



WS₂ Synthesis and Characterization by Hydrothermal Method

Adem KARA^{*1}, Mehmet ERTUĞRUL²

¹Bayburt Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bayburt, Türkiye

²Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik -Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

Keywords:

Hydrothermal Method
WS₂ synthesis
TMDs

Abstract

In this study, Tungsten disulfide (WS₂) Transition Metal Dichalcogenide (TMD), which has been used in energy storage devices, photovoltaics, electro catalysts, electronic devices, sensors and biomedical applications in recent years, has been synthesized by using hydrothermal method. WS₂ was synthesized in the nanoflower structure by hydrothermal method in one step without using any surfactant. The effect of temperature and NaWO₄·2H₂O/CH₃CSNH₂ stoichiometric ratio was investigated in WS₂ synthesis. WS₂ nano structures obtained in this study were characterized by using XRD, SEM and EDS methods.

Hidrotermal Yöntem ile WS₂ Sentezi ve Karakterizasyonu

Anahtar Kelimeler:

Hidrotermal Yöntem
WS₂ sentezi
TMDs

Özet

Bu çalışmada, son yıllarda enerji depolama aygıtları, fotovoltaiçler, elektro katalizörler, elektronik aygıtlar, sensör ve biyomedikal uygulamalarında kullanılmakta olan Tungsten disülfid (WS₂) Geçiş Metali Dikalkojenit (TMD) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. WS₂ herhangi bir sürfaktant kullanmadan tek bir basamakta hidrotermal yöntem ile nano flower yapısında sentezlenmiştir. WS₂ sentezinde sıcaklık ve NaWO₄·2H₂O/CH₃CSNH₂ stokiyoimerik oranın etkisine araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen WS₂ nano yapıları XRD, SEM ve EDS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

1 GİRİŞ

Grafenin olağanüstü elektronik ve fiziksel özelliklerinin keşfedilmesinden sonra, metal kalkojenitler, geçiş metal oksitler ve diğer iki boyutlu (2D) bileşikler gibi iki boyutlu tabakalı yapıda olan malzemeler yeniden araştırma konusu olmuştur[1, 2]. Birçok üstün elektronik, mekanik ve kimyasal özelliğinden dolayı, geçiş metali dikalkojenitler (TMDs) 2D tabakalı materyaller içinde önemli bir yer kaplamaktadır. TMDs'ler kimyasal bileşiğine bağlı olarak çeşitli özellikler gösterirler. Bu TMDs'lerin bazıları yarı iletken (MoS₂, WS₂), yarı metal (Te₂, TiSe₂), gerçek metaller (NbS₂, VSe₂) ve süper iletkenler (NbSe₂, TaS₂) özelliğine sahiptirler[2, 3]. Atomik ölçekte kalınlığa sahip olan bu tabakalı 2D nano yapılar, bulk halleri ile karşılaştırıldığında olağandışı ve büyüleyici özellikler sergilerler [12]. Bu nedenle, başta elektronik cihazlar [4, 5], optik elektronik cihazlar [6, 7], gaz sensörleri [8, 9] ve enerji depolama cihazları [10, 11] olmak üzere TMD'ler pek çok alanda potansiyel uygulamaları vardır[12].

1.1 Geçiş Metali Dikalkojenitler (TMDs)

Grafenin keşfinden sonra 2D malzemeler üzerine çalışmalar yoğunlaşmış olup yeni 2D malzemelerin geliştirilmesi için farklı özellikte malzemeler üretilmiştir [13, 14]. Özellikle 2D inorganik nanomalzemeler olan TMDs'ler; MoS₂, TiS₂, TaS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂ gibi tek ve çok katmanlı nano tabaka yapıları araştırmacıların dikkatini üzerine çekmektedir [2, 15]. Bu tek ve çok katmanlı TMDs'ler ayarlanabilir bang-gap, yüksek katalitik/elektro katalitik aktiviteler ve iyi mekanik mukavemet gibi ilgi çekici özellikler sergilemektedir [33]. TMDs'lerin genel formülü MX₂ şeklinde olup burada M harfi ile gösterilen (Mo, W, Ti, Zr ve Hf) geçiş metalleri iken, X harfi ise kalkojenitleri (S, Se ve Te gibi) temsil etmektedir [13]. TMD nanomalzemeler geçiş metali serisinin 4-10 grubunda

*e-Posta: akara@bayburt.edu.tr

bir geçiş metal (M) ile kükürt, selenyum ve tellür gibi iki kalkojen (X) elementten oluşur. Genellikle, 8-10 grup geçiş metallerine sahip olan TMD'ler tabakalı yapıya sahipken, 4-7 grup geçiş metallerini içeren bileşikler tabakalı yapıya sahiptir[16].

