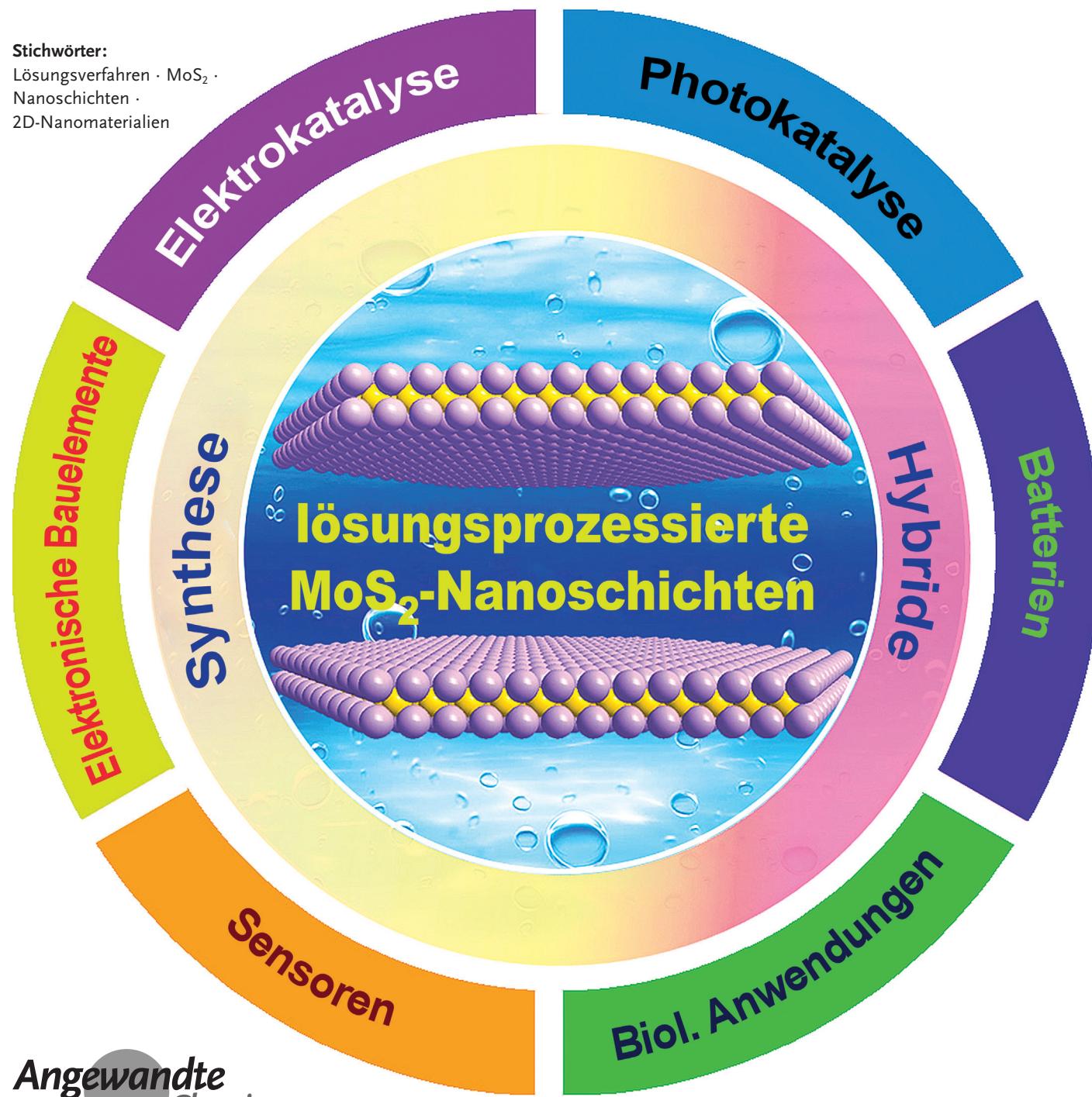


Lösungsprozessierte MoS₂-Nanoplättchen: Herstellung, Hybridisierung und Anwendungen

Xiao Zhang⁺, Zhuangchai Lai⁺, Chaoliang Tan und Hua Zhang*

Stichwörter:

Lösungsverfahren · MoS₂ ·
Nanoschichten ·
2D-Nanomaterialien



MoS₂-Nanoplättchen gehören zu einer neuen Klasse dünner zweidimensionaler Übergangsmetallchalcogenid-Nanomaterialien. Aufgrund ihrer einzigartigen Struktur und faszinierenden Eigenschaften sind sie sehr interessant für die Forschung. Lösungsbasierte Verfahren sind vielversprechende Methoden für die skalierbare Herstellung, Funktionalisierung und Hybridisierung von MoS₂-Nanoplättchen und ermöglichen so die Erforschung von MoS₂-Nanomaterialien für verschiedene interessante Anwendungen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die aktuellen Fortschritte bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von MoS₂-Nanoplättchen in Lösung. Besonderes Augenmerk gilt den Synthesestrategien, der Funktionalisierung und Hybridisierung sowie Eigenschaften und Anwendungen. Abschließend werden die Herausforderungen und Zukunftsaussichten dieses sehr aktuellen Forschungsgebiets besprochen.

1. Einleitung

Die Erfolge der Graphenforschung haben auch zu einem großen Interesse an anderen zweidimensionalen (2D) Schichtmaterialien geführt.^[1] Ein Beispiel sind Übergangsmetallchalcogenide (TMDs), insbesondere Materialien mit nur einigen Atomen Dicke, die sich aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften als neue Nanomaterialklasse für die Grundlagenforschung und vielversprechende Anwendungen eignen.^[2] TMDs sind Verbindungen der Formel MX₂, in denen M ein Übergangsmetall und X ein Chalkogen (d.h. S, Se oder Te) darstellt. Sie haben verschiedenartige Eigenschaften und können als Halbleiter, Metalle oder Isolatoren vorliegen.^[2d,f] Unter den TMDs ist MoS₂ aufgrund seiner inhärenten und von der Schichtdicke abhängigen Bandlücke sowie auch wegen des natürlichen Vorkommens als Molybdänit einer der vielversprechendsten Halbleiter.^[3] Von einem MoS₂-Kristall können eine oder wenige Schichten dicke Nanoplättchen abgespalten werden, die ungewöhnliche physikalische und elektronische Eigenschaften haben.^[2d,3i,4] Zum Beispiel erfolgt bei einer Verringerung der Dicke von MoS₂ zu einer Monolage der Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke. Konkret bedeutet das, dass festes MoS₂ ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von ca. 1.3 eV ist, während eine isolierte MoS₂-Monolage eine große Bandlücke von 1.8–1.9 eV besitzt. Aufgrund dieser einzigartigen Eigenschaften und den verfügbaren hochmodernen Synthesemethoden wurden einlagige und wenige Schichten dicke MoS₂-Nanoplättchen für ein breites Spektrum von Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik,^[3a,f,5] als Sensoren^[6] und für die Energiespeicherung und -umsetzung^[7] untersucht.

Wegen der graphenähnlichen Schichtstruktur sind die meisten Methoden für die Isolierung oder Herstellung von Graphen auch auf MoS₂-Nanoplättchen anwendbar. Ein Beispiel ist die mikromechanische Abspaltung mittels Klebeband als eine weitverbreitete und unkomplizierte Methode zur Herstellung von qualitativ hochwertigem, reinem Graphen,^[8] die auch zur Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen verwendet werden kann.^[3a,b,g,5a,c,6c,9] Die Methode ist jedoch

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8961
2. Synthese und Charakterisierung von MoS ₂ -Nanoplättchen	8962
3. Hybridmaterialien mit MoS ₂ -Nanoplättchen	8967
4. Anwendungen	8972
5. Zusammenfassung und Ausblick	8980

ungeeignet für die Großproduktion, und die Größe und Dicke der resultierenden MoS₂-Nanoplättchen sind schwer zu kontrollieren. Auch die chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) ist eine effiziente Methode zur Erzeugung hochwertiger MoS₂-Plättchen mit kontrollierbarer Größe und Dicke.^[10] Die strengen experimentellen Bedingungen, wie z.B. hohe Temperatur, hohes Vakuum und spezifische Trägermaterialien, schränken jedoch eine breite praktische Anwendung ein. In Hinblick auf eine skalierbare Produktion von MoS₂-Nanoplättchen in hoher Ausbeute und unter Kontrolle ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften sind Verfahren in Lösung sehr vielversprechend.^[2b,e,6a,11] Im Vergleich zu anderen Methoden haben Verfahren für die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen in Lösung unter anderem folgende Vorteile: 1) die Verwendung von kostengünstigen Vorstufen, wie z.B. Metallsalzen oder natürlich vorkommendem MoS₂-Pulver; 2) die Möglichkeit der Produktion von MoS₂-Nanoplättchen in großen Mengen und mit hohem Durchsatz; 3) Nanoplättchen in Lösung können leicht sortiert und getrennt werden, wodurch sie mit der gewünschten Größe und Dicke erhalten werden können; 4) die vielseitigen chemischen Eigenschaften und die Löslichkeit bieten eine gute Grundlage für die chemische Funktionalisierung und Hybridisierung mit anderen Materialien in Lösung; 5) MoS₂-Nanoplättchen in Lösung können leicht auf jedes andere Trägermaterial übertragen werden.

In diesem Aufsatz fassen wir den Stand der Forschung bei lösungsprozessierten MoS₂-Materialien zusammen und

[*] X. Zhang,^[+] Z. C. Lai,^[+] C. L. Tan, Prof. H. Zhang
Center for Programmable Materials, School of Materials Science and
Engineering, Nanyang Technological University
50 Nanyang Avenue, Singapore 639798 (Singapur)
E-Mail: hzhang@ntu.edu.sg
Homepage: <http://www.ntu.edu.sg/home/hzhang/>
X. Zhang^[+]
Energy Research Institute @ NTU (ERI@N), Interdisciplinary Graduate
School, Nanyang Technological University
50 Nanyang Drive, Singapore 637553 (Singapur)

[†] Diese Autoren trugen gleichermaßen zu diesem Aufsatz bei.

wollen einen Überblick über dieses neue Material geben und die Herausforderungen und Möglichkeiten dieses vielversprechenden Forschungsgebietes diskutieren. Neben der Herstellung, Charakterisierung und Hybridisierung werden auch potenzielle Anwendungen lösungsmittelgestützter MoS₂-Nanoplättchen erörtert. Zuerst sollen die verschiedenen Herstellungsverfahren für MoS₂-Nanoplättchen in Lösung klassifiziert werden. Dann folgt eine detaillierte Beschreibung von MoS₂-Nanoplättchen-Hybriden sowie eine Zusammenfassung potenzieller Anwendungen. Abschließend wollen wir unsere persönlichen Erkenntnisse zu den Herausforderungen und Zukunftsaussichten dieses hochinteressanten Forschungsgebietes darlegen.

2. Synthese und Charakterisierung von MoS₂-Nanoplättchen

Die lösungsbasierten Techniken für die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Exfoliation von MoS₂ in der flüssigen Phase (Top-down-Prozess)^[2e, 6a, 11a] und nasschemische Synthesemethoden (Bottom-up-Prozess).^[12] Die Exfoliation von MoS₂ in Lösung wird als ein Dispersions-/Exfoliationsprozess beschrieben, der auf der Schwächung der Wechselwirkung benachbarter MoS₂-Schichten beruht. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Zugabe von Dispersionschemikalien erforderlich, z.B. Reagenzien, Lösungsmittel oder Tenside, die einen großen Einfluss auf die Exfoliationsausbeute und die Qualität der MoS₂-Nanoplättchen haben.^[2e, 6a, 11a] Die Affinität zwischen dem Wirtmaterial und der Dispersionchemikalie schwächt die Zwischenschichtwechselwirkungen von MoS₂, und die nachfolgende Behandlung mit Ultraschall führt zur Trennung der Plättchen. Im Gegensatz dazu ist die nasschemische Methode

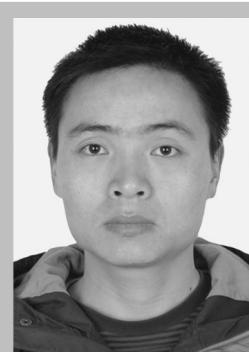
ein typischer Bottom-up-Prozess, der zur Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen auf die chemische Reaktion von Metallsalzvorstufen zurückgreift.^[12, 13]

2.1. Lösungsmittelgestützte Exfoliationsmethoden

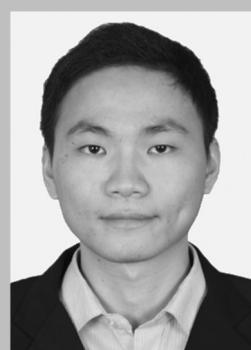
Die lösungsmittelgestützte Exfoliation ist eine der unkompliziersten Methoden für die Herstellung von Schichtmaterialien. Dabei wird der Ausgangsstoff in organische Lösungsmittel getaucht und dann mit Ultraschall behandelt.^[2e, 11a, 14] Diese Methode wurde für die Exfoliation von Graphit zu Graphen perfektioniert.^[14a,b] Es konnte gezeigt werden, dass die Dispersionslösungen ausschlaggebend für die Exfoliationsausbeute sind. Beim Eintauchen einer festen Oberfläche in ein flüssiges Medium wird die aufzuwendende Energie dann minimal, wenn die Oberflächenspannung des Lösungsmittels mit der des Schichtmaterials übereinstimmt. Hierbei ist wichtig, dass dieses geeignete Lösungsmittel eine stabile Dispersion der Nanoplättchen gewährleistet und es nicht zu einer erneuten Aufschichtung und Aggregation kommt. Coleman und Mitarbeiter erzeugten im Jahr 2011 einlagige und wenige Schichten dicke MoS₂-Nanoplättchen durch Beschallung von MoS₂-Pulver in organischen Lösungsmitteln.^[11a] Ihre experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass ein wirkungsvolles Lösungsmittel eine Oberflächenspannung von ungefähr 40 mJ m^{-2} haben sollte, und 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) erwies sich als das effizienteste Lösungsmittel für die Exfoliation von MoS₂. Die laterale Ausdehnung der erhaltenen MoS₂-Nanoplättchen lag im Bereich von 50 bis 1000 nm, und die Konzentration in NMP betrug etwa 0.3 mg mL^{-1} . Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess auch für die Exfoliation anderer TMD-Materialien, wie z.B. TiS₂, TaS₂ und MoSe₂, geeignet



Xiao Zhang studierte an der Harbin Engineering University (B.Sc. 2010, M.Sc. 2013) und promoviert seit 2013 an der Interdisciplinary Graduate School der Nanyang Technological University in Singapur bei Prof. Hua Zhang. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Anwendung neuartiger zweidimensionaler Nanomaterialien.



Chaoliang Tan studierte an der Hunan University of Science and Technology (B.Eng. 2009) und der South China Normal University M.Eng. (2012) und ist derzeit Doktorand bei Prof. Hua Zhang an der School of Materials Science and Engineering der NTU Singapur. Sein Forschungsgebiet ist die Synthese, Selbstorganisation und Anwendung zweidimensionaler Nanoplättchen aus Graphen und Übergangsmetallchalkogeniden.



Zhuangchai Lai studierte Materials Chemistry an der Sun Yat-sen University (B.Sc. 2009) und Industrial Catalysis an der South China University of Technology (M.Eng. 2012). Nach Forschungen in der Gruppe von Prof. Feng Peng begann er 2014 seine Promotion bei Prof. Hua Zhang an der School of Materials Science and Engineering an der NTU Singapur. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Anwendung zweidimensionaler Nanomaterialien.



Hua Zhang studierte an der Nanjing University (B.Sc. 1992, M.Sc. 1995) und promovierte 1998 an der Peking University bei Prof. Zhongfan Liu. Nach Postdoktoraten bei Prof. Frans C. De Schryver in Leuven und Prof. Chad A. Mirkin an der Northwestern University folgten Anstellungen bei Nanolink Inc. (USA) und am Institute of Bioengineering and Nanotechnology (Singapur) sowie, seit 2006, an der Nanyang Technological University. Seine Forschungen gelten zweidimensionalen, halbleitenden und heterostrukturierten Nanomaterialien.

ist. Später untersuchte die gleiche Arbeitsgruppe systematisch den Einfluss der experimentellen Parameter (z.B. die Ausgangsmenge, Beschallungsleistung, Beschallungszeit und Zentrifugationsbedingungen) auf die Exfoliation von MoS₂ in NMP.^[15] Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der MoS₂-Nanoplättchen zunächst linear mit der Ausgangsmenge des MoS₂ skaliert, bevor bei einer Anfangskonzentration des MoS₂ von 100 mg mL⁻¹ ein Maximum erreicht wird. Durch die Kontrolle des Zentrifugationsprozesses konnten außerdem große Plättchen mit einer mittleren Plättchenlänge von ca. 2 μm und einer maximalen Länge von 4–5 μm erhalten werden.^[15] Die wichtigste Erkenntnis war jedoch, dass die Konzentration der exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen durch Verlängerung der Beschallungszeit auf 200 h auf 40 mg mL⁻¹ erhöht werden kann. Allerdings haben die durch Langzeitbeschallung erhaltenen Nanoplättchen in der Regel eine kleinere laterale Ausdehnung und eine breitere Größenverteilung. Des Weiteren sind einige Eigenschaften des Lösungsmittels NMP, z.B. dessen Gifigkeit und schwierige Abtrennung von den Nanoplättchen, für einige spezifische Anwendungen von Nachteil.^[14b, 16]

Um das problematische Lösungsmittel NMP zu vermeiden, wurden andere Exfoliationsmethoden mit wässrigen Lösungen oder leicht flüchtigen Lösungsmittel entwickelt. Vor kurzem wurde eine semiempirische Korrelation, der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP), verwendet, um mit dem Lösungsverhalten zusammenhängende Parameter zu erklären,^[11a, 17] z.B. dispersive, polare und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen der Lösungsmittel und Materialien. Basierend auf der HSP-Theorie wurde eine Reihe von Cosolventien für die Exfoliation von MoS₂ entwickelt. Zum Beispiel konnten Zhang und Mitarbeiter zeigen, dass eine Mischung von Wasser und Ethanol sehr gut für die Exfoliation und Dispersion von MoS₂-Nanoplättchen geeignet ist.^[18] Es ist bemerkenswert, dass aufgrund der großen Differenz der Oberflächenenergie zu festem MoS₂ sowohl Wasser als auch Ethanol allein nicht in der Lage sind, MoS₂-Nanoplättchen zu erzeugen. In einem Gemisch beider Lösungsmittel ändern sich jedoch die Löslichkeitsparameter, und ein Gemisch von 45 Vol.-% Ethanol in Wasser bietet optimale Bedingungen für die Isolierung von MoS₂-Nanoplättchen. Die höchste Konzentration von MoS₂-Nanoplättchen wurde zu $0.018 \pm 0.003 \text{ mg mL}^{-1}$ bestimmt. Auch ein leichtflüchtiges Gemisch aus Chloroform und Acetonitril wurde verwendet, um dünne MoS₂-Nanoplättchen mit einer Konzentration von 0.4 mg mL⁻¹ herzustellen.^[19] Um die optimale Cosolvenskonzentration für die Exfoliation von MoS₂ in einem Gemisch aus Wasser und Alkohol effizient vorherzusagen, entwickelten Duan und Mitarbeiter eine Methode für die direkte Bestimmung der Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und fester Phase durch Kontaktwinkelmessung.^[20] Vier verschiedene Alkohole (Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol) wurden jeweils mit Wasser gemischt. Es wurde gezeigt, dass die Cosolvenskonzentration entscheidend für die Exfoliationsausbeute ist, die daher bei Zugabe von 10–30 Gew.-% *tert*-Butylalkohol oder Isopropylalkohol zu Wasser deutlich ansteigt. Die Moleküllänge des Cosolvens spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Exfoliation. Die Ausbeute steigt, wenn größere Cosolvens-Moleküle (d.h.

mehr CH₃-Gruppen) eingesetzt werden, entsprechend der Reihenfolge Methanol < Ethanol < Isopropylalkohol < *tert*-Butylalkohol. Im Vergleich zur HSP-Theorie ist diese Methode einfacher, und es ist nicht notwendig, Vermutungen über die Löslichkeitsparameter der Materialien anzustellen. Kürzlich haben Lu und Mitarbeiter gezeigt, dass eine Mischung aus H₂O₂ und NMP ein gutes Lösungsmittel für die spontane Exfoliation von MoS₂ unter milden Bedingungen darstellt.^[21] Die Ausbeute der MoS₂-Nanoplättchen betrug über 60 Gew.-%. Interessanterweise kann H₂O₂ nicht nur die spontane Exfoliation von MoS₂ in NMP herbeiführen, sondern auch die gleichzeitige Auflösung der MoS₂-Nanoplättchen. Durch genaue Einstellung der H₂O₂-Konzentration kann die Morphologie der erzeugten MoS₂-Proben von Nanoplättchen über poröse Nanoplättchen bis hin zu Nanopunkten bei hohen H₂O₂-Konzentrationen variiert werden. Obwohl die Mischung von H₂O₂ in NMP die Exfoliationsausbeute der MoS₂-Nanoplättchen verbessern kann, ist diese Methode schwierig in der Durchführung, und H₂O₂ kann zu einer unerwünschten Oxidation des MoS₂ und damit zu Defekten in den MoS₂-Nanoplättchen führen.

