶体管沟道,以石墨烯为电极与连接电路,制成了高性能、大面积电路器件。康奈尔大学 Kwak 等^[83]研究了多层“ MoS_2 /石墨烯”异质结场效应晶体管的电子学特性。美国莱斯大学 Gong 等^[84]制备了 MoS_2 /rGO 网状结构,并用作 LIB 负极,在 0.5°C 时具有 $1200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 容量,在 12°C 时也在 $600 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上容量,且循环 3000 次以上无衰减;他们^[85]将剥离的 MoS_2 纳米片与 GO 混合液 180°C 水热 12 h 还原,制得三维 MoS_2 /rGO 结构并用做 LIB 负极,显著提高了可逆比容量($1200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)与倍率性能。南洋理工大学 Wang 等^[86]采用 200°C 水热法制备含石墨烯泡沫(GF)、P123、 Na_2MoO_4 、硫脲的水溶液,制得了蜂窝状 MoS_2 /GF 纳米结构,显著提高了 LIB 储能性能。此外,采用电纺丝^[87]、硬模板法^[88]制备负载 MoS_2 纳米片的碳纳米纤维也能显著提高 LIB 储能性能。

4.4 其他组元/ MoS_2 复合功能材料

将 C_3N_4 、吡咯、Si、PbS 量子点等纳米晶 MoS_2 复合,可提高复合材料的光催化、光学与电学性能。香港中文大学 Li 等^[89]将 MoS_2 与 C_3N_4 复构成异质结构,显著提高了可见光催化降解有机染料的速度。德国马普所 Gao 等^[90]以 MoS_2 为仿

生氧活化剂制备了 $\text{MoS}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合结构,可用做选择性有氧氧化反应催化剂. 北京大学 Wang 等^[91]将 MoS_x 与吡咯(PPy)复合,采用电化学法制作 PPy/ MoS_x 薄膜并用做释氢催化剂,Tafel 斜率低至 29 mV/dec. 南洋理工大学 Tan 等^[92]将 MoS_2 等单层片与聚集诱导发射分子 DDTA 复合,其 PL 谱显著提高. 威斯康辛大学 Ding 等^[93]将化学剥离的金属性 1T- MoS_2 纳米片与 p 型 Si 复合制成异质结构 PEC 产氢催化剂,标准太阳辐照,0 V 下的光电流可达 17.6 mA/cm². 西班牙光学研究院 Kufer 等^[94]将 PbS 量子点与寡层 MoS_2 纳米片复合用做光电晶体管的沟道层,其响应灵敏度高达 6×10^5 . 佐治亚理工大学 Tarasov 等^[95]研究了氧化还原分子控制掺杂 3L- MoS_2 纳米片,采用分子调控可使 3L- MoS_2 纳米片背栅场效应晶体管的载流子浓度高达 $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,功函数变化可达 $\pm 1 \text{ eV}$.

4.5 多组元/ MoS_2 复合功能材料

将两种或以两种上功能相纳米晶与 MoS_2 复合,藉于多组元协同效应,提高了复合材料的性能. 武汉工业大学 Xiang 等^[76]采用两步水热法合成了($\text{MoS}_2 \rightarrow \text{GO}$)/ TiO_2 复合催化剂(95% TiO_2),其产氢速率达 165.3 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Chang 等^[96]将 rGO 水热原位生长 MoS_2 纳米晶的 MoS_2/G 与 CdS 复合,制备了 $\text{MoS}_2/\text{G}-\text{CdS}$ 三元复合催化剂,其可见光产氢催化性能显著提高. 中国科学院化学所 Wan 等^[97]将寡层 MoS_2 纳米片与聚酰亚胺、GO 溶液超声混匀,经真空过滤、干燥、还原处理,制得高韧性的人工贝壳,通过协同利用 rGO 高力学性能与 MoS_2 纳米片润滑性,增强了增韧聚合物.

5 国内外研究动态分析

(1) 目前,辉钼矿主要用于制备金属钼粉、钼炉料与钼酸盐等化工试剂,以高纯辉钼矿为直接原料深加工制备高性能功能材料的研究较少,亟需发展.