H																	He
Li	Be											B	C	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Lv	Uus	Uos	

Şekil 1. Geçiş metalleri ve kalkojenitlerin periyodik cetvelde gösterimi [12].

Periyodik tabloda üzerinde üç farklı renklerle gösterilen geçiş metalleri, olası tabakalı (yeşil) veya tabakasız (kahverengi) yapıları şekil.1'de gösterilmektedir. Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmış metal atomlarının hekzagonal paketlenmiş tabaklarından oluşmuştur. Her bir tabaka 6-7 Å kalınlığında sahiptir [14]. Metal atomları TMD bağ durumunu doldurmak için 4 elektron sağlar. Metalin oksidasyon durumu ve kalkojenit atomları sırayla +4 ve +2 değerliğinde olduğunu göstermektedir. M-X atomlarının bağ uzunlukları metal ve kalkojen iyonlarının boyutlarına bağlı olarak 3,15 ve 4,03 Å arasında değişir. Tabakalar, geçiş-metali atomlarına kovalent olarak bağlanan kalkojen atomları tarafından sandviç yapısında çevreleyen geçiş-metali atomlarından oluşur[17]. Fakat tabakalar arasında ise Van der Waals tipin bir etkileşim ile bağlanmışlardır.

2D TMD'ler çeşitli özellikler sunabilecek geniş yüzey alanına sahip olmasına ek olarak, iki boyutlu tabaka içinde M ve X atomlarının yönelimleri, yapısal değişiklikler ve TMD'lerin yapısı değiştirilerek istenilen amaca uygun özellikler elde edilebilir. Ayrıca, metal özelliğinden yarı iletkenliğe kadar değişen iletkenlik olasılığı dahil, birçok ilginç olasılıklar ortaya çıkar. Dolayısıyla floresan ve elektrokimyasal performans özellikleri değişkenlik gösterir[14]. 2D TMD'ler elektro-katalitik hidrojen çevrimi, lityum iyon bataryalar ve süper kapasitörler gibi depolanmasındaki uygulamaları bulunmaktadır [18, 19]. Ancak TMD'ler kullanımında yaklaşan eğilim, geniş yüzey alanı, floresan, elektrik iletkenliği ve hızlı heterojen elektron transferi avantajlarında yararlanılarak sensor ve biyosensor aygıtlara uzanmaktadır[20, 21].

Bu çalışmada stokiometrik oranı koruyarak hidrotermal yöntem ile büyütme parametrelerinin optimizasyonu amacıyla WS₂ nano yapılarının sentezi ve analizleri yapılmıştır.

2 MATERYAL VE METOD

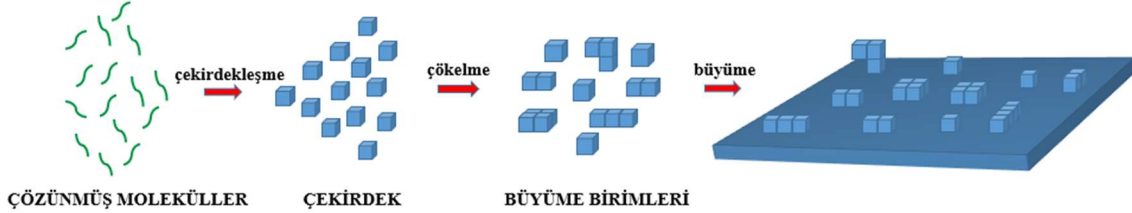
2.1 Materyaller

Tungsten Disülfid (WS₂) sentezinde, metal kaynağı olarak metal tuzu sodyum tungsten iki hidrat (NaWO₄·2H₂O), sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid (CH₃CSNH₂) indirgeyici ajan olarak ve oksalik asit (C₂H₂O₄), çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Çözeltinin pH değerini ayarlamak için oksalik asit (C₂H₂O₄) ve reaksiyon kabı olarak 50 ml'lik PTFE (Teflon) ve paslanmaz çelik otoklav kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ticari firmalardan yüksek saflıkta (>%99,9) temin edildiği için herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

