

基于天然辉钼矿制备的少层 MoS₂ 纳米片及其超电容性能研究

陈浩然,齐慧强,陈一人,夏开胜,李珍

中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430074

中图分类号:TD985;TB34;TM53 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)04-0022-08
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.003

摘要 以天然辉钼矿为原料,采用 Na⁺离子辅助液相剥离法制备了一种少层的 MoS₂ 纳米片(F-MoS₂)。分析结果表明,剥离得到的 F-MoS₂ 纳米片厚度约为 1.1~1.5 nm,对应为 2~3 层 MoS₂。电化学性能测试发现,F-MoS₂ 在 0.25 A/g 的电流密度下质量比容量可达到 73.7 F/g,远高于未剥离的辉钼矿(9.2 F/g)和商品 MoS₂(19.6 F/g),F-MoS₂ 显著提升的电容量主要归因于其充分暴露的活性表面。本研究证实了通过 Na⁺离子辅助液相剥离法制备的 F-MoS₂ 是一类非常有应用前景的储能材料。

关键词 天然辉钼矿;二硫化钼;超级电容器;液相剥离

引言

国际钼协会(IMOA)官方统计数据显示,2021 年全球钼产量约为 26.1 万 t,中国是世界上钼资源最丰富的国家,既是最大的钼生产国(2021 年的产量约为 10.1 万 t),也是钼消费量最大的国家(2021 年的消费量约为 11.1 万 t)^[1]。同时,我国的钼矿又以辉钼矿为主,已探明的辉钼矿储量约占钼矿总量的 99%^[2-4]。天然辉钼矿是一种常见的有色金属矿物,其外形与石墨相似,经浮选后得到含 MoS₂ ≥ 75% 的辉钼矿精矿,但其中仍含有 Fe₂O₃、SiO₂ 及 CaO 等杂质。通常,对矿物进行深度提纯的方法主要包括酸浸除杂工艺、强化选矿酸浸除杂工艺及真空焙烧酸浸除杂工艺等^[5-6]。通过氧化分解将辉钼矿中的 Mo 和 S 分离,是高效利用辉钼矿及生产金属钼、钼酸盐的主要方法^[7-9]。辉钼矿主要成分为二硫化钼,如图 1 所示,是一种典型的二维层状材料^[10],具有良好的化学稳定性和热稳定性。近年来,随着石墨烯研究热度的不断升高,二维纳米结构作为电极材料广泛应用于电池、超级电容器等电化

学储能装置中^[11-14],单层 MoS₂ 与石墨烯结构相似,具有丰富的电学、光学、力学、电化学与催化性能,在高压真空固体润滑剂^[15-17]、场效应晶体管^[18]、光电子原件^[19-20]、加氢脱硫催化剂^[21]、电化学储能^[22-24]等领域引起了人们极大的研究兴趣。

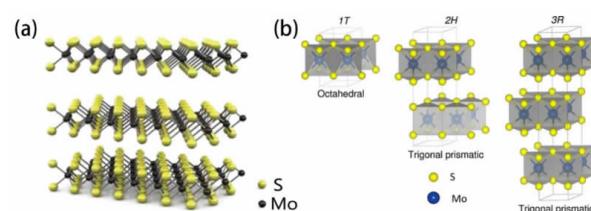


图 1 MoS₂ 的结构^[10] (a) 及三种晶体构型(b)

Fig. 1 Structure (a) and three crystal configurations (b) of MoS₂

二硫化钼是一种导电的过渡金属硫化物,其中 Mo 作为一种过渡金属具有多种氧化态,使得二硫化钼成为了一种优秀的赝电容电极材料^[25],同时单层的 MoS₂ 呈现出与石墨烯相似的二维结构,使材料化学活性位

收稿日期:2022-06-20

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21975228)

