

二硫化钼纳米片制备技术研究进展

杜 淼^{1,2*} 张 馨²

(1. 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014;

2. 齐鲁师范学院化学与化工学院, 济南 250200)

摘 要 二硫化钼纳米片具有吸附能力强、催化活性高、能带结构特殊、摩擦性能优异等特点。介绍了二硫化钼纳米片的结构和物理化学性质, 综述了机械剥离法、水热法、化学气相沉积法、液相剥离法等制备方法并总结了各种方法的优缺点, 最后对二硫化钼纳米片制备方法的发展趋势进行了展望。

关键词 二硫化钼, 纳米材料, 制备, 水热法, 化学气相沉积法

Progress in preparation of molybdenum disulfide nanosheet

Du Miao^{1,2} Zhang Xin²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal

University, Jinan 250014; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu Normal

University, Jinan 250200)

Abstract Molybdenum disulfide (MoS_2) nanosheets have the characteristics of strong adsorption ability, high catalytic activity, special energy band structure and excellent friction performance. The structure and physicochemical properties of MoS_2 nanosheets were introduced. Combined with domestic and foreign researches in recent years, four main methods for preparing MoS_2 nanosheets were reviewed, which includes mechanical exfoliation, hydrothermal method, chemical vapor deposition and liquid exfoliation method. At the same time, the advantages and disadvantages of these methods were discussed. Finally, the research progress of MoS_2 nanosheets was prospected.

Key words molybdenum disulfide, nanomaterial, preparation, hydrothermal method, chemical vapor deposition

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的二维纳米材料, 具有独特的力学、光学和电学等物理化学性质, 受到国内外广泛关注^[1]。但是, 由于石墨烯是零带隙结构, 不具备可调节的能带, 因此其在电子器件等领域的应用受到了很大的限制。随着研究的不断深入, 科研人员开发出一些与石墨烯结构类似的二维纳米材料, 如六方氮化硼纳米片(BNNS)、黑磷(BP)、二硫化钼(MoS_2)和二硫化钨(WS_2)等过渡金属硫化物纳米片。最近, 研究人员发现伴随着结构中原子层数的减少, MoS_2 纳米片能带结构也由间接半导体向直接半导体转变, 从而使 MoS_2 纳米片在光电子纳米器件等研究领域比石墨烯更具有发展潜力^[2]。

MoS_2 纳米片是一种三明治式的层状结构, 在单元层结构中, Mo 原子位于中间, 2 个 S 原子位于

Mo 原子的两边, 每层之间的原子通过范德华力结合, 层内原子以共价键结合^[3-4]。

MoS_2 纳米片具有摩擦性能优异、吸附能力强、催化活性高、能带结构特殊等特点, 在摩擦剂^[5-6]、吸附剂^[7-8]、光电材料^[9-10]和锂离子电池^[11-14]等领域具有广阔的应用前景。

1 MoS_2 纳米片的制备方法

1.1 机械剥离法

机械剥离法是通过机械力或超声波, 克服主体材料层间的范德华力, 将纳米片层从主体材料上一层层地剥离下来, 最终获得二维纳米材料的一种方法, 机械剥离法也是使用最早的一种方法。Novoselov 等^[1]就是通过机械剥离方法发现了石墨烯。

Budania 等^[15]利用透明胶带法将商业用 MoS_2

基金项目: 国家自然科学基金项目(21501103); 中国博士后科学基金项目(2016M592238); 山东省自然科学基金项目(ZR2014BL004); 山东省高等学校科技计划项目(J15LC52); 国家级大学生创新创业训练计划(201914276004)

作者(通讯作者)简介: 杜淼(1980-), 男, 副教授, 博士, 从事纳米材料研究工作。

块体材料剥离成多层的 MoS_2 纳米片,随后将 MoS_2 纳米片转移到氧化硅片层上,于 270°C 进行退火和超声处理。结果发现,经过退火处理后 MoS_2 纳米片在衬底上仍保持很强的附着力。

Ansari 等^[16]以 500r/min 转速用球磨机球磨 MoS_2 块体材料 12h 得到纳米片,以聚苯胺(PANI)和过硫酸钾为原料,通过原位聚合反应得到 MoS_2 -PANI 纳米复合材料。由于 PANI 和 MoS_2 纳米片之间的协同效应及化学作用,将复合材料用于超级电容器可以提高超级电容器的性能。

Yu 等^[17]采用砂磨辅助机械剥离的方法制备了单层和薄层 MoS_2 纳米片。制备过程如下:将 MoS_2 粉末用砂纸和机械砂磨机进行打磨,打磨过程中没有加入任何插入剂;然后超声处理 30min,经过离心分离和洗涤得到单层和薄层 MoS_2 纳米片。