2.2. Tensid-/Polymergestützte Exfoliationsmethoden

Die Exfoliation in flüssiger Phase mithilfe organischer Verbindungen ist eine weitere praktikable Methode zur Isolierung von MoS₂-Nanoplättchen.^[5d, 22] Kleine organische Moleküle wie Tenside oder Polymere, und hier besonders solche mit einer hohen Adsorptionsenergie auf der Basisfläche von MoS₂-Nanoplättchen, können die Exfoliation von MoS₂ deutlich fördern. Ein Beispiel ist die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen unter Verwendung von 1.5 mg mL⁻¹ Natriumcholat in wässriger Lösung durch Coleman und Mitarbeiter.^[22a] Das Natriumcholat wurde hier als ionisches Tensid verwendet, das die Exfoliation und Stabilisierung von MoS₂-Nanoplättchen unterstützt. Das Oberflächenpotential wurde zu -40 mV bestimmt und war robust gegenüber Änderungen des pH. Die Dispersion ist in wässriger Lösung stabil und kann leicht mit Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Graphen hybridisiert werden. In ähnlicher Weise haben Huang und Mitarbeiter eine Alkylamin-gestützte Ultraschallmethode für die Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen in Lösung entwickelt.^[22b] In ihren Experimenten wurden mehrere Amine mit verschiedenen Alkylketten getestet, z.B. Butylamin, Octylamin und Dodecylamin. Es wurde gezeigt, dass Butylamin in NMP sehr effizient ist und die Ausbeute drastisch erhöhen kann. Die so hergestellten MoS₂-Nanoplättchen sind monatelang in einer Reihe polarer und unpolarer organischer Lösungsmittel stabil. Eine alternative Methode wurde von Guardia und Mitarbeitern entwickelt, die die Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen unter Verwendung nichtionischer Tenside als Stabilisatoren und Dispergiermittel beschreiben.^[22c] Neun nichtionische Tenside wurden verwendet: Polyoxyethylensorbitanmonooleat (Tween 80), Polyoxyethylensorbitantrioleate (Tween 85), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyoxyethylen(4)dodecylether (Brij 30), Polyoxyethylen(100)octadecylether (Brij 700), Polyoxyethylenoctyl-(9-10)phenylether (Triton X-100), Gummi arabicum, Pluronic

P-123 und *n*-Dodecyl- β -D-maltosid (DBDM). Das anionische Tensid Natriumcholat (SC) wurde als Referenz verwendet. Von allen getesteten Tensiden hat P-123 die höchste Effizienz für die Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen. Gleichermaßen konnte unsere Arbeitsgruppe zeigen, dass PVP die Exfoliation und Dispersion von MoS₂-Nanoplättchen vom Ausgangsmaterial in Ethanol deutlich verbessert.^[5d] Da PVP jedoch sehr gute Löslichkeits- und Benetzungseigenschaften hat, adsorbiert es sehr leicht auf der MoS₂-Oberfläche und bildet somit PVP-beschichtete MoS₂-Hybridnanoplättchen. Vor kurzem haben Han und Mitarbeiter die Abspaltung von MoS₂-Nanoplättchen in Wasser unter Verwendung von Rinderserumalbumin (BSA) beschrieben.^[23] Das BSA wird als Exfoliationsmittel verwendet und hat auch eine stark stabilisierende Wirkung gegen die Aggregation der MoS₂-Nanoplättchen. Ähnlich wie beim PVP-gestützten Exfoliationsprozess, kann BSA ebenfalls auf den MoS₂-Schichten adsorbieren. Die so erhaltenen Komposite zeigen gute Biokompatibilität und eine höhere Bindungskapazität gegenüber Pestiziden.

2.3. Methoden der Ioneninterkalation und Exfoliation

Anorganische Ionen sind effiziente Interkalatoren, um die Exfoliation von Schichtmaterialien zu bewirken. In Untersuchungen von Graphen wurde gezeigt, dass anisotrope Schichtstrukturen mit schwachen Zwischenschichtwechselwirkungen leicht Ionen interkalieren können.^[24] Da MoS₂ einen kleinen Abstand von nur 6.5 Å zwischen den Schichten aufweist, können nur Lewis-Basen und Alkalimetallionen mit kleinem Radius in den Zwischenschichtraum von MoS₂ eindringen.^[24] Die Interkalation von Lithiumionen ist eine der häufigsten und effizientesten Methoden zur Exfoliation von Schichtmaterialien und wurde auch zur Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen verwendet. Die Methode beinhaltet üblicherweise drei Schritte: 1) die Interkalation von Li⁺-Ionen in die Zwischenschicht des MoS₂-Ausgangsmaterials, 2) das Eintauchen der Li-interkalierten Verbindungen in Wasser, und 3) Ultraschallbehandlung. Es muss angemerkt werden, dass die Interkalation von Li⁺-Ionen von MoS₂ zu einer Strukturänderung von der hexagonalen (2H) zur oktaedrischen (1T) Phase führen kann.^[2f, 3h, 6a, 7a, 11b] Die 2H-MoS₂-Phase ist halbleitend, die 1T-MoS₂-Phase metallisch.^[11b] Chhowalla und Mitarbeiter haben die Herstellung von einlagigem MoS₂ unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Interkalationsquelle beschrieben.^[3h, 11b] Diese Methode erfordert jedoch harsche Reaktionsbedingungen, wie erhöhte Temperaturen und lange Reaktionszeiten (3 Tage), außerdem kann die Menge der interkalierten Li⁺-Ionen nicht kontrolliert werden. Vor kurzem beschrieben Loh und Mitarbeiter die Herstellung von qualitativ hochwertigen, einlagigen MoS₂-Nanoplättchen mithilfe eines zweistufigen Expansions- und Interkalationsprozesses.^[25] Im Expansionsschritt wurde das MoS₂-Ausgangsmaterial zunächst mit Hydrazin (N₂H₄) unter Hydrothermalbedingungen umgesetzt. Nach Zersetzung der interkalierten N₂H₄-Moleküle war das Volumen der MoS₂-Kristalle mehr als hundertfach vergrößert. Die so aufgeweiteten MoS₂-Kristalle wurden mit Metallnaphthaleniden

(Metall = Li, Na und K) interkaliert und dann in Wasser mit Ultraschall behandelt, um die Exfoliation herbeizuführen. Auf diese Weise wurde nach der Aufreinigung eine hohe Ausbeute (90 %) von bis zu 400 μm² großen, einlagigen MoS₂-Nanoplättchen erhalten. Die MoS₂-Nanoplättchen werden zwar mit hoher Effizienz und guter Dispersität erhalten, aber gleichzeitig ist der Herstellungsprozess auch gefährlich, weil die interkalierten Verbindungen sich an der Luft selbst erhitzen, entzünden und explodieren können.

Im Vergleich zu den oben genannten Methoden zeigt unser vor kurzem entwickelter elektrochemischer Lithierungs-/Interkalationsprozess einige Vorteile.^[6a] Für die Studie wurde ein Batterie-Testsystem mit einer MoS₂-haltigen Kathode und einer Anode aus Lithiumfolie eingesetzt (Abbildung 1a). Während des galvanischen Entladungsprozesses in der Zelle interkalieren Li⁺-Ionen in die MoS₂-Schichten. Die nachfolgende Ultraschallbehandlung der Li-interkalierten Verbindungen (z.B. Li_xMoS₂, wobei *x* die Anzahl der Li-Atome in Li_xMoS₂ ist) in Wasser liefert nach Aufreinigung eine gute Ausbeute (92 %) der fein verteilten einlagigen MoS₂-Nanoplättchen (Abbildung 1b,c). Der größte Vorteil dieser Methode ist, dass die Menge der interkalierten Li⁺-Ionen durch Einstellung der Abschaltspannung auf verschiedenen Stufen genau kontrolliert werden kann. Die exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen kommen in zwei unterschiedlichen Strukturen vor, die durch Kontrolle des Entladungsprozesses gesteuert werden können. Wang und Mitarbeiter haben vor kurzem die Strukturentwicklung von MoS₂ beschrieben, die bei der kontrollierten Interkalation von Na⁺-

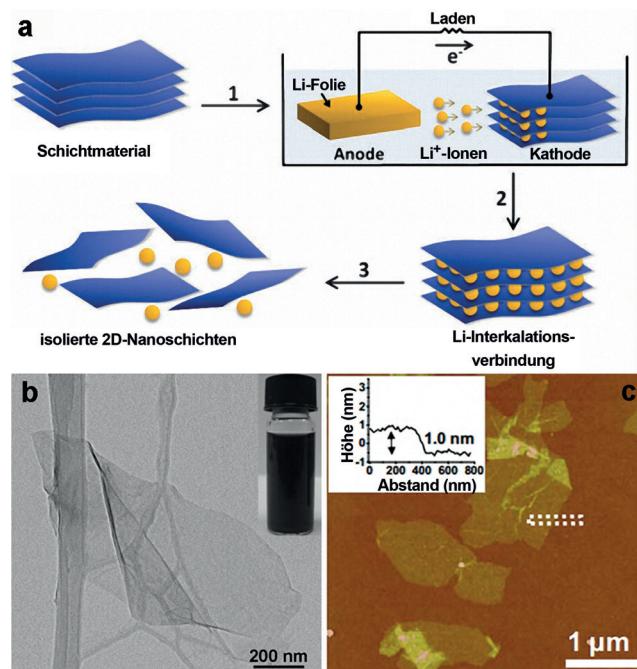


Abbildung 1. a) Prinzip der elektrochemischen Lithierung und Exfoliation für die Herstellung von 2D-Nanoplättchen aus Schichtkristallen. b) TEM-Bild eines MoS₂-Nanoplättchens. Einschub: Photographie der MoS₂-Lösung. c) AFM-Bild von MoS₂-Nanoplättchen auf Si/SiO₂-Trägermaterialien. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6a]. Copyright 2011, John Wiley & Sons.

Ionen durch eine ähnliche elektrochemische Methode stattfindet.^[26] Da der Gehalt an Na^+ -Ionen direkt proportional zur Entladungszeit ist, konnte die Phasenumwandlung von der halbleitenden 2H-MoS₂-Phase zur metallischen 1T-MoS₂-Phase durch Anpassung des Abschaltentladungspotentials gut kontrolliert werden. Interessanterweise wurde vorgeschlagen, dass 1.5 Na^+ -Ionen pro MoS₂-Formel (Na_xMoS_2 , $x = 1.5$) der kritische Wert für die Reversibilität der Strukturentwicklung von MoS₂ ist. Wenn weniger als 1.5 Na^+ -Ionen interkaliert sind (d.h. $x < 1.5$) kann die Struktur von MoS₂ teilweise wiederhergestellt werden, bei $x > 1.5$ ist die Zersetzung von Na_xMoS_2 zu Na_xS und metallischem Mo irreversibel. Darüber hinaus zeigten Cui und Mitarbeiter, dass der Oxidationszustand von Mo, die Umwandlung von der 2H- zur 1T-Phase und der Schichtabstand von MoS₂ durch elektrochemische Interkalation von Li^+ -Ionen in vertikalen MoS₂-Filmen kontinuierlich angepasst werden können.^[27] Die Umwandlung von 1T-MoS₂ zurück zu 2H-MoS₂ ist durch Temperiern bei hohen Temperaturen von über 300°C möglich.^[3h] Der Vorgang erfordert jedoch die Trocknung der MoS₂-Nanoplättchen, was ihre Weiterverarbeitung schwierig macht. Dravid und Mitarbeiter beschrieben vor kurzem die kontrollierbare Wiederherstellung der halbleitenden Eigenschaften von Li-behandelten MoS₂-Nanoplättchen in Lösung.^[28] Dabei werden die MoS₂-Nanoplättchen zuerst in einer Zweiphasenreaktion mit Oleylamin als kationischem Amphiphil von Wasser in ein organisches Lösungsmittel (z.B. *o*-Dichlorbenzol, ODCB) überführt. Die Wiederherstellung der halbleitenden Eigenschaften der MoS₂-Nanoplättchen wurde dann durch eine thermische Nachbehandlung der Nanoplättchen in inerten hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wie z.B. Octadecen (Siedepunkt 315°C) oder ODCB (Siedepunkt 180°C) durchgeführt. Die so behandelten MoS₂-Nanoplättchen können weiterhin transferiert und zu freistehenden Filmen und Strukturen zusammengefügt werden.

Neben der Interkalation von Ionen können auch anorganische Salze zur Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen genutzt werden.^[29] Wird eine Lösung durch Verdampfen von Wasser übersättigt, kann das interkalierte Salz die Wechselwirkung zwischen den Schichten deutlich reduzieren und somit die Exfoliationseffizienz verbessern. Außerdem können die Ionen des Salzes als elektrostatische Stabilisatoren genutzt werden, indem sie auf der Oberfläche der exfoliierten Nanoplättchen adsorbiert bleiben und somit die Stabilität der Nanoplättchensuspension verbessern. Zum Beispiel stellten Zheng und Mitarbeiter einlagige und nur wenige Schichten dicke MoS₂-Nanoplättchen durch Verwendung von ungiftigem CuCl₂ und NaCl her.^[29a] Die so erhaltenen MoS₂-Nanoplättchen behalten ihre Einkristallinität, die für elektrooptische Anwendungen entscheidend ist. In einem anderen Ansatz beschrieben Choi und Mitarbeiter eine ähnliche Technik für die Exfoliation von MoS₂ in NMP unter Verwendung von MOH (M = Li, Na und K) als Interkalatoren.^[29b] NMP besitzt eine für MoS₂ genügend hohe Dielektrizität, um den Einbau von Li^+ (oder Na^+ , K^+) und OH^- -Ionen zwischen die MoS₂-Schichten zu vermitteln. Die MoS₂-Nanoplättchen wurden in Dicken von 1–9 nm erhalten, entsprechend 1–9 Schichten.

2.4. Andere Ultraschallmethoden

Externe Kräfte können genutzt werden, um die Exfoliationseffizienz in der Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen zu verbessern. Häufig wurde mechanisches Vermahlen (Scherkräfte) zur Exfoliation von MoS₂-Schichten vom Ausgangsmaterial angewendet.^[30] Zum Beispiel erhielten Wong und Mitarbeiter hochkonzentrierte wässrige Lösungen von MoS₂-Nanoplättchen durch eine Kombination aus Vermahlen und Ultraschallbehandlung.^[30] Zuerst wird MoS₂-Pulver in NMP vermahlen und das NMP durch Zentrifugation abgetrennt, bevor MoS₂ in einer Ethanol/Wasser-Lösung ($v/v = 45:55$) beschallt wird. Die Konzentration der so erhaltenen MoS₂-Nanoplättchensuspension in Ethanol/Wasser konnte auf diese Weise auf $26.7 \pm 0.7 \text{ mg mL}^{-1}$ erhöht werden. Ebenso wurden eine NMP-Lösung^[31] und eine Mischung aus Natriumdodecylsulfat (SDS) und Wasser^[32] für die Exfoliation von MoS₂ durch vermalungsunterstützte Ultraschallbehandlung verwendet. Vor kurzem untersuchten Kalantar-zadeh und Mitarbeiter systematisch den Einfluss des Lösungsmittels auf die Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen durch eine Vermahlungs-/Exfoliationsmethode. Der Vermahlungsschritt und die Wahl des Lösungsmittels wurden dabei als bedeutsam ermittelt.^[33] Die für das Vermahlen verwendeten Lösungsmittel (Aceton, Acetonitril, Benzol, Cyclohexan, Hexan, Isopropylalkohol, Methanol, Toluol) haben üblicherweise niedrigere Siedepunkte und Oberflächenspannungen als NMP. Nach dem Vermahlen wird die Probe vor der Ultraschallbehandlung und Zentrifugation in Ethanol redispergiert. Es konnte gezeigt werden, dass das Lösungsmittel im Vermahlvorgang eine wichtige Rolle sowohl für die Ausbeute als auch die Flockengröße und -dicke spielt. Interessanterweise bewirkten nur vier Vermahlungslösungsmittel (NMP, Hexan, Cyclohexan und Acetonitril) die Exfoliation von MoS₂. Bei Verwendung von NMP wurden MoS₂-Flocken mit einer lateralen Ausdehnung von 20–200 nm und einer Dicke von 1.5–3.5 nm in höchster Qualität erhalten. Mit Raman-Spektroskopie wurde jedoch gezeigt, dass NMP schwer zu entfernen ist und sich sogar nach der Ultraschallbehandlung in Ethanol immer noch auf der Oberfläche der MoS₂-Nanoplättchen befindet und deren Eigenschaften beeinflussen könnte. Wei und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass Spannungsrisse, die durch flüssigen Stickstoff hervorgerufen werden, die Exfoliationseffizienz von MoS₂-Nanoplättchen deutlich verbessern, da die durch schnelle Abkühlung hervorgerufenen Risse die Spaltung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen benachbarten Schichten erleichtern können.^[34] Diese Methode sollte aufgrund der Verwendung von flüssigem Stickstoff jedoch vorsichtig durchgeführt werden.

Eine weitere Alternative zur Exfoliation von MoS₂-Nanoplättchen ist die elektrochemische Exfoliation unter Verwendung einer Zwei-Elektroden-Zelle. Zum Beispiel beschrieben Lee und Mitarbeiter die elektrochemische Exfoliation von MoS₂ unter Verwendung eines MoS₂-Kristalls als Arbeitselektrode, Pt-Draht als Gegenelektrode und Na_2SO_4 -Lösung als Elektrolyt.^[35] Das Zwei-Elektroden-System wurde zur elektrochemischen Spaltung einer Vorspannung ausgesetzt. Die Ausbeute an MoS₂-Nanoplättchen betrug 5–9% und die Konzentration lag im Bereich von 0.007–

0.014 mg mL⁻¹. Die laterale Ausdehnung der erhaltenen MoS₂-Nanoplättchen (5–50 µm) ist verhältnismäßig groß. Allerdings bestand der Großteil der so erzeugten Nanoplättchen aus mehreren Schichten und ein geringer Anteil wurde während der elektrochemischen Spaltung oxidiert.

2.5. Nasschemische Synthesemethoden

Nasschemische Bottom-up-Synthesen wurden ebenfalls für die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen mit gewünschter Größe und Dicke untersucht. Zwei typische Ansätze sind die Hydrothermal- und die Heißinjektionsmethode, die von Metallsalzen ausgehen und erfolgreich für die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen verwendet wurden.^[12,13]

Die Hydrothermalmethode ist aufgrund ihrer Einfachheit und breiten Anwendbarkeit sehr attraktiv.^[1g,13a,36] Normalerweise wird ein Hydrothermalprozess in einem versiegelten Autoklaven bei erhöhter Temperatur und hohem Dampfdruck durchgeführt. Rao und Mitarbeiter stellten z.B. MoS₂-Nanoplättchen durch Hydrothermalbehandlung von MoO₃ und KSCN (als Schwefelquelle) in Wasser bei 453 K her.^[12] MoS₂-Nanoplättchen wurden mit einer Dicke von nur wenigen Schichten und einem Schichtabstand von 0.65–0.7 nm erhalten. Vor kurzem beschrieben Xie und Mitarbeiter die Synthese von MoS₂-Nanoplättchen mit einer großen Zahl von Fehlstellen durch eine Hydrothermalmethode. In der Reaktion wurde Thioharnstoff zur Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{IV} verwendet, das außerdem als Additiv zur Stabilisierung der sehr dünnen MoS₂-Nanoplättchen beitrug.^[37] Hydrothermalprozesse werden in der Regel unter hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt, und die erhaltenen MoS₂-Nanoplättchen aggregieren normalerweise zu Strukturen wie Nanoblumen^[38] oder Nanoröhren.^[13a] Zum Beispiel zeigten Wang und Mitarbeiter, dass dreidimensionale (3D) röhrenförmige MoS₂-Architekturen durch Hydrothermalreaktion in einem Lösungsmittelgemisch erhalten werden können.^[13a] Die Synthese wurde in einer Mischung aus Ethanol und Octylamin bei 200–220°C mit Ammoniummolybdat [(NH₄)₂MoS₄] und Schwefelpulver als Ausgangsmaterialien durchgeführt. Die 3D-Röhren bildeten sich durch spontane Selbstorganisation der MoS₂-Nanoplättchen und wiesen eine hohe spezifische Oberfläche und mesoporöse Struktur auf. Da die sehr dünnen 2D-Nanoplättchen leicht falten, ist es schwierig, mit Hydrothermalmethoden gut dispergierte einlagige MoS₂-Nanoplättchen zu erhalten.

Als Alternative wurde die Heißinjektionsmethode für die Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen entwickelt. Die Synthese wird üblicherweise in hochsiedenden organischen Medien durchgeführt, in denen ein effizienter Keimbildungs- und Wachstumsprozess stattfindet. Insbesondere sind hierbei organische Liganden notwendig, mit deren Hilfe die Größe und Morphologie der synthetisierten MoS₂-Nanoplättchen kontrolliert und ihre Dispergierbarkeit verbessert werden. Zum Beispiel beschrieben Altavilla und Mitarbeiter die Synthese von freistehenden MoS₂-Nanoplättchen durch Hochtemperaturzersetzung (360°C) einer einzelnen Vorstufe (Ammoniumtetrathiomolybdat) in Gegenwart von Oleylamin.^[13b] Das Ammoniumtetrathiomolybdat wurde in Oleyl-

amin bei 100°C im Stickstoffstrom 15 min lang gerührt, anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 360°C erhitzt. Die Dicke der erhaltenen MoS₂-Nanoplättchen kann von einer einzelnen bis zu mehreren Schichten gezielt eingestellt werden, indem die Reaktionszeit zwischen 30 und 90 min variiert wird. Die MoS₂-Nanoplättchen sind mit Oleylamin beschichtet, wodurch ihre Suspension stabilisiert wird und sie vor Aggregation und Oxidation geschützt sind. Rao und Mitarbeiter demonstrierten eine ähnliche Synthese von MoS₂-Nanoplättchen unter Verwendung von Molybdänsäure und einem Überschuss Thioharnstoff bei 773 K unter einer Stickstoffatmosphäre.^[12]

Die oben beschriebenen chemischen Synthesemethoden können zwar zur Herstellung größerer Mengen MoS₂-Nanoplättchen genutzt werden, allerdings sind die Synthesebedingungen relativ unflexibel, da normalerweise Inertgas nötig ist. Außerdem lassen sich die Liganden, die sich auf den MoS₂-Nanoplättchen abscheiden, schwer entfernen, was sich nachteilig auf den Elektronentransport auswirkt und Anwendungen in der Katalyse und Elektronik stark einschränkt.

