第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20190761

综 合 评 述

二硫化钼基电极材料空间限域法制备研究进展

陶 锴，徐一锋，刘继宁，高 濂，宋雪峰

(上海交通大学材料科学与工程学院，上海 200240)

摘 要：二硫化钼作为过渡金属硫化物由于其具有与石墨类似的结构，表现出优异的电学、化学、机械和热性能，因而备受关注。但制备高质量的二硫化钼仍是个巨大的挑战。采用空间限域法制备高性能的二硫化钼，是一种新型的合成策略，正逐渐被广泛接受。空间限域法能够有效制备具有特定形貌、少层、高反应活性边缘、单相的二硫化钼。总结了不同维度空间限域法制备二硫化钼，及其在锂离子电池、超级电容器、光电催化等方面的研究进展，同时对其前景做出了展望。

关键词：二硫化钼；空间限域；锂离子电池；超级电容器；光电催化
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1081–09
网络出版时间：2020–04–13

Research Progress on Space-Confined Synthesis of Molybdenum Disulfide

TAO Kai, *XU Yifeng*, *LIU Jining*, *GAO Lian*, *SONG Xuefeng*
(School of Materials Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: MoS_2 has attracted great attentions as a transition metal sulfide due to its excellent electrical, chemical, mechanical and thermal properties, which has the similar structure of graphite. However, the synthesis of high-quality MoS_2 is still a challenge. MoS_2 with specific morphology, a few layers, high active edges and single phase can be prepared by a space-confined method as a novel synthetic strategy. This review summarized the synthesis of MoS_2 by different dimensional space-confined methods, In addition, research progress on lithium-ion batteries, supercapacitors, photoelectrocatalysis, *etc*. and future development were also prospected.

Keywords: molybdenum disulfide; space-confined; lithium-ion battery; supercapacitor; photoelectrocatalysis

在过去的 10 年间，二维(2D)纳米材料独特的 2D 原子结构使其具有许多理想的特性，例如高的机械强度、柔韧性、光学透明度和电子约束效应，这些特点激发了二维材料在电子、光电和能量存储领域的广泛研究[1–5]。二硫化钼(MoS_2)由于具有独特的层状结构，表现出优异的电学、化学、机械和热性能而备受关注[6–10]。然而常规的合成方法仍然无法满足制备高质量 MoS_2 的需求。常规合成过程中，通常会因为生长环境中低的可控性导致 MoS_2 成核密度高、尺寸大，同时所得到的 MoS_2 往往易发生层间堆积形成多层 MoS_2[11–16]。空间限域反应的概念由 Vernhoff 等[17]等于 1981 年首次提出，是指受反应环境空间尺度限制，反应物分子将按照非传统排列方式组合，并构成特定结构，引起宏观性质变化。采用空间限域法制备 MoS_2，可以通过控制前驱体的形貌以及结构来构建 MoS_2 的微小生长环境，得到可控的具有特定形貌结构的高质量 MoS_2[18–28]。

基于此，简要介绍了 MoS_2 材料的结构和电化学性能特点，按照空间限域法对制备不同维度 MoS_2 进行了分类，归纳了其在电化学领域里的研究进展，指明了尚存的问题及改善的方法，并对空间限域法制备 MoS_2 基电极材料进行了展望。

收稿日期：2019–11–23。　修订日期：2019–12–25。
基金项目：上海航天技术研究院–上海交大航天先进技术联合研究中心项目 (USCAST2019-32)；上海市自然科学基金项目(17ZR1414900)；上海交通大学医工交叉项目(YG2017MS02)。
第一作者：陶锴(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：宋雪峰(1979—)，男，副教授。

Received date: 2019–11–23.　**Revised date:** 2019–12–25.
First author: TAO Kai (1995–), male, Master candidate.
E-mail: tk2017@sjtu.edu.cn
Corresponding author: SONG Xuefeng (1979–), male, Associate Professor.
E-mail: songxfeng@sjtu.edu.cn

1 MoS_2 的结构及电化学性能特点

如图 1 所示，MoS_2 是一种类石墨烯结构的层状化合物，钼原子间以六边形排列，夹在硫原子层之间，并通过强力共价键连接。层状结构由 S—Mo—S 原子层组成，通过弱的 van der Waals 力相互作用堆叠在一起，形成一种类三明治状结构[29–31]。基于这种特殊的层状结构、丰富暴露的表面和层间弱的 van der Waals 力连接，MoS_2 表现出良好的电荷/离子储存能力、载流子传导能力及高的电化学活性[32–33]。MoS_2 用于电极材料时具有以下优势：1) 大的比表面积能够确保活性材料与电解液之间充分的接触，可以快速实现在界面处的 Faraday 和非 Faraday 反应；2) 这种层状结构能够作为金属离子的吸附位点，有利于金属离子的额外储存；3) 这种层状结构间是以弱的 van der Waals 力间连接的，层与层的间距能够实现离子快速的扩散、嵌入和脱出，实现高的离子利用率[34–35]。

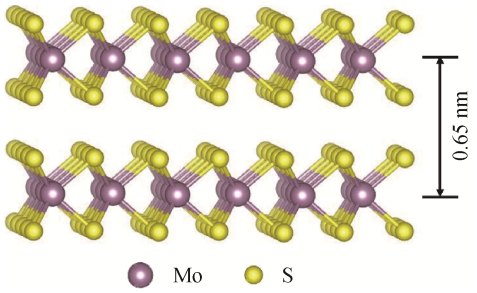


图 1 二硫化钼的结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of MoS_2

同时，MoS_2 作为一种超级电容器材料被广泛的研究。三明治结构的 MoS_2 能够充分利用电极与电解液间大的界面接触，从而具有大的比电容，且载流子能够在层间快速传导，MoS_2 具有薄和柔韧性好的特点，适用于可折叠的超级电容器[36–37]。

MoS_2 也是一种间隙半导体，其体结构带隙约为 1.9 eV，且带隙随着层间距变化而变化(1.2~1.9 eV)，这种能带结构有利于光子激发下的载流子跃迁，使得其具有良好的光电催化性能[38–39]。MoS_2 的 2D 层状结构以及丰富暴露的边缘所产生多的活性位点使其具有高的催化活性(例如析氢反应)。同时通过改变 MoS_2 的层间距，制备出具有单层或少层的 MoS_2 片能够获得合适的带隙，显著提高其对光的吸收能力，获得改善的催化性能[40]。

