

类石墨烯过渡金属二硫化物的制备及应用研究进展

秦 涛¹, 常 恬¹, 张 文^{1,2}, 蒋丽娟¹, 李延超¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 国防科技工业核材料技术创新中心, 北京 102413)

摘 要: 二维过渡金属二硫化物(TMDCs)是一种具有类石墨烯层状结构的新型材料。由于其超薄的片层间距、巨大的比表面积、丰富的边缘位点、良好的化学稳定性和可调控禁带宽度等优异的理化性质,引起了光电器件、光催化剂、锂离子电池及超级电容器、固体润滑剂等领域研究者的广泛关注。介绍了类石墨烯 TMDCs 的基本结构,对其常用的制备方法及应用进行了重点综述,并展望了其未来研究的发展趋势和面临的挑战。

关键词: 二维过渡金属硫化物; 类石墨烯; 禁带宽度; 制备; 应用

中图分类号: TB383; TQ125.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)10-1023-07

Progress in Preparation and Application of Graphene-Like Transition Metal Sulfides

QIN Tao¹, CHANG Tian¹, ZHANG Wen^{1,2}, JIANG Lijuan¹, LI Yanchao¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. National Defense Technology Industry Nuclear Materials Technology Innovation Center, Beijing 102413, China)

Abstract: Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) are novel materials with a graphene-like layered structure. Due to ultra-thin interlayer spacing, large specific surface area, abundant edge sites, good chemical stability, and adjustable band gap width, it has caused widespread concern among researchers in the fields of optoelectronic devices, photocatalysts, lithium-ion batteries, supercapacitors, solid lubricants, etc. The basic structure of graphene-like TMDCs is introduced, and the commonly used preparation methods and applications are reviewed. Future development trends and challenges are also forecasted.

Key words: two-dimensional TMDCs; graphene-like; band gap; preparation; application

1 前 言

2004 年石墨烯的成功剥离掀起了二维材料领域的一股研究热潮。石墨烯凭借其优异的光、电、热、力学性能,现已被广泛应用于新能源电池、传感器、晶体管、生物医学等领域。然而,石墨烯的零带隙这一缺陷严重阻碍了其在光电领域的发展,也促使人们对类似结构的过渡金属二硫化物(TMDCs)展开新的探索。二维 TMDCs 是一种结构和性能类似甚至优于石墨烯的新型二维功能

材料,现已被应用于催化、润滑、传感器、能量存储等领域^[1-6]。值得一提的是,类石墨烯 TMDCs 的带隙可调控性这一特征,使其在光电子领域拥有较石墨烯更为广阔的应用前景^[7];此外,纳米尺度的 TMDCs 二维层状材料或将替代传统的三维体硅材料,用于更小规格、高性能的半导体或电子元器件的制造。不难预见,类石墨烯 TMDCs 将在下一代纳米光电子器件领域中得到广泛应用,并将成为未来很长一段时间内的研究热点。

2 类石墨烯过渡金属二硫化物的结构

TMDCs 的化学式可以表示为 MX_2 , M 代表过渡金属元素 Mo, W, Ta, Nb, V, Re; X 代表硫族元素 S, Se, Te^[8]。通过硫族元素和过渡金属元素的组合可形成 40 余种过渡金属硫化物材料,包含有金属(如 $NbTe_2$ 、 $TaTe_2$),半导体(如 MoS_2 、 WS_2 、 $MoSe_2$ 、 WSe_2),超导体(如 NbS_2 、 $NbSe_2$ 、 TaS_2),其中以 MoS_2 、 WS_2 为典型代表。TMDCs 晶体具有独特的“三明治” $X-M-X$ 层状结

收稿日期: 2019-07-31 修回日期: 2019-09-06

基金项目: 国防科技工业核材料技术创新基金项目(ICNM-2019-YZ-02); 陕西省重点研发计划项目(2019 ZDLGY05-06)

第一作者: 秦 涛,男,1981 年生,高级工程师

通讯作者: 常 恬,女,1994 年生,助理工程师,Email:
changtian1994@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201907029

构,属六方晶系^[7,9]。如图 1 所示,上下两层为硫族原子,金属原子处于中间层。与石墨烯类似,TMDCs 材料的单元层内靠共价键 $X=M-X$ 结合形成,层间以微弱的范德华力相结合,MoS₂ 的层间距为 0.65 nm。当 MoS₂ 由块体材料减薄至单层时,电子的跃迁方式由非竖直跃迁变为竖直跃迁,电子能带结构由间接带隙转变为直接带隙,光电转换效率提高。禁带宽度也随着层数的减小而增大,如块体 MoS₂ 和 WS₂ 的禁带宽度分别为 1.19 和 1.35 eV,单层时的禁带宽度变为 1.9 和 2.05 eV^[7,10]。