2.2. Metot

İki boyutlu malzeme sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. TMDs'lerin sentezi ve üretimi için birçok metot olmasına rağmen, bu tekniklerin birçoğu vakum sistemi, yüksek sıcaklık ve kompleks kontrol sistemi içermektedir. Hidrotermal yöntem kullanmanın bir çok avantajı vardır[22]. Maliyetinin az olması, toksik olmaması ve uygulama kolaylığı gibi avantajlarından dolayı hidrotermal yöntem WS₂ sentezi için uygun bulunmuştur. Hidrotermal yöntemi ile materyal sentezi, çözültiden doğrudan malzemenin kristallendirme işlemidir. Kristal çekirdeklenmesi ve sonrasında çekirdek büyümesi olarak iki basamaktan oluşmaktadır. Sıcaklık, pH, reaktant

konsantrasyonu ve katkı maddeleri gibi prosesi etkileyen değişkenler kontrol edilerek, arzu edilen parçacık boyutunda ve morfolojisinde ürün elde edilebilir. Kimyasal kompozisyonun ve parçacığın şekil ve boyutunun kontrolüne imkan sağlayan ana faktör, aşırı doygunluğa bağlı olarak genel çekirdekleşme ve büyümedir [23]. Çekirdekleşme, çözeltinin çözünürlüğünün çözelti sınırını aştığı zaman, yani çözelti aşırı doygunluğa ulaştığı zaman meydana gelir. Çekirdeklenen tanecikler makroskopik boyutta kristal kümeleri halinde çöker [24]. Kristal içeriği ile aynı bileşene sahip olan büyüyen birimlerin birleşmesini içeren bir seri proses yolu ile sırasıyla ve eş zamanlı olarak kristaller büyürler. Fakat farklı kristal yapıları sahiptirler. Hidrotermal yöntem ile kristal büyümenin mekanizmasını geniş bir şekilde tanımlayan şematik gösterim şekil.2.'de verilmiştir.



Şekil 2. Hidrotermal yöntemde kristal büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.

Otoklav içerisinde sıcaklık doygun buhar basıncına ulaşan suyun kaynama noktasının üzerine çıkabilir. Çözelti bileşenlerinin düzenlenmesi, reaksiyon sıcaklığı, çözücü özellikleri, katkı maddeleri ve yaşlandırma zamanı ile tanecik boyutu, parçacık morfolojisi, kristal faz ve yüzey kimyasını kontrol etmek hidrotermal metot ile mümkündür[25].



Şekil 3. Bir otoklav ve parçaları

Üç farklı beher içerisine 10 ml deiyonize su koyularak ayrı ayrı sodyum tungsten iki hidrat (NaWO₄.2H₂O) (1 mmol), tiyoasetamid (CH₃CSNH₂) (5 mmol) ve oksalik asit (C₂H₂O₄) (1 gr) çözülür. Sodyum tungsten iki hidrat ve tiyoasetamid birleştirilerek bir manyetik karıştırıcı yardımı ile 60 °C'de 15 dakika karıştırılır. Karışım üzerine oksalik asit damla damla ilave edilir (pH:3 olana kadar ilave edilir). Bu karışım da yine 60 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra 50 ml'lik PTFE kap içerisine aktarılarak kapağı kapatılır. Çelik otoklav içerisine yerleştirilen ve kapağı sıkıca kapatılan reaktör etüve konur ve 180 °C'de 24 saat süre ile bekletilir. Daha sonra etüvden çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. PTFE içerisindeki karışım bir ayırma hunisine alınarak etanol ve saf su ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra siyah renkte olan çökelek, bir süzgeç kâğıdı ile süzülerek ayrılır. Süzülerek alınan kısım 70 °C'de 4 saat boyunca hava atmosferinde kurutulur.