机械剥离法具有快速、简单、成本低等优势,但采用这种方法制备的 MoS_2 纳米片收率较低,尺寸较小而且不均一,因此只适用于实验室研究,不利于大规模生产。

1.2 水热法

水热法是以水作为溶剂,在高温高压条件下,将含钼化合物和含硫化合物混合溶解,并放入高压反应釜进行反应制备 MoS_2 纳米片的方法。

Chen 等^[18]先将 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到 40mL 去离子水中搅拌混合,然后在混合液中分别加入 2mmol 三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 和 1mmol 五氯化钼(MoCl_5),混合均匀后转移到不锈钢高压釜中,于 230°C 反应 24h,得到形貌均一、尺寸在 500~800nm 的 MoS_2 纳米片。采用该方法制备的 MoS_2 纳米片通过自组装形成中空结构,中空结构不仅增加了边缘的活性位点,而且增强了电子传输能力,从而提高了 MoS_2 纳米片的电催化活性。

Wang 等^[19]对传统的丁基锂插层剥离块体 MoS_2 的方法进行了改进,在后期提纯的过程中,在 N_2 保护下进行水热处理,得到单层 1H(MoS_2 多种晶体结构中的一种)- MoS_2 纳米片,与有氧环境下的水热处理方法相比,经过无氧水热处理得到的纳米片胶体体系十分稳定。

Lu 等^[20]采用四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和硫脲为前驱体,以聚吡咯(PPy)为模板,将三者依次加入超纯水中强力搅拌,混合均匀后转移至反应釜,于 180°C 加热 24h,所得产物经过水洗、醇洗、冷冻干燥后,在氩气气氛中于 600°C 退火 3h,得

到具有三维结构的 MoS_2 纳米花。 MoS_2 纳米花在析氢反应中表现出较高的电化学性能。

水热法具有方法简单、绿色环保和成本低等优点,缺点是产物的形貌和纳米片的厚度、尺寸不易控制。

1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)是将固态的含钼化合物作为前驱体,在高温条件下进行升华,使之变成气态,然后再通入气态硫,使二者混合发生反应生成 MoS_2 ,产物在适宜的衬底上逐渐生长,通过控制温度和气流速度等反应条件得到 MoS_2 纳米片。

Li 等^[21]以 S 粉和 MoO_3 粉末为原料,Si/SiO₂ 为衬底,超高纯氩气为载气,于 850°C 反应 30min,制得单层和薄层 MoS_2 纳米片。通过系统地研究 MoS_2 纳米片在 Si/SiO₂ 衬底上的表面电势,发现随着纳米片层数的增加(1~4 层以上), MoS_2 纳米片的表面电势由 4.93eV 下降到 4.83eV。

Chae 等^[22]采用 S 粉和 MoO_3 粉末为原料,选取 4 种不同衬底(Si/SiO₂、蓝宝石、白云母、六方氮化硼),在氩气气氛中加热到 700°C 保持 3min,制得单层 MoS_2 纳米片。利用原子力显微镜、拉曼光谱和光致发光光谱进行表征发现,在 Si/SiO₂ 衬底上生长的 MoS_2 纳米片具有最大应变和电荷掺杂(向半导体化合物中引入其他元素的离子,使其电荷重新分布,从而得到预期的半导体材料),表面粗糙度也最大,化学反应活性最高。

上述方法使用的前驱体都是低压固体,需要放置在反应室的加热区,因而严重影响对成核密度、厚度和覆盖面积的控制。Kim 等^[23]采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)直接合成出大尺寸的 MoS_2 纳米片。制备方法如下:首先,采用 C 面(晶体生长方向)蓝宝石为衬底,在气相沉积过程中,在衬底引入碘化钾或 NaCl,加热到 600°C 时,加入高压固体六羰基钼 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 保持 30min,升温到 900°C 时,在氩气气氛中加入 H_2S 气体,最终生成大尺寸单层和薄层 MoS_2 纳米片。

1.4 液相剥离法

液相剥离法是利用适宜的溶剂分散 MoS_2 块体材料,然后通过离心或超声处理,克服 MoS_2 块体材料层间的分子作用力实现剥离,得到 MoS_2 纳米片的方法。

Gao 等^[24]将 MoS_2 粉末溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP),先用低功率超声发生器超声 4h,再用高功率超声发生器超声 6h,最后将混合物以 3000r/min