一方面,我国以辉钼矿为主的钼矿资源储量世界第一,目前分离提纯的辉钼矿精矿(MoS_2 含量高)主要用于冶炼金属钼粉、钼炉料,以及生产 MoO_3 、钼酸盐等化工试剂. 另一方面,目前国际上正掀起以金属钼或可溶性钼酸盐为前驱物经化学途径制备 MoS_2 微纳米晶的热潮. 可见,上述路线形成了一个高冗余、相矛盾的技术闭环,导致能耗高、污染重,偏离了绿色、低碳发展理念. 事实上,优质辉钼矿精矿可直接制备高纯超细二硫化钼粉

体(MoS_2 含量 98% 以上),其本身就具有优异的机械、物理和化学性能,是高档固体润滑剂、催化剂、光电功能材料. 其研究开发直接基于天然辉钼矿的功能新材料,具有绿色、低碳、价廉的优势. 但是,目前以天然辉钼矿为直接原料,经非化学深加工技术获取高性能 MoS_2 基功能材料的研究甚少,亟需创新思路,开展研究.

(2) 以含钼化工试剂为原料制备 MoS_2 基纳米材料是目前的研究热点,但以辉钼矿为直接原料经插层剥离制备 MoS_2 纳米材料,流程短,更加绿色、低碳,值得深入研究.

目前,制备 MoS_2 纳米晶的主要途径有:①以可溶性含钼化学试剂为原料,采用湿化学途径,通过精细控制晶体生长参数条件来制备 MoS_2 纳米晶;②以氧化钼、硫等易于热蒸发的化学试剂为原料,经化学气相沉积法(CVD)生长 MoS_2 纳米片或薄膜;③以高纯 MoS_2 化学试剂为原料,经有机锂插层、超声剥离等方法制备寡层 MoS_2 纳米片. 湿化学法具有适应性强等优点,但影响因素多,难控制,产品均一性差;化学气相法制备电子器件用的 MoS_2 薄层有优势,但是条件要求高、效率低、成本高; MoS_2 化学试剂剥离法可行,但成本高、剥离效率低. 以高纯含钼化学试剂为原料来制备 MoS_2 纳米片存在一定问题,因为在天然矿物中本来就大量存在的 MoS_2 材料,这样不但增加了成本,而且加重了环境、能源负担.

(3) 剥离层状固体是宏量制备寡层 MoS_2 纳米片的可行方案,但是目前大量报道主要集中在单一力场、有机介质中的剥离,剥离效率低且不环保;在环境友好的绿色溶剂中,利用两种或两种以上力场的耦合作用剥离辉钼矿的研究鲜有报道,亟待研究.

目前,以化工试剂 MoS_2 为原料,采用有机锂插层或液相剥离法制备 MoS_2 纳米片已有研究,该法经离心分级可得层数可控的 MoS_2 纳米片悬浮液. 但是,有机锂插层剥离法耗时 48 h 以上,需要有机溶剂及非氧、非水环境,成本高、不环保. 液相剥离法则是在超声等单一力场作用下进行,剥离产率与速度低,寡层 MoS_2 产物少,边长与厚度不易控制,宏量制备难度大. 层状固体剥离需要克服其层间范德华力,多种力场的耦合作用有利于提高剥离效率. 此外,探寻环境友好的剥离介质替代有机溶剂也是亟需研究的课题.

(4) 由于寡层 MoS_2 纳米片的宏量制备、绿色制备方法未能实现突破,基于寡层 MoS_2 纳米片

复合功能材料在催化产氢、电极材料、化学传感等领域的应用也难以取得进一步发展,质优价廉的寡层 MoS_2 纳米片基复合功能材料亟需研发。

目前,湿化学法、化学气相沉积法是制备寡层 MoS_2 纳米晶复合材料的主要途径,但由于影响因素多,所得材料的组成、微观结构等不稳定,重复性差,难以获得可靠的构效规律。因此,只有在发展宏量制备技术的基础上,理性设计并构筑功能复合材料,选择稳定性高、重现性好的模型体系,研究其相关共性规律,才能突破关键技术难题,为寡层 MoS_2 纳米片基功能复合材料的宏量制备、绿色制备及高附加值应用提供理论依据与技术支撑。