2.6. Sortier- und Trennverfahren

Lösungsprozessierte MoS₂-Nanoplättchen können leicht sortiert und getrennt werden, was ein großer Vorteil gegenüber der Herstellung durch mechanische und CVD-Methoden ist. Sie weisen üblicherweise eine breite Verteilung der lateralen Ausdehnung sowie unterschiedliche Dicken auf. Ferner ist bekannt, dass die physikalischen und elektronischen Eigenschaften von MoS₂-Nanoplättchen sehr stark von ihrer Größe und Dicke abhängig sind. Darum ist es für praktische Anwendungen sehr wichtig, MoS₂-Nanoplättchen mit einheitlicher Größe und Dicke zu gewinnen. Übliche Methoden für die Sortierung von MoS₂-Nanoplättchen sind Sedimentation und Zentrifugation.

Die Trennung durch Sedimentation ist eine häufig genutzte Methode für 2D-Nanomaterialien und wurde insbesondere zur Trennung von MoS₂-Flocken nach ihrer Größe und Dicke verwendet.^[11a,14a,b] Der Vorgang beruht auf den unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten der Flocken unter der Einwirkung einer Zentrifugalkraft. In der Praxis wird die MoS₂-Suspension zunächst in ein Zentrifugenröhren gefüllt. Analog zur Sortierung von Graphen^[14a,b] sinken große, schwerere MoS₂-Flocken schneller zu Boden als die einlagigen MoS₂-Nanoplättchen. Am Ende der Zentrifugation sind folglich die verschiedenen großen MoS₂-Partikel sehr effizient getrennt, d.h. die schwersten Flocken liegen am Boden des Zentrifugationsröhrens und die exfolierten Nanoplättchen bleiben in der Lösung. Der Erfolg dieses Trennungsverfahrens hängt sehr stark von den Eigenschaften des Dispersionslösungsmittels ab. Zum Beispiel werden in NMP größere MoS₂-Nanoplättchen in der Lösung behalten als in Wasser-Tensid-Gemischen. Der Grund ist die höhere Viskosität von NMP (1.7 MPas bei Raumtemperatur) im Vergleich zu Wasser (ca. 1 MPas). Größere Flocken sind in hochviskosen Medien einer höheren Reibungskraft ausgesetzt, wodurch sich ihr Sedimentationskoeffizient verringert und die Ausfällung erschwert wird.^[39] Dennoch ist diese Methode

bisher die gebräuchlichste Strategie für die Abtrennung von MoS₂-Nanoplättchen.

Eine andere Methode für die Trennung von Stoffgemischen unterschiedlicher Schwimmdichten ist die Ultrazentrifugation.^[40] Üblicherweise werden Probe und Flüssigkeit in einem Zentrifugationsröhren gemischt, um ein räumlich variierendes Dichteprofil zu erhalten. Durch Hochgeschwindigkeitszentrifugation werden die Proben in Regionen mit unterschiedlichen Einzeldichten aufgetrennt. Ultrazentrifugation kann in wässriger Lösung oder organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden und benötigt keine stationäre Phase. Aufgrund der hohen intrinsischen Schwimmdichte von MoS₂ wird Ultrazentrifugation nur selten für die Sortierung von MoS₂-Nanoplättchen verwendet. Hersam et al. haben dieses Problem gelöst, indem sie ein amphiphiles Blockcopolymer als Dispergiermittel verwendeten (Abbildung 2).^[40b]

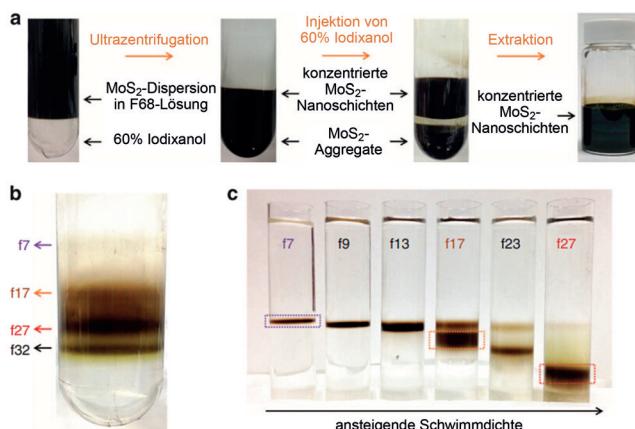


Abbildung 2. a) Dispersionen von MoS₂-Nanoplättchen in verschiedenen Konzentrationsstufen. b) MoS₂-Banden nach einem Ultrazentrifugationsvorgang. c) MoS₂-Banden nach der zweiten Ultrazentrifugation. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [40b]. Copyright 2014, Nature Publishing Group.

Das Copolymer bestand aus einer zentralen hydrophoben Einheit, die von hydrophilen Ketten flankiert wird, wodurch die Gesamtschwimmdichte in wässriger Lösung deutlich reduziert wird. Für die Trennung wurde zunächst MoS₂ exfoliiert und in einer wässrigen Lösung von Pluronic F68 dispergiert. Nach Zentrifugation der Dispersion wurde eine Lösung von Iodixanol und F68 zum Sediment injiziert, um die konzentrierten MoS₂-Nanoplättchen aufzutrennen und zu fraktionieren (Abbildung 2a). Danach wurde die fraktionierte F68-MoS₂-Lösung zweimal ultrazentrifugiert, und zwei wohldefinierte MoS₂-Banden bildeten sich an den isopyknischen Punkten (Abbildung 2b,c). Das nach der Dicke sortierte MoS₂ ist hochkristallin mit nur wenigen Defekten.

3. Hybridmaterialien mit MoS₂-Nanoplättchen

MoS₂-Nanoplättchen sind eines der am besten untersuchten TMD-Nanomaterialien und wurden schon häufig als Bausteine oder Träger für die Herstellung von Kompositen mit anderen Materialien verwendet, darunter organische

Materialien und Biomaterialien,^[5d, 6e, 41] Edelmetalle,^[7a,c, 42] Metalloxide,^[43] Metallchalkogenide,^[44] Graphen^[45] und andere Kohlenstoffmaterialien.^[46] Bei diesen aus zwei oder mehr Komponenten bestehenden Materialien können synergistische Effekte auftreten, die zu verbesserten Eigenschaften führen können.

3.1. Hybride aus MoS₂-Nanoplättchen und organischen Materialien oder Biomaterialien

Da die Basisfläche von MoS₂ keine freien Bindungen aufweist, ist die Modifizierung von MoS₂-Nanoplättchen mit funktionellen Gruppen schwierig. Es wurden große Anstrengung unternommen, um die Konjugation organischer Liganden auf der Oberfläche von MoS₂-Nanoplättchen zu erreichen.^[41a,b,d] Zum Beispiel beschrieben Dravid und Mitarbeiter eine einfache Ligandenkonjugationsmethode zur Funktionalisierung von MoS₂-Nanoplättchen durch Konjugation von Thiolliganden an Schwefelvakanten und Kantendefekte.^[41b] Drei verschiedene funktionelle Gruppen (OH, COOH und NMe₃⁺) wurden über Thiolgruppen, die eine ausreichende Affinität für MoS₂-Nanoplättchendefekte aufweisen, an die Oberfläche von chemisch exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen konjugiert. Oberflächenpotential und Funktionalität der Hybride können mit dieser Methode gut kontrolliert werden. Ein anderes Beispiel wurde von McDonald und Mitarbeitern beschrieben, die M(OAc)₂ (M = Ni, Cu, Zn) über kovalente Bindungen an MoS₂-Nanoplättchen konjugierten.^[41d] 2H-MoS₂-Nanoplättchen wurden durch Exfoliation in Isopropylalkohol erzeugt und anschließend mit den Carboxylaten umgesetzt. Die Koordinationswechselwirkung zwischen den S-Atomen auf der Oberfläche von MoS₂ und den Metallzentren M(OAc)₂ resultiert in der Funktionalisierung und der Bildung von Hybriden. Chhowalla und Mitarbeiter konnten zeigen, dass 1T-MoS₂-Nanoplättchen durch die Koordination von Iodacetamiden selektiv modifiziert werden können (Abbildung 3).^[41a] In einem Beispiel wurden MoS₂-Nanoplättchen mit 65 % 1T-Phase durch Lithiuminterkalation unter Verwendung von *n*-Butyllithium hergestellt (Abbildung 3b). Nach 5 Tagen Umsetzung mit einem zehnfachen Überschuss an 2-Iodacetamid in Wasser waren die funktionellen Gruppen direkt an den elektronenreichen metallischen 1T-MoS₂-Nanoplättchen angebunden und bildeten kovalent funktionalisierte Komposite (Abbildung 3c). Ermöglicht wird diese Funktionalisierung durch den effizienten Elektronentransfer zwischen den elektronenreichen 1T-MoS₂-Nanoplättchen und dem Organohalogenid, welcher dazu führt, dass die Organohalogenidgruppen statt der konventionellen physikalischen Adsorption an MoS₂-Defektstellen kovalent an die MoS₂-Nanoplättchen binden. Erstaunlicherweise änderten sich die Leitungseigenschaften der 1T-Phase durch die Funktionalisierung von metallisch zu halbleitend, einhergehend mit einer starken und abstimmbaren Photolumineszenz. Mit einem ähnlichen Verfahren bestehend aus Lithiuminterkalation, chemischer Spaltung und Abfangen der negativen Ladungen des MoS₂ mit starken Elektrophilen, konjugierten Claudio und Mitarbeiter organische Gruppen über kovalente C-S-Bindungen an chemisch

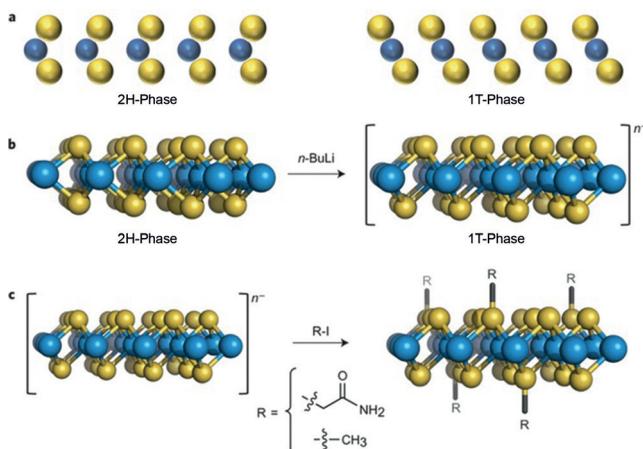


Abbildung 3. a) Seitenansicht der 2H- und 1T-Phasen von MoS_2 . b) Die 2H-Phase von MoS_2 geht bei der Lithiierung mit Butyllithium (BuLi) in die 1T-Phase über. Die 1T-Phase ist negativ geladen. n^- gibt die Überschussladungen an, die die exfoliierten Nanoplättchen mit 1T-Phase tragen. c) Funktionalisierung der Nanoplättchen mit einer Lösung aus 2-Iodacetamid oder Iodomethan ($\text{R}-\text{I}$). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [41a]. Copyright 2015, Nature Publishing Group.

exfoliierte MoS_2 -Nanoplättchen.^[47] Der Funktionalisierungsgrad beträgt 10–20 Atom-% und kann über die Interkalationsbedingungen eingestellt werden.

Neben der Oberflächenfunktionalisierung durch Ligan denkonjugation erwiesen sich MoS_2 -Nanoplättchen mit großer Oberfläche auch als gute Template für die Hybridisierung mit organischen Materialien.^[5d, 22, 48] In einem typischen Beispiel beschrieb unsere Arbeitsgruppe einlagige MoS_2 -Nanoplättchen als Templat für die gerichtete Anordnung von organischen Molekülen (4,6-Di(9H-carbazol-9-yl)-*N,N*-diphenyl-1,3,5-triazin-2-amin, DDTA), die eine aggregationsinduzierte Emission (AIE) zeigen.^[48] Mit den MoS_2 -Nanoplättchen als Träger konnten die AIE-Moleküle zu organischen Nanoplättchen mit einer Größe von 0.2–2 μm und einer Dicke von 9–20 nm angeordnet werden. Interessanterweise wurde die Fluoreszenzintensität der AIE-Moleküle durch die MoS_2 -Nanoplättchen deutlich verstärkt und nicht gelöscht.

MoS_2 -Nanoplättchen wurden auch durch physikalische Adsorption und/oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Polymeren hybridisiert. Zum Beispiel demonstrierte unsere Arbeitsgruppe die Herstellung von PVP-beschichteten MoS_2 -Nanokompositen (MoS_2 -PVP) durch Ultraschallbehandlung von MoS_2 -Kristallen in ethanolischer PVP-Lösung.^[5d] Die durchschnittliche Dicke der MoS_2 -PVP-Komposite betrug 3 nm und ihre laterale Ausdehnung einige hundert nm. Da PVP sowohl hydrophobe Methylengruppen als auch hydrophile Amidgruppen enthält, kann das MoS_2 -PVP-Komposit in verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Ethanol, Chloroform, THF und Aceton dispergiert werden. Neben der Oberflächenbeschichtung wurden Polymere auch zur Änderung der Morphologie und Architektur von MoS_2 -Kompositen verwendet. Vor kurzem beschrieb unsere Arbeitsgruppe die Bildung von chiralen MoS_2 -Polymer-Nanofasern durch Selbstorganisation von MoS_2 -Nanoplättchen in einer schnell gerührten P123-Polymerlösung (Abbildung 4a–c).^[41e] Die

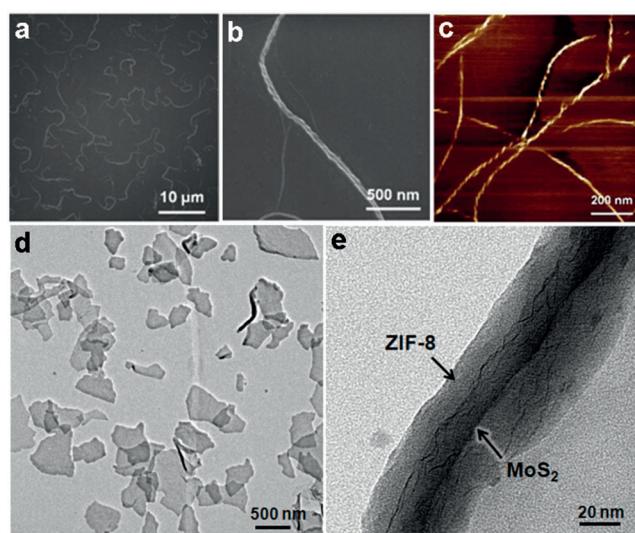


Abbildung 4. a,b) SEM-Bilder und c) AFM-Phasenbild von chiralen MoS_2 -Nanofasern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [41e]. Copyright 2015, American Chemical Society. d) TEM-Bild der MoS_2 @ZIF-8-Hybridstrukturen. e) TEM-Bild einer MoS_2 @ZIF-8-Struktur, das die gewellten MoS_2 -Nanoplättchen (Kern) und die ZIF-8-Beschichtung (Schale) zeigt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [50a]. Copyright 2014, American Chemical Society.

MoS_2 -P123-Komposite haben linksgängige chirale Strukturen mit Längen von 10–50 μm und Durchmessern von 10–50 nm. Die chiralen Nanofasern konnten weiter zu Nanoringen mit Durchmessern von 400–600 nm assembliert werden. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von MoS_2 -Polymer-Kompositen ist die Verwendung von MoS_2 -Nanoplättchen als Template für die Adsorption organischer Monomere, die daraufhin zu Polymeren reagieren. Zum Beispiel erzeugten Tang und Mitarbeiter Polypyrrol(PPy)- MoS_2 -Nanokomposite durch Polymerisation von Pyrrolmonomeren in Gegenwart exfolierter MoS_2 -Nanoplättchen.^[41j] Die starke Koordinationswechselwirkung zwischen den Pyrrolmonomeren und MoS_2 -Nanoplättchen trägt zu einem homogenen Polymerisationsprozess bei, der zu sehr dünnen PPy-Filmen auf der MoS_2 -Oberfläche führt.

Biomoleküle und Biomaterialien wurden ebenfalls mit MoS_2 -Nanoplättchen hybridisiert.^[6e, 41f,h] In einem typischen Beispiel zeigte unsere Arbeitsgruppe, dass einlagige MoS_2 -Nanoplättchen ein gutes Templat für die Adsorption von DNA-Molekülen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Nukleobasen der DNA und der Basisfläche des MoS_2 sind.^[6e] Auf ähnliche Weise erzeugten Chu und Mitarbeiter ein DNA- MoS_2 -Hybridnanomaterial durch eine schnelle Reaktion zwischen spezifischen Aptamersonden und MoS_2 -Nanoplättchen.^[41h] Die Aptamere können über Van-der-Waals-Wechselwirkungen leicht an die MoS_2 -Oberfläche adsorbieren, und die resultierenden Hybridnanoplättchen haben eine Dicke von ca. 1.6 nm. Zhao und Mitarbeiter demonstrierten die Herstellung von Chitosan-funktionalisierten MoS_2 -Nanoplättchen (MoS_2 -CS) durch eine modifizierte Flüssigphasenexfoliation mit Oleum.^[41f] Die MoS_2 -CS-Nanoplättchen wiesen eine Dicke von 4–6 nm und eine laterale Ausdehnung von ca. 80 nm auf. Sie können in Wasser und

physiologischen Puffern mit hoher Stabilität und Biokompatibilität dispergiert werden, was ihr großes Potenzial für bio-medizinische Anwendungen unterstreicht.

3.2. Hybride aus MoS₂-Nanoplättchen und Metall-organischen Gerüsten (MOFs)

MOFs sind Verbindungen, in denen Metallionen durch koordinierende organische Spezies miteinander verbunden sind.^[49] Unter ihnen ist ZIF-8 aufgrund seiner chemischen und thermischen Stabilität besonders attraktiv für die Hybridisierung mit MoS₂-Nanoplättchen.^[50] Vor kurzem demonstrierte unsere Arbeitsgruppe, dass MoS₂-Nanoplättchen als Träger für das Wachstum von ZIF-8 genutzt werden können, um zweidimensionale Kern-Schale-Hybridstrukturen MoS₂@ZIF-8 zu erhalten (Abbildung 4d,e).^[50a] Die MoS₂-Nanoplättchen wirken hier als Template und dirigieren das Wachstum des ZIF-8. Die Dicke der ZIF-8-Schicht in den Kern-Schale-Strukturen beträgt ca. 80 nm und kann über die Konzentration der Ausgangsstoffe und die Reaktionszeit beeinflusst werden. Diese allgemeine Methode ist auch für die Beschichtung anderer 2D-Materialien mit ZIF-8 geeignet, z.B. für Nanoplättchen aus Graphenoxid (GO) und reduziertem Graphenoxid (rGO) sowie deren Hybriden mit Metallnanopartikeln (Metall-NPs; z.B. Pt-GO-, Pt-rGO- und Pt-MoS₂-Hybride). Auf ähnliche Weise beschrieben Golberg und Mitarbeiter die Verwendung von MoS₂@ZIF-8 als Templat für die Synthese einer Kern-Schale-Struktur aus MoS₂ und mikroporösem Kohlenstoff für Superkondensatoren.^[50b]

In einer weiteren Studie wurde die Hybridisierung eines anderen MOF-Typs, UiO-66, mit MoS₂ und CdS für die photo-katalytische H₂-Produktion beschrieben.^[51]

3.3. Hybride aus MoS₂-Nanoplättchen mit Metallen oder Metalloxiden

Lösungsprozessierte MoS₂-Nanoplättchen sind geeignete Trägermaterialien für die Anordnung von Edelmetallnanokristallen. Verschiedene Edelmetallnanostrukturen aus Pt,^[7a,42a] Pd,^[7a,42a] Ag^[7a,42a,b] und Au^[7c,42a,c-f] wurden auf MoS₂-Nanoplättchen abgeschieden. Zum Beispiel entwickelte unsere Arbeitsgruppe eine Methode für das epitaktische Wachstum von Pd, Pt und Ag auf einlagigen MoS₂-Nanoplättchen in Lösung.^[7a] Nach Reduktion von K₂PdCl₄ mit Ascorbinsäure in Gegenwart von PVP und MoS₂-Nanoplättchen entstanden Pd-NPs mit einer Größe von ca. 5 nm durch epitaktisches Wachstum auf der Oberfläche von MoS₂-Nanoplättchen (Abbildung 5a,b). In ähnlicher Weise entstanden Pt-NPs mit Größen von 1–3 nm durch photochemische Reduktion von K₂PtCl₄ in Gegenwart von Natriumcitrat durch epitaktisches Wachstum auf MoS₂-Nanoplättchen (Abbildung 5c,d). Auch dreieckige Nanoplättchen wurden in Gegenwart von CTAB oder PVP durch epitaktisches Wachstum auf MoS₂-Nanoplättchen erzeugt (Abbildung 5e–h). Dies waren die ersten Beispiele für das epitaktische Wachstum von Edelmetallen auf einlagigem MoS₂ in Lösung. Weiterhin wurde gefunden, dass Au-NPs in zufälliger Ausrichtung auf den MoS₂-Nanoplättchen wachsen (Abbildung 5i), da die

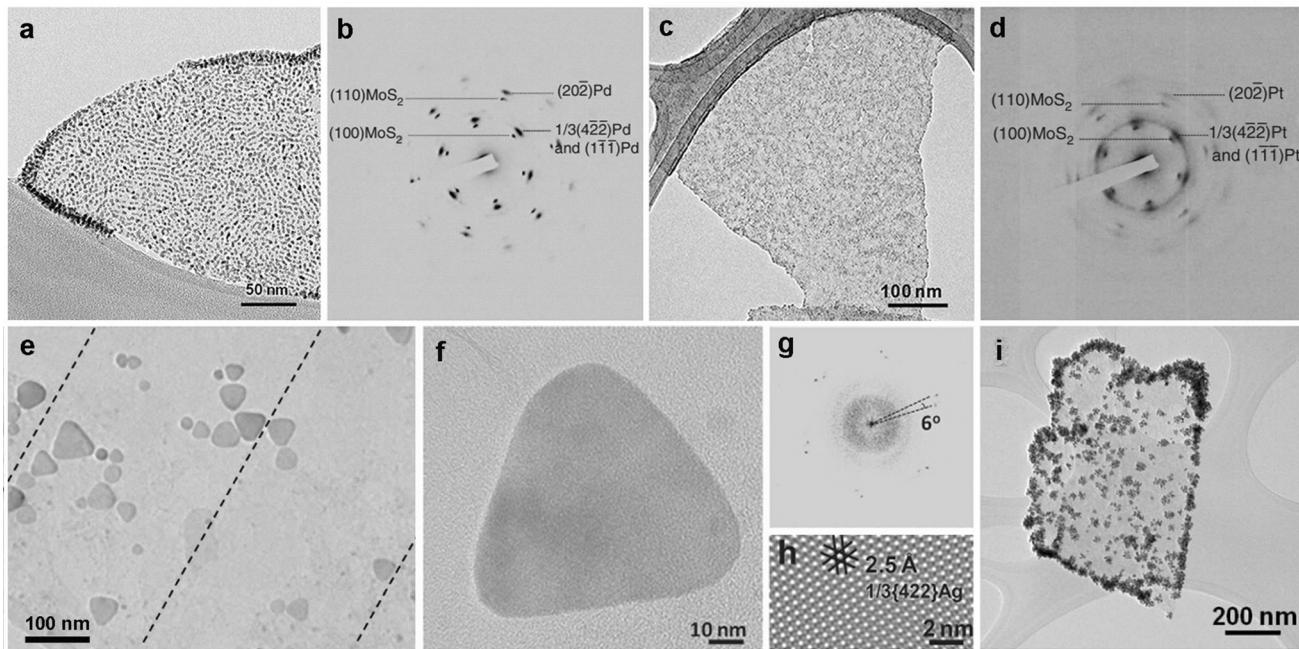


Abbildung 5. a) TEM-Bild von Pd-NPs, die auf einem MoS₂-Nanoplättchen synthetisiert wurden. b) SAED-Muster eines Pd-MoS₂-Hybridnanoplättchens mit dem Elektronenstrahl senkrecht zur Basisfläche des MoS₂-Nanoplättchens. c) TEM-Bild von Pt-NPs, die auf einem MoS₂-Nanoplättchen synthetisiert wurden. d) SAED-Muster eines Pt-MoS₂-Hybridnanoplättchens mit dem Elektronenstrahl senkrecht zur Basisfläche des MoS₂-Nanoplättchens. e) TEM-Bild von Ag-Nanoscheiben, die auf einem MoS₂-Nanoplättchen synthetisiert wurden. f) TEM-Bild einer typischen Ag-Scheibe auf einem MoS₂-Nanoplättchen. g) durch Fast-Fourier-Transformation erzeugtes SAED-Muster von (f). h) Gefiltertes HRTEM-Bild der Ag-Nanoscheibe in (f). i) TEM-Bild von Au-NPs, die auf einem MoS₂-Nanoplättchen synthetisiert wurden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [7a]. Copyright 2013, Nature Publishing Group.