2 空间限域法制备 MoS_2

2.1 一维空间限域法

一维空间限域法即以 MoS_2 为组元，实现在不同的一维模板内限域生长形成一维复合结构。一维空间限域模板主要包括碳纳米管、空心碳纳米纤维、无机物纳米管以及一维空心分子筛等。由一维结构孔道所形成的限域空间内原位合成 MoS_2 可以更好地结合二者的特性，主要包括一些电化学和光电催化性能。

目前已有许多在一维空间内限域生长 MoS_2 并形成一维复合结构的报道[41–48]。Wu 等[41]利用静电纺丝法实现了 MoS_2 在链状碳纳米纤维管里的一维限域生长(ANL MoS_2@CNFs)。具有空心结构的链状碳纳米纤维管能够作为纳米反应器限制 MoS_2 纳米片的生长，提高杂化材料的结构稳定性，将该材料用于锂离子电池时具有良好的容量、倍率性能(2 A/g 电流密度下容量为 501 mA·h/g)及循环性能(1 A/g 电流密度下循环 500 次，容量保持为 602 mA·h/g)；用于钠离子电池时在 0.5 A/g 电流密度下循环 100 次，容量保持为 304 mA·h/g，在 1 A/g 电流密度下容量为 260 mA·h/g。相比在碳纳米纤维管表面直接生长一层 MoS_2 纳米片，ANL MoS_2@CNFs 的电化学性能有着明显提升。这是因为二维 MoS_2 纳米片直接生长在一维纳米纤维上，会导致在 Li^+或 Na^+嵌入或者脱出过程中电极材料严重的体积膨胀，引起复合纤维的开裂，使容量快速的衰减。而采用空间限域法，能够构建新型层状纳米复合纤维，可以提供足够的空间以缓解电极材料在充/放电过程中的体积膨胀，从而使纳米复合纤维具有更好的结构稳定性及电化学稳定性。

Hu 等[42]利用静电纺丝法将 MoS_2 纳米晶体限域生长在碳纳米纤维管中，所得到的复合纳米纤维具有较大的比表面积(135.9 m^2/g)，同时 MoS_2 纳米晶体具有较小的尺寸(约 7 nm)和良好的结晶度。这种管状一维纳米结构可以显著提高电极材料中离子传输及电子传导，并同时限制 MoS_2 片在电化学反应过程中的团聚。用于锂离子电池时表现出良好的容量(1 022 mA·h/g)和循环稳定性(在 0.1 A/g 的电流密度下经过 165 次循环，容量损失为 2.3%)。

Chen 等[43]采用静电纺丝与高温煅烧相结合的方法将 MoS_2-SnO_2 异质结构限域生长在空心碳纳米纤维(CNF)内(MoS_2–SnO_2@CNF)。花瓣状的 MoS_2 与非晶 SnO_2 被限域生长在三维网状结构的碳纳米纤维内。这种独特的三维网状结构不仅能够缓解充放电过程中活性物质的体积变化，而且增大了电极和电解液间的接触面积。此外，大的 p–n 异质结接触界面可以降低电荷转移阻力，增强表面反应动力

学，并促进稳定固体电解质中间相(SEI 层)的形成。MoS_2–SnO_2@CNF 用于锂离子电池负极时无需黏结剂，表现出良好的电化学性能(在 0.2 A/g 的电流密度下经过 100 次循环容量为 983 mA·h/g；在 2 A/g 的电流密度下经过 800 次循环容量为 710 mA·h/g)。MoS_2 被限域生长在一维空间限域模板中，能够有效地限制 MoS_2 的体积膨胀，同时保持自身的一维结构，可减少脱嵌锂过程中 MoS_2 的团聚和堆叠，从而表现出较高的可逆锂容量和高的倍率性能，有望用于高能量密度的锂离子电池负极材料。

Wang 等[44]采用电弧法在碳纳米管中限域生长出超窄 MoS_2 纳米带，相比传统方法制得的 MoS_2 纳米带(宽度>50 nm)，这种空间限域法制得的 MoS_2 纳米带具有超窄的宽度(1~4 nm)和少层结构(1~3 层)，此外，这种限域合成方法还可以扩展到其它过渡金属硫化物纳米带和碳纳米管复合材料的制备。Wu 等[45]采用静电纺丝法实现了磷掺杂的 MoS_2 纳米片在一维氮掺杂的碳纳米纤维管里的限域生长(NCNFs–MoS_2|P)，MoS_2 纳米片在碳纳米管里的限域生长，避免了其堆叠及团聚，并使得其具有边界效应及量子限域效应，能够提供更多的活性反应边缘，极大地提高了其电化学性能。磷原子的掺杂进一步提高了其表面活性，同时提高了 MoS_2 的电导率，从而使 NCNFs–MoS_2|P 显示出良好的析氢反应活性，在较小的过电位(约90 mV)下电流密度可达到 10 mA/cm^2 并具有良好的电化学稳定性(5 000 次循环后电流几乎没有衰减)。

一维空间限域法不仅能够实现不同形貌 MoS_2 及 MoS_2 复合材料的限域生长，同时也能够制备层间距增加的少层、小尺寸 MoS_2。如图 2 所示，Jung 等[46]采用静电纺丝法实现了在介孔碳纳米纤维内限域生长出不同维度的 MoS_2 纳米片(MoS_2@MCNFs)，并研究了 MoS_2 片的大小对材料结构及电化学性能的影响，指出小片状 MoS_2 在介孔碳纳米纤维里的限域生长使得其层间距扩展、横向距离变短、离子嵌入势垒降低，电化学性能提高，用于锂/钠离子电池时，在 1 A/g 的电流密度下经过 1 000 次循环，容量分别为 983 和 450 mA·h/g。Zhang 等[47]采用静电纺丝的方法成功在碳纳米纤维管内限域生长出小尺寸剥离的 MoS_2 纳米片(1D MoS_2/CNFs)。这种独特的一维复合结构具有高的电导率，并避免了 MoS_2 纳米片的堆叠，具有良好的柔韧性。1D MoS_2/CNFs 无需使用黏结剂就能直接用作锂离子电池负极材料，具有良好的容量(在 0.1 A/g 的电流密度下经过 50 次循环容量为700 mA·h/g)及倍率性能(在电流密度为 1 A/g 时经过 200 次循环容量为 450 mA·h/g)。