6 结论与展望

日益加剧的环境(如雾霾)与能源问题迫切要求发展低碳经济。矿业产业中通过短流程、低碳工艺将矿物资源转变为高性能的能源与环境材料是发展低碳经济的重要思路。矿物的常规利用路线首先是将矿物的目标元素经物理分选、化学冶炼提纯等火法与湿法过程,制得化学试剂;然后再以含目标元素的化学试剂为直接原料,经沉淀、氧化还原等化学过程制备所需的新材料。该路线具有过程冗余、污染物多、能耗高、效率低等弊端,亟需探索新思路以实现从“矿物”到“新材料”的短流程、低碳与多功能化转变(即矿物材料)。而以绿色低碳、短流程、功能化为特征的矿物材料开发是矿物加工与材料科学的交叉领域,是目前资源加工的研究热点与前沿。

剥离辉钼矿制备寡层 MoS_2 纳米片以及构筑功能复合材料的研究,不仅有助于深化理解层状固体的剥离机制,充实二维层状材料,而且有望为辉钼矿等我国优势矿物资源的低碳高值应用提供技术支持。

参考文献:

- [1] HAMM J M, HESS O. Two-dimensional materials are better than one [J]. *Science*, 2013, 340 (6138): 1298 – 1299.
- [2] RAO C N R, MATTE H S S R, MAITRA U. Graphene analogues of inorganic layered materials [J]. *Angew Chem*, 2013, 52(50): 13162 – 13185.
- [3] NICOLSI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2013, 340 (6139): 1420.
- [4] DAI S, FEI Z, MA Q, et al. Tunable phonon polari-

tons in atomically thin van der waals crystals of Boron Nitride [J]. *Science*, 2014, 343 (6175): 1125 – 1129.

- [5] HERNANDEZ Y, NICOLSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3 (9): 563 – 568.
- [6] MAK K F, MCGILL K L, PARK J, et al. The valley Hall effect in MoS_2 transistors [J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1489 – 1492.
- [7] LOPEZ-SANCHEZ O, LEMBKE D, KAYCI M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2 [J]. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8(7): 497 – 501.
- [8] VAROON K, ZHANG Xueyi, ELYASSI B, et al. Dispersible exfoliated zeolite nanosheets and their application as a selective membrane [J]. *Science*, 2011, 334(6052): 72 – 75.
- [9] LI Dan, MULLER M B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(2): 101 – 105.
- [10] LAURSEN A B, KEGNAES S, DAHL S, et al. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Energ Environ Sci*, 2012, 5(2): 5577 – 5591.
- [11] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11636 – 11682.
- [12] YAN Ya, XIA Baoyu, XU Zhichuan, et al. Recent development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Catal*, 2014, 4(6): 1693 – 1705.
- [13] SORKIN V, PAN H, SHI H, et al. Nanoscale transition metal dichalcogenides: structures, properties, and applications [J]. *Crit Rev Solid State*, 2014, 39(5): 319 – 367.
- [14] SUN Yongfu, GAO Shan, LEI Fengcai, et al. Ultra-thin two-dimensional inorganic materials: new opportunities for solid state nanochemistry [J]. *Accounts Chem Res*, 2015, 48(1): 3 – 12.
- [15] KOR M, KORCZYK P M, ADDAI-MENSAH J, et al. Carboxymethylcellulose adsorption on Molybdenite: the effect of electrolyte composition on adsorption, bubble-surface collisions and flotation [J]. *Langmuir*, 2014, 30(40): 11975 – 11984.
- [16] 刘炯天, 李小兵, 王永田, 等. 旋流-静态微泡浮选柱浮选某难选钼矿的试验研究 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008, 39(2): 300 – 306.
- [17] 范子恒. 辉钼矿与黄铁矿浮选分离试验研究及机理分析 [D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院