作者简介:陈浩然(1998—),男,湖南岳阳人,硕士研究生,主要从事储能材料研究。E-mail: 2910675253@qq.com。

通信作者:夏开胜(1980—),男,湖北浠水人,博士,教授,主要从事能源及矿物材料研究。E-mail: kaishengxia@cug.edu.cn。

点更容易暴露的同时,还具有一定双电层电容^[26~27]。然而,天然辉钼矿往往具有较高的结晶度,片层相互堆叠,这使得天然辉钼矿作为二维材料本身所具有比表面积大的特点难以发挥^[28],活性位点无法与电解质有效接触。直接以天然辉钼矿为原料,通过绿色、高效的方法设计制备具有高比容量、高能量密度的超级电容器电极材料具有十分重要的意义。目前将辉钼矿进行剥离制备少层二硫化钼的方法主要包括机械剥离法、液相超声剥离法、离子插层辅助超声剥离法、电化学剥离法等。2014年,韩国科学技术高级研究所的 Bang 等^[29]利用碱金属离子或碱金属氢氧化物很容易借助范德华力嵌入到具有弱层间结合的 MoS₂ 中的特性,在以 N - 甲基吡咯烷酮为溶剂超声剥离块状 MoS₂ 的过程中添加 NaOH 作为剥离助剂,在保证产率的同时缩短了剥离所需时间,提高了 MoS₂ 的剥离效率。在溶剂中添加碱金属离子作为剥离助剂的剥离方法由于工艺相对简单,不涉及其他化学反应,且产率较液相超声剥离法有明显提高,也被应用到了以辉钼矿为初始材料的剥离中。因此本研究通过 Na⁺ 离子辅助液相剥离法直接将天然辉钼矿剥离成少层 MoS₂ 纳米片,并将得到的少层 MoS₂ 纳米片制备成的电极,在超级电容器体系下对其电化学性能进行了探究。

1 试验样品与方法

1.1 F - MoS₂ 纳米片的制备

试验用原料为来自河南洛阳钼业的高纯辉钼矿精粉,经研磨,过 0.074 mm 筛,得到粒径小于 74 μm 的辉钼矿粉末备用,后续研究和电极测试中使用的辉钼矿均为研磨处理后的辉钼矿粉末,具体制备过程为:称取 2.5 g 辉钼矿粉末和 0.4 g NaOH 依次加入烧瓶,再向烧瓶中加入 100 mL NMP,搅拌使 NaOH 充分溶解,随后将烧瓶置于超声机中超声 2 h,超声过程中持续搅拌以防止辉钼矿粉末沉到瓶底;超声后的分散液经 2 000 r/min 的转速离心 30 min,得到上清液即为初步剥离的少层 MoS₂ 分散液,离心得到沉淀收集后作为二次剥离原料;初步剥离得到的少层 MoS₂ 分散液进一步经过 20 000 r/min 的转速离心 30 min,得到的沉淀重新加入到 100 mL 异丙醇/水体积比为 1 : 1 的混合溶液中,超声 30 min 得到均匀分散液,并再次以 20 000 r/min 的转速离心 30 min,重复 2 次;最终离心得到的沉淀加入到 100 mL 异丙醇/水体积比为 1 : 1 的混合溶液中,超声 60 min,得到均匀的少层 MoS₂ 分散液(F - MoS₂ 分散液)。

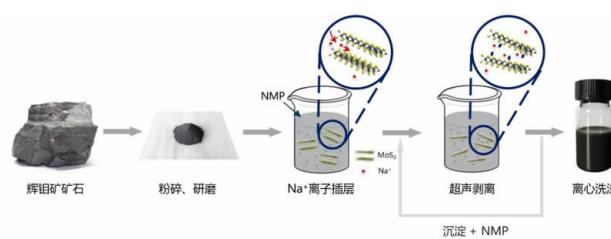


图 2 辉钼矿制备 F - MoS₂ 分散液流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the process for the preparation of F - MoS₂ dispersion from molybdenite

1.2 F - MoS₂ 纳米片的结构表征

仪器:X 射线荧光光谱仪(XRF),型号为 AX-IO SmAX,样品的物质成分和化学态分析;X 射线衍射仪(XRD),型号为 D8 - FOCUS,德国 Bruker 公司,样品的晶体结构分析;扫描电子显微镜(SEM),型号为 SU8010,日本日立公司,样品表面形貌分析;能谱仪(EDS),型号为 SU8010,日本日立公司,样品表面元素成分分析;透射电子显微镜(TEM),型号为 Tecnai G2 20,荷兰 FEI 公司,样品表面形貌分析;原子力显微镜(AFM),型号为 NT - MDT Prima,提供材料表面的粗糙度信息,并对二维层状材料的厚度进行测量。