Reduktion von Au^{3+} in einer MoS_2 -Dispersion innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist.^[7a, 42e,f] Die spontane Bildung von Au-NPs auf MoS_2 -Nanoplättchen wurde auch von den Arbeitsgruppen um Yang^[42f] und Huang^[42e] beschrieben. Es wurde vorgeschlagen, dass das Fermi-Niveau des MoS_2 über dem Reduktionspotential von AuCl_4^- [+ 1.002 V gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE)] liegt, sodass ein spontaner Elektronentransfer von MoS_2 zu AuCl_4^- stattfindet, der die Bildung der Au-NPs auf der MoS_2 -Oberfläche ermöglicht.^[42e]

Außer Edelmetallen wurden auch Metalloxide wie MoO_3 ,^[43a,b,h,i,52] TiO_2 ,^[43c,d] Fe_3O_4 ^[43e] und SnO_2 ^[43f,g] auf MoS_2 -Nanoplättchen abgeschieden. Anzumerken ist, dass MoS_2 -Nanoplättchen, und hier insbesondere die atomar dünnen Schichten, an der Luft nicht stabil sind und leicht zu MoS_2 - MoO_x -Kompositen oxidiert werden. Zum Beispiel beschrieben Xie und Mitarbeiter die Synthese von dünnen MoS_2 -Nanoplättchen mit Sauerstoffdotierungen durch eine einfache Hydrothermalbehandlung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Thioharnstoff.^[7e] Die dünnen Komposite haben eine laterale Ausdehnung von 100–200 nm und eine Dicke von 5–10 nm. Die Sauerstoffdotierung verbessert die intrinsische Leitfähigkeit der Nanoplättchen, indem die Bandlücke des MoS_2 von 1.75 eV auf 1.30 eV verkleinert wird. Unsere Arbeitsgruppe entwickelte eine einfache zweistufige Methode für die Herstellung von MoO_3 - MoS_2 -Hybridmaterialien durch Wärmebehandlung von elektrochemisch exfoliierten MoS_2 -Nanoplättchen.^[43h] Die MoS_2 -Nanoplättchen wurden im Verlauf des Sprühbeschichtungsprozesses partiell oxidiert, und anschließende Kristallisation durch thermische Nachbehandlung führte zur Bildung des MoO_3 - MoS_2 -Komposit. Das Hybridnanomaterial bestand (100)-dominiertem MoS_2 und (021)-dominiertem α - MoO_3 . Diese einfache Methode ohne komplizierte Prozessführung oder zusätzliche Reagenzien könnte auch auf die Herstellung anderer MS_2/MO_x -Komposite angewendet werden. In einem ähnlichen Beispiel beschrieben kürzlich Bessonov und Mitarbeiter die Herstellung von $\text{MoO}_x/\text{MoS}_2$ -Heterostrukturen.^[43a] Die MoS_2 -Filme wurden zuerst mit einem modifizierten Langmuir-Blodgett-Verfahren aus einer Ethanol/Hexan-Lösung isoliert. Nach Trocknen im Vakuumofen wurden die MoS_2 -Filme für 3–10 h an der Luft bei 150–200 °C erhitzt. Da die Sauerstoffdiffusion eingeschränkt ist, erzeugt diese thermische Nachbehandlung eine etwa 3 nm dünne MoO_x -Schicht auf der Filmoberfläche, entsprechend einer $\text{MoO}_x/\text{MoS}_2$ -Heterostruktur. Vor kurzem beschrieben Kim und Mitarbeiter eine weitere einstufige Oxidations-/Exfoliationsmethode zur direkten Synthese von zwei- oder dreilagigen $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ -Kompositen.^[43b] Im ersten Schritt wird H_2O_2 verwendet, um in die MoS_2 -Zwischenschichten einzudringen und MoS_2 zu oxidieren. Dadurch entsteht ein aufgeweitetes MoS_2 mit MoO_3 -NPs, das in wässriger Lösung mit Ultraschall behandelt wird, um die $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ -Komposite zu erzeugen.

Neben den oben genannten Methoden wurden auch andere Verfahren zur Hybridisierung von MoS_2 -Nanoplättchen mit Metalloxiden entwickelt. Zum Beispiel beschrieb unsere Arbeitsgruppe eine einfache Methode für die Herstellung von dreidimensionalen hierarchischen MoS_2 -beschichteten TiO_2 -Nanobändern mittels einer einfachen Hy-

drothermalreaktion.^[43c] Hierzu wurden vorher synthetisierte TiO_2 -Nanoband-Template mit einer Mischung aus Natrium-molybdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Thioacetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) hydrothermisch bei 200 °C für 24 h behandelt. Die TiO_2 -Nanobänder können das MoS_2 -Wachstum entlang der *c*-Achse wirksam unterbinden, wodurch eine $\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ -Heterostruktur gebildet wird. Die meisten der auf TiO_2 -Nanobändern aufgewachsenen MoS_2 -Nanoplättchen hatten eine Dicke von etwa 5 nm, d.h. weniger als sieben Atomschichten. Als ein weiteres Beispiel beschrieben Xue und Mitarbeiter die Herstellung von sehr kleinen Fe_3O_4 -NPs auf MoS_2 -Nanoplättchen ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ -Komposite) durch eine zweistufige Hydrothermalmethode.^[43e] Im ersten Schritt wurden die MoS_2 -Nanoplättchen durch ein Hydrothermalverfahren aus Na_2MoO_4 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ als Ausgangsverbindungen hergestellt. Zur Bildung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ -Komposite wurden die erhaltenen MoS_2 -Nanoplättchen anschließend als Templat für das Wachstum der Fe_3O_4 -NPs durch Hydrothermalbehandlung von Eisenchlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Natriumbicarbonat (NaHCO_3) und L-Ascorbinsäure verwendet. Sehr kleine Fe_3O_4 -NPs mit einer mittleren Größe von 3.5 nm wurden einheitlich auf den dünnen MoS_2 -Nanoplättchen abgeschieden. Auf ähnliche Weise wurden auch $\text{SnO}_2/\text{MoS}_2$ -Komposite über eine zweistufige Hydrothermalmethode hergestellt.^[43f] Dabei wurden die SnO_2 -NPs auf den MoS_2 -Nanoplättchen aufgewachsen und dienten als Abstandhalter, um eine erneute Stapelung der MoS_2 -Nanoplättchen zu verhindern.

3.4. Hybride aus MoS_2 -Nanoplättchen und Metallchalkogeniden

Die große Vielfalt der TMD-Nanoplättchen bietet eine gute Grundlage für die Konstruktion vielseitiger Heterostrukturen, welche die Vorteile der Einzelmaterialien in sich vereinen können. Üblicherweise bietet das Verfahren in flüssiger Phase Vorteile für die schichtweise („layer-by-layer“, LbL) Hybridisierung der Nanoplättchen. Zum Beispiel beschrieben Rajamathi und Mitarbeiter die Hybridisierung von MoS_2 - und WS_2 -Nanoplättchen durch eine LbL-Methode.^[44c] In einem typischen Prozess wurde mit Ammoniak behandeltes MS_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) durch Reaktion von Li_xMS_2 mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung (NH_4Cl) und anschließende Ultraschall-gestützte Exfoliation hergestellt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels aus der kolloidalen Dispersion der MoS_2 - und WS_2 -Nanoplättchen wurde das MoS_2/WS_2 -Komposit erhalten. Die Zusammensetzung der Hybride war jedoch schwer zu kontrollieren, da sich die Nanoplättchen zufällig stapelten. Außerdem zersetzen sich die Hybride innerhalb einiger Tage. Vor kurzem testeten und verglichen Casiragli und Mitarbeiter drei verschiedene LbL-Methoden zur Herstellung von 2D-Heterostrukturen unter Verwendung flüssiger Tinten, nämlich Tropfenbeschichtung (Drop-Casting), Tintenstrahldrucken und Vakuumfiltration (Abbildung 6).^[44d] Alle drei Methoden erwiesen sich als effizient für die Abscheidung flacher, dichter und fehlstellenfreier Filme aus der flüssigen Phase. Die Zusammensetzung und Funktionalität der resultierenden 2D-Hybridmaterialien kann durch Änderung der Tinten- und

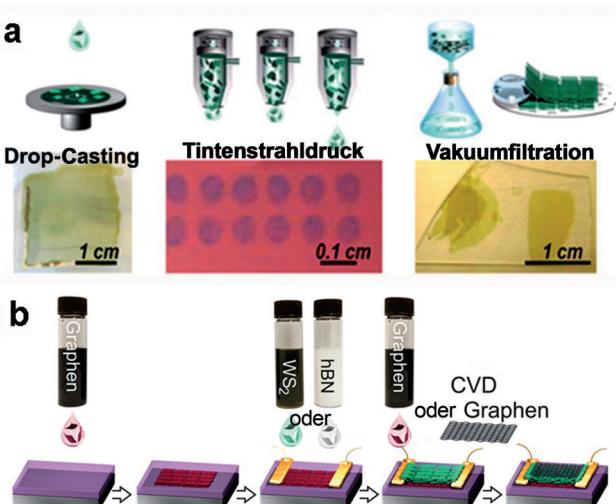


Abbildung 6. a) Verfahren für die Aufbringung von exfoliierten 2D-Materialien und lichtmikroskopische Aufnahmen der abgelagerten Filme: Drop-Casting auf Glas, Tintenstrahldruck auf Si/SiO₂ (300 nm), Vakuumfiltration und Abscheidung auf Glas. b) Allgemeiner Herstellungsprozess für heterostrukturierte Bauelemente unter Verwendung von 2D-Kristall-Tinten. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [44d]. Copyright 2014, American Chemical Society.

Lösungsmittelleigenschaften genau eingestellt werden. Im Vergleich zeigt jede Methode spezifische Eigenschaften und Vorteile. Drop-Casting ist besonders für die Herstellung großflächiger Filme geeignet, und die Anzahl der Fehlstellen kann durch die Verwendung hochkonzentrierter Dispersionsionen minimiert werden. Beim Tintenstrahldrucken kann die Form der Filme effizient kontrolliert werden, die Anzahl der Fehlstellen lässt sich durch wiederholtes Drucken reduzieren. Im Vergleich zum Drop-Casting kann mit der Vakuumfiltration die Fehlstellendichte gut kontrolliert werden, indem der Tintentransfer auf eine Fläche mehrfach wiederholt wird.

Neben 2D-TMD-Nanoplättchen wurden auch andere Metallchalkogenide wie CdS^[44b] und PbSe^[44a] mit MoS₂-Nanoplättchen hybridisiert. Vor kurzem beschrieben wir die Synthese von MS₂-CdS-Nanohybriden (M=Mo oder W) über eine nasschemische Eintopfreaktion.^[44b] Die Partikelgrößen der WS₂-CdS- und MoS₂-CdS-Nanohybride betrugen 4–10 nm bzw. 6–11 nm. Interessanterweise wurde gefunden, dass die einlagigen MoS₂-Nanoplättchen mit einer Dicke von 0.4 nm und einer lateralen Ausdehnung von weniger als 10 nm selektiv auf der Cd-reichen (0001)-Oberfläche der Wurtzit-CdS-Nanokristalle wachsen. Diese einzigartige Struktur exponiert eine große Anzahl aktiver Kanten des einlagigen MoS₂ und zeigt somit exzellente photokatalytische Aktivität. Ein anderes Beispiel wurde von Zaumseil und Mitarbeitern beschrieben, die eine einfache Heißinjektionsmethode für die Herstellung von MoS₂-PbSe-Hybriden entwickelten. Dabei werden PbSe-Quantenpunkte (QDs) mit einer mittleren Größe von 5.7 nm *in situ* durch epitaktisches Wachstum auf den exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen erzeugt.^[44a] Da die Oberfläche durch Ölsäureliganden geschützt ist, sind diese Hybridmaterialien bei Umgebungsbedingungen stabil.

3.5. Hybride aus MoS₂-Nanoplättchen und Kohlenstoffmaterialien

Aufgrund ihrer guten chemischen Stabilität und exzellenten Flexibilität wurden Kohlenstoffmaterialien, darunter Graphen und Graphenderivate,^[45a,l,m,q,53] Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)^[46c-e,54] und Kohlenstofffasern,^[46f,g,55] häufig zur Hybridisierung mit MoS₂-Nanoplättchen verwendet. Insbesondere chemisch behandelte Kohlenstoffmaterialien wie GO und rGO enthalten zahlreiche sauerstoffhaltige Gruppen, die leicht mit anderen Komponenten zu Hybridmaterialien kombiniert werden können.^[56] Die Hybridisierung von MoS₂-Nanoplättchen mit Graphen oder Graphenderivaten wurde von mehreren Arbeitgruppen beschrieben.^[45a,l,m,q,53] So synthetisierten Chen und Mitarbeiter schichtförmige MoS₂/Graphen-3D-Hybridnanostrukturen durch Hydrothermalbehandlung von Na₂MoO₄·2H₂O und GO in Gegenwart von L-Cystein.^[45a] Nach thermischer Nachbehandlung unter H₂/N₂-Atmosphäre bei 800 °C für 2 h bildete das MoS₂/Graphen-Komposit eine dreidimensionale sphärische Architektur aus gebogenen Nanoplättchen. Interessanterweise verringerte sich die Intensität der Röntgenbeugungssignale (XRD-Signale) des MoS₂ (besonders die der (002)-Ebene) mit steigendem Graphengehalt, was darauf hindeutet, dass die Zugabe von Graphen das Wachstum von schichtförmigem MoS₂ in den Kompositen und besonders in der (002)-Ebene behindert. In einem anderen Fall synthetisierten Wu und Mitarbeiter eine Heterostruktur aus p-leitendem MoS₂ und n-leitendem stickstoffdotiertem rGO (NRGO) durch die Reaktion von rGO mit (NH₄)₂MoS₄ und Nachheizen im NH₃-Fluss.^[57] p-leitende MoS₂-Nanoplättchen mit Größen von 5–20 nm wurden auf der Oberfläche des NRGO unter Bildung zahlreicher nanoskaliger p-n-Übergänge abgeschieden. Diese Strategie ist nicht nur auf MoS₂ und rGO anwendbar, sondern kann auf die Synthese vielseitiger Heterostrukturen übertragen werden. Zwei weitere vielversprechende Ansätze für die Herstellung von Hybriden aus MoS₂-Nanoplättchen sind die LbL-Technik und Spinnverfahren. Durch LbL-Methoden erhalten MoS₂-Nanoplättchen haben üblicherweise eine dünne film- oder plättchenartige Struktur, während das Spinnverfahren faserartige Strukturen liefert. Casiraghi und Mitarbeiter erprobten drei verschiedene Methoden zur Herstellung von MoS₂/GO- und MoS₂/rGO-Hybridfilmen, nämlich Drop-Casting, Tintenstrahldrucken und Vakuumfiltration, die auf gleiche Weise durchgeführt werden wie bei der oben erwähnten Herstellung von MoS₂-Metallchalkogenid-Hybriden (Abbildung 6b).^[44d] Unsere Arbeitsgruppe entwickelte ein Spinnverfahren für die Synthese von sehr langen Mikrofasern aus einer Mischung von rGO und TMD-Nanoplättchen.^[45n] Dazu wird eine wässrige Dispersion der TMD-Nanoplättchen mit GO mit einem Vortexmixer gemischt und zu Hybridfasern versponnen. Nach Reduktion von GO zu rGO mit Iodwasserstoff wurden TMD-rGO-Hybridfasern erhalten. Die Methode verlangt keine speziellen Reagenzien oder komplexen Prozesse und besitzt großes Potenzial für die Herstellung von Faserkompositen. MoS₂/Graphen-Komposite wurden auch als Template für die Bildung ternärer Hybridmaterialien verwendet.^[44d,58] Jaroniec und Mitarbeiter beschrieben eine zweistufige Hydrothermalmethode für das

Wachstum von TiO_2 auf MoS_2 /Graphen-Hybridnanoplättchen, um ein ternäres $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ /Graphen-Komposit zu erzeugen.^[58b] Dazu wird das MoS_2 /Graphen-Hybrid zuerst durch Hydrothermalbehandlung von Na_2MoO_4 und H_2CSNH_2 in einer GO-Lösung synthetisiert. Das erhaltene MoS_2 /Graphen wird mit $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ in einer zweiten Hydrothermalreaktion umgesetzt und liefert das $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ /Graphen-Komposit, das abgeschiedene TiO_2 -Nanokristalle der mittleren Größe 7–10 nm auf dem MoS_2 /Graphen-Hybrid aufweist. Auf ähnliche Weise erzeugten Chen und Mitarbeiter ein poröses ternäres MoS_2 -Komposit aus graphitischen C_3N_4 -Nanoplättchen, stickstoffdotiertem Graphen und schichtartigem MoS_2 (CNNS/NRGO/ MoS_2).^[58a]

Außer Graphen wurden auch CNTs,^[46c–e, 54] Kohlenstofffasern^[46f,g, 55] und andere Kohlenstoffmaterialien^[46g] mit MoS_2 -Nanoplättchen hybridisiert. Zum Beispiel nutzten Lou und Mitarbeiter eine einfache Glucose-gestützte Hydrothermalmethode für das direkte Wachstum sehr dünner MoS_2 -Nanoplättchen auf säurebehandelten CNTs.^[46d] MoS_2 -Nanoplättchen mit einer Dicke von 5–10 nm wurden auf dem CNT-Rückgrat abgeschieden. Die Glucose unterstützt nicht nur die Bildung der MoS_2 -Nanoplättchen, sondern wirkt auch als Bindemittel und fördert so das Wachstum der MoS_2 -Nanoplättchen auf den CNTs mit einer einheitlichen Bedeckung entlang der Längsachse. Ein weiteres Beispiel sind Nanokomposite aus MoS_2 und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT@MoS_2), die durch thermische Behandlung einer Mischung aus MWCNTs und MoS_2 in einer H_2 -Atmosphäre erzeugt wurden.^[46e] Yu und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von Kohlenstoffnanofasern, die mit MoS_2 -Nanoplättchen bedeckt sind (CNF@MoS_2).^[46f] Hierzu wurde eine einfache Hydrothermalsynthese mit einem Trägermaterial aus preiswerten kohlenstoffhaltigen Nanofasern aus Biomasse eingesetzt. Das CNF@MoS_2 hat eine kabelartige Struktur mit Durchmessern von 100–140 nm. Vor kurzem erzeugte unsere Arbeitsgruppe ternäre Hybridfasern aus MoS_2 , rGO und MWCNTs durch Einschluss von MoS_2 - und rGO-Nanoplättchen in gut ausgerichtete MWCNT-Plättchen und anschließende Verdrehung.^[59] Dazu wurde zuerst ein zusammenhängendes MWCNT-Blatt aus einer vertikal ausgerichteten MWCNT-Anordnung herausgezogen. Nach Drop-Casting von MoS_2 - und GO-Nanoplättchen auf das MWCNT-Blatt wurde das resultierende Hybrid getrocknet und mithilfe eines elektrischen Motors verdreht, um die $\text{MoS}_2/\text{GO}/\text{MWCNT}$ -Fasern zu erhalten. Abschließend wurde die Hybridfaser mit Iodwasserstoff zur ternären $\text{MoS}_2/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ -Faser reduziert. Diese Methode ist sehr einfach und gut reproduzierbar und kann auch für die Erzeugung faserartiger CNT/ MoS_2 -Komposite verwendet werden.