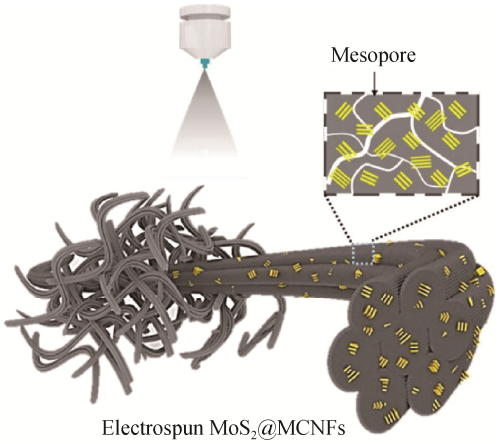


图 2　介孔碳纳米纤维内限域生长出不同维度的 MoS_2 纳米片(MoS_2@MCNFs)的结构示意图[46]

Fig. 2　Schematic illustration of space-confined synthesis of MoS_2 nanosheets in mesopore carbon nanotubes (MoS_2@MCNFs)[46]

Zhu 等[48]采用静电纺丝法在碳纳米线里限域生长出单层的 MoS_2 片。一维空心碳材料的空间限域作用，不仅能够分散 MoS_2 纳米片，避免了 MoS_2 片的晶粒粗化，同时也能够限制充放电过程中反应产物的扩散，使得转化反应可逆。单层的 MoS_2 片不仅能够缩短离子的传输距离，同时促进了界面处的可逆转化反应。这种原位的电化学反应几乎没有扩散和形核过程，能够实现更加有效的离子储存。此外，单层的 MoS_2 片间的相互耦合作用能够缓解充放电过程中的膨胀，将该材料用于锂离子电池负极材料时，在 10 A/g 的电流密度下经过 1 000 次循环容量为 661 mA·h/g；用于钠离子电池时具有良好的容量(在 0.1 A/g 电流密度下容量为 854 mA·h/g)、倍率性能(1 A/g 电流密度下容量为 484 mA·h/g)和循环性能(10 A/g 电流密度下循环 100 次，容量为 253 mA·h/g)。增加 MoS_2 的层间距、减少 MoS_2 层数和横向尺寸可以提高其电化学性能。在转化反应过程中，减小 Mo 颗粒的尺寸能够获得大的界面接触，提供更多的反应活性位点。

尽管一维空间限域法制备一维 MoS_2 复合材料能够改善其电化学性能，但在长期的电化学反应过程中，所形成的一维纳米复合结构由于具有较大的表面能，机械稳定性不高，易发生团聚，造成电极活性表面降低。因而充放电时，它们的初始放电比容量通常较高，但后续循环会表现出显著的容量衰减，即便经导电聚合物、碳纳米管等修饰改性后的

产物，其长寿命循环性能依然不能从根本上得到改善，仍存在较大的提升空间。

2.2 二维空间限域法

通过二维模板在二维空间里限域生长 MoS_2，设计和构筑二维–二维复合体系已逐步成为新的研究热点[49–57]。相比于一维复合材料，MoS_2 与其它二维材料的层层组装结构，可以提高活性物质负载量，有助于粒子在二维平面间的高效传输。相比于一维结构，二维材料的平面结构作为限域模板可以增加体系的接触面积，有利于形成更稳定的复合体系。

二维层状结构的石墨烯能够分散和限制 MoS_2 纳米片的生长，并具有大的比表面积、高的机械强度及高的电导率，在二维空间限域模板中具有广阔的应用前景。氧化石墨烯由于其表面的含氧官能团能够与 MoS_2 前驱体间相互耦合，被认为是用于 MoS_2 形核与长大良好的二维空间限域模板。Zheng 等[51]采用一种通过溶剂蒸发辅助插层的方法制备 MoS_2 片和石墨烯层交替插层的杂化材料，其中 MoS_2 纳米片的尺寸可以通过二维石墨烯层的空间限域作用有效地控制。相比传统剥离石墨烯支撑的 MoS_2，通过这种空间限域作用所制备的 MoS_2/石墨烯杂化材料，在更高的电流密度下和更低的起始电压下表现出更加优异的析氢性能，可有效将受光激发至导带的电子导出，传递到助催化剂或者石墨烯表面的催化位点，降低电子与空穴复合几率，增加催化体系量子效率。石墨烯可以有效促进 MoS_2 纳米片形核与长大，这可归因于 MoS_2 前驱体和石墨烯表面的含氧官能团之间的相互作用。当石墨烯中含氧官能团缺乏时，会形成大尺寸的 MoS_2 微球，少量的小尺寸 MoS_2 纳米片附着在石墨烯上。充足的含氧官能团能够耦合足够多的 MoS_2 前驱体，嵌入到 MoS_2 层间，使得 MoS_2 纳米片被限域生长在石墨烯层间。当氧化程度过高，石墨烯表面有大量的 MoS_2 纳米片附着，在电化学反应过程中无法维持结构稳定性，导致差的电导率。