1.3 F - MoS₂ 电极的制备

剪取 1 cm × 2 cm 的泡沫镍和约 0.4 cm × 6 cm 的镍片,依次用丙酮、水和乙醇清洗烘干,然后称重,每个电极片称量 4 次,计算出平均值记为 m_1 ;将 F - MoS₂ 分散液定容到 0.5 mg/mL,量取 20 mL 上述分散液,之后依次加入 1.3 mg 的导电炭黑(Super P)和 20.6 mg 质量分数 6% 的 PTFE 分散液,超声 30 min;超声结束后,将适量浆料均匀滴涂于泡沫镍上,于 65 °C 下烘干,后将其称重,记为 m_2 ,计算电极片上活性物质的实际质量: $m = (m_2 - m_1) \times 80\%$,重复此步骤直到电极片上活性物质质量约为 0.5 mg 左右,继续于 65 °C 下烘干 8 h;将电极于压片机上压实,10 MPa 保持 1 min,并按照上述方法制备三个平行电极进行测试。

1.4 电化学测试方法

所有电化学测试均在三电极体系下进行,利用 BioLogic VMP3 电化学工作站对制备好的电极片进行交流阻抗(EIS)、循环伏安(CV)和恒定电流充放电(GCD)等电化学性能的测试。碱性环境下的电化学测试中,电解液为 6 mol/L KOH,对电极使用铂丝电极,参比电极为 Hg/HgO 电极,电位窗口为 -1 ~ 0.2 V。

(1) 交流阻抗(EIS)测试:以测试频率为 0.1 MHz ~ 0.01 Hz,电压振幅为 10 mV。

(2) 循环伏安(CV)测试:以扫描速率为1、5、20、50、100 mV/s进行测试。

(3) 恒电流充放电(GCD)测试:分别以0.25、0.5、1、2、5、10、20 A/g的电流密度进行恒流充放电,根据电极材料放电时间可以计算材料的质量比容量(C),其计算公式如下:

$$C = I \times \frac{\Delta t}{m \times \Delta U} \quad (1)$$

其中: I 表示放电电流,单位为A; Δt 代表放电时间,单位为s; m 表示活性物质的质量,单位为g; ΔU 表示电化学测试中的电位窗口宽度,单位为V。

2 结果与讨论

2.1 天然辉钼矿的成分、形态及结构

试验用高纯辉钼矿精粉的化学成分分析结果如表1所示。

表1 高纯辉钼矿精粉化学成分分析 /%

Table 1 Chemical composition analysis of high purity molybdenite delicate powder

成分	Mo	S	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CuO	Al ₂ O ₃	Zn
含量	50.20	28.48	8.12	4.07	2.69	1.21	1.02	0.41
成分	K	Pb	Bi	Ti	Ni	As	Mn	W
含量	0.41	0.29	0.16	0.10	0.09	0.08	0.07	0.04

表1为高纯辉钼矿精粉的XRF半定量分析结果。从表1可知,天然辉钼矿中Mo含量约为50.20%,S含量约为28.48%,原子摩尔比n(S):n(Mo)=1.7,可推断Mo主要以MoS₂的形式存在,同时原矿中还存在8.12%的SiO₂、4.07%的Fe₂O₃、2.69%的MgO以及少量含Cu、Al、Zn、K等杂质组分。

图3为辉钼矿颗粒的SEM照片。可以看到,经过研磨后的辉钼矿为颗粒状晶体,晶体颗粒尺寸为3~10 μm,且晶体颗粒均匀饱满,晶体的结晶度较高,具有明显的片层状结构。由图4可知,辉钼矿粉末分别在2θ=14.44°、32.72°、39.53°、49.66°、58.33°等位置出现了2H构型的MoS₂(PDF:#65-7025)所对应的(002)、(100)、(103)、(105)、(110)等晶面的衍射峰,且各衍射峰较尖锐,峰的半高宽较小,这表示矿物中MoS₂的结晶度较高,同时,天然辉钼矿中也存在一定量的石英(Quartz)、硅灰石(Wollastonite)等杂质,与成分分析基本相符。