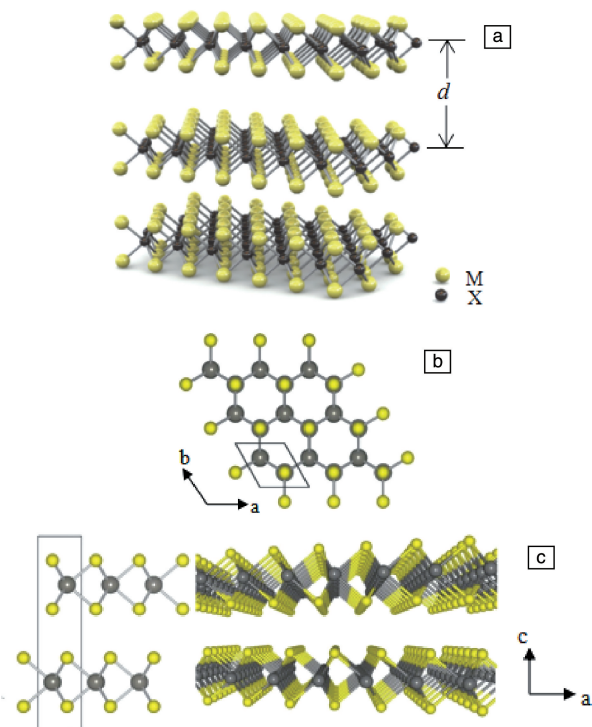


图 1 类石墨烯 TMDCs 的“三明治”结构(a)^[7], TMDCs 的原子结构俯视图(b)^[9]; TMDCs 的原子结构侧视图(c)^[8]

Fig. 1 “Sandwich” structure of graphene-like TMDCs(a)^[7], top view of the atomic structure of TMDCs (b)^[9], side view of the atomic structure of TMDCs (c)^[8]

3 类石墨烯过渡金属二硫化物的制备方法

类石墨烯 TMDCs 在光、电、热、力学等领域的潜在应用价值使得关于高性能二维 TMDCs 的制备成为当下的研究重点^[11]。同石墨烯类似,类石墨烯 TMDCs 的制备方法可以分为“自上而下”的剥离法以及“自下而上”的合成法两大类。“自上而下”法也就是由大到小,主要是通过物理方法将块体 TMDCs 剥离至单层或少层;“自下而上”即由小到大,是指通过化学合成法将原子、分子生长成纳米级薄膜。目前已通过微机械剥离法、液相剥离法、电化学锂离子插层法、化学气相沉积法和水热法等成功

制备出了 MoS₂、MoSe₂、WSe₂、WS₂ 等一系列单层过渡金属硫化物。

3.1 剥离法

3.1.1 机械剥离法

由于 TMDCs 的层间靠微弱的范德华力相结合,可以将其沿层间方向剥离成单层。机械剥离法^[12]是一种传统且相对成熟的二维材料制备技术,原理示意图如图 2,它是通过特制的粘性胶带将块体材料反复黏贴以克服分子间范德华力,剥离为少层或单层薄片。2004 年 Novoselov 等^[13,14]采用机械剥离法成功剥离出了石墨烯、BN、MoS₂、NbSe₂ 等单层二维晶体。由于不涉及化学反应,获得的二维纳米材料仍然保持其晶体结构和固有性质,且无杂质、表面缺陷少,适合于材料结构-性能关系的实验室研究。然而,该方法生产效率低、可控性较差,不适于大规模生产,在实际应用中存在一定的局限性。

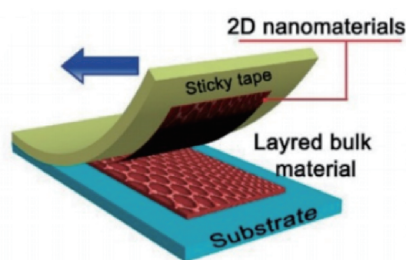


图 2 机械剥离法示意图^[12]

Fig. 2 Schematic description of scotch-tape method^[12]

3.1.2 液相剥离法

液相剥离法最先由 Coleman 团队提出,其基本原理是将层状材料溶于表面能与之相匹配的溶液中,借助超声波、热冲击、剪切等处理剥落出少层或单层的二维材料^[15]。液相剥离法可用于类石墨烯 TMDCs 的大规模制备,现已成功剥离出了 MoS₂、WS₂、MoSe₂、NbSe₂、TaSe₂、NiTe₂、MoTe₂ 等二维材料^[16-18],但该方法制备的样品纯度相对于机械剥离法的较低,且选择匹配溶液时应考虑表面能、溶解性、渗透性等因素。MoS₂ 纳米片在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂(表面能约为 70 mJ·m⁻²)中分散性最好,原因是剥离态和再聚集态之间的能量差非常小,即再聚集的驱动力很小,剥离的纳米片可稳定分散^[19]。水和乙醇被认为是剥离层状材料的“不良”溶剂,然而,根据汉森溶解度参数(HSP)理论评估溶剂和溶质之间的适应水平,计算出体积分数 45%乙醇-水混合物对 MoS₂ 的溶解度最高,这也与 MoS₂ 薄片的溶解度实验结果一致,紫外-可见吸收率在上述混合溶液达到最大值。水-乙醇混合体系是剥离和分散二维纳米材料的最经济、便捷的溶剂之一。Nicolosi 等^[20]综述了层状材料