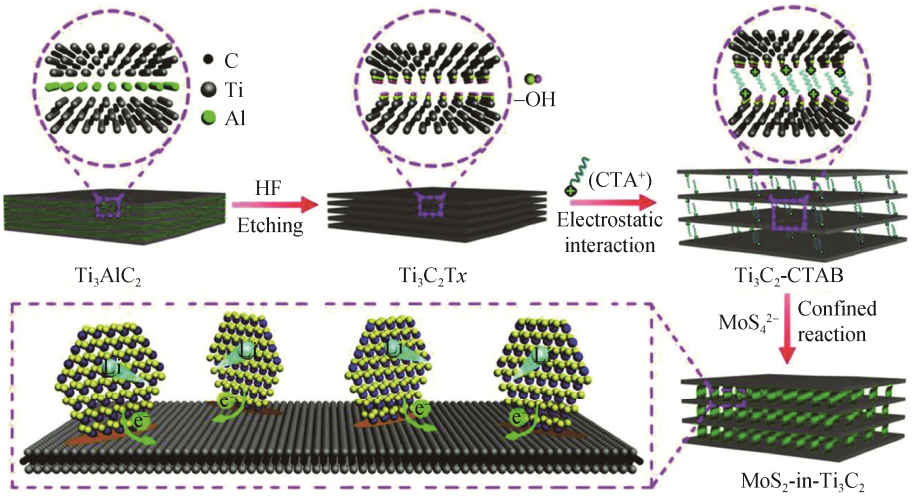
Xie 等[52]采用两步的水热法使 MoS_2 在石墨烯(rGO)层间二维限域生长，形成了石墨烯与二硫化钼的复合结构(MoS_2@rGO)。MoS_2 的层间距增大，并与 rGO 间通过紧密的化学键联连，表现出良好的电化学性能。用于钾离子电池时，在 20 mA/g 电流密度时容量为 679 mA·h/g, 在 100 mA/g 电流密度下，经过 100 次循环，容量保持为 381 mA·h/g。Wang 等[53]采用二维空间限域法在剥离的石墨烯间垂直生长出 MoS_2 纳米片(EG-MoS_2)。石墨烯与 MoS_2 纳米片间的紧密接触形成了相互连接的导电网络，实现了良好的机械性能和快速的离子传输。用于锂离子电池负极材料时，EG-MoS_2 具有高的二硫化钼负载量(质量分数约 95%)，表现出高的比容量(在 1 A/g 电流密度下循环 150 次容量为 1 250 mA·h/g)，高的倍率性能(5 A/g 电流密度下容量为 970 mA·h/g)；用于钠离子电池时，在 1 A/g 电流密度下循环 250 次容量为 509 mA·h/g，2 A/g 电流密度下容量为 423 mA·h/g。

Chen 等[54]通过二维空间限域的方法制备了层层堆叠的氮掺杂石墨烯/MoS_2/氮掺杂石墨烯(NDG/MoS_2/NDG)的异质结层状结构。这种新型 NDG/MoS_2/NDG 复合材料具有高的 MoS_2 结晶度，且界面接触紧密。MoS_2 表面完整地包覆了 NDG，可以有效地承载 Mo 和可溶性多硫化物，避免了电化学产物与电解液间的反应。用于锂离子电池时，具有高的初始 Coulomb 效率(84.3%)、良好的循环性能(在 1 A/g 电流密度下循环 600 次容量为 552 mA·h/g)和高的面积比容量(在 8.73 mg/cm^2 时容量为 409 mA·h/g)。氧化石墨烯用于二维空间限域模板起到了三重作用：1) 提供化学官能团与 MoS_2 前驱体进行耦合；2) 提供 MoS_2 形核与长大的限域生长环境；3) 提供电化学反应的快离子传输通道。除氧化石墨烯外，其它材料用于二维空间限域模板时，所形成的复合材料也表现出良好的电化学性质[55–57]。

Zhou 等[55]采用一种简便且普适的二维空间限域方法，在多孔碳纳米片网络上限域生长出高结晶性的少层 MoS_2 纳米片(FL-MoS_2@PCNNs)。在合成过程中，自组装形成的立方体 NaCl 颗粒间的夹层不仅可以用作模板控制多孔碳纳米片的生长，同时还能提供二维限域空间以实现少层 MoS_2 纳米片的合成，并将其牢固地铺展在碳纳米片壁上。在 FL-MoS_2@PCNNs 结构中，MoS_2 和碳纳米片表面之间的紧密接触可以有效避免 MoS_2 片层的堆聚和重堆，显着增强电极的结构完整性。同时，碳纳米片组成的多孔导电网络可以确保整个体系中电子和离子的快速传输。结果表明，这种通过空间限域形成的杂化材料用于锂离子电池负极时具有高的电化学性能。即在高倍率下表现出良好的循环性能，在 2 A/g 的电流密度下能够提供 709 mA·h/g 的比容量，即使经过 520 次充/放电循环后仍可维持约 95.2%的容量。除此之外，这种 FL-MoS_2@PCNN 复合材料在超级电容器、催化和传感器等其它领域也具有巨

大的应用潜力。

Ma 等[56]基于二维 Ti_3C_2 纳米空间限域反应调控，利用静电作用将钼的前驱体引入到十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰的 Ti_3C_2 层间。如图 3 所示，在这种二维空间限域的作用下，1~3 层 MoS_2 纳米晶体通过 Mo–C 键牢牢固定在 Ti_3C_2 层间，实现了 MoS_2 在 Ti_3C_2 层间的垂直生长。所得到的 MoS_2/Ti_3C_2 杂化材料具有 MoS_2 的高比容量特性和 Ti_3C_2 高功率特性，表现出优异的 Li^+/Na^+储存动力学。在 20 A/g 的高电流密度下，储锂容量为 340 mA·h/g。在 1 A/g 的电流密度下，储钠容量为 310 mA·h/g，并具有长的循环寿命(>1 000 次)。这种纳米级 2D 空间限域的合成方法为精确控制纳米材料的微观结构提供了可能。



CTA^+ is cetyltrimethyl ammonium ions; CTAB is cetyltrimethyl ammonium bromide.