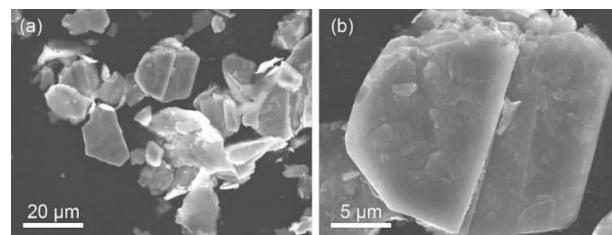


图3 原始辉钼矿的SEM照片

Fig. 3 SEM photo of the original molybdenite

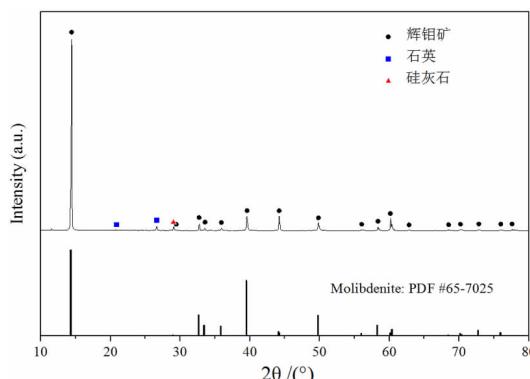


图4 高纯辉钼矿精粉XRD谱图

Fig. 4 XRD pattern of high purity molybdenite delicate powder

2.2 F-MoS₂的形态及结构表征

通过对F-MoS₂的浓度测定可进一步计算剥离过程的产率。经计算,每次超声剥离—离心洗涤过程所得到的F-MoS₂产率约为3.5%~4%,经过三次超声剥离—离心洗涤过程后F-MoS₂产率可达到10%。

经过剥离的辉钼矿分散液在冷冻干燥后可以得到固体少层MoS₂纳米片,对纳米片进行XRD测试可进一步确认其剥离效果。图5为剥离前的辉钼矿与剥离

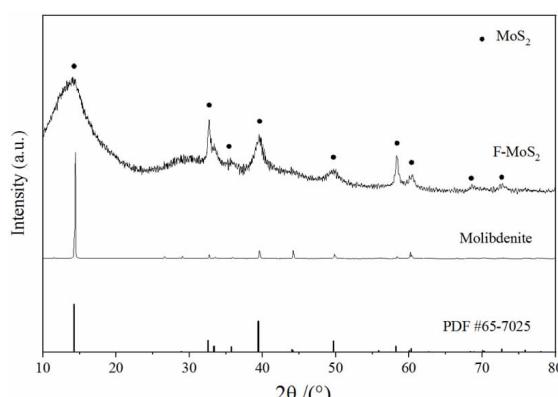


图5 F-MoS₂及原始辉钼矿的XRD对比图

Fig. 5 XRD comparison of F-MoS₂ and primitive molybdenite

后得到少层 MoS₂ 的 XRD 对比图,可以看到, F - MoS₂ 纳米片的 XRD 图谱在 $2\theta = 14.44^\circ, 32.72^\circ, 39.53^\circ, 49.66^\circ, 58.33^\circ$ 等位置可以观察到 MoS₂ 所对应的衍射峰,且无明显的杂质峰,这表示离心—洗涤过程有效除去了原始辉钼矿中的杂质。此外, F - MoS₂ 中各衍射强度明显降低,在 $2\theta = 14.44^\circ$ 处的 MoS₂ (002) 晶面衍射峰变宽,其强度降低且半高宽明显增大,根据该位置衍射峰半高宽计算得到 MoS₂ 的晶粒尺寸为 1.73 nm,由于单层 MoS₂ 理论厚度为 0.628 nm,可以进一步计算出剥离少层 MoS₂ 纳米片的厚度约为 2~3 层^[8]。

图 6 为经过剥离后 F - MoS₂ 的 SEM 和 TEM 照片,从图 6(a,b)中可以看到经过剥离后的 MoS₂ 纳米片呈颜色较深的片层状结构,纳米片宽度约为 5 μm,基本与原始辉钼矿中 MoS₂ 晶体尺寸的颗粒一致,而图 6(c,d)中可以清晰地看到剥离后的少层 MoS₂ 呈半透明状态,纳米片的片层极薄。