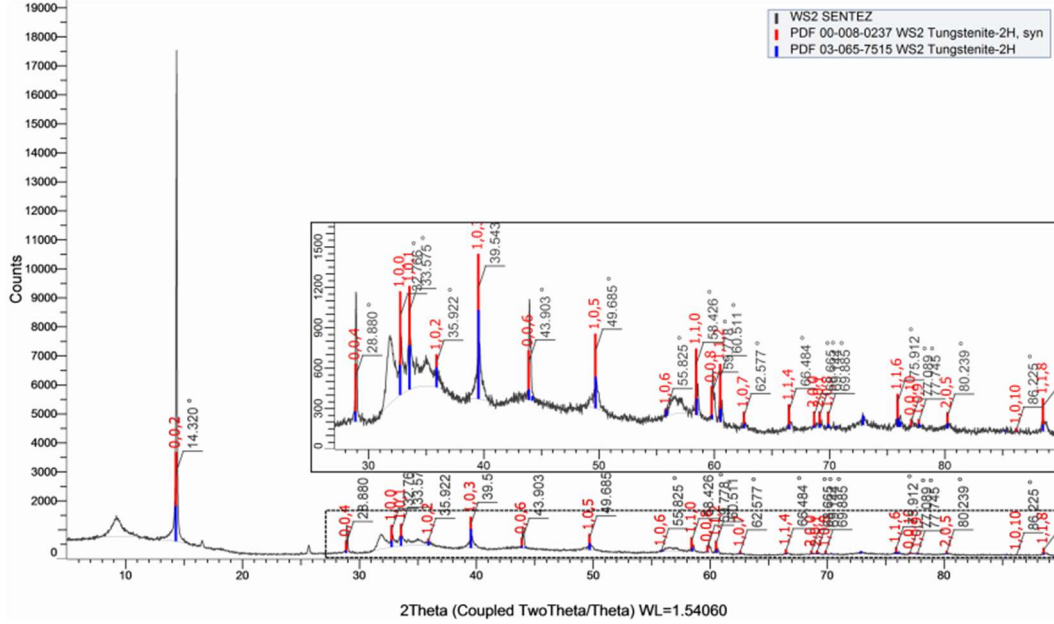
3 BULGULAR

1/5 stokiyomerik oranına göre; 1 mmol NaWO₄.2H₂O ile 5 mmol CH₃CSNH₂ karıştırılarak ve 1 gr oksalik asit ile pH:3'e ayarlanan karışımın, 180 °C'de 24 saat bekletilerek elde edilen ürünün karakterize işlemi aşağıda verilmiştir. Ürünü karakterize etmek için XRD (Bruker, D8 Discover), SEM ve EDS (FEI Nova NanoSEM 450) analizleri yapılarak numunenin kimyasal yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi elde edilmiştir. Aşağıda sırayla yapılan analiz ve açıklaması verilmiştir.

3.1. XRD analizi

Sentezlenen WS₂ toz halinde olduğu için doğrudan analiz işlemi yapılmıştır. Şekil 4.'de alınan XRD difraksiyonunda sentezlenen WS₂ kristal yapısını ve faz saflığını göstermektedir. Ayrıca şekil 4.'de verildiği üzere PDF 03-065-7515 ve PDF 00-008-0237 kartları ile uyumlu olduğu görülmektedir [30-32]. 2θ açısına karşılık gelen 14.32, 28.88, 32.76, 33.57, 39.54, 43.90, 49.68, 55.82, 58.42, 59.77, 60.51 ve 62.57°'ye karşılık gelen pikler