- 院 2013.
- [18] 陈立. 辉钼矿浮选体系中的界面相互作用研究 [D]. 长沙: 中南大学化学化工学院 2007.
- [19] 张兴旺. 微细粒辉钼矿聚团浮选研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学资源与环境工程学院 2010.
- [20] HIRAJIMA T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pretreatment [J]. *Miner Eng*, 2014, 6668: 102–111.
- [21] 杨久流. 制备优质辉钼矿精矿的提纯技术 [J]. *国外金属矿选矿*, 2000(8): 22–24.
- [22] BRAGAP F A, CHAVES A P, LUZ A B, et al. The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates [J]. *Int J Miner Process*, 2014, 127, 23–27.
- [23] LESSARD J D, SHEKHTER L N. Thermodynamic modeling of atmospheric hydrometallurgical removal of chalcopyrite from molybdenite concentrates [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 9–13.
- [24] 张鸿彪, 牟文宁, 宋佩, 等. 钼矿冶炼新工艺发展概论 [J]. *材料导报*, 2013, 27(22): 87–90.
- [25] 刘旭恒, 陈星宇, 赵中伟, 等. 辉钼矿的造钼熔炼与吹炼 [J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(6): 1616–1622.
- [26] GOODARIZ M M, REZAI B, SEIFIKHANI A. Leaching and kinetic modelling of molybdenite concentrate using hydrogen peroxide insulfuric acid solution [J]. *J Chem Chem Eng*, 2014, 33(2): 73–85.
- [27] SIMEONOV K, KIM J H, FERRARI D, et al. CoMoS/K catalysts for higher alcohol synthesis from syngas prepared by mechano-chemical activation of molybdenite [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(4): 922–924.
- [28] SAVJANI N, LEWIS E A, PATTRCK R A D, et al. MoS₂ nanosheet production by the direct exfoliation of molybdenite minerals from several type-localities [J]. *RSC Adv*, 2014, 67(4): 35609–35613.
- [29] ZHUO Sifei, XU You, ZHAO Weiwei, et al. Hierarchical nanosheet-based MoS₂ nanotubes fabricated by an anion-exchange reaction of MoO₃-amine hybrid nanowires [J]. *Angew Chem*, 2013, 52(33): 8602–8606.
- [30] ZHENG Xiaoli, XU Jianbao, YAN Keyou, et al. Space-confined growth of MoS₂ nanosheets within graphite: the layered hybrid of MoS₂ and graphene as an active catalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *Chem Mater*, 2014, 26(7): 2344–2353.
- [31] ZHANG Kan, KIM H J, SHI Xinjian, et al. Graphene/acid coassisted synthesis of ultrathin MoS₂ nanosheets with outstanding rate capability for a lithium battery anode [J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(17): 9807–9812.
- [32] LIU Kengkou, ZHANG Wenjing, LEE Y H, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3): 1538–1544.
- [33] GEORQE A S, MUTLU Z, IONESCU R, et al. Wafer scale synthesis and high resolution structural characterization of atomically thin MoS₂ layers [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(47): 7461–7466.
- [34] KONG Desheng, WANG Haotian, CHA Jingjing, et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(3): 1341–1347.
- [35] WANG Haotian, LU Zhiyi, XU Shicheng, et al. Electrochemical tuning of vertically aligned MoS₂ nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction [J]. *PANS*, 2013, 110(49): 19701–19706.
- [36] ZHAN Yongjie, LIU Zheng, NAJMAEI S, et al. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ Substrate [J]. *Small*, 2012, 8(7): 966–971.
- [37] YU Yifei, LI Chun, LIU Yi, et al. Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ Films [J]. *Sci Rep*, 2013, 3: 1866.
- [38] WANG Xinsheng, FENG Hongbin, WU Yongmin, et al. Controlled synthesis of highly crystalline MoS₂ flakes by chemical vapor deposition [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(14): 5304–5307.
- [39] ZHANG Yu, JI Qingqing, HAN Gaofeng, et al. Dendritic, transferable, strictly monolayer MoS₂ flakes synthesized on SrTiO₃ single crystals for efficient electrocatalytic applications [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8617–8624.
- [40] SHI Jianping, MA Donglin, HAN Gaofeng, et al. Controllable growth and transfer of monolayer MoS₂ on Au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10196–10204.
- [41] ZHANG Jing, YU Hua, CHEN Wei, et al. Scalable growth of high-quality polycrystalline MoS₂-monolayers on SiO₂ with tunable grain sizes [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6024–6030.
- [42] WANG Shanshan, RONG Youmin, FAN Ye, et al. Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition [J]. *Chem Mater*, 2014, 26(22): 6371–6379.
- [43] SONG Shutao, CUI Lan, YANG Jing, et al. Millisecond laser ablation of molybdenum target in reactive gas toward MoS₂ fullerene-like nanoparticles with thermally stable photoresponse [J], *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7(3): 1949–1954.