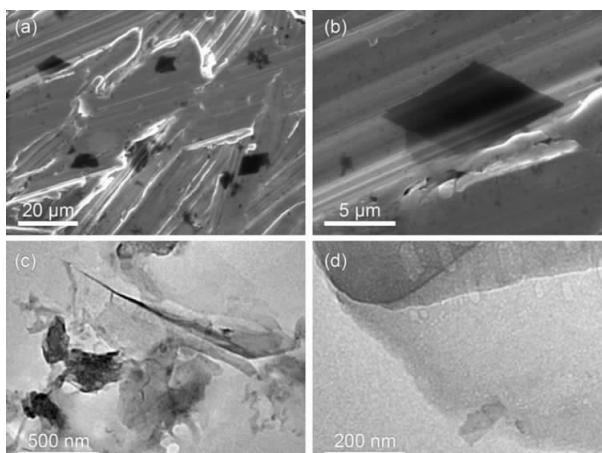


图 6 F - MoS₂ 的 SEM 照片(a,b)及 TEM 照片(c,d)
Fig. 6 SEM photos (a, b) and TEM photos (c, d) of F - MoS₂

图 7 为辉钼矿经过剥离得到的少层 MoS₂ 在洗涤前后样品的 AFM 照片,从图 7(a)中可以看到,经过初步剥离得到的少层 MoS₂ 纳米片的直径约为 5 μm,

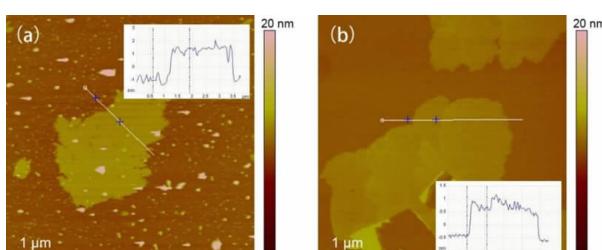


图 7 F - MoS₂ 在洗涤前(a)后(b)的 AFM 照片
Fig. 7 AFM photos of F - MoS₂ before (a) and after (b) wash

且厚度约在 2.4 nm 左右,由于单层 MoS₂ 的理论厚度为 0.626 nm,可以算出初步剥离得到的少层 MoS₂ 纳米片厚度约为 4 层。经过进一步的洗涤和剥离(图 7b),分散液中不再出现杂质颗粒,此时少层 MoS₂ 纳米片厚度约 1.1~1.5 nm,同样可以计算出 MoS₂ 厚度为 2~3 层,与 XRD 得到结果一致。

2.3 F - MoS₂ 的超级电容性能研究

为了比较剥离效果对材料电化学性能的影响,分别将辉钼矿、剥离后的辉钼矿和商品 MoS₂ 制备成了电极,并在三电极体系下进行了电化学性能测试,测试结果见图 8。

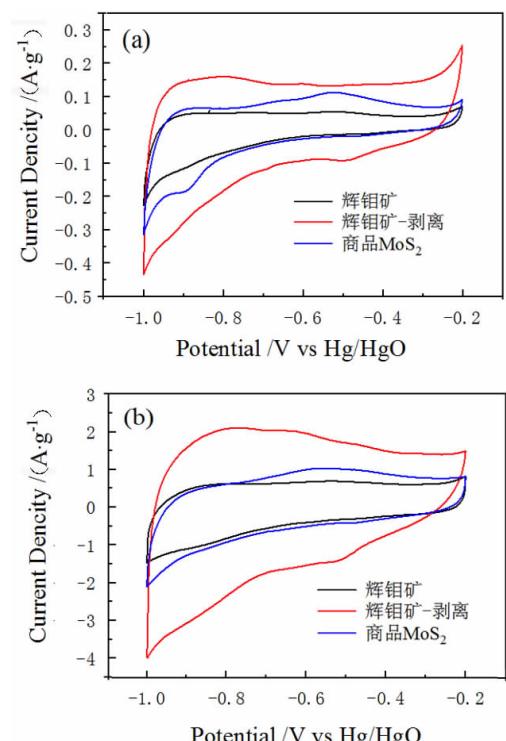


图 8 天然辉钼矿、F - MoS₂ 和商品 MoS₂ 电极材料的 CV 曲线:5 mV/s (a), 50 mV/s (b)

Fig. 8 CV curves of natural molybdenite, F - MoS₂ and commercial MoS₂ electrode materials: 5 mV/s (a), 50 mV/s (b)

CV 曲线可以很好地反应出充放电过程中材料发生的氧化还原反应过程,图 8 为原始天然辉钼矿、剥离得到的 F - MoS₂ 及商品 MoS₂ 电极在 5 mV/s(图 8a)及 50 mV/s(图 8b)电流密度下的 CV 曲线,从 CV 曲线上可以看到,在两种扫速下 F - MoS₂ 曲线的闭合面积都要明显大于天然辉钼矿及商品 MoS₂,说明 F - MoS₂ 的比电容相较于天然辉钼矿及商品 MoS₂ 更大。在 5 mV/s 的扫速下,商品 MoS₂ 在 -0.65 V 及 -0.9 V 附