转速离心分离 40min,上清液过滤处理后,将滤渣均匀地分散在异丙醇(IPA)中。采用这种方法可以得到单层、2层和层数少于10层的 MoS₂ 纳米片。

Lee 等^[25]用去离子水和乙醇的混合溶液(两者体积比 1:1)作为溶剂,先将 MoS₂ 粉末分散到溶剂中,于 60℃ 超声 12h,然后分两步离心分离:以 3500r/min 转速离心分离 20min;再以 4500r/min 转速离心分离 3min,最终得到片层厚度在 20~40nm 的 MoS₂ 纳米薄膜。这种方法可以有效避免使用 NMP 等有机溶剂进行剥离时,溶剂残留在纳米片层表面的问题。

Jo 等^[26]利用卞基紫精(BV)作为剥离剂成功实现了 MoS₂ 纳米片的剥离和 n 型掺杂。具体操作步骤如下:首先将卞基紫精二氯化物(BVCl₂)和 MoS₂ 粉末加入乙二醇中混合均匀,然后再加入水合肼搅拌 3h,离心洗涤多次,经过冷冻干燥处理后得到尺寸为 200~900nm、厚度为 2.68nm 的 MoS₂ 纳米片。

Liu 等^[27]采用盐辅助液相剥离的方法提高剥离效率。首先,将 MoS₂ 粉末和亚铁氰化钾混合,然后在混合物中加入 3mL IPA,超声处理 2h,最后经过离心洗涤,得到单层和薄层 MoS₂ 纳米片。采用该方法剥离效率提高了 73 倍,MoS₂ 纳米片溶液质量浓度达到 0.24mg/mL。

虽然液相剥离法较经济且环境友好,但是产率极其有限。Zhu 等^[28]开发了提高 MoS₂ 纳米片产率的制备方法。首先,将 MoS₂ 粉末和四氢硼锂(LiBH₄)混合研磨 5min,再将混合物在氢气压力 4MPa 条件下,加热至 300℃ 保持 2h,将所得产物离心洗涤,得到尺寸 2~10μm、厚度小于 4nm 的 MoS₂ 纳米片,MoS₂ 纳米片产率大于 1.5%。

2 结语

虽然石墨烯是人类发现的第一种二维纳米材料,但是零带隙结构限制了其在电子器件等领域的应用。近年来,以 MoS₂ 纳米片为代表的类石墨烯二维纳米材料逐渐成为研究热点,有关 MoS₂ 纳米片制备方法的研究也越来越多。总体来看,4 种 MoS₂ 纳米片制备方法各有优势和不足。机械剥离法比较简单,但收率较低,尺寸较小且不均一;液相剥离法最有希望实现工业化生产,但是目前剥离效率低,溶剂的后期利用也比较麻烦;水热法结晶度好,但纳米片的层数以及尺寸不易控制;CVD 法虽然可以得到高质量的单层 MoS₂ 纳米片,但是成本较高。因此,开发适于大规模生产高质量单层或薄

层 MoS₂ 纳米片的制备技术仍然是当前研究的重点。我国钼资源丰富,深入研究 MoS₂ 纳米片的制备方法,促进其在光电器件和新能源材料等领域的应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Kuc A, Zibouche N, Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 245213-245216.
- [3] Zeng H L, Dai J F, Yao W, et al. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 490-493.
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699-712.
- [5] An V, Anisimov E, Druzyanova V, et al. Study of tribological behavior of Cu-MoS₂ and Ag-MoS₂ nanocomposite lubricants[J]. *SpringerPlus*, 2016, 5(1): 72-76.
- [6] Essa F A, Zhang Q X, Huang X J, et al. Effects of ZnO and MoS₂ solid lubricants on mechanical and tribological properties of M50-steel-based composites at high temperatures: experimental and simulation study[J]. *Tribology Letters*, 2017, 65(3): 1-29.
- [7] Huang X L, Leng M, Xiao W, et al. Activating basal planes and S-terminated edges of MoS₂ toward more efficient hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(6): 1-8.
- [8] Yin L S, Hai X, Chang K, et al. Synergetic exfoliation and lateral size engineering of MoS₂ for enhanced photocatalytic hydrogen generation[J]. *Small*, 2018, 14(14): 1-9.
- [9] Zheng J Y, Yan X X, Lu Z X, et al. High-mobility multilayered MoS₂ flakes with low contact resistance grown by chemical vapor deposition[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(13): 1-6.
- [10] Ahn J H, Parkin W M, Naylor C H, et al. Ambient effects on electrical characteristics of CVD-grown monolayer MoS₂ field-effect transistors[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-9.
- [11] Zhang L, Sun D, Kang J, et al. Electrochemical reaction mechanism of the MoS₂ electrode in a lithium-ion cell revealed by in situ and operando X-ray absorption spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2018, 18: 1466-1475.
- [12] Chen C, Xie X Q, Anasori B, et al. MoS₂-on-MXene heterostructures as highly reversible anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(7): 1846-1850.
- [13] Hu X, Li Y, Zeng G, et al. Three-dimensional network architecture with hybrid nanocarbon composites supporting few-layer MoS₂ for lithium and sodium storage[J]. *ACS Nano*,