4. Anwendungen

4.1. Elektrokatalyse

Lösungsprozessierte MoS_2 -Nanoplättchen sind vielversprechende Materialien für die Elektrokatalyse und insbesondere die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER). Im Vergleich zu den herkömmlichen Edelmetallkatalysatoren

(z.B. Pt-NPs) zeichnen sich MoS_2 -Nanoplättchen durch niedrige Kosten neben einer hohen chemischen Stabilität und guten katalytischen Leistung in der HER aus.^[7f, 60] Aufgrund der begrenzten Anzahl katalytisch aktiver Zentren, dem ineffizienten elektrischen Kontakt mit dem Katalysator und den intrinsisch schlechten elektrischen Transporteigenschaften ist die katalytische Leistung von reinem MoS_2 jedoch weniger gut als erwartet. Darum wurden verschiedene Strategien entwickelt, um die katalytische Leistung von MoS_2 -Nanoplättchen zu verbessern.

1) Gezielte Erzeugung katalytisch aktiver Zentren in MoS_2 -Nanoplättchen. Das katalytisch aktive Zentrum ist einer der Schlüsselparameter für die Leistung eines Katalysators. Dabei sind die Anpassung der MoS_2 -Struktur im atomaren Maßstab und das Verkleinern der MoS_2 -Nanoplättchen Optionen, die zu berücksichtigen sind. Zum Beispiel wurde mesoporöses MoS_2 mit einer Doppelgyroid-Morphologie entwickelt, das mehr Kantenatome und somit mehr aktive Zentren besitzt.^[61] Auf ähnliche Weise wurden kleine MoS_2 -Nanopunkte und andere Architekturen^[62] mit einem erhöhten Anteil an Kantenatomen synthetisiert, die eine verbesserte katalytische Aktivität zeigen. Ein typisches Beispiel sind die von Xie und Mitarbeitern hergestellten MoS_2 -Nanoplättchen, die reich an Fehlstellen sind. In dieser Arbeit wurde die Bedeutung der aktiven Kanten für die HER herausgestellt (Abbildung 7a–c).^[37] Interessanterweise führt das Vorhandensein von Defekten in MoS_2 -Nanoplättchen teilweise zu Rissbildungen der Basisfläche, wodurch zusätzliche aktive Kanten freigelegt werden. Im Vergleich zu den fehlerfreien MoS_2 -Nanoplättchen zeigen die fehlerreichen, sehr dünnen MoS_2 -Nanoplättchen eine deutlich verbesserte HER-Leistung, d.h. eine kleine Onset-Spannung von 120 mV (Abbildung 7b), eine große Kathodenstromdichte, einen kleinen Tafel-Anstieg von 50 mV Dekade⁻¹ (Abbildung 7c) und eine hohe elektrochemische Zyklenbeständigkeit. Ein anderes Beispiel wurde von Sun und Mitarbeitern beschrieben, die durch Mikrowellenbestrahlung kantenbegrenzte MoS_2 -Nanoplättchen mit vergrößerten Schichtabständen synthetisierten.^[63] Das so erzeugte MoS_2 zeigt sehr gute Eigenschaften mit einer Onset-Spannung von –103 mV, einem Tafel-Anstieg von 49 mV Dekade⁻¹ und einer Austauschstromdichte von 9.62×10^{-3} mA cm⁻².

2) Gezielte Einstellung der intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit von MoS_2 -Nanoplättchen. Die geringe Leitfähigkeit des MoS_2 wird hauptsächlich dadurch verursacht, dass zwischen zwei benachbarten S-Mo-S-Plättchen Van-der-Waals-Kräfte wirken. Der elektrische Widerstand zwischen den MoS_2 -Schichten ist 2200-mal größer als innerhalb der Schichten.^[64] Dies lässt vermuten, dass einlagiges MoS_2 die optimale Struktur darstellt, weil dort die Elektronenübertragung am effizientesten ist. Vor kurzem demonstrierten Cao und Mitarbeiter eine Schichtabhängigkeit der elektrokatalytischen Leistung von MoS_2 in der HER, die offenbar mit dem Elektronen-Hopping zwischen den Schichten zusammenhängt.^[7d] Weitere experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass nicht nur die Kantenatome als aktive Zentren wirken, sondern auch Atome der Basisflächen. Ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit ist die Erhöhung des Anteils an metallischem

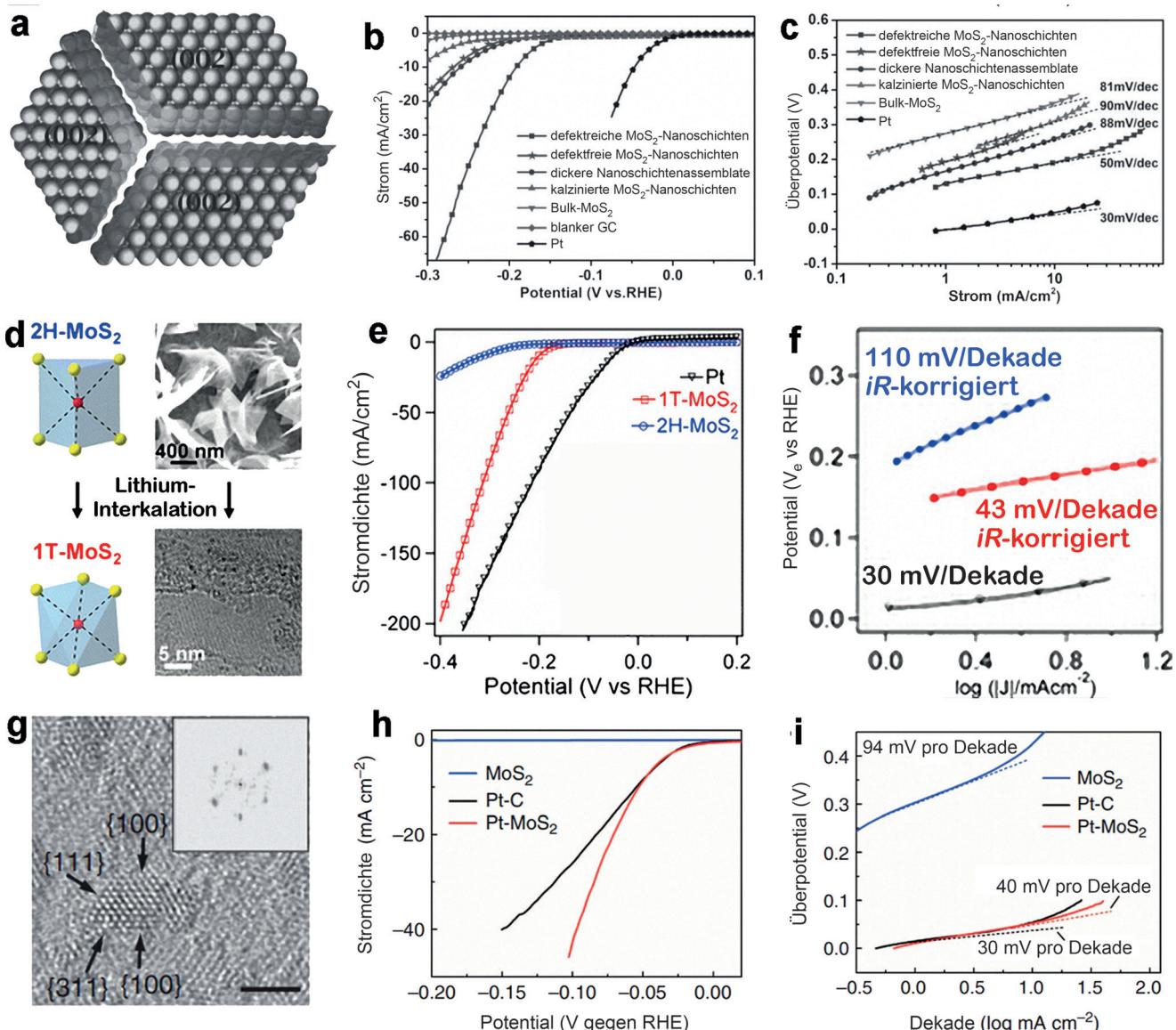


Abbildung 7. a) Atomgitter der defektreichen, sehr dünnen MoS₂-Nanoplättchen. b) Polarisierungskurven verschiedener Proben und c) die dazugehörigen Tafel-Diagramme. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [37]. Copyright 2013, John Wiley & Sons. d) 2H- und 1T-Modelle von MoS₂ und die dazugehörigen SEM-Bilder von 2H-MoS₂-Nanoplättchen und ein HRTEM-Bild von chemisch exfoliierten 1T-MoS₂-Nanoplättchen. e) Polarisationskurven von 1T-MoS₂, 2H-MoS₂ und Pt und f) die dazugehörigen Tafel-Diagramme. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [65b]. Copyright 2013, American Chemical Society. g) HRTEM-Bilder von (101)-orientierten Pt-NPs auf MoS₂ (Maßstabsbalken = 2 nm). h) Polarisationskurven von Pt/MoS₂, Pt/C und MoS₂ und i) die dazugehörigen Tafel-Diagramme. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [7a]. Copyright 2013, Nature Publishing Group.

MoS₂. Es ist bekannt, dass die Interkalation von Li in MoS₂ (Li_xMoS_2) eine Strukturänderung von der 2H- zur 1T-Phase bewirkt, einhergehend mit einer Änderung der Leitfähigkeit von halbleitend zu metallisch. Jing und Mitarbeiter wiesen nach, dass durch die Erzeugung von metallischem 1T-MoS₂ die katalytische Wirksamkeit des Katalysators in der HER deutlich verbessert werden kann.^[65] Dazu wurde graphitgestütztes halbleitendes 2H-MoS₂ durch Lithiuminterkalation in 1T-MoS₂-Nanoplättchen umgewandelt (Abbildung 7d).^[65b] Der Katalysator zeigt eine schnelle Elektrodenkinetik und einen verlustarmen Elektronentransport mit einem Tafel-Anstieg von $43 \text{ mV Dekade}^{-1}$ (Abbildung 7e,f). Die Kataly-

satorleistung der 1T-MoS₂-Nanoplättchen ist zudem relativ stabil, nach 1000 Zyklen war der elektrokatalytische Strom nur um 15 % gesunken. Vor kurzem demonstrierten auch Chhowalla und Mitarbeiter, dass metallische MoS₂-Nanoplättchen in der HER eine sehr gute katalytische Aktivität und einen niedrigen Tafel-Anstieg von $40 \text{ mV Dekade}^{-1}$ zeigen.^[66] Anders als bei der konventionellen Interkalation von *n*-Butyllithium wurde hier Lithiumborhydrid (LiBH_4) als Lithiumquelle verwendet, und es wurde ein Anteil von 1T-MoS₂ von 80 % erreicht. Interessanterweise wurde gezeigt, dass eine partielle Oxidation der exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen zu einer deutlichen Verringerung der katalytischen

Aktivität von 2H-MoS₂ führte, während 1T-MoS₂ unverändert blieb. Normalerweise beginnt der Oxidationsprozess an den Kanten der MoS₂-Nanoplättchen, die die katalytisch aktiven Zentren für die HER darstellen. Dass die HER an 1T-MoS₂ nicht beeinträchtigt wird, lässt darauf schließen, dass die Kanten der metallischen MoS₂-Nanoplättchen nicht die primären aktiven Zentren sind, vielmehr müsste die Basisfläche katalytisch aktiv sein. Demgegenüber fanden Xie und Mitarbeiter, dass die Einführung von Sauerstoff in die MoS₂-Nanoplättchen zu einer größeren Zahl von Ladungsträgern und damit einer höheren intrinsischen Leitfähigkeit der MoS₂-Nanoplättchen führen kann.^[7e] Außerdem bewirkt Sauerstoffdotierung der MoS₂-Nanoplättchen eine Strukturstörung, wodurch die reichlich vorhandenen ungesättigten Schwefelatome als aktive Zentren für die HER zugänglich werden. Dadurch zeigt dieser Katalysator eine beachtliche HER-Aktivität mit einer niedrigen Onset-Spannung von 120 mV, einem kleinen Tafel-Anstieg von 55 mV Dekade⁻¹ und einer ausgezeichneten Langzeitstabilität.

3) Gezielte Herstellung von Kompositmaterialien aus MoS₂-Nanoplättchen. Um die intrinsisch niedrige Leitfähigkeit zu verbessern und den Elektronentransfer zu beschleunigen, wurden verschiedene leitfähige Materialien wie Graphen,^[45, 67] CNTs^[54, 67a] und Metalle mit MoS₂ hybridisiert.^[7a]

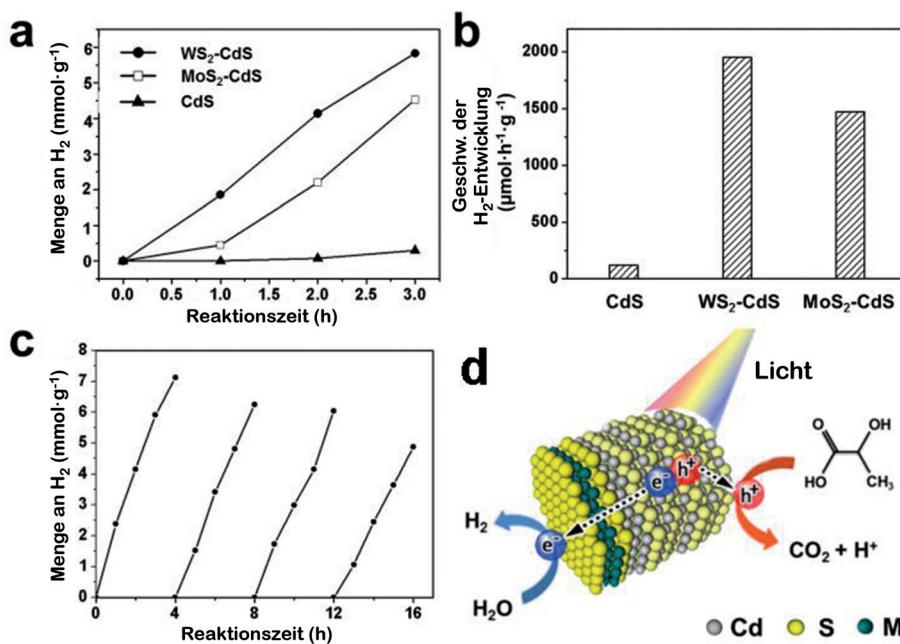
All diese Hybridstrukturen zeigten eine verbesserte katalytische Aktivität aufgrund von synergistischen Effekten zwischen MoS₂ und dem leitfähigen Matrixmaterial. Unsere neueste Arbeit zeigt, dass lösungsprozessierte einlagige MoS₂-Nanoplättchen als Templat für das epitaxiale Wachstum von gut dispergierten 1–3 nm großen Pt-NPs mit sehr aktiven Kantenflächen verwendet werden können (Abbildung 7 g).^[7a] Die erhaltenen Pt-MoS₂-Hybridkatalysatoren zeigten einen Tafel-Anstieg von 40 mV Dekade⁻¹ und, bei gleichem Pt-Gehalt, eine verbesserte katalytische Aktivität im Vergleich zum kommerziellen Pt-C-Katalysator (Abbildung 7 h,i). Diese herausragende Leistung könnte der verbesserten Leitfähigkeit und den synergetischen Effekten zwischen MoS₂-Nanoplättchen und den Pt-NPs zugeschrieben werden. Die exponierten Flächen der Pt-NPs könnten auch zur Verbesserung der Wasserstoffentwicklung beitragen. Ein häufiger Ansatz ist die Herstellung von Graphen/MoS₂-Kompositen. In ersten Versuchen demonstrierten Dai und Mitarbeiter die ausgezeichnete katalytische Wirkung eines rGO-MoS₂-Hybrids in der HER.^[45c] Aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Schichten neigen 2D-Nanomaterialien jedoch zur Umschichtung oder Aggregation, was ihre katalytische Leistung in der Regel deutlich herabsetzt. Die Herstellung von 3D-Elektroden oder die Verwendung von 3D-leitfähigen Materialien als Träger ist darum vorteilhaft. Zum Beispiel beschrieben Liu und Mitarbeiter die Abscheidung von MoS₂ auf mesoporösem Graphenschaum (MoS₂/MGF) für die HER.^[67b] Das mesoporöse Graphen hat eine große Oberfläche und eine vernetzte Struktur, die mehr Platz für das Wachstum des MoS₂ bietet und somit dessen Aggregation minimiert. Zusätzlich verbessert die Verwendung von Graphen die Elektronenleitfähigkeit des MoS₂/MGF-Katalysators deutlich. Das MoS₂/MGF-Nanokomposit zeigt eine hohe katalytische Leistung in der

HER mit einer niedrigen Überspannung von 100 mV gegen RHE und einem kleinen Tafel-Anstieg von 42 mV Dekade⁻¹.

Nanomaterialien aus MoS₂-Nanoplättchen sind neben der HER auch in einigen anderen elektrokatalytischen Reaktionen wirksam. Salehi-Khojin und Mitarbeiter demonstrierten, dass festes MoS₂ eine sehr gute katalytische Aktivität in der CO₂-Reduktion in einem organischen Elektrolyt aufweist.^[68] Obwohl festes MoS₂ statt der MoS₂-Nanoplättchen verwendet wurde, ist dies dennoch ein interessantes Beispiel für die Anwendung von MoS₂ in der CO₂-Reduktion. In einer anderen Studie fanden Wang und Mitarbeiter, dass PdNP-beckte MoS₂-Nanoplättchen ein guter Elektrokatalysator für die Methanoloxidation sein könnten.^[42a] Der Katalysator zeigte eine höhere katalytische Aktivität als das kommerziell erhältliche Pd/C. In ähnlicher Weise zeigten Pt-MoS₂/rGO-Hybridmaterialien eine sehr gute Leistung in der Oxidation von Methanol und Ameisensäure.^[69] Im Vergleich zu kommerziellen Pt/C- und Pt-MoS₂-Elektroden erreichte das Pt-MoS₂/rGO-Komposit eine 5.65- bzw. 1.73-mal höhere elektrokatalytische Aktivität in der Methanoloxidation. Die große Oberfläche der Schichtmaterialien und der effizientere Ladungstransfer in den MoS₂/rGO-Kompositen könnten zu dieser Verbesserung der elektrokatalytischen Wirksamkeit beitragen.

4.2. Photokatalyse

Damit eine Katalyse durch sichtbares Licht ausgelöst werden kann, muss der Katalysator zwei Eigenschaften erfüllen: 1) Er muss elektrokatalytisch aktiv sein, und 2) er muss die Fähigkeit haben, sichtbares Licht zu absorbieren und das Elektron-Loch-Paar (mit einem bestimmten Potential) zu trennen.^[60b] Bulk-MoS₂ selbst ist kein guter Photokatalysator, jedoch weisen MoS₂-Nanoplättchen aufgrund ihrer passenden Bandlücke (ca. 1.8 eV bei einlagigem MoS₂) eine außerordentliche photoinduzierte katalytische Aktivität auf. Darüber hinaus sind die hohe Ladungsträgermobilität und das große Oberfläche-Volumen-Verhältnis der MoS₂-Nanoplättchen sehr vorteilhaft für die Photoelektrokatalyse. Kürzlich hat unsere Gruppe gezeigt, dass ein Hybridmaterial aus einlagigem MoS₂ und WS₂ auf CdS-Nanokristallen eine deutlich erhöhte photokatalytische Leistung in der HER aufweist (Abbildung 8 a).^[44b] Die einlagigen MoS₂- und WS₂-Nanoplättchen wachsen selektiv auf der Cd-reichen (0001)-Fläche von Wurtzit-CdS-Nanokristallen und erzeugen so eine Vielzahl an frei zugänglichen aktiven Zentren. Die HER-Rate der MoS₂-CdS- und WS₂-CdS-Nanohybride beträgt 1472 bzw. 1984 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$, entsprechend einer 12- bzw. 16-fachen Steigerung gegenüber reinem CdS (119 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$) (Abbildung 8 b). Vor allem das WS₂-CdS-Nanohybrid zeigt eine gute Langzeitstabilität; nach 16 h Katalysereaktion verbleiben noch 70 % der ursprünglichen katalytischen Aktivität (Abbildung 8 c). Die gute Leistung dieser TMD-CdS-Komposite könnte auf die große Anzahl aktiver Zentren in den einlagigen TMD-Nanoplättchen und den inhärenten p-n-Heteroübergang zwischen dem TMD und CdS zurückzuführen sein. Abbildung 8 d zeigt eine Darstellung des photokatalytischen Prozesses mit den Nanohybriden. Nach der Photoanregung



erzeugen die CdS -NPs Elektron-Loch-Paare und die Elektronen diffundieren in die einlagigen TMD-Nanoplättchen, wo sie an den aktiven Zentren mit Wasser zu H_2 reagieren. Ein anderes Beispiel von Chen und Mitarbeitern zeigt, dass der ternäre Heteroübergang in einem Hybrid aus porösen g- C_3N_4 -Nanoplättchen, stickstoffdotiertem Graphen und schichtartigem MoS_2 (CNNS/NRGO/ MoS_2) mit sichtbarem Licht photokatalytische Aktivität aufweist.^[58a] Die g- C_3N_4 -Nanoplättchen weisen eine große Oberfläche für die Photoabsorption auf und bewirken zusammen mit dem schichtförmigen MoS_2 eine verstärkte Photoelektronenbildung. Die CNNS/ MoS_2 -Grenzschicht ermöglicht eine effiziente Ladungstrennung und erhöhten Ladungstransfer, wobei das NRGO in CNNS/NRGO/ MoS_2 als Elektronenvermittler zwischen MoS_2 und CNNS wirkt. Infolgedessen bietet diese Hybridarchitektur ein breiteres optisches Fenster für die Lichtsammlung, eine kurze Diffusionsstrecke für den effektiven Landungstransport und eine große Kontaktfläche für die schnelle Ladungstrennung zwischen den Flächen. Dadurch zeigt das CNNS/NRGO/ MoS_2 -Hybrid eine verbesserte Photostromdichte und photokatalytische Aktivität für die simultane Oxidation von Methylen und Reduktion von Cr^{VI} unter simuliertem Sonnenlicht.