近出现了明显的氧化还原峰, 对应于 K^+ 在 MoS_2 中的插层反应:



而 $F - MoS_2$ 的氧化还原峰的强度相对较弱, 这表明 $F - MoS_2$ 电容量的提升主要来自于剥离之后材料双电层电容量的提高。

图 9 (b) 为各样品在 $0.25 A/g$ 下的充放电曲线,

各样品曲线都呈类等腰三角形, 根据各材料在不同电流密度下的放电时间, 可以进一步计算出材料在不同电流密度下的比电容(表 2), 从而绘制出材料的倍率性能图(图 9c), 从图中可以看到 $F - MoS_2$ 的比容量相较于商品 MoS_2 和未经剥离的辉钼矿有显著的提升, 在 $0.25 A/g$ 下 $F - MoS_2$ 的比电容达到了 $73.7 F/g$, 远高于商品 MoS_2 ($19.6 F/g$) 和辉钼矿 ($9.2 F/g$), 与 CV 曲

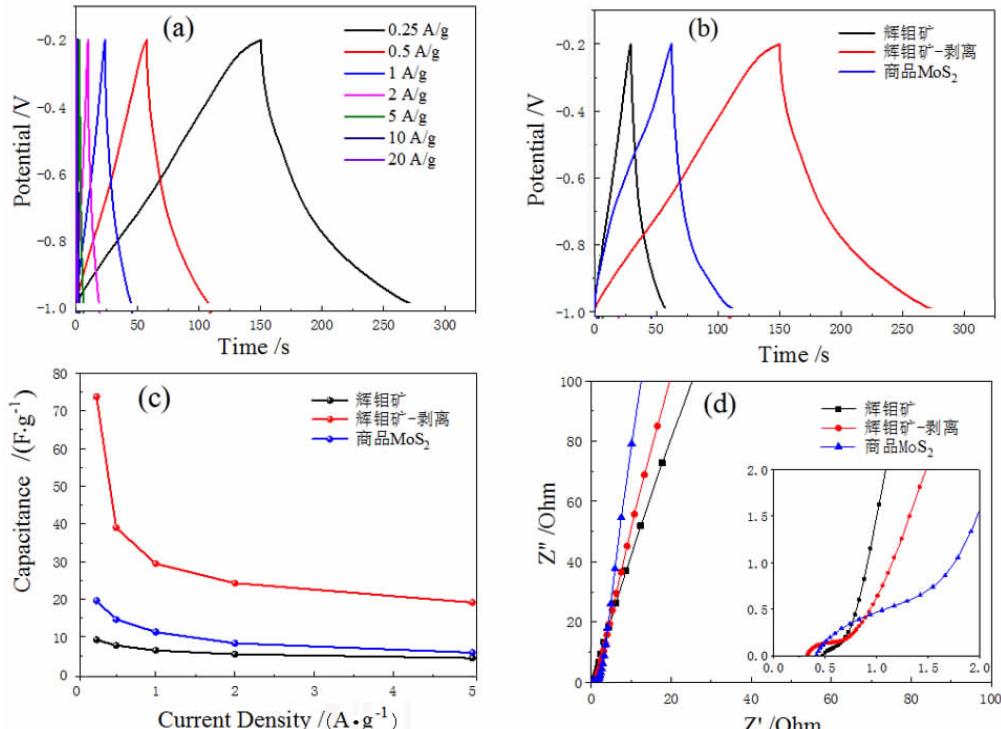


图 9 (a) $F - MoS_2$ 在不同电流密度下的充放电曲线;(b) 天然辉钼矿、 $F - MoS_2$ 及商品 MoS_2 电极在 $0.25 A/g$ 下的充放电曲线;(c) 各样品的倍率性能曲线;(d) 各样品的 EIS 曲线

Fig. 9 (a) Charge-discharge curves of $F - MoS_2$ at different current densities; (b) Charge and discharge curves of natural molybdenite, $F - MoS_2$ and commercial MoS_2 electrodes at $0.25 A/g$; (c) Magnification performance curves for each sample; (d) EIS curves for each sample