- [44] ALBU-YARON A, LEVY M, TENNE R, et al. MoS₂ hybrid nanostructures: from octahedral to quasi-spherical shells within individual nanoparticles [J]. *Angew Chem*, 2011, 50(8): 1810–1814.
- [45] AMBROSI A, SOFER Z, PUMERA M. Lithium intercalation compound dramatically influences the electrochemical properties of exfoliated MoS₂ [J]. *Small*, 2015, 11(5): 605–612.
- [46] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ Nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10274–10277.
- [47] ZHENG Jian, ZHANG Han, DONG Shaohua, et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 2995.
- [48] JEFFERY A A, NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Two-dimensional nanosheets and layered hybrids of MoS₂ and WS₂ through exfoliation of ammoniated MS₂ (M = Mo, W) [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(2): 1386–1396.
- [49] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-Dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568–571.
- [50] O'NEILL A, KHAN U, COLEMAN J N. Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS₂ with increased flake size [J]. *Chem Mater*, 2012, 24(12): 2414–2421.
- [51] BANG G S, NAM K W, KIM J Y, et al. Effective liquid-phase exfoliation and sodium ion battery Application of MoS₂ nanosheets [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6(10): 7084–7089.
- [52] YU Xiaoyun, PRÉVOT M S, SIVULA K. Multflake thin film electronic devices of solution processed 2D MoS₂ enabled by sonopolymer assisted exfoliation and surface modification [J]. *Chem Mater*, 2014, 26(20): 5892–5899.
- [53] XU Shengjie, LI Dian, WU Peiyi. One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS₂/WS₂ quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(7): 1127–1136.
- [54] YUN J M, NOH Y J, LEE C H, et al. Exfoliated and partially oxidized MoS₂ nanosheets by one-pot reaction for efficient and stable organic solar cells [J]. *Small*, 2014, 10(12): 2319–2324.
- [55] WINCHESTER A, GHOSH S, FENG S, et al. Electrochemical characterization of liquid phase exfoliated two-dimensional layers of molybdenum disulfide [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6(3): 2125–2130.
- [56] HALIM U, ZHENG Churan, CHEN Yu, et al. A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid-solid interaction [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2213.
- [57] LI Hai, WU Jing, YIN Zongyou, et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets [J]. *Accounts Chem Res*, 2014, 47(4): 1067–1075.
- [58] VARRLA E, BACKES C, PATON K R, et al. Large-scale production of size-controlled MoS₂ nanosheets by shear exfoliation [J]. *Chem Mater*, 2015, 27(3): 1129–1139.
- [59] LIU Na, KIM P, KIM J H, et al. Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6902–6910.
- [60] WANG Yan, ZHOU Chenghong, WANG Wucong, et al. Preparation of two dimensional atomic crystals BN, WS₂, and MoS₂ by supercritical CO₂ assisted with ultrasound [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(11): 4379–4382.
- [61] GAO Yahui, SHI Wen, WANG Wucong, et al. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO₂ and its high electrical conductivity film [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(7): 2839–2845.
- [62] YAO Yagang, TOLENTINO L, YANG Zhongzheng, et al. High-concentration aqueous dispersions of MoS₂ [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(28): 3577–3583.
- [63] NGUYEN E P, CAREY B J, DAENEKE T, et al. Investigation of two-solvent grinding-assisted liquid phase exfoliation of layered MoS₂ [J]. *Chem Mater*, 2015, 23(1): 53–59.
- [64] SREEPRASAD T S, NGUYEN P, KIM N, et al. Controlled, defect-guided, metal-nanoparticle incorporation onto MoS₂ via chemical and microwave routes: electrical, thermal, and structural properties [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(9): 4434–4441.
- [65] YANG Lei, ZHONG Ding, ZHANG Jingyu, et al. Optical properties of metal molybdenum disulfide hybrid nanosheets and their application for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6979–6985.
- [66] GE Xingbo, CHEN Luyang, ZHANG Ling, et al. Nanoporous metal enhanced catalytic activities of amorphous molybdenum sulfide for high-efficient hydrogen production [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(19): 3100

