

MoO₂ 及其复合纳米结构的研究进展

任品云¹, 任先培¹, 陈月姣²

(1. 四川理工学院物理与电子工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 香港理工大学应用科学与纺织学院, 香港 999077)

摘要:不同于常规过渡族氧化物的宽带隙半导体特性, MoO₂ 具有较强的金属特性, 加之其高的熔点、良好的化学稳定性、以及本身“隧道状”晶体构型使其在锂离子电池、超级电容器、场发射器件和催化剂等领域都有着重要的应用价值。在纳米材料倍受青睐的现今, MoO₂ 及其各种复合纳米结构迅速引起研究者的广泛关注与研究。系统综述了各种 MoO₂ 及其复合纳米结构的研究进展, 详细介绍各种类型纳米结构合成现状, 包括合成方法, 不同方法合成的材料形貌结构特点; 着重阐述它们在场发射、锂离子电池、超级电容器和光催化等领域的性能特点, 在此基础上并对其未来研究方向进行了展望。

关键词: MoO₂; 复合纳米结构; 合成

中图分类号: O649.4; TB332

文献标志码: A

引言

钼是一种活泼的过渡族金属, 其与氧形成的 MoO₂ 属于单斜晶系, 结构和 VO₂ 类似, 如图 1(a) 所示: 六个氧原子密堆积成八面体, 一个钼原子占据着八面体的空位, 在 C 轴方向共棱相连形成 MoO₆ 链状结构, 与 C 轴垂直方向共顶点相连形成三维结构。MoO₂ 各向异性, 整个构型类似扭曲的金红石结构, 与标准的金红石结构(图 1(b)) 中金属原子处于八面体中心, 等间距排列在链中不同, Mo 原子偏离中心位置, 导致 Mo - Mo 间距或长或短, 且键长比 Mo - Mo 单键要短, 金属原子远近交替排列, 使导带中的 Mo 的电子离开原位, 从而使 MoO₂ 表现出金属导电性。此外, 在 MoO₆ 八面体构成的行和列之间有很多隧道状空穴, 小的阳离子可以自由嵌入和

脱出, 使得 MoO₂ 具有优良的电化学性能。鉴于 MoO₂ 的独特性质, 以及纳米材料本身所具有的不同于块材的优良特性, MoO₂ 及其复合纳米结构迅速成为研究者关注的焦点。近年来, 各种 MoO₂ 及其复合纳米结构被合成^[1-9], 并在锂离子电池^[3,4]、超级电容器^[2,9]、场发射器件^[1,10] 和催化剂^[5-6] 等领域展现出重要的潜在应用价值。本文将从 MoO₂ 及其复合纳米结构的制备现状出发, 重点介绍它们在各个领域的功能特点, 在此基础上对其未来的研究方向进行展望。

1 MoO₂ 及其复合纳米结构制备

1.1 单一 MoO₂ 纳米结构制备

当前, 单一 MoO₂ 纳米结构制备方法较多, 主要有化学气相沉积法、水热法和溶胶凝胶法。气相沉积法是生

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(6160031788); 四川省教育厅重点项目(16ZA0245); 四川省大学生创新创业项目(201710622045); 四川理工学院科研基金项目(2015RC09)

作者简介: 任品云(1984-), 男, 四川巴中人, 讲师, 博士, 主要从事低维半导体纳米材料制备和光、电特性方面的研究, (E-mail) rpy@suse.edu.cn

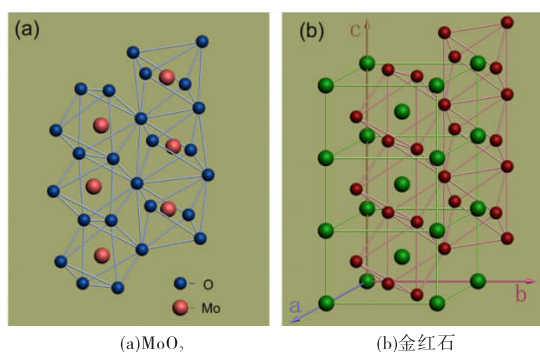
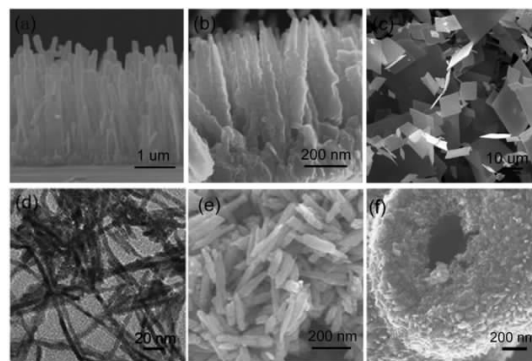