图 3　MoS_2/Ti_3C_2 杂化材料的制备示意图[56]

Fig. 3　Schematic illustration for the fabrication of the MoS_2-in-Ti_3C_2 hybrids[56]

二维空间限域法除了能辅助层间插层、控制材料的微观结构外，对于合成单一相也起到了积极作用。金属相 MoS_2(1T-MoS_2)能够提高电催化反应，但大都合成条件苛刻难以用常规方法合成，二维空间限域方法能够有效制备 1T-MoS_2。Chen 等[57]采用二维空间限域法合成了具有高纯度金属相的 1T-MoS_2/NiS_2 复合材料(其中 1T-MoS_2 占 MoS_2 的质量分数为 83%)。通过这种空间限域的方法获得的超薄 1T-MoS_2/NiS_2 纳米片在碱性溶液中表现出良好的电催化性能、高的析氢反应活性和优异的电化学稳定性，其起始电压为 35 mV，在 116 mV 时电流密度为 10 mA/cm^2，为目前所报道的 MoS_2 类材料的最高值。此外，这种空间限域方法能够适用于其它高纯过渡金属卤化物的制备。

与一维纳米结构材料相比，二维材料的初始电化学活性要略逊于一维结构材料，但稳定性往往更好。但构建二维纳米材料时，在电化学反应过程中产生的机械应力容易使 MoS_2 纳米片堆垛重叠，导致其厚度增加，MoS_2 的比表面积明显减小，从而降低电极/电解液接触面积，影响其循环稳定性。故对于二维空间限域法，MoS_2 片的分散性是影响其电化学性能的关键因素。

2.3　三维空间限域法

MoS_2 与三维(3D)空间限域模板的复合体系，是 MoS_2 杂化体系中合成种类最多、研究最充分的一类，金属、无机物、有机小分子聚集体、金属有机物框架(MOF)等各类三维结构体系均可作为三维空间限域模板[58–68]。MoS_2 在三维限域空间里的生长主要包括 MoS_2 片与三维材料之间通过化学键结合在其表面直接原位生长，或 MoS_2 片与三维模板间通过静电吸引等作用力进行自组装。

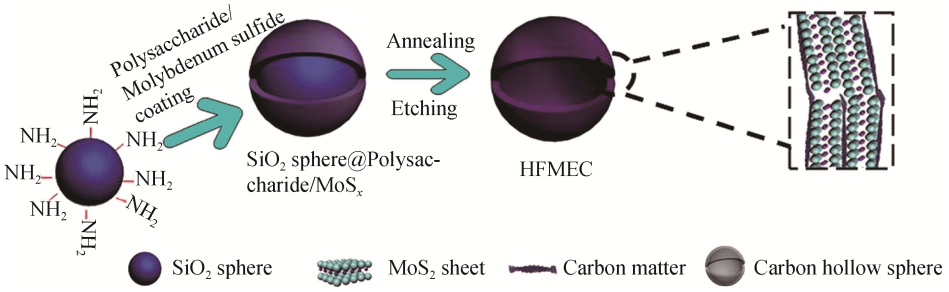
例如 Wang 等[62]采用核壳结构 TiO_2 作为三维空间限域模板，制备出由 TiO_2 以及嵌入的超薄 MoS_2 纳米片组成的核壳结构。超薄的 MoS_2 纳米片具有高的催化反应活性界面，并与 TiO_2 间通过强的 Ti—S 键相互连接，表现出良好的析氢反应活性。通过这种三维空间限域法所制得的 MoS_2/TiO_2 杂化材料表现出更高的析氢反应速率 2 443 μmol/(g·h)，远大于在 TiO_2 表面直接包覆一层 MoS_2(513 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)。这种催化反应活性的提高可归因于 MoS_2 片在三维 TiO_2 球壳内的限域生长，使其具有高度的分散性，而不会团聚，所形成的超薄 MoS_2 纳米片具有更多的反应活性边缘，同时能提供充足的通道加速体相到界面处的光生电子传输。

Miao 等[63]实现了在氮掺杂的碳基三维导电网络内限域生长出层间距扩展的少层 MoS_2 纳米片(MoS_2@NCF)。少层的 MoS_2 能够缓解应变并降低 Li^+嵌入的势垒，氮掺杂的三维碳的导电网络能够提供电子快速转移的通道及缓解体积膨胀的孔洞。因而 MoS_2@NCF 表现出良好的锂离子存储性能，具有较高的容量(在 1 A/g 电流密度下容量为 832.9 mA·h/g)及良好的倍率性能(4 A/g 电流密度下容量为 702.1 mA·h/g)。Zhang 等[64]通过三维空间限域的方法合成了具有核壳结构的 MoS_2/C 的复合材料，花瓣状的 MoS_2 纳米片限域生长在介孔空心碳球(HMCS)内。HMCS 作为纳米反应器，有效地控制和限制 MoS_2 纳米片的原位生长，并提高了该杂化材料的电导率和结构稳定性，通过这种空间限域制备的 MoS_2/C 用于锂离子电池负极材料时表现出高的可逆容量(在 1 A/g 的电流密度下循环 200 个周期容量保持为 993 mA·h/g)，良好的倍率性能(在 10 A/g 电流密度下容量为 595 mA·h/g)和长循环性能(在 1 A/g 的电流密度下经过 1 000 次循环容量为 962 mA·h/g 和在 5 A/g 的电流密度下经 400 次循环后容量为 624 mA·h/g)。

Liu 等[65]采用原位的 3D 空间限域法合成了基于 MoS_2 的 3D 层状结构，其中 MoS_2 纳米片被限域生长在由金属有机物框架衍生的 3D 碳形成的纳米孔中。将 MoS_2 限域生长在 3D 多孔碳结构中能够有效避免 MoS_2 片层的团聚及再堆积，提供更多暴露的活性位点，使得 MoS_2/3D 纳米多孔碳(3D-NPC)复合材料表现出高的电催化活性，将该材料作为电催化剂用于高效制氢时(HER)，表现出较低的起始电压(~0.16 V)、大的阴极电流、小的 Tafel 斜率(~51 mV 每 10 次循环)和良好的持久性。

为了进一步提高电极材料的离子扩散动力学特性，Sun 等[66]采用三维空间限域法结合选择性刻蚀模板成功合成了具有少层 MoS_2 带碳鞘(HFMEC)的超薄空心杂化球(图 4)。在这个过程中，葡萄糖衍生的多糖在二氧化硅球表面上与硫钼酸盐相互作用，然后通过煅烧形成 MoS_2/C 杂化空心球。葡萄糖衍生的多糖不仅可以充当碳源，还能够作为空间限域的纳米反应器来限制 MoS_2 片的动力学生长以产生少层 MoS_2 片。将 HFMEC 用于锂离子电池负极材料时，其超薄的壳层(约 12 nm)及少层的(≤5 层) MoS_2 纳米片能够显著提高锂离子和电子的传输速率，从而表现出良好的循环性能(在 1 A/g 的电流密度下经过 200 次循环容量为 823 mA·h/g)和优异的倍率性能(在电流密度分别为 3，5，8 和 10 A/g 时容量分别为 739，676，613 和 563 mA·h/g)。