的液相剥离进展, TMDCs 中常见的液相剥离机制示意图如图 3 所示^[21]。

(1) 超声辅助剥离: 将层状材料置于特定的溶液中, 利用超声波空化产生的强烈冲击波或微射流剥离出纳米片。Coleman 等^[15]通过超声辅助法在 NMP 中大量制得了单层到少层不同厚度的 MoS₂ 纳米片, 将 MoS₂ 纳米片与石墨烯复合可用作机械增强填料等。为防止超声波处理期间的过热, Sumesh 等^[22]使用带有冷却系统的探针声波仪 (Life Care 探针声波仪, 40 kHz, 200 W) 辅助剥离得到少层的 MoS₂、WS₂ 和 WSe₂。

(2) 离子或分子插层法。液体环境中, 离子或分子嵌入层间使得晶体膨胀、层间距增大, 从而在很大程度上削弱了层间粘合力。再通过超声波、热冲击、剪切等

处理剥落分散各层^[22, 23]。常用的插层剂有机金属化合物如丁基锂^[24]、H₂O^[25]、NH₃^[26]、Li⁺、H⁺等。Matte 等^[27]将 WSe₂ 通过 Li⁺ 插层剥离, 首先将 100 mg 的 WSe₂ 浸入 10 mL 正丁基锂的己烷溶液中, 并在 N₂ 气氛中 373 K 下回流 48 h。插层样品用己烷洗涤几次, 以去除多余的正丁基锂。将 Li 插层样品在蒸馏水中超声处理 10 min, 成功剥离出了横向尺寸为几微米的层状 WSe₂, 透射电镜照片如图 4。Mukkannan 等^[28]利用激光共聚焦显微镜和差分干涉显微镜技术相结合, 首次在电位控制下获得了 Li⁺ 在 MoS₂ 单晶电极中动态插层的原位图像。此方法制备出的二维层状材料质量较好且剥离程度较高, 缺点是对环境条件的敏感性较高, 而且插层引起的物理相变会导致 MoS₂ 半导体性质损失。

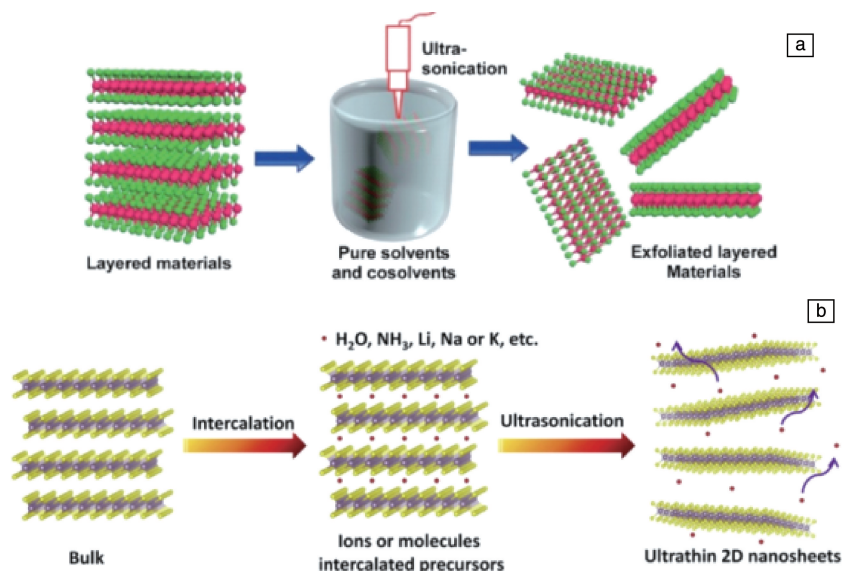


图 3 液相剥离机制示意图^[22]: (a) 超声辅助剥离, (b) 离子/分子插层剥离

Fig. 3 Schematic description of the main liquid exfoliation mechanisms^[22]: (a) sonication assisted exfoliation; (b) ions/molecules intercalation