图1 MoO₂ 和标准金红石晶体结构

长一维 MoO₂ 纳米结构常用的方法,且生长的部分一维 MoO₂ 纳米结构呈现出一定的定向生长特点(图 2(a-b))。2003 年,著名华人科学家王中林带领的研究组用化学气相沉积(CVD)法,在 Ar 气保护下,将 Mo 粉在真空管式炉中加热到 1100 °C 制得了 MoO₂ 纳米线阵列(图 2(a)),这也是首次关于 MoO₂ 一维纳米结构的报道^[1]。2004 年,张政军团队和俞大鹏研究组合作,采取在低真空下直接加热 Mo 螺旋线圈的方式,在 Si 基底上得到 MoO₂ 纳米棒阵列,并且通过控制生长温度实现了纳米棒尖端朝向的控制(图 2(b))^[11]。随后,MoO₂ 纳米星^[10]和纳米片(图 2(c))^[12]也基于 CVD 方法相继被合成。CVD 方法制备 MoO₂ 的特点是简单、但产量低、制备条件比较苛刻,需要高温、低真空的环境,相比之下,水热法是一种较温和的方法。2006 年,Chen x 等^[12]以 MoO₃ 粉末为前驱体,利用乙二醇和水的混合溶剂为还原剂制备亚稳相 MoO₂ 纳米微晶获得成功,该方法首次实现了利用温和的液相法制备 MoO₂ 纳米结构。随后,Wang s 研究组^[13]通过在液相环境下还原 MoO₃ 的方法制备了 MoO₂ 纳米纤维和纳米球。纳米棒(图 2(d))^[14]也相继通过水热法被合成^[15]。由于水热法制备的 MoO₂ 纳米结构产量大、成本低、分散性好、其产物多被应用于化学催化^[16-17]、超级电容器^[9]、锂离子电池^[14]等领域。此外,溶胶凝胶法也常被用于单一 MoO₂ 纳米结构的合成,Shi y 研究组^[18]以磷钼酸为前驱体,介孔二氧化硅 KIT-6 为硬模板,在 500 °C 的环境下,利用 H₂/Ar 混合气作为还原性气体制备了高度有序的介孔 MoO₂,该方法制得的 MoO₂ 呈现较好的锂电性能,然而,前驱物中其他元素的引入在一定程度上会影响材料的纯度,样品和模板分离过程也可能引起材料损伤,同时模板法易生成多晶结构,不适合批量生产。Koziej D 等^[19]用苯甲醇或

苯乙酮还原二氯化钼(MoO₂Cl₂)前驱体制备了纯相的 MoO₂ 纳米结构,并通过改变两种混合溶液的比例实现了两种不同形态(图 2(e-f))和晶体构型的 MoO₂ 制备。溶胶凝胶法制备 MoO₂ 纳米结构优点是均匀性好,纯度高;缺点是烧结性差,制备周期长。从以上多种方法制备的 MoO₂ 纳米材料形貌特征可知,一维和零维纳米结构居多,二维结构的报道相对较少。



(a-c)CVD 方法制备的 MoO₂ 纳米棒和纳米片扫描图像, (d)水热法制备的 MoO₂ 纳米棒的低倍透射图, (e-f)溶胶凝胶法制备的 MoO₂ 纳米棒和纳米球的扫描图像

图2 MoO₂ 纳米材料形貌图像

1.2 MoO₂ 复合纳米结构制备

当各种单一 MoO₂ 纳米结构被合成,并在多个领域表现出优良的性能之后。通过和其他材料复合以实现 MoO₂ 的性能提升成为新的研究热点。2007 年, Ji X 等^[21]基于溶胶凝胶法,首先利用过渡族金属还原聚合物的方法合成了半石墨化的介孔碳纳米棒,再将 MoO₂ 纳米颗粒注入其中,率先制得了 MoO₂ 基复合纳米结构,这种复合结构表现出优良的锂电性能。随后,引发了大家对 MoO₂ 基复合纳米结构的关注。Briceño 领导的研究组^[22]基于水热碳化葡萄糖的方式,将 α-无水葡萄糖、磷酸和钼酸铵水合物在 180 °C 环境下反应 24 小时,制备了核壳形和草莓形的 MoO₂/C 复合结构,并将后者在 NH₃、N₂ 和 CH₄/H₂ 三种气氛下退火制备了 MoN/C、MoO₂/C-N₂ 和 MoC₂/C 等多种复合结构。近来,Wang C 等人基于相似的原理通过退火 Mo 和聚多巴胺的混合物获得了一种 MoO₂/C 的球状复合结构^[23]。Hercule K M 等人^[24]基于一种连续电沉积方式,先在三维的泡沫镍上沉积一层 MoO₂,随后以 MoO₂ 为衬底再沉积 Co(OH)₂ 纳米薄片最终形成 MoO₂/Co(OH)₂ 异质结构,如图 3 所示。迄今为止, MoO₂/C^[4,23,25-28], MoO₂-GO^[29], Ni-MoO₂^[30],