Das klassische TiO_2 wird in der Photokatalyse breit eingesetzt. Allerdings kann TiO_2 nur den UV-Anteil des Spektrums absorbieren, was die praktische Anwendung erheblich limitiert. Vor kurzem entwickelte unsere Arbeitsgruppe TiO_2 -Nanobänder, die mit einer dünnen Schicht von MoS_2 -Nanoplättchen ($\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$) belegt sind, als multifunktionellen Photokatalysator für die HER und die Zersetzung von or-

ganischen Farbstoffen.^[43c] Die $\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ -Nanobänder zeigten eine bessere photokatalytischen Leistung als reine TiO_2 -Bänder. Interessanterweise hatte die MoS_2 -Beladung einen großen Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit. Die höchste photokatalytische Aktivität des $\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ -Hybrids wurde bei einer MoS_2 -Beladung von 50 Gew.-% erreicht, womit eine HER-Rate von $1.6 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ erzielt wurde. Das $\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ -Hybrid war außerdem sehr effizient für die Absorption und photokatalytische Zersetzung organischer Farbstoffe. Die exzellente photokatalytische Leistung ist auf das passende Energieband des $\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ zurückzuführen, das die Ladungsübertragung begünstigt und die Rekombination von photogenen Elektronen/Löchern in TiO_2 unterdrückt. Weiterhin wurde berichtet, dass das titanhaltige Komposit aus schichtartigem MoS_2 /Graphen (MG) und TiO_2 ein Hochleistungsphotokatalysator für die HER ist.^[43c] Aufgrund der synergistischen Effekte zwischen MoS_2 und den Graphenplättchen zeigt das $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2/\text{Graphen}$ -Komposit eine sehr gute photokatalytische Leistung in der HER mit Produktionsraten von bis zu $165.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ bei einem MG-Anteil (95 Gew.-% MoS_2 und 5 Gew.-% Graphen) im Kokatalysator von 0.5 Gew.-%.

4.3. Batterien

Wiederaufladbare Lithiumionenbatterien (LIBs) zeichnen sich durch hohe Energiedichten und eine große elektromotorische Kraft aus und sind außerdem sehr flexibel im Design.^[70] Aufgrund ihres hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses haben MoS_2 -Nanoplättchen spezifische Vorteile für die Verwendung in LIBs, z.B. bewirken sie eine enge Wechselwirkung zwischen Elektrode und Elektrolyt und kurze Diffusionswege für Li^+ -Ionen und Elektronen. Theoretisch kann 1 Mol MoS_2 4 Mol Lithium aufnehmen (Vier-Elektronen-Übertragung pro Formeleinheit), entsprechend einer Lithiumspeicherkapazität von 670 mAh g^{-1} , die deutlich höher ist als von kommerziell erhältlichen Graphitanoden (372 mAh g^{-1}).^[7g] Einige ungünstige Eigenschaften wie niedrige Leitfähigkeit, Kapazitätsschwund und schlechte Lade/Entlade-Raten bleiben jedoch bestehen. Um diese Nachteile zu überwinden, wurden MoS_2 -Nanoplättchen mit verschiedenen Komplementärmaterialien hybridisiert, wie z.B. Graphen,^[45a,d-g,j,q,71] CNTs,^[46d] Kohlenstofffasern^[46f,g,55] und Metalloxiden (z.B. Fe_3O_4 , SnO_2 und TiO_2).^[43d-f]

Graphenmaterialien sind aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, chemischen Stabilität und guten Flexibilität die vielversprechendste kohlenstoffhaltige Anodenmatrix für LIBs.^[45a,d–g,j,k,q,71] Zum Beispiel zeigt ein Anodenmaterial aus einem schichtartigen MoS₂/rGO-Komposit eine hohe spezifische Kapazität von 1100 mAh g⁻¹ bei Stromdichten von 100 mA g⁻¹, was höher ist als die Stromdichten beider Einzelstoffe.^[45a] Die verbesserte Leistung wird auf den synergistischen Effekt zwischen dem schichtartigen MoS₂ und rGO zurückgeführt. Die hoch leitfähigen rGO-Netzwerke kompensieren zum einen die relativ geringe Leitfähigkeit des MoS₂, und sie bilden eine 3D-Architektur, um die Stabilität der Elektrode beim Lade- und Entladeprozess zu verbessern, wodurch eine sehr gute Zyklusstabilität erreicht wird. Mit Hilfe dieser Strategie wurden mehrere 2D-MoS₂-rGO-Hybride für LIBs mit sehr guten spezifischen Kapazitäten und/oder Zyklusstabilitäten synthetisiert.^[45d–g,j,k,q]

Der Lade- und Entladeprozess in LIBs verursacht üblicherweise die Aggregation von aktivem Material und eine Verschlechterung der Batterieleistung. Eine Möglichkeit, um dieses Problem zu verhindern, könnte das Abscheiden des aktiven Materials auf einem Substrat darstellen. Zudem könnten leitfähige Substrate die Leitfähigkeit des aktiven Materials verbessern und somit die Leistung der LIB erhöhen. Lou und Mitarbeiter beschrieben Hybride aus MoS₂-Nanoplättchen auf säurebehandelten CNTs (CNTs@MoS₂) als Anoden für LIBs mit sehr guten Batterieleistungen.^[46d] Die CNTs@MoS₂-LIBs zeigten eine reversible Kapazität von 698 mAh g⁻¹ nach 60 Lade/Entlade-Zyklen bei einer konstanten Stromdichte von 100 mA g⁻¹, was deutlich größer ist als die Kapazität reiner MoS₂-Flocken (300 mAh g⁻¹). Es wurde vorgeschlagen, dass die große Oberfläche, die sich aus der hierarchischen 3D-Struktur ergibt, zu der hohen Speicherkapazität beiträgt, während die CNTs die Leitfähigkeit der Elektrode verbessern und die Volumenänderung beim Lade- und Entladeprozess regulieren. Auf gleiche Weise stellten Yu und Mitarbeiter Nanokomposite aus Kohlenstofffasern mit MoS₂-Nanoplättchen (CNFs@MoS₂) als Anode für LIBs her (Abbildung 9).^[46f] Die CNFs@MoS₂-Nanofasern zeigten sehr gute Zyklusstabilitäten mit einer Kapazität von 1264 mAh g⁻¹

nach 50 Zyklen und einer hohen spezifischen Kapazität von 1489 mAh g⁻¹ nach der ersten Entladung (Abbildung 9a,b). Noch eindrucksvoller ist die hohe Lade/Entlade-Kapazität von 864 mAh g⁻¹ bei einer Stromdichte von 5 Ag⁻¹ (Abbildung 9c,d). Sogar bei 1 Ag⁻¹ zeigt CNFs@MoS₂ immer noch eine sehr hohe Ratenstabilität nach 300 Zyklen (Abbildung 9e). Es wurde vorgeschlagen, dass der synergistische Effekt zwischen den beiden Komponenten zu der höheren Kapazität führt. Interessanterweise wurde MoS₂ beim Lade-/Entlade-Prozess kontinuierlich zu MoS₃ oxidiert, was ebenfalls zu der erhöhten Kapazität beiträgt.

Hybridnanostrukturen aus MoS₂ und Metalloxiden wie Fe₃O₄-NPs,^[43c] SnO₂,^[43f] und TiO₂-Nanoröhren^[43d] wurden ebenfalls umfassend für die Verwendung in LIBs untersucht. Im Allgemeinen fungieren Metalloxide als Abstandhalter in den Kompositen, um die Aggregation der MoS₂-Nanoplätt-

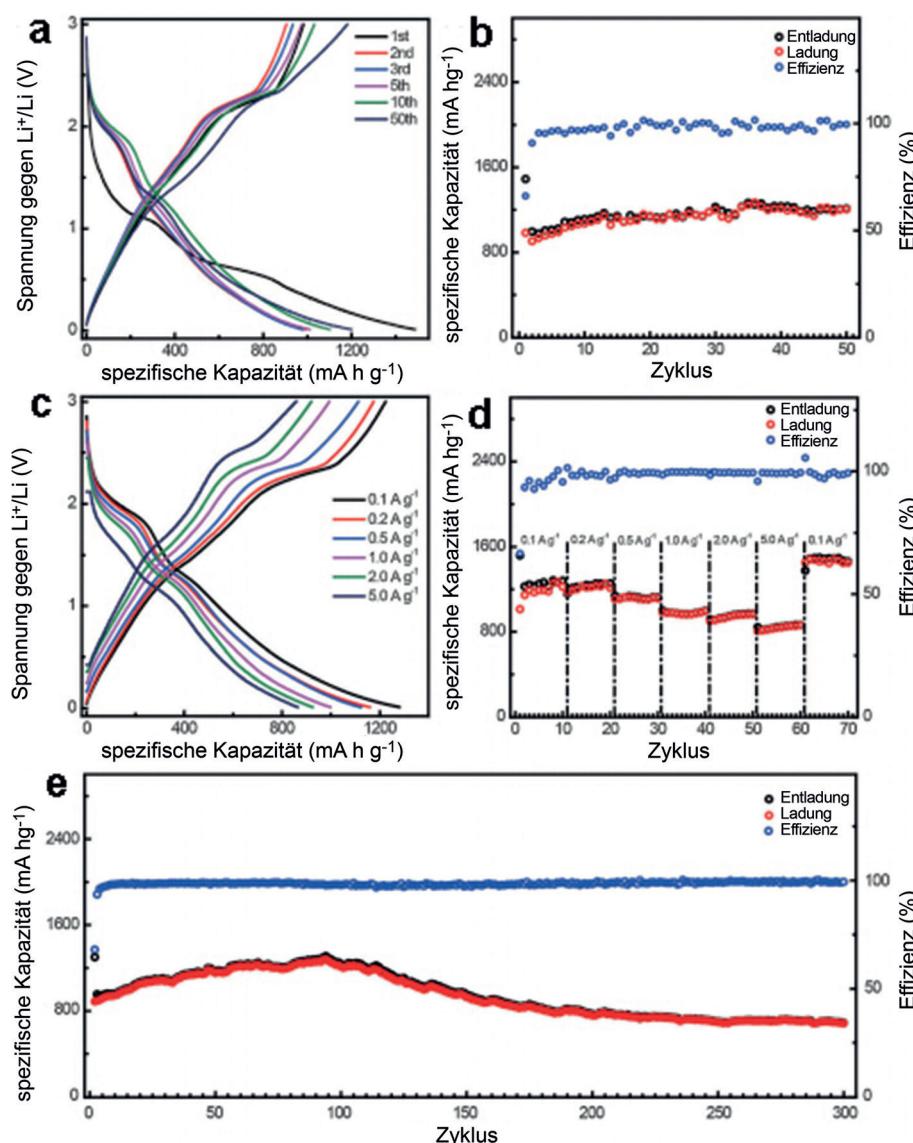


Abbildung 9. a) Galvanostatische Lade/Entlade-Profile (GDC-Profile) und b) Zyklisierungsverhalten von CNFs@MoS₂ bei 0.1 Ag⁻¹. c) GDC-Profile und d) Zyklisierungsverhalten von CNFs@MoS₂ bei verschiedenen Stromdichten. e) Zyklisierungsverhalten von CNFs@MoS₂ bei 1 Ag⁻¹ über einen langen Zeitraum. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [46f]. Copyright 2014, John Wiley & Sons.

chen zu verhindern, und sorgen dafür, dass die Anodenmaterialien die Volumenausdehnung beim Lade-/Entlade-Prozess aufnehmen können. Darum zeigen Elektroden aus MoS₂-Metalloxid-Kompositen meist gute Zyklustabilitäten. Zum Beispiel wurde ein Komposit aus MoS₂-Nanoplättchen, die mit sehr kleinen Fe₃O₄-NPs bedeckt sind, als LIB-Anode verwendet und bewirkte eine sehr gute Zyklustabilität und hohe Lade/Entlade-Kapazitäten.^[43f] Die Kapazität betrug nach 1180 Zyklen bis zu 1033 mAh g⁻¹ bei einer Stromdichte von 2000 mA g⁻¹. Sogar bei einer hohen Stromdichte von 10000 mA g⁻¹ betrug die Kapazität noch 224 mAh g⁻¹.

Vor kurzem wurden auch Natriumionenbatterien (SIBs) mit Hybridmaterialien aus MoS₂-Nanoplättchen beschrieben.^[45m, 72] Zum Beispiel zeigten Chen und Mitarbeiter, dass graphenartige MoS₂-Nanoblumen mit einem vergrößerten Zwischenschichtabstand von 0.67 nm ein vielversprechendes Anodenmaterial für wiederaufladbare SIBs mit erhöhter Na⁺-Speicherkapazität sind.^[73] Es wurden hohe Entladekapazitäten von 350 mAh g⁻¹ bei 0.05 A g⁻¹, 300 mAh g⁻¹ bei 1 A g⁻¹ und 195 mAh g⁻¹ bei 10 A g⁻¹ gemessen. Yao und Mitarbeiter demonstrierten, dass die Ausdehnung des Zwischenschichtbereichs eine allgemeine und effiziente Strategie für die Entwicklung von Hochleistungselektrodenmaterialien für SIBs ist.^[74] Sie nutzten eine Methode aus Exfoliation und Umschichtung, um ein mit Poly(ethylenoxid) interkaliertes MoS₂-Komposit (PEO-MoS₂) zu erzeugen, in dem der Zwischenschichtabstand des MoS₂ durch den Einschluss kontrollierter Mengen PEO von 0.615 nm auf 1.45 nm vergrößert war. Das doppelagige PEO-interkalierte MoS₂-Komposit (PEO_{2L}-MoS₂) mit einem um 160 % vergrößerten Zwischenschichtabstand wies eine deutlich verbesserte spezifische Kapazität von 225 mAh g⁻¹ bei einer Stromdichte von 50 mA g⁻¹ auf, was doppelt so hoch ist wie die Kapazität von kommerziell erhältlichem MoS₂. Als weiteres Beispiel stellten Singh und Mitarbeiter eine flexible Elektrode aus schichtartigem MoS₂ und rGO-Flocken her, die eine gute Leistung in SIBs aufwies.^[45m] In elektrochemischen Tests zeigte das Komposit eine spezifische Kapazität von 230 mAh g⁻¹ und ca. 99 % Coulomb-Effizienz.

4.4. Biologische Anwendungen

In Wasser dispergierte MoS₂-Nanoplättchen mit ihrer großen Oberfläche und einzigartigen optischen Eigenschaften sind für verschiedene biologische Anwendungen attraktiv. Vor kurzem zeigten Chou und Mitarbeiter, dass chemisch exfolierte MoS₂-Nanoplättchen eine starke Absorption im Nahinfrarotbereich (NIR) aufweisen und als effiziente NIR-photothermische Reagenzien verwendet werden können.^[75] Im Vergleich zu GO zeigen die chemisch exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen eine 7.8-mal stärkere NIR-Absorption. Ihr Extinktionskoeffizient beträgt 29.2 L g⁻¹ cm⁻¹ bei 800 nm, vergleichbar mit dem von rGO (24.6 L g⁻¹ cm⁻¹) und deutlich größer als der von Au-Nanostäbchen (13.9 L g⁻¹ cm⁻¹). Bedeutsam ist, dass die MoS₂-Dispersion durch Laserbestrahlung bei 800 nm schnell erwärmt wird, was die Möglichkeit der Thermoablationstherapie eröffnet. Da NIR-Licht im optischen Transmissionsfenster biologischer Gewebe liegt, sind

MoS₂-Nanoplättchen ein potenzielles Kontrastmittel in biologischen Geweben und ermöglichen damit den Vorteil einer großen Eindringtiefe bei geringer Photoschädigung. Aufgrund ihres hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Masse haben exfolierte MoS₂-Nanoplättchen zudem eine hohe Ladekapazität für Proteine, vergleichbar mit der von GO. Liu und Mitarbeiter demonstrierten, dass ein PEG-MoS₂-Komposit als ein multifunktioneller Wirkstofftransporter für die integrierte photothermische Therapie und Chemotherapie dienen kann.^[41c] Aufgrund der großen Oberfläche kann das PEG-MoS₂-Komposit sehr effizient mit therapeutischen Molekülen wie Doxorubicin (DOX), 7-Ethyl-10-hydroxycamptothecin (SN38) und dem photodynamischen Wirkstoff Chlorin E6 (Ce6) beladen werden. Die Dox-beladenen MoS₂-PEG-Komposite zeigten sowohl in vitro als auch in vivo eine sehr gute synergistische Antikrebswirkung in der photothermischen und Chemotherapie, ohne dass eine merkliche Zelltoxizität beobachtet wurde. Wie in Abbildung 10a gezeigt wird, wurde MoS₂-PEG/DOX in Tierversuchen getestet, um die kombinierte photothermische und Chemotherapie in vivo nachzuweisen. Bei Bestrahlung mit NIR-Licht (0.35 W cm⁻², 808 nm) stieg die Temperatur der mit MoS₂-PEG oder MoS₂-PEG/DOX behandelten Tumore deutlich an und war höher als die von Tumoren, in die PBS oder freies DOX injiziert wurde (Abbildung 10b,c). Dies verweist auf eine effiziente photothermische Wärmewirkung der MoS₂-Komposite. Es ist bemerkenswert, dass Behandlung der Tumore mit MoS₂-PEG/DOX und NIR-Bestrahlung zu einer drastischen Wachstumshemmung führte, was die erfolgreiche Kombination von Chemo- und photothermischer Therapie erkennen lässt (Abbildung 10d). Darüber hinaus erfordern die PEG-MoS₂-Nanoplättchen im Vergleich zu photothermischen Nanographenwirkstoffen eine niedrigere Dosierung, was sie für die praktische Anwendung sehr attraktiv macht. Auf ähnliche Weise zeigten Zhao und Mitarbeiter, dass Chitosan-funktionalisierte MoS₂-Nanoplättchen zur simultanen Chemo- und photothermischen Therapie durch NIR-Impulse geeignet sind.^[41f] Die NIR-kontrollierte Wirkstofffreisetzung wurde bei der Heilung von Bauchspeicheldrüsenkrebs beobachtet. Bemerkenswerterweise können die MoS₂-Nanoplättchen gleichzeitig als Kontrastmittel für die Bildgebung mittels Röntgencomputertomographie (CT) genutzt werden, wobei sie im Vergleich zu kommerziell erhältlichem Iopromid eine verbesserte Wirksamkeit für die In-vitro-Bildgebung bieten. Analoge Nanopartikel, wie z. B. WS₂-Nanoplättchen, wurden ebenfalls als multifunktionelle Theranostikwirkstoffe für die photothermische In-vivo-Therapie mittels dual-modaler CT und photoakustischer Bildgebung entwickelt und zeigten sehr gute physiologische Stabilitäten.^[76]

4.5. Sensoren

Aufgrund des hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen und ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften wurden MoS₂-Nanoplättchen für die Entwicklung verschiedener Sensoren, wie z. B. optische Sensoren,^[5a, 77] Gas-Sensoren,^[6a] chemische Sensoren^[6f, 78] und Biosensoren,^[6c, 79] verwendet. Die Verwendung von MoS₂ als

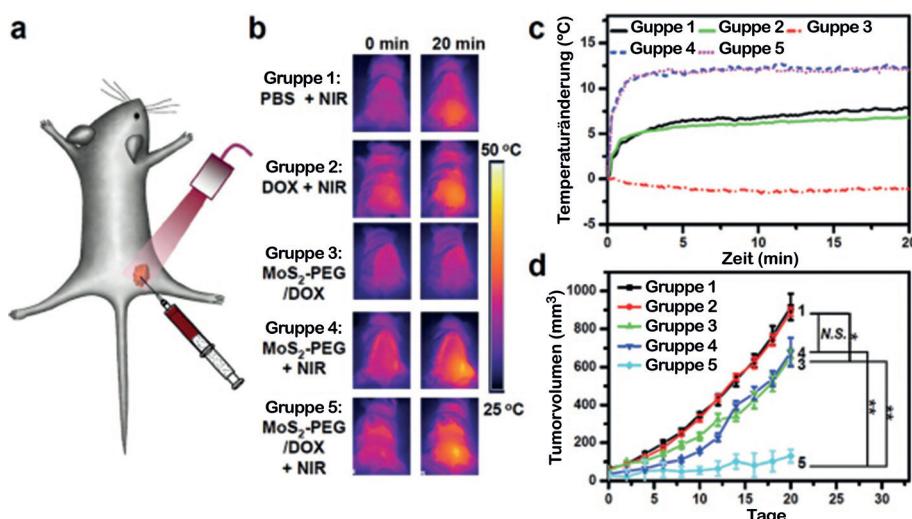


Abbildung 10. MoS₂-PEG/DOX für die In-vivo-Kombinationstherapie. Gruppe 1: PBS + NIR-Laser; Gruppe 2: DOX + NIR-Laser; Gruppe 3: MoS₂-PEG/DOX ohne Laserbestrahlung; Gruppe 4: MoS₂-PEG + NIR-Laser; Gruppe 5: MoS₂-PEG/DOX + NIR-Laser. a) Prinzip der Kombinationstherapie mit in den Tumor injiziertem MoS₂-PEG/DOX. b) IR-Wärmebilder von 4T1-tumortragenden Mäuse aufgenommen mit einer IR-Kamera. Die Dosen von DOX und MoS₂-PEG in diesem Experiment waren 0.5 mg kg⁻¹ bzw. 0.34 mg kg⁻¹. Die Laserbestrahlung der Tumore wurde mit einem 808 nm NIR-Laser bei einer Energiedichte von 0.35 W cm⁻² für 20 min durchgeführt. c) Temperaturänderung der Tumore, die durch die IR-Wärmekamera in den verschiedenen Gruppen während der Laserbestrahlung festgehalten wurde. d) Kurven des Tumorvolumenwachstums von verschiedenen Mausgruppen nach verschiedenen Behandlungen (5 Mäuse in jeder Gruppe). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [41c]. Copyright 2014, John Wiley & Sons.

optischer Sensor beruht hauptsächlich auf ihrer abstimmbaren Bandlücke^[80] und der Fähigkeit zur Fluoreszenzlösung.^[6e] Ihre Verwendung als chemische und Gas-Sensoren basiert hauptsächlich auf der Ladungsübertragung zwischen den adsorbierten Molekülen und der MoS₂-Oberfläche. Durch die Adsorption von Molekülen kann das MoS₂-Nanoplättchen dotiert oder oxidiert werden, wodurch sich der elektrische Widerstand des MoS₂ ändert. Zum Beispiel konnten wir zeigen, dass Dünnschichttransistoren (TFT) aus MoS₂-Nanoplättchen für die Detektion adsorbierter NO-Gase auf den MoS₂-Nanoplättchen bei Raumtemperatur anwendbar sind.^[6a] Aufgrund der p-leitenden MoS₂-Kanäle wurde der Sensormechanismus auf den p-leitenden Dotiereffekt der elektronenziehenden NO-Moleküle zurückgeführt, der den elektrischen Widerstand des ursprünglichen MoS₂ ändert. Die Nachweisgrenze des Gas-Sensors wurde zu 190 ppt berechnet und übertrifft damit die Empfindlichkeit graphenbasierter TFTs. Wir entwickelten außerdem eine flexible TFT-Anordnung für den Nachweis von NO₂-Gas, in der exfolierte MoS₂-Nanoplättchen als aktive Kanäle und ein rGO-Film als Drain- und Source-Elektrode verwendet wurden. Wir konnten ferner zeigen, dass Edelmetall-NPs auf den dünnen MoS₂-Filmen (z.B. Pt) die Empfindlichkeit des TFT-Sensors um den Faktor 3 erhöhen können (Abbildung 11 a,b).^[6b] Die elektrochemisch reduzierten, einlagigen MoS₂-Nanoplättchen verfügen über gute Leitfähigkeiten, eine sehr schnelle Elektronenübertragung und hohe elektrochemische Aktivitäten und können daher aufgrund dieser Eigenschaften für den Nachweis von Glucose und Biomole-

külen verwendet werden.^[6d] Außerdem zeigten sie eine hohe Selektivität für Dopamin in Gegenwart von Ascorbin- und Harnsäure. Jung und Mitarbeiter entwickelten einen chemiresistiven Sensor aus ligandkonjugierten MoS₂-Nanoplättchen für den Nachweis verschiedener flüchtiger organischer Verbindungen.^[6f] Dazu wurde ein Thiol-Ligand (11-Mercaptoundecansäure, MUA) durch einfaches Mischen an die MoS₂-Oberfläche konjugiert. Beide Sensoren – aus dem ursprünglichen MoS₂ und dem MUA-konjugiertem MoS₂ – zeigten hohe Empfindlichkeit (bis zu 1 ppm) und Selektivität für repräsentative Analyte (Toluol, Hexan, Ethanol, Propionaldehyd, Propanol und Aceton). Das Messverhalten war jedoch sehr unterschiedlich und hing von den Oberflächeneigenschaften der Nanoplättchen und der Art der organischen Verbindung ab. Insbesondere zeigte der einfache MoS₂-Sensor ein positives Ansprechverhalten (Anstieg des Widerstands) auf sauerstofffunktionalierte flüchtige organische Ver-

bindungen (VOCs), während der MUA-konjugierte MoS₂-Sensor bei den gleichen Analyten eine negative Reaktion (Abnahme des Widerstands) zeigte (Abbildung 11 c,d). Die niedrige Nachweisgrenze und die abstimmbare Reaktion der Sensoren sind vielversprechend für die frühe Diagnose von Atemwegserkrankungen.