- 2018, 12(2):1592-1602.
- [14] Cha E, Patel M D, Park J, et al. 2D MoS₂ as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li-S batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(4):337-344.
- [15] Budania P, Baine P T, Montgomery J H, et al. Effect of post-exfoliation treatments on mechanically exfoliated MoS₂ [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(2):1-7.
- [16] Ansari S A, Fouad H, Ansari S G, et al. Mechanically exfoliated MoS₂ sheet coupled with conductive polyaniline as a superior supercapacitor electrode material [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504:276-282.
- [17] Yu H, Zhu H L, Dargusch M, et al. A reliable and highly efficient exfoliation method for water-dispersible MoS₂ nanosheet [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514:642-647.
- [18] Chen A S, Cui R J, He Y N, et al. Self-assembly of hollow MoS₂ microflakes by one-pot hydrothermal synthesis for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411:210-218.
- [19] Wang Z Y, Zhang Y J, Liu M C, et al. Oxidation suppression during hydrothermal phase reversion allows synthesis of monolayer semiconducting MoS₂ in stable aqueous suspension[J]. *Nanoscale*, 2017, 9:5398-5403.
- [20] Lu X, Lin Y W, Dong H F, et al. One-step hydrothermal fabrication of three-dimensional MoS₂ nanoflower using polypyrrole as template for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:1-8.
- [21] Li F, Qi J J, Xu M X, et al. Layer dependence and light tuning surface potential of 2D MoS₂ on various substrates[J]. *Small*, 2017, 13(14):1-8.
- [22] Chae W H, Cain J D, Hanson E D, et al. Substrate-induced strain and charge doping in CVD-grown monolayer MoS₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(14):1-5.
- [23] Kim H, Ovchinnikov D, Deiana D, et al. Suppressing nucleation in metal-organic chemical vapor deposition of MoS₂ monolayers by alkali metal halides [J]. *Nano Letters*, 2017, 17:5056-5063.
- [24] Gao G H, Chen C, Xie X B, et al. Toward edges-rich MoS₂ layers via chemical liquid exfoliation triggering distinctive magnetism[J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(4):267-275.
- [25] Lee S K, Chu D, Song D Y, et al. Electrical and photovoltaic properties of residue-free MoS₂ thin films by liquid exfoliation method[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(19):1-7.
- [26] Jo K, Choi J, Kim H. Benzyl viologen-assisted simultaneous exfoliation and n-doping of MoS₂ nanosheets via a solution process[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(22):5395-5401.
- [27] Liu H Z, Xu L, Liu W X, et al. Production of mono- to few-layer MoS₂ nanosheets in isopropanol by a salt-assisted direct liquid-phase exfoliation method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 515:27-31.
- [28] Zhu J Y, Wang H, Liu J W, et al. Exfoliation of MoS₂ and h-BN nanosheets by hydrolysis of LiBH₄ [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(11):1-8.
- 收稿日期:2018-09-02
修稿日期:2019-10-24

(上接第 36 页)

- [41] Balaskas A, Kartsonakis I, Tziveleka L A, et al. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(3):418-426.
- [42] Liu Y, Yang Y, Zhang C, et al. Protection of AA5083 by a zirconium-based conversion coating[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(9):C576-C586.
- [43] 潘梦秋, 王伦滔, 丁璇, 等. 自修复防腐涂层研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(1):19-27.
- [44] Ma X, Xu L, Wang W, et al. Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy[J]. *Corrosion Science*, 2017, 120:139-147.
- [45] Falcón J M, Otubo L M, Aoki I V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 303:319-329.
- [46] Skorb E V, Fix D, Andreeva D V, et al. Surface-modified mesoporous SiO₂ containers for corrosion protection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 19(15):2373-2379.
- [47] Ding C, Xu J, Tong L, et al. Design and fabrication of a novel stimulus-feedback anticorrosion coating featured by rapid self-healing functionality for the protection of magnesium alloy [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(24):21034-21047.
- [48] Qian B, Song Z, Hao L, et al. Self-healing epoxy coatings based on nanocontainers for corrosion protection of mild steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2):C54-C60.
- [49] Li J, Feng Q, Cui J, et al. Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151:282-290.
- [50] Daradmare S, Pradhan M, Raja V, et al. Encapsulating 8-hydroxyquinoline in graphene oxide-stabilized polystyrene containers and its anticorrosion performance [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(22):10262-10277.
- [51] Yi H, Yang Y, Gu X, et al. Multilayer composite microcapsules synthesized by Pickering emulsion templates and their application in self-healing coating [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26):13749-13757.
- 收稿日期:2018-09-06