

二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备技术及其应用

沈永才*, 徐 菲, 吴义恒

(安庆师范学院物理与电气工程学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 综述近年来二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备技术及其应用, 重点介绍了二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备方法, 包括微机械剥离法、化学气相沉积法、电化学法、液相剥离法等, 并对二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备技术和应用前景进行了展望。

关键词: 过渡金属硫族化合物; 二维纳米材料; 制备方法

中图分类号: O614.6; TM91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0030-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.008

Preparation of two-dimensional transition-metal dichalcogenides and its applications

SHEN Yong-cai*, XU Fei, WU Yi-heng

(School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Normal College, Anqing 246133, China)

Abstract: The preparations of two dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) and its applications are introduced. Various routes for the preparation of 2D TMDs, including mechanical stripping method, chemical vapor deposition method, electrochemical method and liquid phase stripping method are focused. The prospects of the preparation technologies and their applications in the future are also proposed.

Key words: transition-metal dichalcogenides; two-dimensional layered nanomaterials; preparation

2004年石墨烯的问世,掀起了二维纳米材料在物理化学领域中的研究热潮^[1]。随着二维纳米材料研究热潮的兴起,被誉为“无机石墨烯”的过渡金属硫族化合物纳米材料因具有类石墨烯物理化学性质,在光电子、生物、能源等领域展现出巨大的应用潜力,而引起研究人员的广泛关注^[2-5]。

2D TMDs 纳米材料所展现出的性质同石墨烯存在一定的差异,且在一定程度上弥补了石墨烯的不足。石墨烯的电子迁移率在 2 K 下高达 $10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[6], 在室温下的电子迁移率也能高达 $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[7], 但由于未经过处理的石墨烯没有能带间隙,从而导致了基于石墨烯的场效应晶体管不能有效地关闭且开关比较低。石墨烯固然可以通过改变其自身的纳米结构^[8-10]或通过一系列化学功能化方法^[11]改变相应的缺陷,但这些方法无疑在一定程度上大大地提高了器件制备的难度系数并降低了场效应晶体管的电子迁移率。相比较而言,2D TMDs 纳米材料持有 1~2 eV 可调控的带隙范围,使得其在场效应晶体管和光电器件领域中有相当大的应用前景。

目前,纳米材料的制备方法一般分为物理法和化学法。其中一般的物理方法对于实验所需仪器设

备及反应条件较为苛刻,而一般的化学方法较为简单、灵活。本文中首先对 2D TMDs 纳米材料极其特性做了简单介绍,然后重点概述了 2D TMDs 常用的几种制备方法。

1 2D TMDs 纳米材料

1.1 TMDs 简介

过渡金属硫族化合物(TMDs)是一类具有层状结构的化合物,这一类材料可以用 MX_2 表示,这里的 M 代表 IV 族的元素(Ti、Zr、Hf 等)或 V 族元素(V、Nb 或 Ta)又或 VI 族元素(Mo、W 等);而 X 代表的是硫族元素(S、Se 或 Te),具体如图 1^[12]所示。这些材料按 X-M-X 形式形成硫族元素的原子被

MX ₂																	
M: 过渡金属元素																	
X: 硫族元素																	
H																	He
Li	Be																
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ce	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

图 1 TMDs 在元素周期表中的分布

收稿日期:2015-06-01;修回日期:2015-10-11

基金项目:安庆师范学院博士启动专项基金资助项目(安庆师范学院[044-140001000024])

作者简介:沈永才(1987-),男,博士,讲师,研究方向为硫族化合物纳米材料,0556-5675904,sys1015@sina.com。

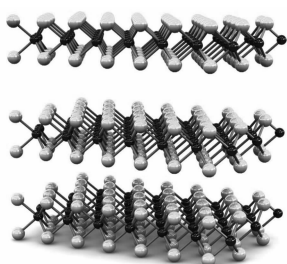


图 2 TMDs(MX_2) 晶体结构示意图

图 2 TMDs(MX_2) 晶体结构示意图

1 个金属原子隔开在 2 个六角边形的平面内的层状结构,构成类似三明治的结构,如图 2^[2]所示。所有 TMDs 的整体结构是六角形或是菱形,从金属导体到半导体分布不等^[13-14]。