- 3106.
- [67] TAN Yongwen, LIU Pan, CHEN Luyang, et al. Monolayer MoS₂ films Supported by 3D nanoporous metals for high-efficiency electrocatalytic hydrogen production [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(47): 8023–8028.
- [68] PADILLA R, OPAZO C, RUIZ M C. Kinetics of copper removal from sulfidized molybdenite concentrates by pressure leaching [J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(1): 30–37.
- [69] YU Wen, Lihui, XU Fei. General synthesis of noble metal (Au, Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified MoS₂ nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd-MoS₂ for methanol oxidation [J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5762–5769.
- [70] HONG Xun, LIU Juqing, ZHENG Bing, et al. A Universal method for preparation of noble metal nanoparticle-decorated transition metal dichalcogenide nanobelts [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(36): 6250–6254.
- [71] CUI Shumiao, WEN Zhenhai, HUANG Xingkai, et al. Stabilizing MoS₂ nanosheets through SnO₂ nanocrystal decoration for high-performance gas sensing in air [J]. *Small*, 2015, 11(19): 2305–2313.
- [72] CHE Yu, SONG Bohang, TANG Xiaosheng, et al. Ultrasmall Fe₃O₄ nanoparticle /MoS₂ nanosheet composites with superior performances for lithium ion batteries [J]. *Small*, 2014, 10(8): 1536–1543.
- [73] KABACHII Y A, GOLUB A S, KOICHEV S Y, et al. Multifunctional nanohybrids by self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles and nanolamellar MoS₂ plates [J]. *Chem Mater*, 2013, 25(12): 2434–2440.
- [74] LIU Teng, SHI Sixiang, LIANG Chao, et al. Iron oxide decorated MoS₂ nanosheets with double PEGylation for chelator-free radio labeling and multimodal imaging guided photothermal therapy [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 950–960.
- [75] ZHAO Yufei, YANG Zhiyu, ZHANG Yuxia, et al. Cu₂O decorated with cocatalyst MoS₂ for solar hydrogen production with enhanced efficiency under visible Light [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(26): 14238–14245.
- [76] XIANG Quanjun, YU Jianguo, JARONIEC M. Synergistic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ Nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(15): 6575–6578.
- [77] LI Yanguang, WANG Hailiang, XIE Liming, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(19): 7296–7299.
- [78] MENG Fanke, LI Jiangtian, CUSHING S K, et al. Solar hydrogen generation by nanoscale p-n junction of p-type molybdenum disulfide/n-type nitrogen-doped reduced graphene oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10286–10289.
- [79] LIAO Lei, ZHU Jie, BIAN Xiaojun, et al. MoS₂ formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(44): 5326–5333.
- [80] LI Dongjun, MAITI U N, LIM J, et al. Molybdenum sulfide/N-doped CNT forest hybrid catalysts for high-performance hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(3): 1228–1233.
- [81] DAVID L, BHANDAVAT R, SINGH G. MoS₂/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes [J]. *ACS Nano* 2014, 8(2): 1759–1770.
- [82] YU Lili, LEE Y H, LING Xi, et al. Graphene/MoS₂ hybrid technology for large-scale two-dimensional electronics [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(6): 3055–3063.
- [83] KWAK J Y, HWANG J, CALDERON B, et al. Electrical characteristics of multilayer MoS₂ FET's with MoS₂/graphene heterojunction contacts [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(8): 4511–4516.
- [84] GONG Yongli, YANG Shubin, LIU Zheng, et al. Graphene-network-backoned architectures for high-performance lithium storage [J]. *Adv Mater*, 2013, 25(29): 3979–3984.
- [85] GONG Yongli, YANG Shubin, ZHAN Liang, et al. A bottom-up approach to build 3D architectures from nanosheets for superior lithium storage [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(1): 125–130.
- [86] WANG Jin, LIU Jilei, CHAO Dongliang, et al. Self-assembly of honeycomb-like MoS₂ nanoarchitectures anchored into graphene foam for enhanced lithium-ion storage [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(42): 7162–7169.
- [87] ZHU Changbao, MU Xiaoke, VAN AKEN P A, et al. Single-layered ultrasmall nanoplates of MoS₂ embedded in carbon nanofibers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage [J]. *Angew Chem*, 2014, 53(8): 2152–2156.
- [88] ZHOU Fei, XIN Sen, LIANG Haiwei, et al. Carbon nanofibers decorated with molybdenum disulfide nanosheets: synergistic lithium storage and enhanced electrochemical performance [J]. *Angew Chem*, 2014, 53(43): 11552–11556.
- [89] LI Qian, ZHANG Ning, YANG Yong, et al. High efficiency photocatalysis for pollutant degradation with