线所得出规律一致, 说明剥离过程可以有效释放出辉钼矿中 MoS_2 的活性表面, 使单位质量 MoS_2 的比电容显著提升。图 9 (d) 为材料的 EIS 曲线, 辉钼矿和商品 MoS_2 在低频区均表现出一定大小的半圆弧, 说明材料中存在一定的赝电容行为, 而 $F - MoS_2$ 在低频区域表现为近垂直的曲线, 表示材料具有较为理想的双电层电容。在高频区, 曲线与 X 轴的交点为样品内阻 (R_s), 分散液直接滴涂在泡沫镍上制备的 $F - MoS_2$ 电极因为 $F - MoS_2$ 纳米片与集流体更好地接触而具有最小的内阻, 约为 0.32Ω , 而辉钼矿电极和商品 MoS_2 电极的内阻较大, 分别为 0.48Ω 和 0.41Ω 。高频区的

半圆弧大小可以表示材料的电荷转移电阻 (R_{ct}), 可以看到 $F - MoS_2$ 和辉钼矿曲线形成的半圆弧直径较小, 其 R_{ct} 分别为 0.45Ω 和 0.35Ω , 而商品 MoS_2 的 R_{ct} 明显较大, 约为 2.7Ω , 这是因为原始辉钼矿颗粒结晶度较高, 比表面积低, 电解质离子难以进入 MoS_2 晶格, 这使得电极中仅有矿物表面的 MoS_2 参与了电化学过程; 商品 MoS_2 相较于辉钼矿的晶体结构更加松散, 比表面积更高, 这使得溶液中电解质离子可以更充分地与 MoS_2 接触, 并有机会进入 MoS_2 层间, 产生更多赝电容反应, 故商品 MoS_2 具有明显较大的 R_{ct} , 且在较低电流密度下其容量明显较辉钼矿的容量更大; 而对于经过

剥离的 F-MoS₂ 其少层结构缩短了电解质离子的传输距离,使材料的 R_{ct} 较小,同时,纳米片结构也更有利于电解质离子与材料充分接触并形成双电层,使材料的比容量大幅提升。

3 结论

以天然辉钼矿为原料,通过简单的 Na⁺ 离子辅助超声剥离,制备出了具有较好分散性和稳定性的少层 MoS₂ 纳米片分散液,并通过原料的循环剥离,有效提高了少层 MoS₂ 的产率。通过 SEM、TEM、XRD、AFM 等测试对剥离产物进行表征可以证实辉钼矿经剥离工艺处理获得具有少层结构的 MoS₂ 纳米片,且剥离后 F-MoS₂ 的厚度约为 1.1~1.5 nm,对应 MoS₂ 的层数为 2~3 层。电化学测试结果表明,剥离得到 F-MoS₂ 在 0.25 A/g 的电流密度下比容量可达到 73.74 F/g,相较于未剥离的辉钼矿的 9.21 F/g 及商品 MoS₂ 的 19.57 F/g 都有明显提升。CV 和 EIS 曲线进一步证明了材料的容量提升主要来自于其双电层电容的增加,同时 F-MoS₂ 电极的电荷转移电阻仅为 0.45 Ω,明显小于商品 MoS₂ 的 2.7 Ω,说明纳米片结构有效增大了材料活性面积,不仅增加了储存位点,还促进电解质离子的高效传输。

总之,本研究通过一种简单的剥离方式,直接以天然辉钼矿为原料制备获得少层 MoS₂ 纳米片分散液,并直接以 F-MoS₂ 为活性材料制备超级电容器电极,证实了剥离过程对 MoS₂ 电化学性能的提升,同样也证实了通过上述剥离方法制备的 F-MoS₂ 是一类非常有应用前景的储能材料。

参考文献:

- [1] 国际钼协会发布:2021 年全球钼产量和消费量 [J]. 中国钼业,2022, 46(2):24.
- [2] 黄凡,王登红,陈毓川,等. 中国内生钼矿床辉钼矿的微量元素特征研究 [J]. 矿床地质,2014,33(6):1193~1212.
- [3] 高源,于新刚. 辉钼矿深加工技术及产业分析 [J]. 中国资源综合利用,2014,32(11):41~43.
- [4] GAO Y, YU X G. Molybdenite deep processing technology and industry analysis [J]. Comprehensive utilization of resources in China, 2014, 32 (11): 41~43.
- [5] 闻振乾. 辉钼矿电氧化分解过程的研究 [D]. 长沙:中南大学,2009.
- [6] 张文钰. 纳米级二硫化钼的研发现状 [J]. 中国钼业,2000(5):25~28.
- [7] 刘旭恒,陈星宇,赵中伟,等. 辉钼矿的造锍熔炼与吹炼 [J]. 中国有色金属学报,2014,24(6):1616~1622.
- [8] LIU X H, CHEN X Y, ZHAO Z W, et al. Matte smelting and blowing of molybdenite [J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24 (6): 1616~1622.
- [9] FEDUSCHAK T, AKIMOV A, MOROZOV M, et al. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts [J]. Comptes Rendus Chimie, 2016, 19(10): 1315~1325.
- [10] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIĆ A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS₂ transistors [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(3): 147~150.
- [11] THEERTHAGIRI J, SENTHIL R A, SENTHILKUMAR B, et al. Recent advances in MoS₂ nanostructured materials for energy and environmental applications – A review [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 252: 43~71.
- [12] WANG T, CHEN S, PANG H, et al. MoS₂ - based nanocomposites for electrochemical energy storage [J]. Advanced Science, 2017, 4(2): 1600289.
- [13] XIA D, GONG F, PEI X, et al. Molybdenum and tungsten disulfides - based nanocomposite films for energy storage and conversion: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 908~928.
- [14] ZHANG G, LIU H, QU J, et al. Two-dimensional layered MoS₂: rational design, properties and electrochemical applications [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1190~1209.
- [15] 王国栋,蒋丽娟,李来平,等. 二硫化钼润滑剂应用研究进展 [J]. 中国钼业,2013,37(5):10~14.
- [16] WANG G D, JIANG L J, LI L P, et al. Progress in application of molybdenum disulfide lubricant [J]. China molybdenum industry, 2013, 37(5): 10~14.
- [17] 张文钰. 发掘中的二硫化钼新用途 [J]. 中国钼业,1997(Z1):126~128.
- [18] WHANG W Z. New uses of molybdenum disulfide in excavation [J]. China molybdenum industry, 1997(Z1):126~128.

- [17] 张文钰. 二硫化钼润滑剂研究进展[J]. 中国钼业, 2006(5): 3–7.
ZHANG W Z. Research progress of molybdenum disulfide Lubricant [J]. China molybdenum industry, 2006(5): 3–7.
- [18] MAK K F, MCGILL K L, PARK J, et al. The valley Hall effect in MoS₂ transistors [J]. Science, 2014, 344(6191): 1489–1492.
- [19] LOPEZ – SANCHEZ O, LEMBKE D, KAYCI M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(7): 497–501.
- [20] LEE J, MAK K F, SHAN J. Electrical control of the valley Hall effect in bilayer MoS₂ transistors [J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(5): 421–425.
- [21] YAN Y, XIA B Y, XU Z C, et al. Recent development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(6): 1693–1705.
- [22] WANG T, CHEN S, PANG H, et al. MoS₂ – based nanocomposites for electrochemical energy storage [J]. Advanced Science, 2017, 4(2): 1600289.
- [23] XIA D, GONG F, PEI X, et al. Molybdenum and tungsten disulfides – based nanocomposite films for energy storage and conversion: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 908–928.
- [24] ZHANG G, LIU H, QU J, et al. Two – dimensional layered MoS₂: rational design, properties and electrochemical applications [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1190–1209.
- [25] BELLO I T, OLADIPO O, ADEDOKUN O, et al. Recent advances on the preparation and electrochemical analysis of MoS₂ – based materials for supercapacitor applications: a mini – review [J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101664.
- [26] GENG X, ZHANG Y, HAN Y, et al. Two – dimensional water – coupled metallic MoS₂ with nanochannels for ultrafast supercapacitors [J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 1825–1832.
- [27] WANG D, XIAO Y, LUO X, et al. Swollen ammoniated MoS₂ with 1T/2H hybrid phases for high – rate electrochemical energy storage [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3): 2509–2515.
- [28] LI J, GAO D, WANG J, et al. Ball – milling MoS₂/carbon black hybrid material for catalyzing hydrogen evolution reaction in acidic medium [J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(5): 608–613.
- [29] 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 Interfaces, 2014, 6(10): 7084–7089.