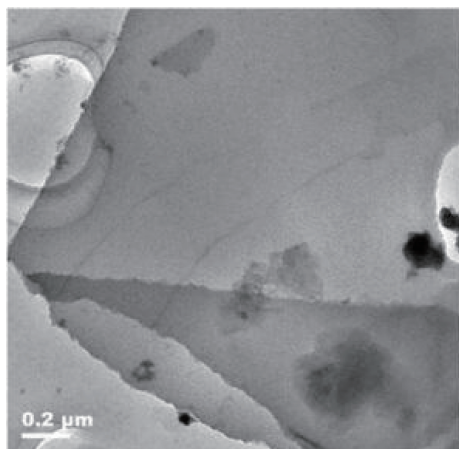


图 4 Li⁺ 插层法制备的层状 WSe₂ 的透射电镜照片^[27]

Fig. 4 TEM image of WSe₂ layers obtained by Li⁺ intercalation method^[27]

3.2 电化学插层法

功能性复合材料的合成和薄膜器件的制造需要大量具有溶液加工性的二维纳米材料。Huang 等^[29]开发了一种电化学锂插层方法以生产类石墨烯 TMDCs 材料 (如 MoS₂、WS₂、TiS₂、TaS₂、ZrS₂、NbSe₂、WSe₂ 等), BN 和石墨烯纳米片。

如图 5 所示^[29], 在一个锂离子电池装置中, 以块体层状材料为阴极、锂箔为阳极、水或乙醇溶液作为电解液。充电时锂离子嵌入到层状材料层间, 形成锂插层化合物; 放电时, 锂和水 (或乙醇) 反应产生氢气, 使得相邻层剥离。在超声波的剧烈作用下, 最终得到分散良好的纳米片。相比于 BuLi 化学锂插层法, 这种方法的反应时间较短、反应温度较低, 且可以通过监测放电曲线来控制锂的嵌入过程, 避免因锂嵌入不足而造成单层纳米

片的低产率, 或锂嵌入太多导致二维纳米材料的结构分解。但这种电化学制备过程可能会改变材料的本征电学性质, 限制其在电子器件上的应用。

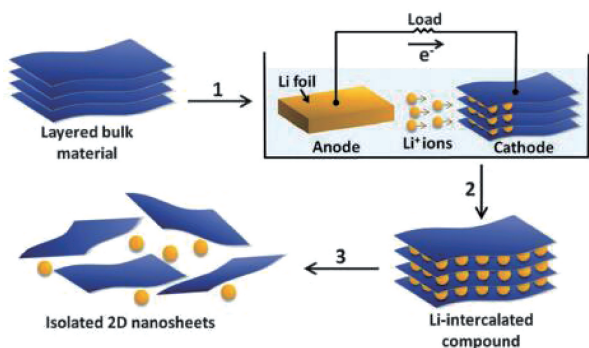


图 5 电化学锂离子插层法剥离过程示意图^[29]

Fig. 5 Schematic description of electrochemical lithiation and exfoliation process^[29]

3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质, 在衬底表面进行化学反应生成薄膜的方法。CVD 法制备 TMDCs 薄膜主要有一步法和两步法两种途径^[30, 31]。一步法是硫族元素与含金属元素的物质在管式炉中直接反应生成 MX_2 , 并沉积在 SiO_2 基底上; 两步法是在 SiO_2 基底上预先沉积一层金属薄膜, 然后将其和纯硫粉分别置于管式炉的中央高温区和边缘低温区, 在 N_2 气氛下硫化生成 TMDCs 薄膜。CVD 系统生长 MoS_2 和 WS_2 的装置示意图如图 6 所示^[30], Hüseyin 等^[32]分别以 MoO_3 、 WO_3 与 S 单质作为反应前驱体, 分别在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 气氛和 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 - H_2 混合气体条件下, 于 SiO_2/Si 基板上生长 MoS_2 和 WS_2 薄片。利用 Raman 光谱仪和 AFM 对合成的 MoS_2 和 WS_2 样品厚度进行表征。Raman 测试得到 E_{2g}^1 和 A_{1g} 的差值分别为 $(21.4 \pm 0.1)\text{ cm}^{-1}$ 和 $(64.5 \pm 0.2)\text{ cm}^{-1}$, 表明为单层 MoS_2 和 WS_2 ; AFM 厚度表征结果也证实成功合成了单层的 MoS_2 (0.67 nm) 和 WS_2 (0.76 nm) 薄片。

CVD 法能够制备高结晶度、层数可控且电子性能优良的大面积连续 TMDCs 薄膜, 是纳米薄膜与微电子器件

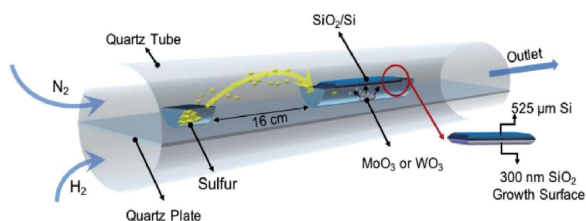


图 6 CVD 系统生长 MoS_2 和 WS_2 薄膜的装置示意图^[30]