1.2 2D TMDs 的结构和特性

由于 2D TMDs 的独特晶体结构和电子结构,使得它们光学、电学、力学、热学等性质与普通块状 TMDs 差异很大,而与石墨烯具备相似的物理化学性质,并有望在有些光电子领域替代石墨烯^[15-17]。因此,近期关于 2D TMDs 中层数与性质之间的相关性研究引起了科研人员的极大兴趣。例如,一些半导体 TMDs 在从块状剥离到单层时发生能带跃迁(具体如图 3^[18]所示),从间接带隙半导体转换为直接带隙半导体:块状 MoS_2 间接能带隙为 1.3 eV,而单层 MoS_2 直接带隙为 1.8 eV。直接带隙直接导致单层 MoS_2 的光致发光性能,这为以 MoS_2 为代表的 2D TMDs 在光电器件及能源存储等方面提供了很大的应用平台。另外,单层 MoS_2 的电子结构还能发生谷极化,但是在双层 MoS_2 中未曾出现。一般情况下,包括石墨烯和 2D TMDs 在内的二维纳米材料中,其性质与其层数的多少有很大的相关性。

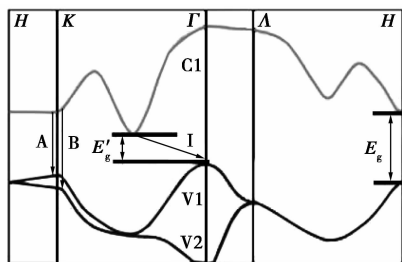


图 3 TMDs 的能带图

2 2D TMDs 纳米材料的制备方法

纳米材料的制备方法一般分为物理法和化学法。其中一般的物理方法对于实验所需仪器设备及反应条件要求较为苛刻,而一般的化学方法较为简

单、灵活。关于 2D TMDs 纳米材料的制备及其性质早已被研究,到目前为止,已有多种制备方法来制备 2D TMDs,以 MoS_2 和 WS_2 为例,主要方法有以下 6 种:微机械剥离法^[19]、化学气相沉积法^[20]、胶体化学法^[21]、电化学法^[22]、液相剥离法^[19]及化学插层法^[19]。

2.1 微机械剥离法

微机械剥离法是使用黏性胶带将其粘在过渡金属硫族化合物块状材料上然后撕开,不断地重复这一过程即获得少数层甚至单层过渡金属硫族化合物纳米材料(如图 4^[19]所示)。这种方法的基本原理是,利用胶带的黏附力减小过渡金属硫族化合物层与层之间的范德华作用力,从而剥离得到少数层甚至单层的二维纳米材料。不难发现,由于这种方法大多需要涉及精密的操作来施加微小的机械力,研究人员又将它命名为微机械剥离法。到目前为止,利用微机械剥离法获得的 TMDs 纳米材料(如 MoS_2 纳米片)的质量是最好的,且该法操作简单、需耗成本低,但是这种方法无法实现材料的宏量制备且重复性较差,难以满足工业领域的需求。

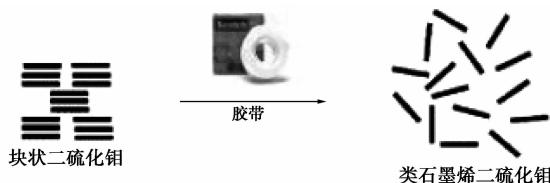


图 4 微机械剥离法制备 2D TMDs

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是一种化学气相生长法,简称 CVD(chemical vapor deposition)技术。这种方法是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物的单质气体供给基片,利用加热、等离子体、紫外光乃至激光等能源,借助气相作用或在基片表面的化学反应(热分解或化学合成)生成要求的薄膜。Lee 等^[20]在氮气保护下通过将硫粉与三氧化钼(MoO_3)粉末加热至蒸发,一层 Mo 原子慢慢沉积在硫粉基片的表面,得到单层的 MoS_2 纳米薄膜(如图 5 所示)。