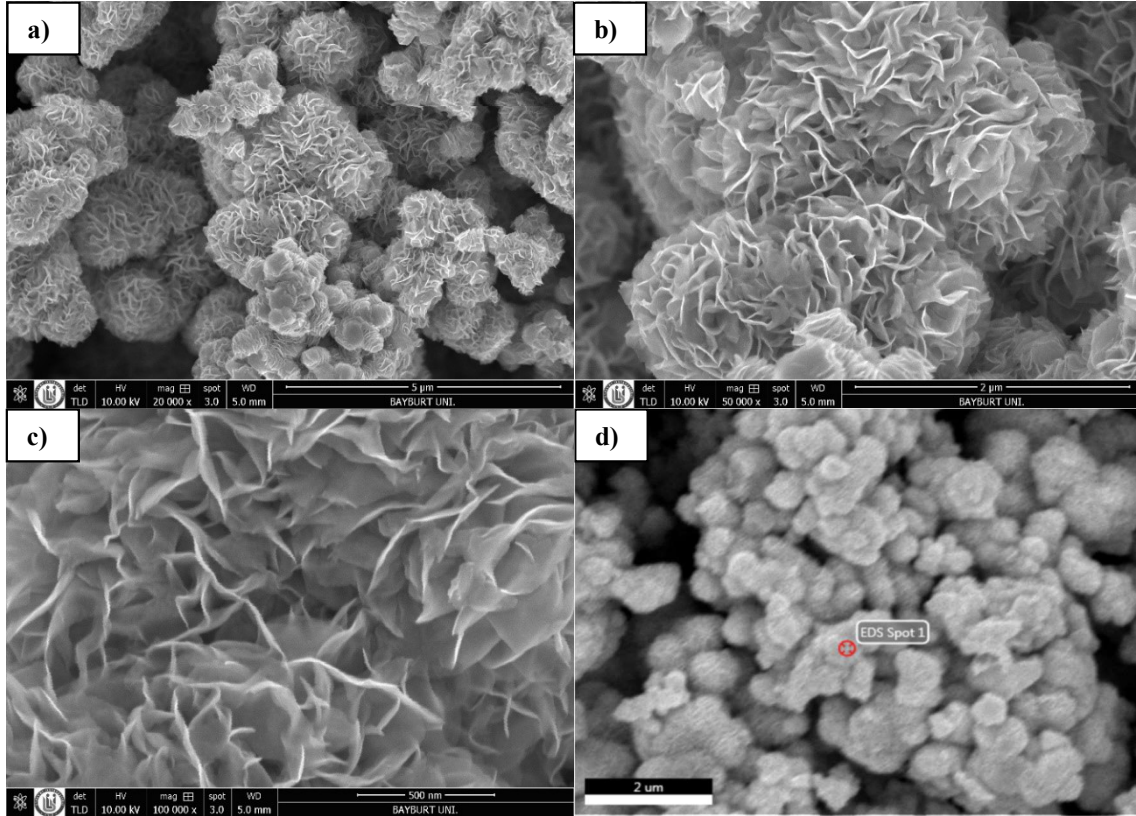
WS₂'un karakteristik pikleri olup (002, 004, 100, 101, 102, 103, 006, 105, 106, 110, 008, 112 ve 107) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Hekzagonal yapıda a=3,154, c=12,36, a/b=1 ve c/b= 3,918 olduğu anlaşılmıştır. 14.32° pik için hesaplanan kristal boyutu 915.3 Å° yani 91.53 nm çapında olduğu Bruker EVA 4.3. programı ile hesaplanmıştır. Bu işlemede 14.32°deki pik WS₂'un karakteristik ana piki olduğu için hesaplamalarda bu pik dikkate alınmıştır.



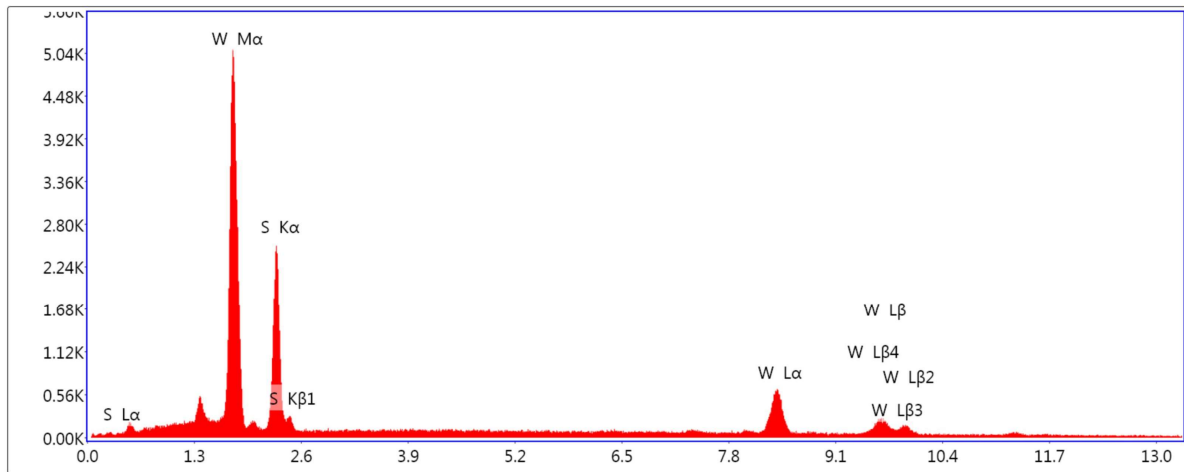
Şekil 4. Sentezlenen WS₂ için yapılan XRD analizleri