Huang 等[67]以氧化硅/碳复合球作为三维空间限域模板，制备了二硫化钼/碳构成的杂化球(MoS_2/MmC)。在多孔碳空心球壳内限域生长了少层 MoS_2 纳米片，提高了 MoS_2/MmC 的电导率，有利于电化学反应过程中电子的传输。在放电过程中，这种纳米复合结构具有高的离子扩散速率并能够缓解体积效应。用于锂离子电池负极材料时，MoS_2/MmC 在 0.2 A/g 电流密度下循环 100 次容量为 938 mA·h/g，在 2 A/g 电流密度下循环 1 000 次容量为 843 mA·h/g，表现出良好的循环稳定性。这种模板可去除的方法对于空间限域制备 MoS_2 具有很好的启发作用，有利于新型纳米复合结构的设计，但此类方法往往涉及到不同模板的选择与去除，步骤繁琐且产量较低。



HFMEC is hybrid hollow spheres with a few-layered MoS_2 entrapped carbon sheath.

图 4 HFMEC 的制备示意图[66]

Fig. 4 Schematic illustration of the synthesis of HFMEC[66]

单晶 MoS_2 和基于单晶 MoS_2 的异质结由于其独特的光学和电学性质引起了广泛的研究。但是缺乏简单、低成本、环保的合成方法使其实际应用受到阻碍。三维空间限域法不仅能实现对 MoS_2 层数及复合体系形貌的调控，同时能有效制备高纯度的单晶 MoS_2。Li 等[68]将 S 和 Mo 膜组装在封闭的三明

治状结构中，然后进行快速的热处理，通过空间限域法成功制备了具有高纯度单层/少层的 MoS_2 单晶。与传统的化学气相沉积方法相比，这种空间限域的制备方法简化了制备工序，降低了成本，不需要复杂的气相物质转移或反应，只需非常少量的固态前躯体，且不需要载气，无需对前驱体进行预处理，并且对环境友好。因此，这种三维空间限域法提供了一条简单、低成本且可扩展的手段用于单晶 MoS_2 的生长和设计。

通过三维空间限域法制备三维或多层次结构的 MoS_2 纳米材料能够在抑制纳米材料自团聚方面起到很好的效果，同时这种三维结构不仅具有大的比表面积，还能够提供丰富的孔洞结构，有利于电解液的渗透，其振实密度也明显高于低维度纳米结构的电活性材料。三维空间限域法制备的多层次结构 MoS_2，较之低维结构而言，通常具有更优的电化学稳定性。将其用于电极材料时，若能进一步改善其倍率性能，使其保持在一个稳定的水平，此类高比能量、高比功率的材料将有望获得大规模实际应用。

3　结论

空间限域法对于制备高性能的 MoS_2 具有指导作用。主要包括以下几个方面：

1) 单层/少层 MoS_2 片的制备；

2) 合成具有特定形貌结构的 MoS_2 复合材料；

3) 获得单晶的 MoS_2 或单相的 MoS_2。

进一步地将所获得的 MoS_2 应用于电化学电池、超级电容器、电化学催化领域时，其电化学活性、稳定性得到了明显的提升。空间限域法不仅适用制备高性能 MoS_2，也能扩展到其它二维纳米材料的制备，这为其它二维纳米材料的定向合成提供了一种思路。基于目前研究现状，为了进一步采用空间限域法制备高性能 MoS_2，未来需要在以下几方面对其机理进行更加深入的研究：

1) 空间限域模板对其内部原位生长的 MoS_2 纳米片的生长行为、晶体结构、形貌和最终表面化学态的影响；

2) 空间限域模板对在其界面处组装的 MoS_2 纳米片的组装行为和最终状态的影响；

3) MoS_2 作为二维材料具有丰富暴露的原子或离子数能够让更多的原子参与到杂化体系的新界面构筑，在与空间限域模板构筑新界面时是否会导致新的化学结构，从而产生高催化活性，以及复合之后两种体系界面处的电子转移或者物理性质变化是否会产生新的电化学应用也值得探究。

参考文献:

[1] PANG J, MENDES R G, BACHMATIUK A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(1): 72–133.

[2] LONG M, WANG P, FANG H, et al. Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(19): 1803807–1803835.

[3] DA Y, LIU J, ZHOU L, et al. Engineering 2D architectures toward high-performance micro-supercapacitors[J]. Adv Mater, 2019, 31(1): 1802793–1802821.

[4] WU Y, YU Y. 2D material as anode for sodium ion batteries: Recent progress and perspectives[J]. Energy Storage Mater, 2019, 16: 323–343.

[5] 马晓轩, 郝健, 李垚, 等. 类石墨烯二硫化钼在锂离子电池负极材料中的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 1–9.
MA Xiaoxuan, HAO Jian, LI Yao, et al. Mater Rep (in Chinese), 2014, 28(11): 1–9.

[6] WANG L L, ZHANG Q F, ZHU J Y, et al. Nature of extra capacity in MoS_2 electrodes: Molybdenum atoms accommodate with lithium[J]. Energy Storage Mater, 2019, 16: 37–45.

[7] BAI J, ZHAO B C, ZHOU J F, et al. Improved electrochemical performance of ultrathin MoS_2 nanosheet/Co composites for lithium-ion battery anodes[J]. Chem Electro Chem, 2019, 6(6): 1930–1938.

[8] TU F Z, HAN Y, DU Y C, et al. Hierarchical nanospheres constructed by ultrathin MoS_2 nanosheets braced on nitrogen-doped carbon polyhedra for efficient lithium and sodium storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(2): 2112–2119.

[9] 黄飞, 蒲雪超, 冉濛, 等. 二硫化钼纳米材料在光催化应用中的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(15): 12–18.
HUANG Fei, PU Xuechao, RAN Meng, et al. Mater Rep (in Chinese), 2016, 30(15): 12–18.

[10] YANG X, CHEN Z, FANG J, et al. Efficient exfoliation to MoS_2 nanosheets by salt-assisted refluxing and ultrasonication with photocatalytic application[J]. Mater Lett, 2019, 255: 126596–126600

[11] ZHANG Z, YANG P, HONG M, et al. Recent progress in the controlled synthesis of 2D metallic transition metal dichalcogenides[J]. Nanotechnology, 2019, 30(18): 182002–182016.