Fig. 6 Schematic description of CVD system for the growth of MoS_2 and WS_2 layers^[30]

制造的首选方法, 但目前制备工艺还不成熟, 有待进一步研究^[33]。

在众多 TMDCs 中, 通过金属及金属化合物的硫化、硒化和碲化仅合成了基于 Mo 和 W 的类石墨烯 TMDCs。许多类石墨烯 TMDCs 由于它们的金属和金属氧化物前驱体具有高熔点而难以生产。Zhou 等^[34]提出了一种熔盐辅助化学气相沉积法, 并使用该方法成功合成了 47 种二维化合物, 包括 32 种二元化合物(基于过渡金属 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Pt, Pd 和 Fe)、13 种合金和两种异质结构化合物。该方法是通过熔盐降低反应物的熔点并促进中间产物的形成, 从而提高总反应速率, 为各种二维 TMDCs 的性质和潜在应用研究提供了机会。

3.4 水热及溶剂热法

水热及溶剂热法是从密闭反应容器高压釜的水溶液或有机溶剂中生长纳米材料的一种“自下而上”的化学合成法。Matte 等^[35]以钼酸或钨酸与硒脲为原料, 在 N_2 气氛下 773 K 保持 3 h 后冷却至室温, 得到了单层 $MoSe_2$ 和 WSe_2 纳米片。Feng 等^[36]以钼酸钠($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)、硫脲($SC(NH_2)_2$)、草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)为前驱体, 去离子水为介质, 采用低温水热法成功合成了类花朵状 MoS_2 纳米片微球。草酸作为还原剂, 其浓度对控制花状 MoS_2 纳米片微球的形态和大小具有重要作用。如图 7 所示, 随着草酸浓度的增加, 类花朵状 MoS_2 微球粒径逐渐减小。

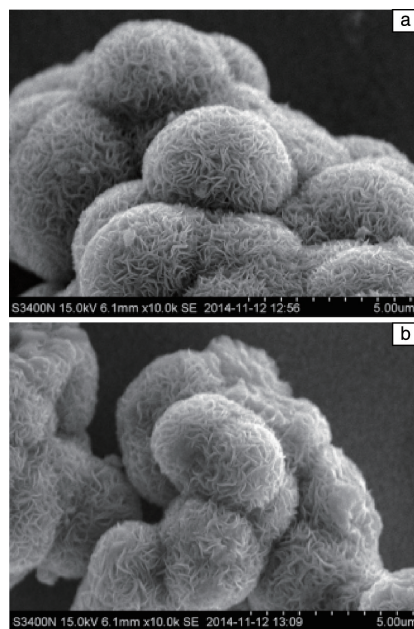


图 7 不同草酸浓度下制备的 MoS_2 粉末扫描电镜照片^[36]:

(a) $0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $0.0375\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 7 SEM images of MoS_2 powders prepared at different oxalic acid concentrations^[36]: (a) $0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $0.0375\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

水热及溶剂热法操作简便、反应条件温和、样品纯度高, 可以通过调控工艺合成多种形貌的纳米级 TMDCs^[37]。但一般制得的产品结晶性较差, 且存在反应过程的非可视性、反应时间较长、产量较小、薄膜厚度不可控的缺点。

4 类石墨烯过渡金属二硫化物的应用

TMDCs 因其独特的层状结构、巨大的比表面积、可调的禁带宽度等物化性质, 在锂离子电池、超级电容器、固体润滑、催化等领域备受关注。

4.1 锂离子电池

石墨材料是目前应用较多的锂离子电池负极材料, 具有良好的循环寿命, 但理论比容量较低 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 难以满足现代高容量电子设备的需求。因此, 开发更高比容量、充放电效率和循环稳定性的新型负极材料具有十分重要的意义。类石墨烯 MoS_2 具有高的比容量 ($\sim 670 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 且由弱范德华力相结合的层间易于 Li^+ 插入, 还可以缓冲电池结构的体积膨胀, 因此是一种理想的锂离子电池插层材料^[38]。尽管 MoS_2 具有很高的锂存储容量, 但层间电子/离子导电性的迟滞现象导致其充放电效率和循环稳定性仍不理想, 限制了其在高性能锂离子电池中的应用。研究发现, 通过构建类石墨烯 MoS_2 -高导电性柔性碳纳米复合材料, 可以显著改善 TMDCs 的团聚现象及表面使用率等问题, 提高电极材料的倍率性和循环稳定性^[39, 40]。