Unsere Arbeitsgruppe entwickelte ein einfaches „mix-and-detect“-Format zum Nachweis von DNA-Molekülen mithilfe einlagiger MoS₂-Nanoplättchen als Analyseplattform und Fluoreszenzlöscher.^[6e] Das Konzept beruht auf der Idee, dass die einlagigen MoS₂-Nanoplättchen eine starke Fluoreszenzlösung herbeiführen und unterschiedliche Affinitäten für einsträngige (ssDNA) und doppelsträngige DNA (dsDNA) besitzen. Die farbstoffmarkierte ssDNA-Sonde wird über die Wechselwirkung zwischen Nukleobasen und der Basisfläche des MoS₂ auf den exfoliierten MoS₂-Nanoplättchen aufgebracht. In diesem Zustand ist die Fluoreszenz der Farbstoffmoleküle durch das MoS₂-Gitter gelöscht. Sobald die ssDNA mit der komplementären Ziel-DNA hybridisiert, wird die Wechselwirkung zwischen MoS₂ und den gebildeten dsDNA-Molekülen geschwächt, und die Fluoreszenz wird wiederhergestellt. Dieses „Einschalten“ der Fluoreszenz kann zur quantitativen Bestimmung der DNA-Moleküle genutzt werden. Bedeutsam ist, dass dieser Analysegang in flüssiger Phase durchgeführt wird und innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist, was eine Anwendung für den automatisierten In-situ-Nachweis möglich macht.

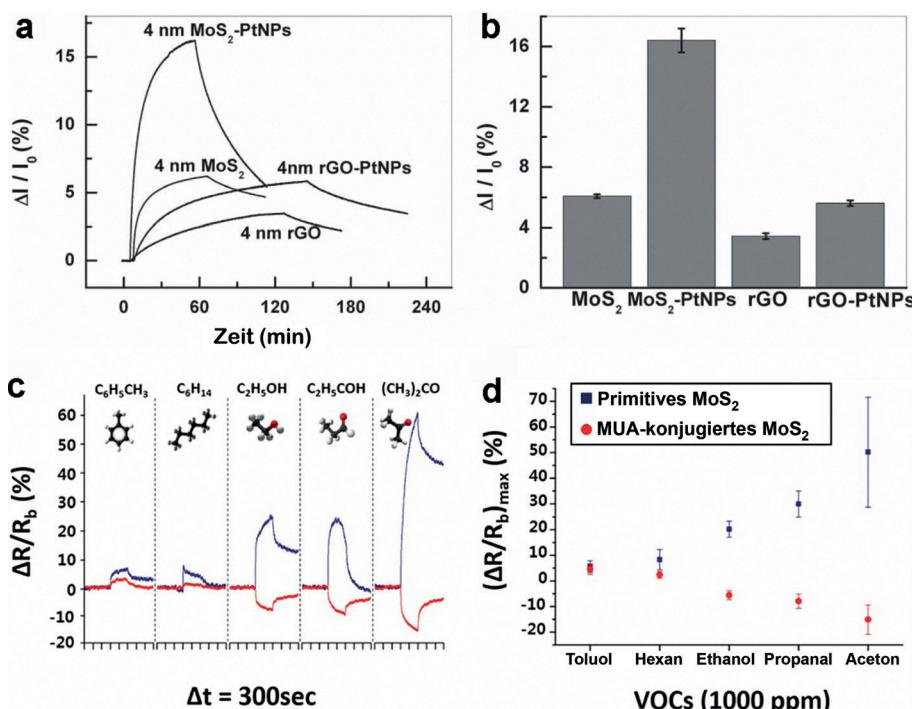


Abbildung 11. a) Typische Stromverläufe von TFT-Sensoren auf PET mit Kanälen aus rGO, rGO-PtNPs, MoS_2 und MoS_2 -PtNPs bei Einwirkung von 1.2 ppm NO_2 . b) Stromänderung von TFT-Sensoren auf PET mit Kanälen aus rGO, rGO-PtNPs, MoS_2 und MoS_2 -PtNPs. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6b]. Copyright 2012, John Wiley & Sons. c) Die Sensorreaktion und d) die maximale Amplitude des Ansprechverhaltens in der Einwirkzeit (10 min) von unbehandelten (blau) und MUA-konjugierten (rot) MoS_2 -Sensoren für VOC-Analyte (1000 ppm): Toluol, Hexan, Ethanol, Propionaldehyd (Propanal) und Aceton. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6f]. Copyright 2014, American Chemical Society.

4.6. Elektronische Funktionseinheiten

Die meisten der bisher genannten Anwendungen von MoS_2 -Materialien beruhen auf den chemischen Eigenschaften und der einzigartigen Struktur der MoS_2 -Nanoplättchen. Darüber hinaus verfügt MoS_2 über etliche physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine einstellbare Bandlücke, hohe Ladungsträgermobilitäten und ein hohes Ein/Aus-Stromverhältnis, die es für optoelektronische Anwendungen interessant machen.^[2a,d,3e] An sich sind lösungsprozessierte MoS_2 -Nanoplättchen aufgrund ihrer geringen lateralen Ausdehnung und den üblicherweise enthaltenen Verunreinigungen, wie Defekten oder Dotierungen, nicht für die Hochleistungselektronik geeignet. In richtungweisenden Arbeiten wurde jedoch gezeigt, dass lösungsprozessierte MoS_2 -Nanoplättchen durchaus in der Elektronik eingesetzt werden können. Zum Beispiel verwendeten Duesberg und Mitarbeiter in Lösung exfolierte MoS_2 -Flocken für Feldeffekttransistoren (FETs).^[81] Ihre elektrischen Eigenschaften ähnelten denen mechanisch exfolierter Proben. Unsere Arbeitsgruppe stellte einen einlagigen MoS_2 -FET aus elektrochemisch exfoliierten MoS_2 -Nanoplättchen her (Abbildung 12a–c). Die aufgenommenen I - V -Kurve offenbart ein p-Leitungsverhalten der einlagigen MoS_2 -Nanoplättchen, das sich vom n-Leitungsverhalten der mittels Klebebandmethode exfoliierten MoS_2 -Nanoplättchen unterscheidet (Abbil-

dung 12d).^[6a] Materialien aus MoS_2 -Nanoplättchen wurden auch zur Herstellung von Speichermedien verwendet. Ein Beispiel sind PVP-beschichtete MoS_2 -Nanoplättchen (MoS_2 -PVP), die von unserer Arbeitsgruppe als elektrisch bistabile Materialien für flexible Speichermedien mit der Konfiguration rGO/ MoS_2 -PVP/Al verwendet wurden.^[5d] Das Bauelement zeigt ein permanentes wiederbeschreibbares Speicherverhalten mit einer Schaltschwellenspannung von ca. 3.5 V und einem Ein/Aus-Verhältnis von ca. 10^2 (Abbildung 12e). Es wurde vorgeschlagen, dass das PVP eine wichtige Rolle für den elektrischen Übergang spielt, basierend auf dem Ladungseinfang- und Ladungsfreisetzungsvorverhalten des MoS_2 in der PVP-Matrix. Auf der Grundlage dieser Arbeiten wurde die Hybridisierung von Polymeren und MoS_2 -Nanoplättchen weiterentwickelt, um die Leistung der Speichermedien weiter zu verbessern. Vor kurzem wurden polymerbasierte selbstorganisierte chirale MoS_2 -Nanofasern als aktive Schicht für die Herstellung flexibler Datenspeichereinheiten verwendet.^[41e] Die chiralen MoS_2 -Nanofasern wurden durch Selbstorganisation von MoS_2 -Nanoplättchen in stark gerührten Pluronic-P123-Lösungen erzeugt. Eindrucksvollerweise zeigte die chirale MoS_2 -Nanofaser-Speichereinheit einen typischen permanenten Flash-Speichereffekt mit einem Ein/Aus-Stromverhältnis von 5.5×10^2 , sehr guter Reproduzierbarkeit und guter Stabilität. Zusätzlich zu den Polymer- MoS_2 -Hybriden haben Bessonov et al. gezeigt, dass MS_2/MO_x -Heterostrukturen ($M = \text{Mo}, \text{W}$) ebenfalls für die Herstellung von Speichermedien geeignet sind, wenn sie als aktive Schicht zwischen zwei gedruckten Silberelektroden verwendet werden.^[43a] Die MS_2/MO_x -Heterostrukturen wurden durch die Ablagerung von dünnen MS_2 -Flocken aus der Lösung und nachfolgende Luftoxidation unter Wärmezufuhr hergestellt. Sie zeigten einen bipolaren Umschalteffekt mit einem großen und einstellbaren elektrischen Widerstand von 10^2 bis $10^8 \Omega$ und einer niedrigen Programmierspannung von 0.1–0.2 V. Am wichtigsten ist jedoch, dass der bipolare Widerstandsumschalteffekt, der gleichzeitig einen kapazitiven Anteil aufweist, durch die sehr dünne Oxidschicht ($< 3 \text{ nm}$) kontrolliert werden kann.

Unsere Arbeitsgruppe verwendete kürzlich ein MoS_2 - MoO_3 -Hybrid zur Herstellung von intensiven, breit emittierenden Leuchtdioden (LEDs).^[43h] Das MoS_2 - MoO_3 -Komposit wurde als p-Leiter identifiziert, und der Heteroübergang zwischen dem p-leitenden MoS_2 - MoO_3 -Film (p- MoS_2 - MoO_3) und dem n-leitenden 4H-SiC-Substrat (n-SiC) ermöglichte

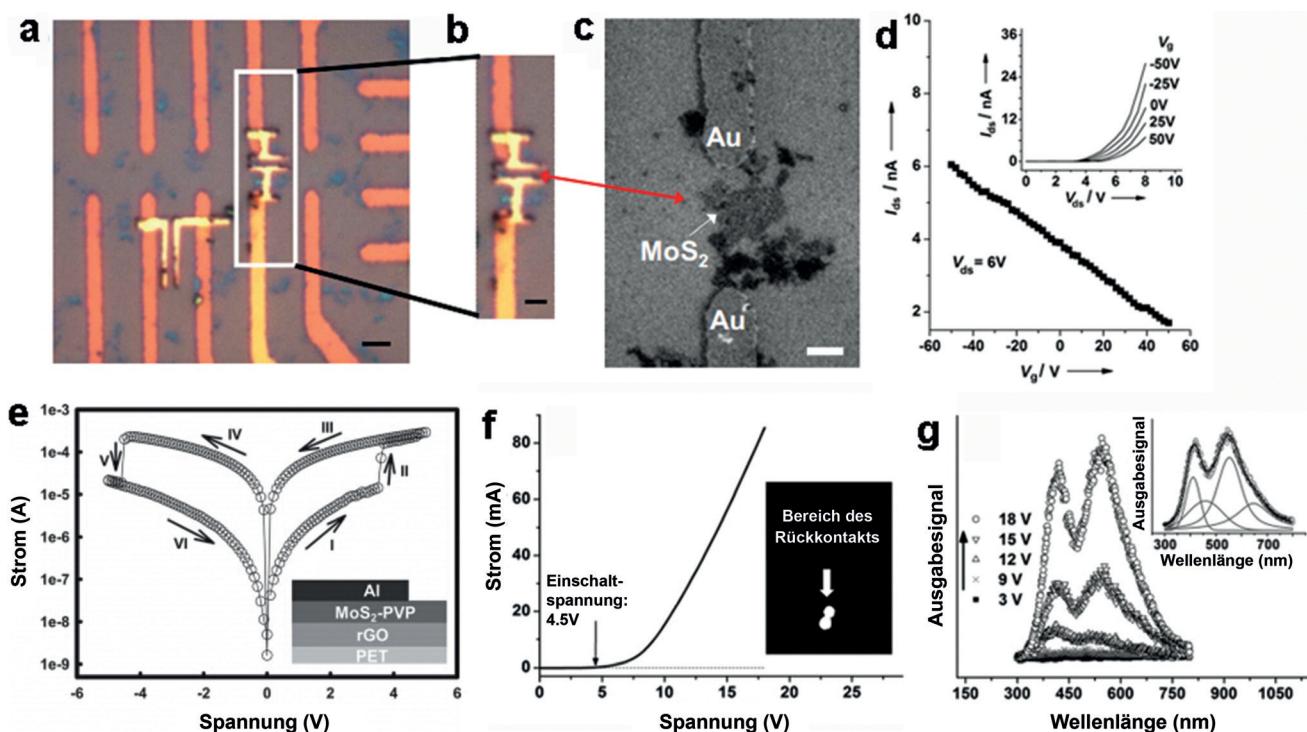


Abbildung 12. a,b) Lichtmikroskopische Aufnahme der einlagigen MoS_2 -FET-Einheit. Die Maßstabsbalken in (a) und (b) entsprechen 2 μm bzw. 1 μm . c) SEM-Aufnahme der einlagigen MoS_2 -FET-Einheit in (b). Maßstabsbalken 1 μm . d) Diagramm des Drain-Source-Stroms (I_{ds}) gegen die Steuerspannung (V_g) bei einer Drain-Spannung (V_{ds}) von 6 V. Einschub: Diagramm des Drain-Source-Stroms gegen die Drain-Spannung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6a]. Copyright 2011, John Wiley & Sons. e) I-V-Charakteristik der flexiblen rGO/ MoS_2 -PVP/Al-Speichereinheit. Einschub: Aufbau der Speichereinheit. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [5d]. Copyright 2012, John Wiley & Sons. f) I-V-Kurve einer LED mit der Konfiguration Au/Ti/n-SiC/p-MoS₂-MoO₃/ITO/Glas. Einschub: Lichtbild der LED bei 18 V. g) EL-Spektren der LED-Einheit bei verschiedenen Durchlassspannungen. Einschub: Angleich der Teilbänder für das EL-Spektrum bei 18 V. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [43h]. Copyright 2014, John Wiley & Sons, Inc.

daher die Herstellung von LEDs mit der Konfiguration Au/Ti/n-SiC/p-MoS₂-MoO₃/ITO/Glas (Abbildung 12 f,g). Die Schaltspannung dieser Diode lag bei 4.5 V und die Elektrolumineszenzspektren zeigten breite Emissionsprofile mit vier Teilbändern bei $\lambda = 411, 459, 553$ und 647 nm.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz wurden die jüngsten Entwicklungen in der Herstellung, Hybridisierung und Anwendung von lösungsprozessierten MoS₂-Nanoplättchen zusammengefasst. Lösungsbasierte Verfahren ermöglichen die direkte skalierbare Herstellung von MoS₂-Nanoplättchen in hoher Ausbeute. Verschiedene Ansätze wurden für die Erzeugung von MoS₂-Nanoplättchen in Lösung entwickelt, darunter die lösungsmittel-, tensid- und polymerunterstützte Exfoliation, Ioneninterkalation mit anschließender Exfoliation und nass-chemische Methoden. In dispergierter Form bieten MoS₂-Nanoplättchen zahlreiche Möglichkeiten für die Herstellung funktioneller Hybridnanostrukturen mit einer Vielzahl von Materialien, einschließlich organischer und Biomaterialien, MOFs, Metallen, Metalloxiden, Metallchalkogeniden und kohlenstoffhaltiger Materialien. MoS₂-Nanoplättchen und ihre Hybride zeigen großes Potenzial für verschiedene Anwendungen, z.B. in der Energiespeicherung und -umwand-

lung, als Sensoren und in elektronischen und biologischen Anwendungen.

Obwohl auf diesem Gebiet bereits viel geforscht wurde, verbleiben jede Menge Herausforderungen. Gegenwärtig sind die lösungsbasierten Herstellungsmethoden für MoS₂-Nanoplättchen noch auf den Labormaßstab beschränkt, und die Produktionsmengen entsprechen nicht den Anforderungen einer großskaligen kommerziellen Anwendung. Darum ist eine der Herausforderungen die Entwicklung verlässlicher Methoden, mit denen die Produktionsmenge von MoS₂-Nanoplättchen vergrößert werden kann.

Es wurde berichtet, dass epitaktisches Wachstum von Pt-NPs auf der Oberfläche von MoS₂-Nanoplättchen Pt-MoS₂-Komposite liefert, die aufgrund der Exposition hochindizierter Flächen der Pt-NPs eine höhere elektrokatalytische Aktivität in der HER aufweisen.^[7a] In einem ähnlichen Zusammenhang wurde nachgewiesen, dass die Kanten von MoS₂-Partikeln die aktiven Zentren in der HER sind und die vertikal angeordneten, kantenreichen MoS₂-Nanoplättchen daher eine bessere katalytische Leistung zeigen.^[27,61] Allerdings wird die Art der Hybridisierung (Wachstumsrichtung, Oberflächenexposition, Verteilung und Wechselwirkung der Komponenten) bei den gegenwärtigen Lösungsverfahren wenig berücksichtigt. Gerade diese Eigenschaften eines Hybridnanomaterials bestimmen aber weitgehend dessen Wirksamkeit in bestimmten Anwendungen. Es verbleibt

daher eine große Herausforderung, Hybridnanomaterialien auf der Basis lösungsprozessierter MoS₂-Nanoplättchen mit gewünschten strukturellen Eigenschaften auf kontrollierte Weise herzustellen.

CVD-Verfahren haben sich bewährt, um laterale und vertikale Heteroübergängen mit MoS₂-Nanoplättchen herzustellen. Die resultierenden Heterostrukturen zeigten im Vergleich zu reinem MoS₂ und künstlich gestapelten Heterostrukturen einige spezifische Vorteile für Anwendungen in der Elektronik und der Photovoltaik.^[11,82] Daher ist eines der zukünftigen Ziele die Entwicklung effektiver lösungsbasierter Methoden für die Herstellung ähnlicher lateraler und vertikaler epitaktischer Heterostrukturen aus MoS₂-Nanoplättchen. Ein möglicher Weg, um epitaktisches Wachstum von 2D-Heterostrukturen in Lösung zu erreichen, ist das weitere Wachstum einer zweiten Sorte von TMD-Nanoplättchen (z.B. MoSe₂, WS₂, etc.) auf den existierenden MoS₂-Nanoplättchenkeimen in Lösung.