[12] LV R, ROBINSON J A, SCHAAK R E, et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single-and few-layer nanosheets[J]. Acc Chem Res, 2015, 48(1): 56–64.

[13] SHI Y, LI H, LI L J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides *via* vapour deposition techniques[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(9): 2744–2756.

[14] 刘战强, 唐宇峰, 林天全, 等. 石墨烯–二硫化钼复合负极材料的制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(4): 12–17.
LIU Zhanqiang, TANG Yufeng, LIN Tianquan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2016, 31(4): 12–17.

[15] 崔向红, 陈怀银, 杨涛. 纳米尺寸二硫化钼的制备与应用研究进展[J]. 化学学报, 2016(5): 392–400.
CUI Xianghong, CHEN Huaiyin, YANG Tao. Acta Chim Sinica (in Chinese), 2016(5): 392–400.

[16] CHOI S H, KO Y N, LEE J K, et al. 3D MoS_2-graphene microspheres

consisting of multiple nanospheres with superior sodium ion storage properties[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(12): 1780–1788.

[17] VERNHOFF F H, IBARRE P L, BALLAL G D. Coupled transport of fluxes as caused by confined reactions[J]. Chem Eng Sci, 1981, 36(10): 1713–1723.

[18] YANG X, CHEN Z, FANG J, et al. Freestanding 3D MoS_2 nanosheets/graphene aerogel heterostructure as a recyclable photocatalyst for efficiently degrading antibiotic residues[J]. Mater Lett, 2019, 252: 5–7.

[19] JI H, LIU C, WANG T, et al. Porous hybrid composites of few-layer MoS_2 nanosheets embedded in a carbon matrix with an excellent supercapacitor electrode performance[J]. Small, 2015, 11(48): 6480–6490.

[20] ZHANG J, LI Y, GAO T, et al. Flower-shaped TiO_2/C microspheres embedded with fish-scale-like MoS_2 as anodes for lithium-ion batteries[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 8550–8555.

[21] WANG D, LI H, DU N, et al. Space-confined synthesis of monolayer molybdenum disulfide using tetrathiomolybdate intercalated layered double hydroxide as precursor[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 541: 183–191.

[22] ZHOU S, GAN L, WANG D, et al. Space-confined vapor deposition synthesis of two dimensional materials[J]. Nano Res, 2018, 11(6): 2909–2931.

[23] MOHAPATRA P K, DEB S, SINGH B P, et al. Strictly monolayer large continuous MoS_2 films on diverse substrates and their luminescence properties[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(4): 042101.

[24] 李方, 高玉伟, 张志毅, 等. 水热法合成二硫化钼花状微球及其电容性能研究[J]. 功能材料, 2017, (3): 150–153.
LI Fang, GAO Yuwei, ZHANG Zhiyi, et al. Funct Mater (in Chinese), 2017, (3): 150–153.

[25] 白利忠, 王彦辉, 张增一, 等. 水热法合成不同形貌的二硫化钼及其电容性能[J]. 材料导报, 2017, 31(8): 12–15.
BAI Lizhong, WANG Yanhui, ZHANG Zengyi, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(8): 12–15.

[26] HU X, XI J, XIA Y, et al. Space-confined synthesis of ordered mesoporous carbon doped with single-layer MoS_2–boron for the voltammetric determination of theophylline[J]. Microchim Acta, 2019, 186(11): 694–702.

[27] HOU M, QIU Y, YAN G, et al. Aging mechanism of MoS_2 nanosheets confined in N-doped mesoporous carbon spheres for sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 62: 299–309.

[28] WANG C, ZHAI S, YUAN Z, et al. A core-sheath holey graphene/graphite composite fiber intercalated with MoS_2 nanosheets for high-performance fiber supercapacitors[J]. Electrochim Acta 2019, 305: 493–501.

[29] STEPHENSON T, LI Z, OLSEN B, et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(1): 209–231.

[30] ZHU Z Q, TANG Y X, LEOW W R, et al. Approaching the lithiation limit of MoS_2 while maintaining its layered crystalline structure to improve lithium storage[J]. Angew Chem, Int Ed, 2019, 58(11): 3521–3526.

[31] REN W N, ZHANG H F, GUAN C, et al. Ultrathin MoS_2 nanosheets@metal organic framework-derived N-doped carbon nanowall arrays as sodium ion battery anode with superior cycling life and rate capability[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(32): 1702116–1702126.

[32] JIAO Y C, MUKHOPADHYAY A, MA Y, et al. Ion transport nanotube assembled with vertically aligned metallic MoS_2 for high rate lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(15): 1702779–1702788.

[33] DENG Z N, JIANG H, HU Y J, et al. 3D ordered macroporous MoS_2@C nanostructure for flexible Li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(10): 1603020–1603027.

[34] CHEN B, LU H H, ZHOU J W, et al. Porous MoS_2/carbon spheres anchored on 3D interconnected multiwall carbon nanotube networks for ultrafast Na storage[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(15): 1702909–1702920.

[35] HU S, CHEN W, ZHOU J, et al. Preparation of carbon coated MoS_2 flower-like nanostructure with self-assembled nanosheets as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(21): 7862–7872.

[36] ACERCE M, VOIRY D, CHHOWALLA M. Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials[J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10(4): 313–318.

[37] TANG H, WANG J, YIN H, et al. Growth of polypyrrole ultrathin films on MoS_2 monolayers as high-performance supercapacitor electrodes[J]. Adv Mater, 2015, 27(6): 1117–1123.

[38] ZOU X, ZHANG Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(15): 5148–5180.

[39] 郭树旺, 高占勇, 宋金玲, 等. 石墨烯负载超薄二硫化钼杂化材料的电催化析氢性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(7): 1195–1202.
GUO Shuwang, GAO Zhanyong, SONG Jinling, et al. J Inorgn Mater (in Chinese), 2019, 35(7): 1195–1202.