MoO₂/Graphene^[31-33], MoS₂ - MoO₂^[34], ZnO/Mo₈O₂₃ - MoO₂^[35] 等多种复合纳米结构相继被合成。制备方法上,相比于单一 MoO₂ 微纳结构,其复合微纳结构的合成更为复杂,需要多步反应或多个程序才能完成。制备产物种类上,MoO₂ 和碳材料的复合结构居多,其他相对较少。这可能是 MoO₂ 和碳材料复合后有优异的性质表现所决定的。

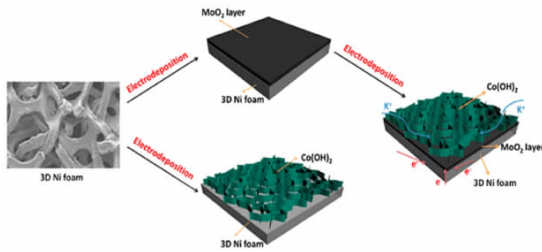


图 3 MoO₂/Co(OH)₂ 复合纳米结构合成示意图

2 MoO₂ 及其复合纳米结构的应用

任何一种新材料,新结构的最终价值体现取决于材料的性质和用途,在各种 MoO₂ 及其复合纳米材料被合成之后,相关性质研究成为 MoO₂ 纳米材料研究领域最主要的一个分支。相关研究表明 MoO₂ 及其复合纳米结构在场发射、锂离子电池、超级电容器和化学催化领域都有巨大的潜在应用价值。

2.1 MoO₂ 在场发射领域应用

宽禁带半导体由于具有极小的漏电电流,高的热导率,负的电子亲和势和高的异质节偏置电势使其在场发射领域有巨大应用价值。MoO₂ 作为一种带隙高达 4.22 eV 的宽禁带半导体材料^[20,36],其场发射特性一直是大家关注的焦点。Khademi A 等人^[10]研究发现 MoO₂ 纳米星的场发射特性随真空间隙的增大而升高,在 500 μm 真空间隙下,有低至 1.0 V/μm 场发射开启电场和高达 19 070 场发射增强因子。Liu J 团队^[11]研究结果表明 MoO₂ 纳米棒定向生长特性越明显,其场发射特性越优越,并通过控制生长温度和有无催化剂颗粒方式实现了 MoO₂ 纳米棒生长方向和尖端形貌的控制,研究发现当生长温度从 600 °C 升高到 1000 °C,0.1 μAcm⁻² 电流密度下场发射开启电场从 ~4 MVm⁻¹ 上升到 ~14 MVm⁻¹。Zhou J 和 Wang F 等多个研究组的研究结果也证明了 MoO₂^[1,37] 有比

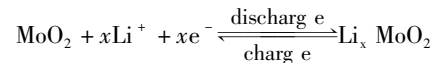
MoO₃^[1,38]、Cu₂S^[39] 以及 ZnO^[40] 等半导体纳米结构更低的场发射开启电场和阈值电场(表 1)。综上,MoO₂ 有望成为场发射领域最为有力的候选材料之一。

表 1 几种半导体材料分别在 10 μAcm⁻² 和 10 mA cm⁻² 下的开启电场和阈值电场

Materials	Turn-on field/MVm ⁻¹	Threshold field/MVm ⁻¹	Ref
ZnO nanowires	6.0	> 11	[40]
Cu ₂ S nanowires	6.0	~ 12	[39]
MoO ₃ nanowires	3.5	7.65	[1]
MoO ₃ nanobelts	8.7	12.9	[38]
MoO ₂ nanowires	2.4	5.6	[1]
MoO ₂ nanowires	6.0	3.0	[37]

2.2 MoO₂ 及其复合纳米结构在锂离子电池中的应用

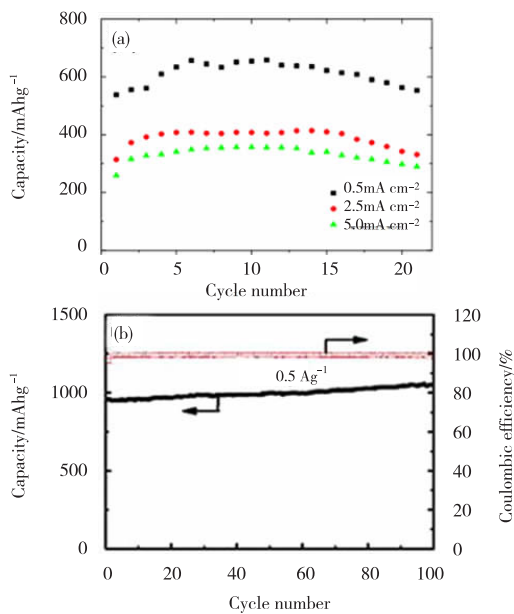
由于 MoO₂ 具有较低的电阻,较高的理论比容量和化学稳定性,使其成为绝佳的锂离子电池负极候选材料。MoO₂ 作为电极材料在恒流充放电测试中 Li 离子嵌入脱出的过程^[41]:



当前,MoO₂ 作为电极材料仍面临着活性物质利用率低,残余容量大,放电量小等问题。MoO₂ 作为锂离子电池负极材料的研究主要还是集中在克服其实际容量低、倍率性能和循环性能差的问题。相比于块体材料,小尺寸纳米材料使 Li⁺ 及电子嵌入脱出路径短、速度快,可以改善循环性能;高的比表面积又为电化学反应提供更多反应活性位点,充分扩展其电化学容量。Shi y 等人^[18]制备的高度有序的介孔 MoO₂,Yang L C 等^[42]通过水热反应得到的木耳状 MoO₂,两者由于具有上述纳米材料作为电极材料的独特优势,都表现出极高的可逆容量和良好的倍率特性,前者在以 C/20 的倍率充放电 30 个循环后依然具有高达 750 mAh/g 的可逆电容量,后者在 5 mA cm⁻² 电流密度下充放电 20 个循环后也保持了高达 300 mAh/g 电容量,如图 4 (a) 所示。

然而,MoO₂ 纳米颗粒在溶液中极易团聚,这严重影响了活性物质和电解液的充分接触,从而影响锂离子在固液界面上的快速传输;另一方面,在充放电过程中引起的较大体积变化也会使锂离子电池的循环稳定性变差^[41],为此将 MoO₂ 和电导率高、延展性好的材料复合已成为改良单一 MoO₂ 锂电性能主要方向^[3,4,21,24,33,43-44]。Ni J F 等^[4]通过对其合成的 MoO₂/C 复合结构进行研

究,发现该复合结构表现出高的电容量,在 0.5 Ag^{-1} 的倍率下充放电 100 个循环后具有高达 1051 mAh/g 电容量,如图 4(b)所示。Sun y 研究组^[31]通过层层自组装的方法合成了 $\text{MoO}_2/\text{石墨烯}$ 纳米复合薄膜,该结构在 0.1 mAcm^{-2} 电流密度下充放电循环 100 次以后,仍有 445.1 Ah/g 比容量。Hercule 等人合成的 $\text{MoO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ 异质结在 20 Ag^{-1} 的倍率下充放电 5000 个循环后任保持了 800 Fg^{-1} 电容量,且相比于初始状态只呈现 3% 的衰减态势。另一方面,从以上研究结果可知, MoO_2 虽然和 C 材料复合,在很大程度上改善了 MoO_2 作为负极材料的锂离子电池的电容量和循环稳定性,但是依然面临着 MoO_2 从碳材料表面脱落从而降低电池比容量的问题^[32],即便 Huang 等使用的层层自组装方法在一定程度上可以缓和 MoO_2 的脱落,然而其复杂的制备工艺,以及精确的控制程序使其在实际应用中面临重重困难。而 Hercule 等合成的 $\text{MoO}_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ 异质节虽有较高的循环稳定性,但受原材料的限制在实际应用中也很难推广。



(a) 木耳状 MoO_2 纳米结构作为电极材料在几种不同电流密度下的循环特性曲线, (b) MoO_2/C 复合纳米结构电极材料在 0.5 Ag^{-1} 的倍率下的循环特性曲线

图4 两种不同 MoO_2 结构作为电极材料充放电循环特性曲线

2.3 MoO_2 及其复合纳米结构在超级电容器中的应用

作为一种电导率较高的金属氧化物, MoO_2 具有高的电子迁移率。同时,晶体结构中的隧道状空穴有利于带电离子的快速嵌入和脱出,加之 MoO_2 纳米材料制备方法多样,成本较低,因此 MoO_2 也是构建超级电容器的