3.1. SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

İkinci olarak SEM ve EDS analizi yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinde WS₂'e özel nano gül (nano flower) yapılarının görüldüğü ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [26-29]. Ayrıca Şekil 5' de farklı büyütme oranlarında (a) 20 bin, b) 50 bin ve c) 100 bin büyütme) alınan görüntülerde yaklaşık 2-5 µm arasında değişen çaplarda düzenli olarak dağılmış nano gül yapılarının olduğu ve bu nano gül yapısı içerisinde ise katmanlı yapıda WS₂ tabakaları görülmektedir. Yine aynı alanda yapılan EDS analizi görüntüsü Şekil 5.d' de gösterilmiştir. Sentezlenen maddenin elementel kompozisyonunu belirlemek için EDS analizi yapılmış ve şekil 6'da verilmiştir. EDS spektrumunda sadece W ve S atomlarının sırayla K ve L kabuklarından gelen elektron enerjileri görülmektedir. Bu analizde WS₂ sentezinin gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır. Ayrıca EDS analizindeki atomik orana bakıldığında 32,26:7,76 (0,48) oranında olduğu görülmektedir. WS₂ bileşiminde bir tungsten atomuna karşılık iki kükürt atomun karşılık geldiği dikkate alındığında sentezlenen ürünün WS₂ olduğunu EDS analiz de anlaşılmaktadır.



Şekil 5. a, b ve c) Sentezlenen WS₂'un farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve d) EDS analizi yapıldığı bölgenin görüntüsü.

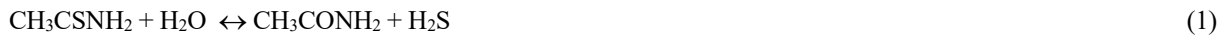


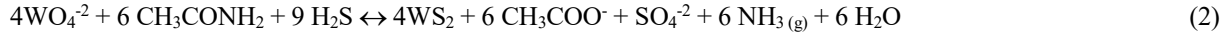
Lsec: 59.5 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Int.	% Hata	K oranı	Z	R	A	F
S _K	26.80	67.74	346.07	7.71	0.15	1.31	0.82	0.42	1.01
W _L	73.20	32.26	161.19	6.98	0.70	0.86	1.06	1.01	1.09

Şekil 6. Sentezlenen WS₂'un için yapılan EDS analizi

Yukarıdaki deneysel sonuçlara dayanarak, sümbül çiçeği benzer WS₂ nano flower sentezi için olası bir oluşum mekanizması önerilmektedir. Bilindiği gibi, Na₂WO₄' tın hidrotermal işlemde asidik ortamda WO_{3-x} dönüştürülmesi kolaydır [14]. Ayrıca tiyoasetamid, sulu ortamda CH₃CONH₂ + H₂S bozularak H₂S gazının çıkmasına sebep olur [15]. Ardından, WO_{3-x} hidrotermal proste H₂S yardımı ile WS₂'ye indirgenebilir. Kükürt (S) kaynağı olarak tiyoasetamid kullanılarak WS₂'nin sentezi için muhtemel reaksiyon aşağıda denklem 1 ve denklem 2'deki gibi ifade edilebilir:





4 SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, WS₂ hidrotermal yöntemle sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. 180, 200, 220 ve 240 °C'de gibi farklı sıcaklıklar ve 1/3, 1/5 ve 1/10 NaWO₄.2H₂O/CH₃CSNH₂ stokiomerik oranlarda hazırlanan çözelti karışımları ile deneyler yapılmıştır. Tungsten disülfid (WS₂) için 180 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sentez gerçekleşmediği görülmüştür. Ancak 180 – 240 °C'de sıcaklık arasında ise büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Tungsten disülfid (WS₂) sentezinde NaWO₄.2H₂O/CH₃CSNH₂ oranının daha önemli olduğunu anlaşılmıştır. İdeal oranın 1/5 olduğunu deneysel olarak belirlenmiştir. 1/3 ve 1/10 oranında yapılan denemelerde tungsten disülfid (WS₂) sentezi gerçekleşmiş fakat verim %10'dan daha az olduğu hesaplanmıştır. Sülfür kaynağının az veya fazla olması reaksiyon dengesini bozmakla birlikte ürün verimliliğini de düşürmektedir. İki basamaklı ve bir denge reaksiyonu olan WS₂ sentezinde deneysel parametreler iyi belirlenmelidir. Bu çalışma neticesinde tungsten disülfid (WS₂) sentezini için ideal şartlar, NaWO₄.2H₂O/CH₃CSNH₂ için stokiomerik oranın 1/5 ve sıcaklığın 180-240 °C' olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada analizlerin yapılmasında alt yapısı kullanılan Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezine (BUMER) ve merkezin yönetimi ve çalışanlarına; ayrıca deneysel çalışmalarda laboratuvar imkanlarını kullandığımız Doktor Öğretim Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ ve Doktor Öğretim Üyesi Fatma Nur TUZLUCA'ya, görüş ve önerilerinden yararlandığımız Doç. Dr. Mehmet Emin ARZUTUĞ'a, ve Doktor Öğretim Üyesi Arzu KANCA'ya katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] R. Lv *et al.*, "Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets," *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 1, pp. 56-64, 2014.
- [2] C. Tan and H. Zhang, "Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, pp. 2713-2731, 2015.
- [3] R. Lv *et al.*, "Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more," *Nano Today*, vol. 10, no. 5, pp. 559-592, 2015, doi: 10.1016/j.nantod.2015.07.004.
- [4] J. Luo, S. Zhang, M. Sun, L. Yang, S. Luo, and J. C. Crittenden, "A critical review on energy conversion and environmental remediation of photocatalysts with remodeling crystal lattice, surface, and interface," *ACS nano*, vol. 13, no. 9, pp. 9811-9840, 2019.
- [5] X. Yu, G. Zhou, and Y. Cui, "Mitigation of Shuttle Effect in Li-S Battery Using a Self-Assembled Ultrathin Molybdenum Disulfide Interlayer," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 3, pp. 3080-3086, 2018.
- [6] W. Cho *et al.*, "Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 20, pp. 6957-6960, 2018.
- [7] S. Liu, D. Li, G. Zhang, D. Sun, J. Zhou, and H. Song, "Two-Dimensional NiSe₂/N-Rich Carbon Nanocomposites Derived from Ni-Hexamine Frameworks for Superb Na-Ion Storage," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 40, pp. 34193-34201, 2018.
- [8] S. Karunakaran, S. Pandit, B. Basu, and M. De, "Simultaneous Exfoliation and Functionalization of 2H-MoS₂ by Thiolated Surfactants: Applications in Enhanced Antibacterial Activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 39, pp. 12634-12644, 2018.
- [9] W. Wang *et al.*, "Ultrathin Nanosheets Assembled Hierarchical Co/NiS_x@C Hollow Spheres for Reversible Lithium Storage," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 7, pp. 3435-3445, 2018.
- [10] N. Dhenadhayalan, T.-W. Lin, H.-L. Lee, and K.-C. Lin, "Multisensing Capability of MoSe₂ Quantum Dots by Tuning Surface Functional Groups," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 7, pp. 3453-3463, 2018.
- [11] M. Zeng, Y. Xiao, J. Liu, K. Yang, and L. Fu, "Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: from monomer design to assembly control," *Chemical reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6236-6296, 2018.
- [12] S. A. Han, R. Bhatia, and S.-W. Kim, "Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nano Convergence*, vol. 2, no. 1, p. 17, 2015.
- [13] M. Pumera and A. H. Loo, "Layered transition-metal dichalcogenides (MoS₂ and WS₂) for sensing and biosensing," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 61, pp. 49-53, 2014, doi: 10.1016/j.trac.2014.05.009.