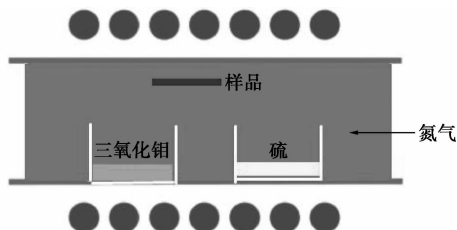


图 5 化学气相沉积法制备 2D TMDs

这种方法得到的产物纯度较高,但是实验所需温度过高且由于 MoS_2 纳米薄膜的厚度取决于其前驱体的浓度而导致该方法的可控性较差。

2.3 胶体化学法

该方法的过程是将一维纳米棒转换为二维纳米薄膜的一种化学反应过程。2007年 Seo 等^[21]以 WS_2 为例,通过这种方法制备出了 2D WS_2 纳米薄膜,具体如图 6 所示。首先,在氩气保护下,将 40 mg 的氧化钨 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米棒、(1.45 g、6 mmol) 十六烷基胺一同加入三口圆底烧瓶;其次,将上述烧瓶在真空的情况下加热至 100°C 1 h 后加热至 250°C ;最后,在烧瓶内注入 0.12 mL、2 mmol 的 CS_2 ,进一步加热至 330°C ,反应过程中溶液从蓝色变成棕黑色,10 min 后形成单层的纳米层状晶体,30 min 后形成多层的纳米层状晶体,1 h 后形成将近 6 层的纳米层状晶体。这种方法也就是所谓的“形状-转换”法,同时适用于 MoS_2 、 GeS_2 、 TiS_2 等单层或多层纳米薄膜的制备。这种方法的优点在于简单方便,但是由于制备出的二维纳米薄膜的横向尺寸取决于一维纳米棒的纵向尺寸而导致该方法的可控性和重复性较差。

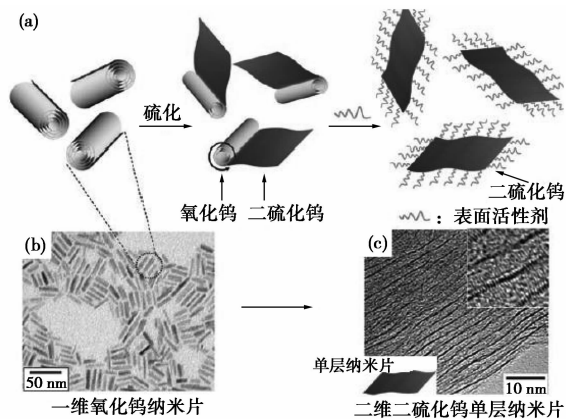


图6 胶体化学法制备 2D TMDs

2.4 电化学法

电化学方法是将 TMDs 块体材料作为阴极材料于电解池中进行电解,通过减小块体材料中层与层之间的范德华作用力,从而得到分离的 2D 纳米材料(具体过程如图 7 所示)。这里以 MoS_2 为例^[22]:过程 1 涉及到阳极材料、阴极材料及电解液的配置问题。该方法使用 Li 金属箔片作为阳极材料,而阴极材料是将按照 MoS_2 : 乙炔: PVDF (聚偏二氟乙烯) 为 80: 80: 10 的比例形成的泥浆悬浮液涂在铜金属箔片上,随后在真空下干燥 12 h 即可获得,电解液是由 1 mol/L LiPF_6 和按 EC (碳酸乙烯酯): DMC