绝佳候选材料。目前,关于 MoO_2 超级电容器性能提升主要集中在两个方面,一是尽量增大材料的比表面积以降低电极极化,增加电容量。Rajeswari J 等人^[9]通过将钼酸铵置于惰性气体中热分解的方式制备了一维 MoO_2 纳米棒。以 MoO_2 与导电剂、粘合剂的混合物作为工作电极, Pt 和 Ag/AgCl 分别作为对电极和参比电极,在 $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行恒流充放电测试,实验结果表明该 MoO_2 纳米棒有 140 Fg^{-1} 的高比电容量。Lu P 等人^[45]合成的中空的多孔状 MoO_2 纳米结构在 10 Ag^{-1} 的大放电流下保持了高达 121 Fg^{-1} 的高比电容量。Li X 研究组^[46]制备的高度有序的介孔 MoO_2 同样有良好的电容特性。然而, MoO_2 纳米结构在电解液中容易团聚,从而降低了其比电容,另一方面,充放电过程中引起的 MoO_2 体积形变容易带来电活性物质的脱落,为此将其和高电导、高稳定性的碳材料复合构建复合型电容器以提升 MoO_2 电化学性能已成为相关领域的研究热点。Gao F 等人^[47]将单壁碳纳米管和 MoO_2 复合,在 10 mVs^{-1} 的循环电压下获得了高达 597 Fg^{-1} 的电容量,且在经历 600 个循环后,高比电容还维持在原来的 97.5%。Mu x 等人^[48]把 MoO_2 纳米颗粒和三维石墨烯复合,把 MoO_2 的比电容量提高到了 404 Fg^{-1} 。以上研究结果表明 MoO_2 及其复合纳米结构是一种优良的超级电容器材料。

2.4 MoO_2 及其复合纳米结构在化学催化领域的应用

相比于 MoO_3 中 Mo^{6+} 价带中电子被周边配位的 O 原子束缚, MoO_2 中 Mo^{4+} 价带中电子被周边配位的 O 原子束缚较弱,价带中自由电子密度高,这无疑提高了 Mo^{4+} 的催化活性,从而使 MoO_2 表现出更加优良的催化性能^[17]。Hu H M 等人^[49]采用水热还原路径制备的 MoO_2 微球在双氧水的辅助下,在 90 分钟时间内,实现了对罗丹明 B 96.7% 的催化氧化,并有较高的催化稳定性。Bento A 等人^[5]用合成的 MoO_2 纳米颗粒环氧化催化多种环烃,在不同温度环境下,循环利用多次以后同样表现出稳定、高效的催化效率,如图 5 所示。蔡万玲等人^[16]用水热法制备出的粒径小于 10 nm 的 MoO_2 纳米球也表现出对 MB 染料较好的降解效果,而且可以重复使用。在电解水领域, Jin Y 等人发现多孔状 MoO_2 纳米薄片在析氧和析氢两方面同时表现出优异的性能,相比于 Pt 基和 Ir 基等贵金属结构,该结构在实际应用中

有巨大的成本优势^[50]。在 MoO₂ 复合纳米结构催化研究方面,Avendano C 等人^[22]合成的 MoO₂/C 复合纳米结构在噻吩加氢脱硫方面呈现出高效稳定的催化效率。更为重要的是,该研究通过不同的条件实现了对 MoO₂/C 混合结构的形貌和组分控制,从而实现了对催化活性的调节。Wang D 等人^[51]通过水热还原反应制备了 MoO₂/SiO₂-Al₂O₃ 复合纳米结构,该结构表现出良好的氧化脱硫活性。LYU F 等人发现 CoO-MoO₂ 复合纳米笼结构由于具有大的比表面积以及高的电子转移速率,从而在电解水过程中表现出优异的析氧性能^[52]。以上相关研究表面 MoO₂ 及其复合纳米结构在多个催化领域都有潜在的应用价值。

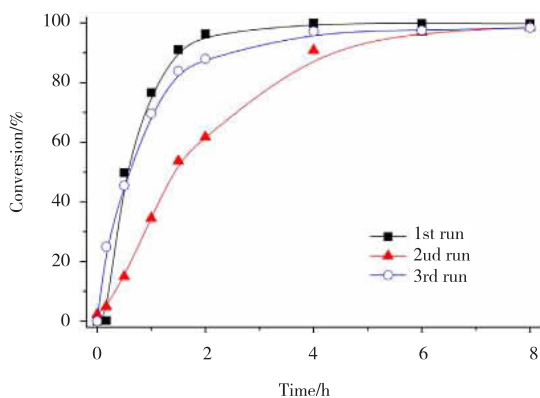


图 5 MoO₂ 纳米颗粒循环氧化环烃

3 结 论

从研究现状分析,MoO₂ 及其复合纳米结构在电子与信息技术^[53]、能源与环境领域都有着巨大的潜在应用价值。然而,也必须正视其存在的不足使其应用面临着重重困难。主要有以下几点:

(1) 场发射领域

MoO₂ 相比于 ZnO、CuS 有更为优良场发射特性,然而相比于 SiC 纳米线、C 纳米管等其场发射特性还有待进一步提高^[54-55],为此,探索新的方法致力于高质量、高定向 MoO₂ 纳米阵列合成是途径之一^[54],另一方面,通过对阵列本身和阵列所在衬底加修饰以减少电子散射和接触阻抗从而提升其场发射特性也是一条有效途径^[56]。

(2) 锂离子电池领域

MoO₂/C 复合纳米结构作为锂电负极材料相比于单一 MoO₂ 的锂电性能有显著提升,C 相比于其他材料有

成本优势,因此,MoO₂/C 复合纳米结构是未来 MoO₂ 基锂离子电池负极材料研究的主要方向。然而其复杂制备工艺和精确控制程序是其走向应用面临的较大挑战,寻找简单、低成本的合成方法是接下来 MoO₂/C 复合纳米结构研究的重点。

(3) 超级电容器领域

MoO₂ 基复合纳米结构可以降低 MoO₂ 微纳结构在电解液中的团聚,可以缓解 MoO₂ 在多次充放电之后的粉饰现象,从而有比单一 MoO₂ 微纳结构更高的比电容和电容稳定性。但是,在数次充放电之后,电容衰减依旧存在。面对超级电容器成千上万的循环充放电,如何获得高电容、良好稳定性的 MoO₂ 基复合纳米结构是需要面对的问题。其中,MoO₂ 和导电聚合物的复合结构在超级电容器中的相关研究十分有限,这或许是未来可以尝试的一个课题。

(4) 化学催化领域

MoO₂ 和 C 等材料复合可以降低电子空穴对的复合速率从而提升 MoO₂ 的化学催化活性。但是,MoO₂ 受本身带隙限制,无法实现对可见光的吸收而使光催化实用性大打折扣。因此,将其和其他窄带隙材料复合,拓宽光谱吸收范围是将来 MoO₂ 在光催领域发展的一个方向。不仅如此,该结构在催化脱硫方面也有一定的优势,因为不同带隙的半导体相互结合可以提升电子在导带上的弛豫时间,从而降低电子空穴对的复合几率,提高催化脱硫活性。

参 考 文 献:

- [1] ZHOU J,XU N S,DENG S Z,et al.Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: synthesis and field emission properties[J].Adv Mater, 2003,15(21):1835-1840.
- [2] ZHENG L,XU Y,JIN D,et al.Well-aligned molybdenum oxide nanorods on metal substrates: solution-based synthesis and their electrochemical capacitor application[J].J Mater Chem,2010,20 (34): 7135-7143.
- [3] WANG Z,CHEN J S,ZHU T,et al.One-pot synthesis of uniform carbon-coated MoO₂ nanospheres for high-rate reversible lithium storage[J].Chem Commun,