Ye 等^[41]以聚二甲基氯化铵 (PDDA) 为助催化剂, 在氧化石墨烯片存在下, 采用水热法合成了 MoS_2 /石墨烯二维层状复合材料。 MoS_2 /石墨烯的强异质结构为 Li^+ 的嵌入和扩散提供了更多的位点和通道, 且利于电解质的进入。在 MoS_2 与石墨烯的协同作用下, MoS_2 /石墨烯复合材料的可逆储锂性能显著改善。当 PDDA 单体浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 复合材料的可逆容量高达 $1100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在电流密度为 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、900 次循环后, 可逆容量仍保持在 $856 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[42]设计了一种改进的模板法合成了一种增强电化学性能的 $\text{C}@\text{MoS}_2@\text{C}$ 层状空心球体, 样品在 0.1 C 下初始放电容量为 $1372.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环性能相当稳定, 200 个循环内 1 C 下每循环衰减 0.026% 。

4.2 柔性超级电容器

超级电容器相比于锂离子电池具有更高的比功率, 是一种更有前景的能量存储与转换器件。以过渡金属硫化物为代表的赝电容电极材料因具有高的电导率、机械稳定性及热稳定性而成为当下研究的热点^[43]。电极材料是超级电容器的关键材料, 其电容性能和稳定性直接决定着超级电容器的综合性能及应用范围。剥离的

MoS_2 纳米片倾向于重新堆叠导致电容性能变差, 常见的解决方法是将石墨烯、碳纳米管和导电聚合物纳米材料作为 MoS_2 纳米片层间的间隔物^[44, 45]。例如, 使用石墨烯粉末和剥离的 MoS_2 纳米片在真空过滤产生的柔性 MoS_2 /石墨烯薄膜在含水电解质 (Na_2SO_4) 中以对称纽扣电池排列进行 10 000 次循环后, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下电容达到 $11 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比电容显著增加 (高达 800%)^[46]。除了 MoS_2 之外, WS_2 和 VS_2 基 TMDCs 柔性电极也已被陆续开发。Feng 等^[26]开发了一种氨气辅助法, 剥离出了少于 5 层的超薄 VS_2 纳米片, 并将其用于构建超级电容器电极。该电极在 BMIM-PVA 电解液中的比电容达到了 $4760 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且在 1000 次充放电循环后也没有明显的衰减。

4.3 固体润滑剂

二维层状 TMDCs 材料由 $X=M=X$ 原子共价键结合形成层状结构, 层与层之间靠微弱的范德华力相连接, 极易发生滑移; 另外, 纳米级 TMDCs 材料具有极大的比表面积, 且裸露在外侧的 S 原子对金属有强烈的吸附作用, 能够形成牢固的润滑膜, 使其表现出优异的摩擦学性能。

被誉为“润滑之王”的纳米 MoS_2 颗粒 (摩擦系数约为 $0.03 \sim 0.09$) 已被广泛应用于润滑油中。例如, 美国 Petrol Moly 公司开发的一种含 MoS_2 纳米颗粒的新型环保发动机油, 可以降低油耗, 减少 NO_x 的排放量^[47]。相比于 MoS_2 , WS_2 的层间距略大, 摩擦系数更低 (约为 $0.03 \sim 0.05$), 抗辐射性优于 MoS_2 、石墨、富勒烯等材料。因此, WS_2 不仅适用于常规润滑条件, 也可用于高温、高压、高真空、高负荷、腐蚀性、辐射介质等苛刻的工作环境^[48], 是科学界公认的润滑效果最好的固体润滑剂之一。因其良好的抗辐射性, 常作为一种高性能润滑材料应用于航空航天等领域。关于固体润滑剂的开发, 大多数研究都集中在摩擦系数的降低上。然而, 机械部件不仅需要稳定的润滑膜来减少摩擦, 还需要良好的耐磨性来延长寿命。Watanabe 等^[49]通过多靶 RF 溅射制备了 WS_2 / MoS_2 纳米级多层膜及单层 MoS_2 和 WS_2 膜, 并进行球盘磨损试验和非压痕试验来研究其耐磨性能。相比于单层 MoS_2 或 WS_2 膜, WS_2 / MoS_2 多层膜在空气中的摩擦性能较好, 摩擦系数低至 0.05 , 磨损寿命提高了约 7 倍。摩擦过程中, 润滑剂 MoS_2 和 WS_2 在摩擦表面形成一层易剪切的润滑膜, 能有效降低摩擦系数, 同时能渗进表层修复受损的摩擦表面, 提高机械部件的抗磨能力和承载能力。