- [14] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets," *Nature chemistry*, vol. 5, no. 4, p. 263, 2013.
- [15] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Two-Dimensional Materials: 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials (Adv. Mater. 7/2014)," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 982-982, 2014.
- [16] S. A. Han, R. Bhatia, and S.-W. Kim, "Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nano Convergence*, vol. 2, no. 1, 2015, doi: 10.1186/s40580-015-0048-4.
- [17] F. Schwierz, "Nanoelectronics: Flat transistors get off the ground," *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 3, p. 135, 2011.
- [18] Z. Chen, A. J. Forman, and T. F. Jaramillo, "Bridging the gap between bulk and nanostructured photoelectrodes: the impact of surface states on the electrocatalytic and photoelectrochemical properties of MoS₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 19, pp. 9713-9722, 2013.
- [19] M. Pumera, Z. Sofer, and A. Ambrosi, "Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage," *Journal of Materials Chemistry A*, Article vol. 2, no. 24, pp. 8981-8987, 2014, doi: 10.1039/c4ta00652f.
- [20] M. Wang, G. Li, H. Xu, Y. Qian, and J. Yang, "Enhanced Lithium Storage Performances of Hierarchical Hollow MoS₂ Nanoparticles Assembled from Nanosheets," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 1003-1008, 2013/02/13 2013, doi: 10.1021/am3026954.
- [21] D. Merki, S. Fierro, H. Vrubel, and X. Hu, "Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water," *Chemical Science*, 10.1039/C1SC00117E vol. 2, no. 7, pp. 1262-1267, 2011, doi: 10.1039/C1SC00117E.
- [22] M. R. Loghman-Estarki, H. Bastami, and F. Davar, "Synthesis of one-dimensional MS (M = Zn, Cd, and Pb) nanostructure by MAA assisted hydrothermal method: A review," *Polyhedron*, vol. 127, pp. 107-125, 2017, doi: 10.1016/j.poly.2017.01.057.
- [23] K. Sue *et al.*, "Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 7, pp. 634-638, 2006.
- [24] X. Li and H. Zhu, "Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications," *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 1, pp. 33-44, 2015, doi: 10.1016/j.jmat.2015.03.003.
- [25] X. Chen, H. Li, S. Wang, M. Yang, and Y. Qi, "Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide microspheres with nanorods," *Materials Letters*, vol. 66, no. 1, pp. 22-24, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.03.056.
- [27] S. Cao, T. Liu, S. Hussain, W. Zeng, X. Peng, and F. Pan, "Hydrothermal synthesis, characterization and optical absorption property of nanoscale WS₂/TiO₂ composites," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 68, pp. 171-175, 2015, doi: 10.1016/j.physe.2014.12.029.
- [28] S. Cao, C. Zhao, and L. Peng, "The 3D WS₂ microspheres: Preparation, characterization and optical absorption properties," *Materials Letters*, vol. 164, pp. 452-455, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.012.
- [29] S. Cao, C. Zhao, L. Peng, and T. Han, "Synthesis of uniform WS₂ nanoflowers via a sodium silicate-assisted hydrothermal process," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 4, pp. 3821-3825, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-4228-0.
- [30] S. Cao, T. Liu, W. Zeng, S. Hussain, X. Peng, and F. Pan, "Synthesis and characterization of flower-like WS₂ nanospheres via a facile hydrothermal route," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 10, pp. 4300-4305, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2164-z.
- [31] S. Cao, "Preparation of embedded circular disk and balls-like WS₂ nano/microstructures, photocatalytic properties and exposure to ethanol gas," *Materials Letters*, vol. 185, pp. 460-463, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.09.055.
- [32] S. Masimukku, Y.-C. Hu, Z.-H. Lin, S.-W. Chan, T.-M. Chou, and J. M. Wu, "High efficient degradation of dye molecules by PDMS embedded abundant single-layer tungsten disulfide and their antibacterial performance," *Nano Energy*, vol. 46, pp. 338-346, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.008.
- [33] J. Wang, Y. Wei, H. Li, X. Huang, and H. Zhang, "Crystal phase control in two-dimensional materials," *Science China Chemistry*, vol. 61, no. 10, pp. 1227-1242, 2018.