- 2010,46(37):6906-6908.
- [4] NI J F,ZHAO Y,LI L,et al.Ultrathin MoO₂ nanosheets for superior lithium storage[J].Nano Energy,2015,11: 129-135.
- [5] BENTO A,SANCHES A,MEDINA E,et al.MoO₂ nanoparticles as highly efficient olefin epoxidation catalysts[J].Appl Catal A:Gen,2015,504:399-407.
- [6] YANG L,ZHOU W,HOU D,et al.Porous metallic MoO₂-supported MoS₂ nanosheets for enhanced electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction[J].Nanoscale,2015,7(12):5203-5208.
- [7] LIU Q,SUN C,HE Q,et al.Ultrathin carbon layer coated MoO₂ nanoparticles for high-performance near-infrared photothermal cancer therapy[J].Chem Commun,2015,51(49):10054-10057.
- [8] WANG X,FENG H,WU Y,et al.Controlled synthesis of highly crystalline MoS₂ flakes by chemical vapor deposition[J].J Am Chem Soc,2013,135(14):5304-5307.
- [9] RAJESWARI J,KISHORE P S,VISWANATHAN B,et al.One-dimensional MoO₂ nanorods for supercapacitor applications[J].Electrochem Commun,2009,11(3): 572-575.
- [10] KHADEMI A,AZIMIRAD R,ZAVARIAN A A,et al. Growth and field emission study of molybdenum oxide nanostars[J].J Phys Chem C,2009,113(44):19298-19304.
- [11] LIU J,ZHANG Z,PAN C,et al.Enhanced field emission properties of MoO₂ nanorods with controllable shape and orientation[J].Mater Lett,2004,58(29): 3812-3815.
- [12] CHEN X,ZHANG Z,LI X,et al.Selective synthesis of metastable MoO₂ nanocrystallites through a solution-phase approach[J].Chem Phys Lett,2006,418(1-3): 105-108.
- [13] WANG S,ZHANG Y,WANG W,et al.Template-assisted synthesis of porous molybdenum dioxide nanofibers and nanospheres by redox etching method [J].J Cryst Growth,2006,290(1):96-102.
- [14] GUO B,FANG X,LI B,et al.Synthesis and lithium storage mechanism of ultrafine MoO₂ nanorods[J]. Chem of Mater,2012,24(3):457-463.
- [15] 祁琰媛,周静,杨雪,等.水热法制备 MoO₂ 纳米棒的自组装生长机理研究[J].功能材料,2015,46(8): 8076-8080.
- [16] 蔡万玲,张玉英.MoO₂ 纳米球的水热合成与光催化性能[J].西南大学学报,2011,33(3):45-49.
- [17] MARIN F O,HA S.Activity and stability studies of MoO₂ catalyst for the partial oxidation of gasoline[J]. Appl Catal A:Gen,2009,352(1-2):124-132.
- [18] SHI Y,GUO B,CORR S A,et al.Ordered mesoporous metallic MoO₂ materials with highly reversible lithium storage capacity [J]. Nano Lett,2009,9(12):4215-4220.
- [19] KOZIEJ D,ROSSELL M D,LUDI B,et al.Interplay between size and crystal structure of molybdenum dioxide nanoparticles - synthesis,growth mechanism, and electrochemical performance [J]. Small,2011,7(3):377-387.
- [20] LIU X,HE Y,WANG S,et al.Preparation of MoO₂ sub-micro scale sheets and their optical properties[J]. J Alloys Compd,2011,509(S1):S408-S411.
- [21] JI X,HERLE P S,RHO Y,et al.Carbon/MoO₂ composite based on porous semi-graphitized nanorod assemblies from in situ reaction of tri-block polymers[J].Chem of Mater,2007,19(3):374-383.
- [22] AVENDANO C,BRICENO A,MENDEZ F J,et al. Novel MoO₂/carbon hierarchical nano/microcomposites: synthesis, characterization, solid state transformations and thiophene HDS activity [J]. Dalton Transactions,2013,42(8):2822-2830.
- [23] WANG C,SUN L,ZHANG F,et al.Formation of Mo-polydopamine hollow spheres and their conversions to MoO₂/C and Mo₂C/C for efficient electrochemical energy storage and catalyst[J].Small,2017, 1701246.
- [24] HERCULE K M,WEI Q,KHAN A M,et al.Synergistic effect of hierarchical nanostructured MoO₂/Co(OH)₂ with largely enhanced pseudocapacitor cyclability[J].Nano Lett,2013,13(11):5685-5691.

- [25] SUN Y, HU X, LUO W, et al. Ultrafine MoO₂ nanoparticles embedded in a carbon matrix as a high-capacity and long-life anode for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(2): 425-431.
- [26] GAO Q, YANG L, LU X, et al. Synthesis, characterization and lithium-storage performance of MoO₂/carbon hybrid nanowires [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(14): 2807-2812.
- [27] ZHOU L, WU H B, WANG Z, et al. Interconnected MoO₂ nanocrystals with carbon nanocoating as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl Mat Interfaces* 2011, 3(12): 4853-4857.
- [28] YANG L, LIU L, ZHU Y, et al. Preparation of carbon coated MoO₂ nanobelts and their high performance as anode materials for lithium ion batteries [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(26): 13148-13152.
- [29] HU S, YIN F, UCHAKER E, et al. Facile and green preparation for the formation of MoO₂-GO composites as anode material for lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(43): 24890-24897.
- [30] YUFEI Z, YUXIA Z, ZHIYU Y, et al. Synthesis of MoS₂ and MoO₂ for their applications in H₂ generation and lithium ion batteries: a review [J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2013, 14(4): 043501.
- [31] SUN Y, HU X, LUO W, et al. Self-assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(9): 7100-7107.
- [32] SENG K H, DU G D, LI L, et al. Facile synthesis of graphene-molybdenum dioxide and its lithium storage properties [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(31): 16072-16077.
- [33] XIA F, HU X, SUN Y, et al. Layer-by-layer assembled MoO₂-graphene thin film as a high-capacity and binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4707-4711.
- [34] XIAO D, ZHANG J, LI X, et al. Nanocarved MoS₂-MoO₂ hybrids fabricated using in situ grown MoS₂ as nanomasks [J]. *Acs Nano*, 2016, 10(10): 9509-9515.
- [35] ABDELMOHSEN A H, ROUBY W M, ISMAIL N, et al. Morphology transition engineering of ZnO nanorods to nanoplatelets grafted Mo₈O₂₃-MoO₂ by polyoxometalates: mechanism and possible applicability to other oxides [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 5946.
- [36] 刘新利, 王世良, 张泉, 等. MoO₂ 微/纳米片的气相合成和光学性能 [J]. *材料研究学报*, 2010, 24(1): 17-24.
- [37] WANG F, LU B. Well-aligned MoO₂ nanowires arrays: Synthesis and field emission properties [J]. *Physica B*, 2009, 404(14-15): 1901-1904.
- [38] LI Y B, BANDO Y, GOLBERG D, et al. Field emission from MoO₃ nanobelts [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(26): 5048-5050.
- [39] CHEN J, DENG S Z, XU N S, et al. Field emission from crystalline copper sulphide nanowire arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(19): 3620-3622.
- [40] LEE C J, LEE T J, LYU S C, et al. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(19): 3648-3650.
- [41] LIANG Y, YANG S, YI Z, et al. Preparation, characterization and lithium-intercalation performance of different morphological molybdenum dioxide [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 93(2-3): 395-398.
- [42] YANG L C, GAO Q S, ZHANG Y H, et al. Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(1): 118-122.
- [43] LI H, YE H, XU Z, et al. Free-standing MoO₂/Mo₂C imbedded carbon fibers for Li-ion batteries [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 19: 2908-2914.
- [44] WANG S, ZHANG Z, YANG Y, et al. Efficient lithium-ion storage by hierarchical core-shell TiO₂ nanowires decorated with MoO₂ quantum dots encapsulated in carbon nanosheets [J]. *ACS Appl Mat. Interfaces*, 2017, 9(28): 23741-23747.
- [45] LU P, XUE D. Hollow nanostructured MoO₂ electrode materials for supercapacitors [J]. *Mater Focus*, 2012, 1(2): 131-135.
- [46] LI X, SHAO J, LI J, et al. Ordered mesoporous MoO₂