MoS₂-Nanoplättchen mit einer hohen Konzentration der metallischen 1T-Phase haben ein großes Potenzial für Anwendungen in der Elektronik, der Elektrokatalyse und als elektrochemische Superkondensatoren.^[65,83] Die Erzeugung von MoS₂-Nanoplättchen mit 100% der metallischen 1T-Phase wurde bisher nicht realisiert. Die lösungsbasierte Synthese von MoS₂-Nanoplättchen mit reiner 1T-Phase bleibt daher ein wichtiges Forschungsziel. Es wurde bereits gezeigt, dass Li-Interkalation die effizienteste Methode ist, um den Phasenübergang von der 2H- zur 1T-Phase auszulösen, und bisher wurden Konzentrationen der metallischen 1T-Phase von 80% erreicht.^[66] Durch Optimierung der experimentellen Bedingungen (Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Partikelgröße der MoS₂-Kristallkeime) sollte es möglich sein, MoS₂-Nanoplättchen mit einer reinen metallischen 1T-Phase zu erhalten. Ein alternativer Ansatz ist unsere kürzlich entwickelte Methode der elektrochemischen Lithiierung und Interkalation,^[6a] mit der ebenfalls MoS₂-Nanoplättchen mit 1T-Phase erzeugt werden können.^[7a]

Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch das MOE [AcRF Tier 2 (ARC 26/13, Nr. MOE2013-T2-1-034; ARC 19/15, Nr. MOE2014-T2-2-093) und AcRF Tier 1 (RGT18/13, RG5/13)], die NTU (Start-Up Grant M4081296.070.500000 und iFood Research Grant M4081458.070.500000), die Singapore Millennium Foundation und das NTU-HUJ-BGU Nanomaterials for Energy and Water Management Programm am Campus for Research Excellence and Technological Enterprise (CREATE) unter Förderung der National Research Foundation, Prime Minister's Office, Singapore.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8816–8838
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8960–8984

[1] a) X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666–686; b) C. Tan, Z. Liu, W. Huang, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2615–2628; c) X. Huang, C. Tan, Z. Yin, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2185–2204; d) Y. Chen, C. Tan, H.

Zhang, L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2681–2701; e) X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, *Small* **2011**, *7*, 1876–1902; f) M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798; g) C. N. R. Rao, H. Matte, U. Maitra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13162–13185; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13400–13424; h) H. Zhang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9451–9469; i) C. Tan, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12162–12174.

- [2] a) X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1934–1946; b) C. Tan, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2713–2731; c) M. Chhowalla, Z. Liu, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2584–2586; d) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712; e) V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**, *340*, 1420; f) M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–275.
- [3] a) H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1067–1075; b) H. Li, X. Qi, J. Wu, Z. Zeng, J. Wei, H. Zhang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2842–2849; c) H. Li, G. Lu, Z. Yin, Q. He, H. Li, Q. Zhang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 682–686; d) H. Li, J. Wu, X. Huang, G. Lu, J. Yang, X. Lu, Q. Xiong, H. Zhang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10344–10353; e) R. Ganatra, Q. Zhang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4074–4099; f) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 147–150; g) A. Splendiani, L. Sun, Y. B. Zhang, T. S. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1271–1275; h) G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. W. Chen, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116; i) K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 4.
- [4] T. Wu, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4432–4434; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4508–4510.
- [5] a) Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 74–80; b) Z. Yin, Z. Zeng, J. Liu, Q. He, P. Chen, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 727–731; c) O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 497–501; d) J. Liu, Z. Zeng, X. Cao, G. Lu, L.-H. Wang, Q.-L. Fan, W. Huang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 3517–3522.
- [6] a) Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11093–11097; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11289–11293; b) Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 2994–2999; c) H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 63–67; d) S. X. Wu, Z. Y. Zeng, Q. Y. He, Z. J. Wang, S. J. Wang, Y. P. Du, Z. Y. Yin, X. P. Sun, W. Chen, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 2264–2270; e) C. Zhu, Z. Zeng, H. Li, F. Li, C. Fan, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5998–6001; f) J. S. Kim, H. W. Yoo, H. O. Choi, H. T. Jung, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5941–5947.
- [7] a) X. Huang, Z. Zeng, S. Bao, M. Wang, X. Qi, Z. Fan, H. Zhang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1444; b) X. Cao, Y. Shi, W. Shi, X. Rui, Q. Yan, J. Kong, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 3433–3438; c) Z. Yin, B. Chen, M. Bosman, X. Cao, J. Chen, B. Zheng, H. Zhang, *Small* **2014**, *10*, 3537–3543; d) Y. F. Yu, S. Y. Huang, Y. P. Li, S. N. Steinmann, W. T. Yang, L. Y. Cao, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 553–558; e) J. F. Xie, J. J. Zhang, S. Li, F. Grote, X. D. Zhang, H. Zhang, R. X. Wang, Y. Lei, B. C. Pan, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17881–17888; f) Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, X. Wang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1693–1705; g) T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 209–231; h) S. S. Chou, N. Sai, P. Lu, E. N. Coker, S. Liu, K. Artyushkova, T. S. Luk, B. Kaehr, C. J. Brinker, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8311.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

- [9] a) Y. Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, Q. H. Xiong, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1007–1015; b) H. L. Zeng, J. F. Dai, W. Yao, D. Xiao, X. D. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 490–493; c) H. S. Lee, S. W. Min, Y. G. Chang, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, J. H. Kim, S. Ryu, S. Im, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3695–3700.
- [10] a) K. K. Liu, W. J. Zhang, Y. H. Lee, Y. C. Lin, M. T. Chang, C. Su, C. S. Chang, H. Li, Y. M. Shi, H. Zhang, C. S. Lai, L. J. Li, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1538–1544; b) Y. J. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, J. Lou, *Small* **2012**, *8*, 966–971; c) Y. M. Shi, W. Zhou, A. Y. Lu, W. J. Fang, Y. H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L. J. Li, J. C. Idrobo, J. Kong, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2784–2791.
- [11] a) J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571; b) G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7311–7317; c) G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. W. Chen, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 526–526; d) G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3468–3480.
- [12] H. Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4059–4062; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4153–4156.
- [13] a) P.-p. Wang, H. Sun, Y. Ji, W. Li, X. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 964–969; b) C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3879–3885.
- [14] a) A. Ciesielski, P. Samori, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 381–398; b) Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568; c) J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho, B. Kang, H. Kwon, Y. Kim, S. O. Park, G. Y. Jung, E. Shin, W.-G. Kim, H. Lee, G. H. Ryu, M. Choi, T. H. Kim, J. Oh, S. Park, S. K. Kwak, S. W. Yoon, D. Byun, Z. Lee, C. Lee, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8294.
- [15] A. O'Neill, U. Khan, J. N. Coleman, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2414–2421.
- [16] H. M. Solomon, B. A. Burgess, G. L. Kennedy, R. E. Staples, *Drug Chem. Toxicol.* **1995**, *18*, 271–293.
- [17] a) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook*, 2nd ed., CRC, Boca Raton, **2007**; b) S. D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2340–2350.
- [18] K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, H.-L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10839–10842; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11031–11034.
- [19] S. L. Zhang, H. Jung, J. S. Huh, J. B. Yu, W. C. Yang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 8518–8522.
- [20] U. Halim, C. R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin, S. Jiang, R. Cheng, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2213.
- [21] L. Dong, S. Lin, L. Yang, J. Zhang, C. Yang, D. Yang, H. Lu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15936–15939.
- [22] a) R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3944–3948; b) B. Mao, Y. Yuan, Y. Shao, B. Yang, Z. Xiao, J. Huang, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2014**, *6*, 685–691; c) L. Guardia, J. I. Paredes, R. Rozada, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14115–14127.
- [23] G. Guan, S. Zhang, S. Liu, Y. Cai, M. Low, C. P. Teng, I. Y. Phang, Y. Cheng, K. L. Duei, B. M. Srinivasan, Y. Zheng, Y.-W. Zhang, M.-Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6152–6155.
- [24] E. Benavente, M. A. Santa Ana, F. Mendizábal, G. González, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 87–109.
- [25] J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. Tai Nai, H. Suk Shin, H. Young Jeong, B. Liu, K. Ping Loh, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 2995.
- [26] X. Wang, X. Shen, Z. Wang, R. Yu, L. Chen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11394–11400.
- [27] H. Wang, Z. Lu, S. Xu, D. Kong, J. J. Cha, G. Zheng, P.-C. Hsu, K. Yan, D. Bradshaw, F. B. Prinz, Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 19701–19706.
- [28] S. S. Chou, Y.-K. Huang, J. Kim, B. Kaehr, B. M. Foley, P. Lu, C. Dykstra, P. E. Hopkins, C. J. Brinker, J. Huang, V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1742–1745.
- [29] a) L. Niu, K. Li, H. Zhen, Y.-S. Chui, W. Zhang, F. Yan, Z. Zheng, *Small* **2014**, *10*, 4651–4657; b) G. S. Bang, K. W. Nam, J. Y. Kim, J. Shin, J. W. Choi, S.-Y. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7084–7089.
- [30] Y. G. Yao, L. Tolentino, Z. Z. Yang, X. J. Song, W. Zhang, Y. S. Chen, C. P. Wong, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3577–3583.
- [31] J.-Y. Wu, M.-N. Lin, L.-D. Wang, T. Zhang, *J. Nanomater.* **2014**, 852735.
- [32] Y. Yao, Z. Lin, Z. Li, X. Song, K.-S. Moon, C.-p. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13494–13499.
- [33] E. P. Nguyen, B. Carey, T. Daeneke, J. Z. Ou, K. Latham, S. Zhuiykov, K. Kalantar-Zadeh, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 53–59.
- [34] D. Van Thanh, C. C. Pan, C. W. Chu, K. H. Wei, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15586–15589.
- [35] N. Liu, P. Kim, J. H. Kim, J. H. Ye, S. Kim, C. J. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6902–6910.
- [36] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- [37] J. F. Xie, H. Zhang, S. Li, R. X. Wang, X. Sun, M. Zhou, J. F. Zhou, X. W. Lou, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5807–5813.
- [38] Y. Lu, X. Yao, J. Yin, G. Peng, P. Cui, X. Xu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 7938–7943.
- [39] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, *Mater. Today* **2012**, *15*, 564–589.
- [40] a) A. A. Green, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4031–4036; b) J. Kang, J.-W. T. Seo, D. Alducin, A. Ponce, M. J. Yacaman, M. C. Hersam, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5478.
- [41] a) D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. D. C. E. Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 45–49; b) S. S. Chou, M. De, J. Kim, S. Byun, C. Dykstra, J. Yu, J. Huang, V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4584–4587; c) T. Liu, C. Wang, X. Gu, H. Gong, L. Cheng, X. Shi, L. Feng, B. Sun, Z. Liu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3433–3440; d) C. Backes, N. C. Berner, X. Chen, P. Lafargue, P. LaPlace, M. Freeley, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, A. R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2638–2642; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2676–2680; e) C. Tan, X. Qi, Z. Liu, F. Zhao, H. Li, X. Huang, L. Shi, B. Zheng, X. Zhang, L. Xie, Z. Tang, W. Huang, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1565–1571; f) W. Yin, L. Yan, J. Yu, G. Tian, L. Zhou, X. Zheng, X. Zhang, Y. Yong, J. Li, Z. Gu, Y. Zhao, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6922–6933; g) S.-K. Kim, J. J. Wie, Q. Mahmood, H. S. Park, *Nanoscale* **2014**, *6*, 7430–7435; h) J. Ge, E.-C. Ou, R.-Q. Yu, X. Chu, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 625–628; i) H. Tang, J. Wang, H. Yin, H. Zhao, D. Wang, Z. Tang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1117–1123.
- [42] a) L. Yuwen, F. Xu, B. Xue, Z. Luo, Q. Zhang, B. Bao, S. Su, L. Weng, W. Huang, L. Wang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5762–5769; b) L. Pan, Y.-T. Liu, X.-M. Xie, X.-D. Zhu, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1519–1524; c) T. S. Sreeprasad, P. Nguyen, N. Kim, V. Berry, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4434–4441; d) H. Sun, J. Chao, X. Zuo, S. Su, X. Liu, L. Yuwen, C. Fan, L. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27625–27629; e) J. Kim, S. Byun, A. J. Smith, J. Yu, J. Huang, *J. Phys.*

- Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1227–1232; f) Y. Shi, J.-K. Huang, L. Jin, Y.-T. Hsu, S. F. Yu, L.-J. Li, H. Y. Yang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1839.
- [43] a) A. A. Bessonov, M. N. Kirikova, D. I. Petukhov, M. Allen, T. Ryhänen, M. J. A. Bailey, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 199–204; b) J. M. Yun, Y. J. Noh, C. H. Lee, S. I. Na, S. Lee, S. M. Jo, H. I. Joh, D. Y. Kim, *Small* **2014**, *10*, 2319–2324; c) W. J. Zhou, Z. Y. Yin, Y. P. Du, X. Huang, Z. Y. Zeng, Z. X. Fan, H. Liu, J. Y. Wang, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 140–147; d) X. Xu, Z. Fan, S. Ding, D. Yu, Y. Du, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5245–5250; e) Y. Chen, B. Song, X. Tang, L. Lu, J. Xue, *Small* **2014**, *10*, 1536–1543; f) Y. Chen, J. Lu, S. Wen, L. Lu, J. Xue, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17857–17866; g) Y. P. Huang, Y. E. Miao, L. S. Zhang, W. W. Tjiu, J. S. Pan, T. X. Liu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10673–10679; h) Z. Y. Yin, X. Zhang, Y. Q. Cai, J. Z. Chen, J. I. Wong, Y. Y. Tay, J. W. Chai, J. M. T. Wu, Z. Y. Zeng, B. Zheng, H. Y. Yang, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12560–12565; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12768–12773; i) P. Qin, G. Fang, W. Ke, F. Cheng, Q. Zheng, J. Wan, H. Lei, X. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2742–2756.
- [44] a) J. Schornbaum, B. Winter, S. P. Schießl, F. Gannott, G. Katsukis, D. M. Guldi, E. Specker, J. Zaumseil, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5798–5806; b) J. Chen, X.-J. Wu, L. Yin, B. Li, X. Hong, Z. Fan, B. Chen, C. Xue, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1210–1214; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1226–1230; c) A. Anto Jeffery, C. Nethravathi, M. Rajamathi, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1386–1396; d) F. Withers, H. Yang, L. Britnell, A. P. Rooney, E. Lewis, A. Felten, C. R. Woods, V. Sanchez Romaguera, T. Georgiou, A. Eckmann, Y. J. Kim, S. G. Yeates, S. J. Haigh, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3987–3992.
- [45] a) K. Chang, W. Chen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4720–4728; b) Y. Hou, Z. H. Wen, S. M. Cui, X. R. Guo, J. H. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6291–6297; c) Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299; d) L. Ma, G. Huang, W. Chen, Z. Wang, J. Ye, H. Li, D. Chen, J. Y. Lee, *J. Power Sources* **2014**, *264*, 262–271; e) J. Wang, J. Liu, D. Chao, J. Yan, J. Lin, Z. X. Shen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7162–7169; f) Y. Liu, Y. Zhao, L. Jiao, J. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13109–13115; g) Z. Wang, T. Chen, W. Chen, K. Chang, L. Ma, G. Huang, D. Chen, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2202–2210; h) B. Zhu, B. Lin, Y. Zhou, P. Sun, Q. Yao, Y. Chen, B. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3819–3827; i) Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575–6578; j) Y. Hou, J. Li, Z. Wen, S. Cui, C. Yuan, J. Chen, *Nano Energy* **2014**, *8*, 157–164; k) X. Zhou, Z. Wang, W. Chen, L. Ma, D. Chen, J. Y. Lee, *J. Power Sources* **2014**, *251*, 264–268; l) X. Zheng, J. Xu, K. Yan, H. Wang, Z. Wang, S. Yang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2344–2353; m) L. David, R. Bhandavat, G. Singh, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1759–1770; n) G. Sun, J. Liu, X. Zhang, X. Wang, H. Li, Y. Yu, W. Huang, H. Zhang, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12576–12580; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12784–12788; o) F. K. Meng, J. T. Li, S. K. Cushing, M. J. Zhi, N. Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10286–10289; p) K. Chang, Z. W. Mei, T. Wang, Q. Kang, S. X. Ouyang, J. H. Ye, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7078–7087; q) X. Zhou, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1838–1840.
- [46] a) K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Z. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6251–6257; b) C. Yu, Y. Xi, L. Tao, D. Lu, M. Lin, H. Guowei, C. Weixiang, C. Hongzheng, S. Huanxing, X. Mingsheng, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 465401; c) S.-Y. Tai, C.-J. Liu, S.-W. Chou, F. S.-S. Chien, J.-Y. Lin, T.-W. Lin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24753–24759; d) S. Ding, J. S. Chen, X. W. Lou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13142–13145; e) Y. Shi, Y. Wang, J. I. Wong, A. Y. S. Tan, C.-L. Hsu, L.-J. Li, Y.-C. Lu, H. Y. Yang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2169; f) F. Zhou, S. Xin, H.-W. Liang, L.-T. Song, S.-H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11552–11556; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11736–11740; g) C. Wang, W. Wan, Y. Huang, J. Chen, H. H. Zhou, X. X. Zhang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5351–5358.
- [47] K. C. Knirsch, N. C. Berner, H. C. Nerl, C. S. Cucinotta, Z. Gholamvand, N. McEvoy, Z. Wang, I. Abramovic, P. Vecera, M. Halik, S. Sanvito, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, F. Hauke, A. Hirsch, J. N. Coleman, C. Backes, *ACS Nano* **2015**, *9*, 6018–6030.
- [48] C. Tan, X. Qi, X. Huang, J. Yang, B. Zheng, Z. An, R. Chen, J. Wei, B. Z. Tang, W. Huang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1735–1739.
- [49] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 6149.
- [50] a) X. Huang, B. Zheng, Z. Liu, C. Tan, J. Liu, B. Chen, H. Li, J. Chen, X. Zhang, Z. Fan, W. Zhang, Z. Guo, F. Huo, Y. Yang, L.-H. Xie, W. Huang, H. Zhang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8695–8701; b) Q. Weng, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, X. Jiang, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3097–3102; c) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191; d) G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- [51] L. Shen, M. Luo, Y. Liu, R. Liang, F. Jing, L. Wu, *Appl. Catal. B* **2015**, *166*–167, 445–453.
- [52] N. Berntsen, T. Gutjahr, L. Loeffler, J. R. Gomm, R. Seshadri, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4498–4502.
- [53] a) G. C. Huang, T. Chen, W. X. Chen, Z. Wang, K. Chang, L. Ma, F. H. Huang, D. Y. Chen, J. Y. Lee, *Small* **2013**, *9*, 3693–3703; b) D. Y. Chen, G. Ji, B. Ding, Y. Ma, B. H. Qu, W. X. Chen, J. Y. Lee, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7890–7896.
- [54] Y. Cai, X. Yang, T. Liang, L. Dai, L. Ma, G. W. Huang, W. X. Chen, H. Z. Chen, H. X. Su, M. S. Xu, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 465401.
- [55] C. Zhao, J. Kong, X. Yao, X. Tang, Y. Dong, S. L. Phua, X. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6392–6398.
- [56] a) D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101–105; b) S. Guo, S. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2644–2672.
- [57] F. Meng, J. Li, S. K. Cushing, M. Zhi, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10286–10289.
- [58] a) Y. Hou, Z. Wen, S. Cui, X. Guo, J. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6291–6297; b) Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575–6578.
- [59] G. Sun, X. Zhang, R. Lin, J. Yang, H. Zhang, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4651–4656; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4734–4739.
- [60] a) T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100–102; b) A. B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5577–5591.
- [61] J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963–969.
- [62] S. Xu, D. Li, P. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1127–1136.
- [63] M.-R. Gao, M. K. Y. Chan, Y. Sun, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7493.
- [64] H. Tributsch, *Ber. Bunsen-Ges.* **1977**, *81*, 361–369.
- [65] a) Q. Ding, F. Meng, C. R. English, M. Caban-Acevedo, M. J. Shearer, D. Liang, A. S. Daniel, R. J. Hamers, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8504–8507; b) M. A. Lukowski, A. S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10274–10277.
- [66] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. W. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 6222–6227.
- [67] a) D. H. Youn, S. Han, J. Y. Kim, J. Y. Kim, H. Park, S. H. Choi, J. S. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5164–5173; b) L. Liao, J. Zhu, X. Bian, L. Zhu, M. D. Scanlon, H. H. Girault, B. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5326–5333.

- [68] M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Klie, P. Král, J. Abiade, A. Salehi-Khojin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4470.
- [69] C. Zhai, M. Zhu, D. Bin, F. Ren, C. Wang, P. Yang, Y. Du, *J. Power Sources* **2015**, *275*, 483–488.
- [70] a) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359–367; b) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; c) H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4593–4607.
- [71] S. Han, Y. Zhao, Y. Tang, F. Tan, Y. Huang, X. Feng, D. Wu, *Carbon* **2015**, *81*, 203–209.
- [72] Y.-X. Wang, S.-L. Chou, D. Wexler, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9607–9612.
- [73] Z. Hu, L. Wang, K. Zhang, J. Wang, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12794–12798; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13008–13012.
- [74] Y. Li, Y. Liang, F. C. Robles Hernandez, H. Deog Yoo, Q. An, Y. Yao, *Nano Energy* **2015**, *15*, 453–461.
- [75] S. S. Chou, B. Kaehr, J. Kim, B. M. Foley, M. De, P. E. Hopkins, J. Huang, C. J. Brinker, V. P. Dravid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4160–4164; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4254–4258.
- [76] L. Cheng, J. J. Liu, X. Gu, H. Gong, X. Z. Shi, T. Liu, C. Wang, X. Y. Wang, G. Liu, H. Y. Xing, W. B. Bu, B. Q. Sun, Z. Liu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1886–1893.
- [77] Y. Tan, R. He, C. Cheng, D. Wang, Y. Chen, F. Chen, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7523.
- [78] F. K. Perkins, A. L. Friedman, E. Cobas, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, B. T. Jonker, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 668–673.
- [79] J. Lee, P. Dak, Y. Lee, H. Park, W. Choi, M. A. Alam, S. Kim, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7354.
- [80] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, J. Z. Ou, S. Zhuiykov, R. B. Kaner, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3952–3970.
- [81] K. Lee, H. Y. Kim, M. Lotya, J. N. Coleman, G. T. Kim, G. S. Duesberg, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4178–4182.
- [82] a) M.-Y. Li, Y. Shi, C.-C. Cheng, L.-S. Lu, Y.-C. Lin, H.-L. Tang, M.-L. Tsai, C.-W. Chu, K.-H. Wei, J.-H. He, W.-H. Chang, K. Suenaga, L.-J. Li, *Science* **2015**, *349*, 524–528; b) Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B. K. Tay, J. Lou, S. T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 1135–1142; c) G. S. Duesberg, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 1075–1076.
- [83] a) D. Voity, A. Mohite, M. Chhowalla, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2702–2712; b) M. Acerce, D. Voity, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 313–318.

Eingegangen am 24. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 22. Juni 2016