[40] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS_2 nanosheets[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(28): 10274–10277

[41] WU H, ZHANG X, WU Q, et al. Confined growth of 2D MoS_2 nanosheets in N-doped pearl necklace-like structured carbon nanofibers with boosted lithium and sodium storage performance[J]. Chem Commun, 2020, 56, 141–144.

[42] HU S, CHEN W, UCHAKER E, et al. Mesoporous carbon nanofibers embedded with MoS_2 nanocrystals for extraordinary Li-ion storage[J]. Chem Eur J, 2015, 21(50): 18248–18257.

[43] CHEN H, HE J, KE G, et al. MoS_2 nanoflowers encapsulated into carbon nanofibers containing amorphous SnO_2 as an anode for lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(35): 16253–16261.

[44] WANG Z, LI H, LIU Z, et al. Mixed low-dimensional nanomaterial: 2D ultranarrow MoS_2 inorganic nanoribbons encapsulated in quasi-1D carbon nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(39): 13840–13847.

[45] WU W, ZHAO Y, LI S, et al. P doped MoS_2 nanoplates embedded in nitrogen doped carbon nanofibers as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 547: 291–298.

[46] JUNG J W, RYU W H, YU S, et al. Dimensional effects of MoS_2 nanoplates embedded in carbon nanofibers for bifunctional Li and Na insertion and conversion reactions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(40): 26758–26768.

[47] ZHANG X, DENG Y K, WANG Y L, et al. Nanofibers with MoS_2 nanosheets encapsulated in carbon as a binder-free anode for superior lithium storage[J]. New Carbon Mater, 2018, 33(6): 554–561.

[48] ZHU C, MU X, VANAKEN P A, et al. Single-layered ultrasmall nanoplates of MoS_2 embedded in carbon nanofibers with excellent

electrochemical performance for lithium and sodium storage[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(8): 2152–2156.

[49] MCCREARY K M, HANBICKI A T, ROBINSON J T, et al. Large-area synthesis of continuous and uniform MoS_2 monolayer films on graphene[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(41): 6449–6454.

[50] CHEN C, XIE X, ANASORI B, et al. MoS_2-on-MXene heterostructures as highly reversible anode materials for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(7): 1846–1850.

[51] ZHENG X, XU J, YAN K, et al. Space-confined growth of MoS_2 nanosheets within graphite: The layered hybrid of MoS_2 and graphene as an active catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Chem Mater, 2014, 26(7): 2344–2353.

[52] XIE K, YUAN K, LI X, et al. Superior potassium ion storage *via* vertical MoS_2"nano-rose" with expanded interlayers on graphene[J]. Small, 2017, 13(42): 1701471–1701478.

[53] WANG G, ZHANG J, YANG S, et al. Vertically aligned MoS_2 nanosheets patterned on electrochemically exfoliated graphene for high-performance lithium and sodium storage[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(8): 1702254–1702261.

[54] CHEN B, MENG Y, HE F, et al. Thermal decomposition-reduced layer-by-layer nitrogen-doped graphene/MoS_2/nitrogen-doped graphene heterostructure for promising lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 41: 154–163.

[55] ZHOU J, QIN J, ZHANG X, et al. 2D space-confined synthesis of few-layer MoS_2 anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery anode[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 3837–3848.

[56] MA K, JIANG H, HU Y, et al. 2D nanospace confined synthesis of pseudocapacitance-dominated MoS_2-in-Ti_3C_2 superstructure for ultrafast and stable Li/Na-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(40): 1804306–1804315.

[57] CHEN X, WANG Z, WEI Y, et al. High phase-purity 1T-MoS_2 ultrathin nanosheets by a spatially confined template[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 1–5

[58] HU X, LI Y, ZENG G, et al. Three-dimensional network architecture with hybrid nanocarbon composites supporting few-layer MoS_2 for lithium and sodium storage[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 1592–1602.

[59] LI W, WANG D, SONG Z, et al. Carbon confinement synthesis of interlayer-expanded and sulfur-enriched MoS_{2+x} nanocoating on hollow carbon spheres for advanced Li-S batteries[J]. Nano Res, 2019, 12(11): 2908–2917.

[60] JING L, LIAN G, HAN S, et al. A self-etched template method to prepare CHS@MoS_2 hollow microspheres for lithium-ion storage[J]. J Alloys Compd, 2019, 801: 367–374.

[61] CHOI S H, KO Y N, LEE J K, et al. 3D MoS_2-graphene microspheres consisting of multiple nanospheres with superior sodium ion storage properties[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(12): 1780–1788.

[62] WANG W, ZHU S, CAO Y, et al. Edge-enriched ultrathin MoS_2 embedded yolk-shell TiO_2 with boosted charge transfer for superior photocatalytic H_2 evolution[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(36): 1901958–1901968.

[63] MIAO Z H, WANG P P, XIAO Y C, et al. Dopamine-induced formation of ultrasmall few-layer MoS_2 homogeneously embedded in N-doped carbon framework for enhanced lithium-ion storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(49): 33741–33748.

[64] ZHANG X, ZHAO R, WU Q, et al. Petal-like MoS_2 nanosheets space-confined in hollow mesoporous carbon spheres for enhanced lithium storage performance[J]. ACS Nano, 2017, 11(8): 8429–8436.

[65] LIU Y, ZHOU X, DING T, et al. 3D architecture constructed *via* the confined growth of MoS_2 nanosheets in nanoporous carbon derived from metal–organic frameworks for efficient hydrogen production[J]. Nanoscale, 2015, 7(43): 18004–18009.

[66] SUN Z, YAO Y, WANG J, et al. High rate lithium-ion batteries from hybrid hollow spheres with a few-layered MoS_2-entrapped carbon sheath synthesized by a space-confined reaction[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(27): 10425–10434.

[67] HUANG M, CHEN H, HE J, et al. Ultra small few layer MoS_2 embedded into three-dimensional macro-micro-mesoporous carbon as a high performance lithium ion batteries anode with superior lithium storage capacity[J]. Electrochim Acta, 2019, 317: 638–647.

[68] LI D, XIAO Z, MU S, et al. A facile space-confined solid-phase sulfurization strategy for growth of high-quality ultrathin molybdenum disulfide single crystals[J]. Nano Lett, 2018, 18(3): 2021–2032.