- as a high-performance anode material for aqueous supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2013, 237: 80-83.
- [47] GAO F, ZHANG L, HUANG S. Fabrication horizontal aligned MoO_2 /single-walled carbon nanotube nanowires for electrochemical supercapacitor [J]. *Mater Lett*, 2010, 64(4): 537-540.
- [48] MU X, LIU X, ZHANG K, et al. Molybdenum dioxide-anchored graphene foam as a negative electrode material for supercapacitors. *Electron [J]. Mater Lett*, 2016, 12(2): 296-300.
- [49] HU H M, XU J C, GE X Q, et al. Hierarchical MoO_2 microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performance for degradation of rhodamine B [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2014, 30(2): 398-404.
- [50] JIN Y, WANG H, LI J, et al. Porous MoO_2 nanosheets as non-noble bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28 (19): 3785-3790.
- [51] WANG D, ZHANG J, LIU N, et al. Hydrothermal synthesis of MoO_2 and supported MoO_2 catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene [J]. *China Pet Process Pe*, 2014, 16(4): 19-23.
- [52] LYU F, BAI Y, LI Z, et al. Self-templated fabrication of CoO-MoO_2 nanocages for enhanced oxygen evolution [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 1702324.
- [53] PU E, LIU D, REN P, et al. Ultrathin MoO_2 nanosheets with good thermal stability and high conductivity [J]. *AIP Adv*, 2017, 7(2): 025015.
- [54] WANG L, LI C, YANG Y, et al. Large-scale growth of well-aligned SiC tower-like nanowire arrays and their field emission properties [J]. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2015, 7(1): 526-533.
- [55] RAO A M, JACQUES D, HADDON R C, et al. In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(25): 3813-3815.
- [56] SRIDHAR S, TIWARY C, VINOD S, et al. Field emission with ultralow turn on voltage from metal decorated carbon nanotubes [J]. *ACS Nano*, 2014, 8 (8): 7763-7770.

Research Progress on the MoO_2 and Its Composite Nanostructures

REN Pinyun¹, REN Xianpei¹, CHEN Yuejiao²

(1. Institute of Physics and Electronic Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Faculty of Applied Science and Textiles, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Different from the conventional transition metal oxides that have remarkable semiconductivity, MoO_2 is a wide-band gap semiconductor with metallic electronic property, which has a wide application in field emission, supercapacitors, lithium ion batteries, and cataly due to high melting point, good chemical stability, as well as tunnel-like crystal structure. Up to now, MoO_2 and its composite nanostructures have attracted wide attention, and been extensively studied. Here, this review briefly addresses recent progresses of MoO_2 and its composite, analyzing the research status quo, including the ways of synthesis and morphology feature with different ways; focusing on their performance characteristics for applications in field emission, lithium-ion batteries, supercapacitors, and photocatalysis. In addition, the development trends and application prospects of MoO_2 and its composite were also discussed.

Key words: MoO_2 ; composite nanostructures; synthesis