4.4 催化剂

类石墨烯 TMDCs 材料因其独特的层状结构、大的比表面积以及高的表面活性等特点, 成为半导体催化领域

中的研究热点^[50-52]。目前, N 型金属氧化物半导体 TiO₂ 因其无毒、稳定和廉价在光催化中应用最为广泛, 但是大的禁带宽度(3 eV 以上)使其对太阳光的吸收只在紫外光范围内, 只占太阳光的 3 % 左右, 严重影响其使用效率。相比之下, MoS₂ 的带隙宽度为 1.19~1.9 eV, 对可见光具有很强的吸收作用, 在光催化方面具有较大的应用潜力。同时含有活性边缘位点和化学惰性面的二维层状 MoS₂ 有望成为水解制氢用铂基催化剂的一种非贵金属替代材料^[53]。Wan 等^[54] 合成了具有大拉伸应变和丰富活性边缘位置的单层 MoS₂ 薄片, 用作电化学析氢反应(HER)的催化剂。电化学 HER 活性随 MoS₂ 催化剂边缘位点的数量线性增加。边底比为 0.33 μm⁻¹, 单层 MoS₂ 表现出优越的催化活性, 例如电流密度为 10 mA · cm⁻² 时的 185 mV 的电势, Tafel 斜率为 45 mV · dec⁻¹, 交换电流密度 50.9 μA · cm⁻²。Ding 等^[55] 通过一步水热法制备二硫化钼/氧化石墨烯(MoS₂/GO)复合水凝胶, 该 MoS₂/GO 纳米复合材料在 60 min 内对亚甲基蓝(MB)在太阳光照射下最大降解率为 99%, 光催化活性明显优于常用光催化剂 TiO₂。

5 结 语

类石墨烯 TMDCs 作为一类新兴的二维材料, 因其优异的理化特性在能量存储、催化、润滑、光电器件等领域应用潜力巨大。本文在介绍了 TMDCs 材料的结构, 综述了类石墨烯 TMDCs 的常用制备方法及应用研究现状。关于 TMDCs 材料的相关研究虽然取得了一定的成果, 但远不及石墨烯成熟, 还存在许多科学问题有待进一步探索。

(1) 大规模可控制备出高质量的单层或少层类石墨烯 TMDCs 材料, 是其在各个领域得以应用的前提。现有制备工艺或存在生产效率低、剥离程度不高、层数不可控, 或存在样品纯度低、结晶性差等不足。因此, 优化及改进现有制备方法是目前类石墨烯 TMDCs 研究的当务之急。

(2) 剥离后的二维 TMDCs 在实际应用中易发生重新堆叠, 影响其光、电、电化学性能。研究发现, 通过表面改性或复合的方式构建类石墨烯 TMDCs 基异质结构材料可以提高 TMDCs 片层结构的稳定性, 一定程度上可以增强其各方面性能。然而, 关于类石墨烯 TMDCs 基异质结构协同作用机制还有待更加细致和深入的研究。

(3) 类石墨烯 TMDCs 具有层数依赖性的禁带宽度, 与可见光能量相当、较大的开关比等优异的光电性质, 在光电子器件方面有着光明的应用前景。然而, 现阶段的研究尚处于对其性质的探索阶段, 如何有效调控其物

理性能使之服务于器件应用, 仍需进一步探索。

参考文献 References

- [1] LI X, ZHU H. Journal of Materiomics[J], 2015, 1(1): 33-44.
- [2] PENG B, ANG P K, LOH K P. Nano Today[J], 2015, 10(2): 128-137.
- [3] MCDONNELL S J, WALLACE R M. Thin Solid Films[J], 2016, 616: 482-501.
- [4] DUTTA S, DE S. Materials Today: Proceedings[J], 2018, 5(3): 9771-9775.
- [5] 王乐政, 周敏. 化工新型材料[J], 2017(07): 36-38+41.
WANG L Z, ZHOU M. New Chemical Materials[J], 2017(07): 36-38+41.
- [6] 张忠卫, 陈杰. 中国材料进展[J], 2017, 36(2): 141-148.
ZHANG Z W, CHEN J. Materials China[J], 2017, 36(2): 141-148.
- [7] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Nature Nanotechnology[J], 2011, 6(3): 147-150.
- [8] KUMAR N A, DAR M A, GUL R, et al. Materials Today[J], 2015, 18(5): 286-298.
- [9] HUO N, LI Y, KANG J, et al. Applied Physics Letters[J], 2014, 104(20): 202-206.
- [10] AHMADI A, SHOUSHARI M Z. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2019. DOI: 10. 1007/s10854-019-00936-7.
- [11] 宋晓琳, 陈贵锋, 关丽秀, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(12): 31-35.
SONG X L, CHEN G F, GUAN X L, et al. Materials China[J], 2017. 36(12): 31-35.
- [12] EBBESEN T W, HIURA H. Advanced Materials[J], 1995, 7(6): 582-586.
- [13] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Science[J], 2004, 306(5696): 666-669.
- [14] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHIEDIN F, et al. Proc Natl Acad Sci USA[J], 2005, 102(30): 10451-10453.
- [15] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Science[J], 2011, 331(18): 568-571.
- [16] COLEMAN, JONATHAN N. Accounts of Chemical Research[J], 2013, 46(1): 14-22.
- [17] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, et al. Nano Letters[J], 2011, 11(12): 5111-5116.
- [18] SMITH R J, KING P J, LOTYA M, et al. Advanced Materials[J], 2011, 23(34): 3944-3948.
- [19] CUNNINGHAM G, LOTYA M, CUCINOTTA C S, et al. ACS Nano[J], 2012, 6(4): 3468-3480.
- [20] NICOLASI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M G, et al. Science[J], 2013, 340(6139): 1226419-1226419.
- [21] ZHANG H. ACS Nano[J], 2015, 9(10): 9451-9469.
- [22] Sumesh C K. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2019, 9. DOI: 10. 1007/s10854-019-00703-8.
- [23] WU C, LU X, PENG L, et al. Nature Communications[J], 2013, 4