- MoS₂/C₃N₄ Heterostructures [J]. *Langmuir*, 2014, 30(29): 8965–8972.
- [90] GAO Qingsheng, GIORDANO C, ANTONIET M. Biomimetic oxygen activation by MoS₂/Ta₃N₅ nanocomposites for selective aerobic oxidation [J]. *Angew Chem*, 2012, 51(47): 11740–11744.
- [91] WANG Tanyuan, ZHUO Junqiao, DU Kuangzhou, et al. Electrochemically fabricated polypyrrole and MoS₃ films as a highly active hydrogen evolution electrocatalyst [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(22): 3761–3766.
- [92] TAN Chaoliang, QI Xiaoying, HUANG Xiao, et al. Single-layer transition metal dichalcogenide nanosheet-assisted assembly of aggregation-induced emission molecules to form organic nanosheets with enhanced fluorescence [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(11): 1735–1739.
- [93] DING Qi, MENG Fei, ENGLISH C R, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen generation using heterostructures of Si and chemically exfoliated metallic MoS₂ [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(24): 8504–8507.
- [94] KUFER D, NIKITSKIY I, LASANTA L, et al. Hybrid 2D-0D MoS₂-PbS quantum dot photodetectors [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(1): 176–180.
- [95] TARASOV A, ZHANG Siyuan, TSAI M Y, et al. Controlled doping of large-area trilayer MoS₂ with molecular reductants and oxidants [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1175–1181.
- [96] CHANG Kun, MEI Zongwei, WANG Tao, et al. MoS₂/graphene cocatalyst for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7078–7087.
- [97] WAN Sijie, LI Yuchen, PENG Jingsong, et al. Synergistic toughening of graphene oxide-molybdenum disulfide-thermoplastic polyurethane ternary artificial nacre [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 708–714.

Advances in Synthesis and Applications of Molybdenum Disulfide Based Nanocomposites

CHEN Deliang, DONG Huina, ZHANG Rui

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) with a typical layered structure easily forms few-layered MoS₂ nanosheets, and has a wealth of optical, electrical and catalytic performance with wide application potentials in areas such as photo-electrical and energy conversion. The preparation of few-layered MoS₂ nanocrystals and MoS₂-based nanocomposites using molybdenum-containing chemicals as starting materials by wet-chemical and vapor-deposition methods are the cutting-edge focuses of recent research. However, the synthesis of MoS₂ nanocrystals from chemical reagents with a long route is not low-carbon and environment friendly. Molybdenite is a typical layered mineral and composed of layered MoS₂ units. The amount of molybdenite in China is huge and it is a green and low-carbon way to prepare few-layered MoS₂ nanomaterials via the intercalation-exfoliation strategy using the purified molybdenite as the direct raw materials.

Key words: molybdenite; molybdenum disulfide; two-dimensional layered structure; intercalation and exfoliation; mineral material