- (9): 2431.
- [24] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(28): 10274–10277.
- [25] ZHU Y, PENG L, CHEN D, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(1): 742.
- [26] FENG J, SUN X, WU C Z, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(44): 17832–17838.
- [27] MATTE H S, PLOWMAN B, DATTA R, *et al.* Dalton Trans[J], 2011, 40(40): 10322–10325.
- [28] MUKKANNAN A, KAJITA T, ITOH T, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2016, 138(10): 3355–3361.
- [29] HUANG X, ZENG Z, ZHANG H. Chemical Society Reviews[J], 2013, 42(50): 1934.
- [30] CONG C, SHANG J, WU X, *et al.* Advanced Optical Materials[J], 2014, 2(2): 131–136.
- [31] JI Q, ZHANG Y, ZHANG Y F, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2014, 44(9): 2587–2602.
- [32] HUSEYIN S, AYBERK Ö, BUSRA Y, *et al.* Journal of Materials Science Materials in Electronics[J], 2018, 29(10): 1–8.
- [33] 项昂之. 大尺寸二硒化钨薄膜的 CVD 法可控制备及其光学性质研究[D]. 兰州大学, 2014.
- XIANG A Z. Large-Sized WSe₂ Film: Its Controllable Preparation by CVD Method and Optical Properties[D]. Lanzhou University, 2014.
- [34] ZHOU J, LIN J, HUANG X, *et al.* Nature[J], 2018, 556(7701): 355–359.
- [35] MATTE H S S R, PLOWMAN B, DATTA R, *et al.* Dalton Transactions[J], 2011, 40(40): 10322–10325.
- [36] FENG G, WEI A, ZHAO Y, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2015, 26(10): 8160–8166.
- [37] MA C B, QI X, CHEN B, *et al.* Nanoscale[J], 2014, 6(11): 5624–5629.
- [38] XU X, FAN Z, DING S, *et al.* Nanoscale[J], 2014, 6(10): 5245–5250.
- [39] CAO X, SHI Y, SHI W, *et al.* Small[J], 2013, 9(20): 3433–3438.
- [40] 胡平, 陈震宇, 王快社, 等. 化工学报[J], 2017, 68(4): 1286–1298.
- HU P, CHEN Z Y, WANG K S, *et al.* Journal of Chemical Industry and Engineering(China)[J], 2017, 68(4): 1286–1298.
- [41] YE J, CHEN W, CHEN Q, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2016, 190: 538–547.
- [42] LI Z, OTTMANN A, ZHANG T, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(8): 3987–3994.
- [43] HAN Y, GE Y, CHAO Y, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2018, 27: 57–72.
- [44] DUTTA S, DE S. Materials Today: Proceedings[J], 2018, 5(3): 9771–9775.
- [45] JAVED M S, DAI S, WANG M, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 285: 63–69.
- [46] BISSETT M A, KINLOCH I A, DRYFE R A. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(31): 17388–17398.
- [47] CORMITIUS T. Lubricants World[J], 2003, 13(9): 28–31.
- [48] 朱雅君, 张学斌, 冀翼, 等. 广州化工[J], 2012, 40(3): 4–6.
- ZHU Y J, ZHANG X B, JI Y, *et al.* Guangzhou Chemical Industry[J], 2012, 40(3): 4–6.
- [49] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Surface & Coatings Technology[J], 2004, 183(2–3): 347–351.
- [50] LIU S, HUANG S. Applied Surface Science[J], 2017, 425: 478–483.
- [51] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Journal of the American Chemical Society[J], 2012, 134(15): 6575–6578.
- [52] JIA T, KOLPIN A, MA C, *et al.* Chemical Communications[J], 2014, 50(10): 1185–1188.
- [53] SINGH N, JABBOUR G, SCHWINGENSCHLOGL U. European Physical Journal B[J], 2012, 85(11): 392.
- [54] WAN Y, ZHANG Z, XU X, *et al.* Nano Energy[J], 2018: S2211285518300958.
- [55] DING Y, ZHOU Y, NIE W, *et al.* Applied Surface Science[J], 2015, 357: 1606–1612.

(编辑 张雨明)