(碳酸二甲酯) = 1: 1 的比例形成的混合物配置而成。过程 2 是当开始通电时,阳极材料开始电离出 Li 离子,当 Li 离子插入到 MoS_2 的块状材料之间即可得到 Li_xMoS_2 的混合物,放电过程结束后,用丙醇清洗 Li_xMoS_2 混合物以除去残余的电介质 LiPF_6 。过程 3 是在密闭的瓶内,将得到的 Li_xMoS_2 溶在水或乙醇中,然后进行超声分散,在分散过程中有气体和透明的悬浮液生成,取出悬浮液进行离心分离即可得到分离的 2D MoS_2 纳米材料。当然这种方法不仅适用于 2D MoS_2 纳米材料的制备,也同样适用于其他 2D TMDs 纳米材料的制备,如 WS_2 、 TaS_2 、 TiS_2 、 ZrS_2 等。这种方法可控性较好、耗时较少且在室温下就能进行,所需条件不苛刻。然而,此方法的缺点在于通电的过程中可能导致 MoS_2 的分解以形成 Mo 纳米颗粒和 Li_2S ,造成剥离得到的 2D MoS_2 纳米材料的纯度不高且无法实现宏量制备。

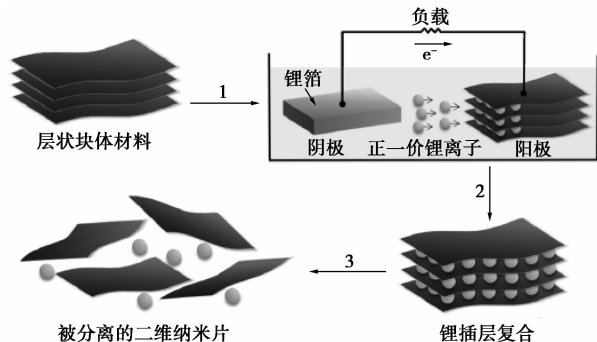


图7 电化学法制备 2D TMDs

2.5 液相剥离法

液相剥离法的工作原理是将少量粉末状的块状材料分散于溶剂中,形成低浓度分散液,利用超声波破坏块状材料层与层间范德华作用力,进行层层剥离,从而得到含有大量均匀的多层甚至单层的纳米薄膜溶液(如图 8 所示)。液相剥离法一般分为有机溶剂剥离法和水相表面活性剂法。2011年, Coleman 等^[23]发展了基于超声剥离的二维纳米材料的制备策略,以 *N*-甲基吡咯烷酮为反应溶剂, MoS_2 粉末为反应物质,在超声波细胞粉碎仪的作用下进行超声,通过离心分离、真空干燥获得 MoS_2 纳米片。理想溶剂的选取一般须满足 2 个条件:①在一定的时间内能使层状材料分散开来;②分散后的材料能够有效地被剥离。一般选择的有机溶剂有 *N*-甲基吡咯烷酮、*N*-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、异丙醇、丙酮等。2011年, Smith 等^[24]发展了基于水相剥离二维纳米材料的制备策略,于水溶液中添加表面活性剂以改变反应溶液体系中的

表面张力,而达到能够很好地剥离过渡金属硫族化合物块体材料,获得 2D 纳米材料水溶液。液相剥离法实现了 MoS_2 等多种 2D TMDs 纳米材料的批量制备,但是该方法剥离效率较低,仍然难以制备得到片层较薄的材料。

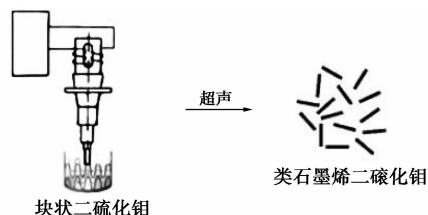


图 8 液相剥离法制备 2D TMDs

2.6 化学插层法

锂离子化学插层法的基本原理是将正丁基锂插入到 MoS_2 粉末中,形成 Li_xMoS_2 化合物,再通过与水发生剧烈反应,产生大量氢气以增大 MoS_2 粉末中层与层之间的间距,减小其层与层间范德华作用力,从而获得少数层或大量单层的 MoS_2 纳米片(具体如图 9 所示)。Joensen 等^[25]早在 1986 年,通过该方法获得大量单层 MoS_2 纳米片且剥离效率高,但是条件较为苛刻,需要严格的无水无氧反应和后续处理过程。其具体反应过程^[25]如下:

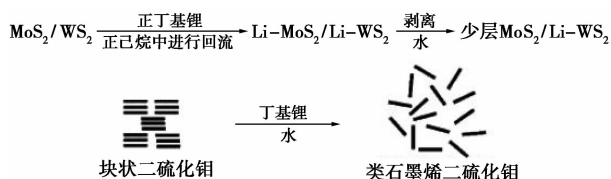


图 9 化学插层法制备 2D TMDs

3 结语与展望

单层或少数层二维过渡金属硫族化合物纳米材料因其独特的电子结构和物理化学性质,在材料领域中具有广泛的应用前景。在锂电池阳极材料应用领域中,以 MoS_2 为代表的 TMDs 纳米材料相对于石墨烯或其衍生物具有更高存储容量,且循环性能较佳。在电催化产氢领域,以 MoS_2 、 WS_2 为代表的 2D TMDs 纳米材料已崭露头角,且众多研究者已证明,通过改变 MoS_2 纳米片的多晶型结构这一简单可行的方法可以提高其作为析氢电催化剂的催化活性。此外, MoS_2 因其稳定性好、廉价易得、无毒、自然含量较丰富等特点而成为光催化制氢领域中 Pt 类贵金属的新型替代材料。然而,研究催化剂和半导体适合的含量比值,也是提高光催化活性的一大关键

问题。纳米结构材料因在光学、电学方面与块体材料展现出完全不同的特性,可在开发高效率太阳能电池领域得到广泛应用。其中,石墨烯和单层 TMDs 纳米材料因具备独特的物理化学性质而成为下一代超薄光电器件领域中的重点研究对象。

尽管二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备技术也发展多年,但是多以结构与形貌不可控的普通合成方法为主,仍然缺乏操作简单,可大量制备结构规整、尺寸可控的纳米片材料,在制备技术领域中仍有诸多问题需要解决。随着研究的不断深入,二维过渡金属硫族化合物纳米材料的制备及应用将得到进一步的发展。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666 – 669.
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS_2 transistors [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147 – 150.
- [3] Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, *et al.* Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101 (1): 014507 (1) – 014507(5).
- [4] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S. How good can monolayer MoS_2 transistors be? [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9): 3768 – 3773.
- [5] Lee K, Kim H Y, Lotya M, *et al.* Electrical characteristics of molybdenum disulfide flakes produced by liquid exfoliation [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(36): 4178 – 4182.
- [6] Elias D C, Gorbachev R V, Mayorov A S, *et al.* Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene [J]. *Nat Phys*, 2011, 7(9): 701 – 704.
- [7] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2396 – 2399.
- [8] Lin M W, Ling C, Zhang Y Y, *et al.* Room-temperature high on/off ratio in suspended graphene nanoribbon field-effect transistors [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(26): 265201 (1) – 265201 (5).
- [9] Li X L, Wang X R, Zhang L, *et al.* Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors [J]. *Science*, 2008, 319 (5867): 1229 – 1232.
- [10] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y B, *et al.* Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98 (20): 206805 (1) – 206805 (4).
- [11] Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, *et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 315 – 319.
- [12] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263 – 275.

(下转第 35 页)

2 介孔模板辅助法合成多级孔沸石

2.1 硬模板法

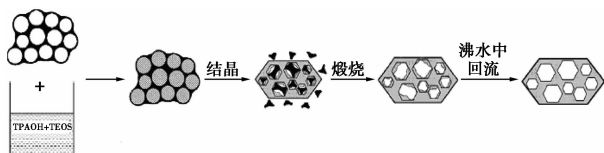


图1 CMK介孔碳为模板合成介孔沸石的“纳米浇铸”法

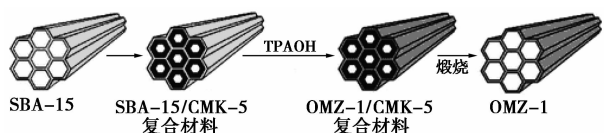


图2 SBA-15存在下原位生成CMK-5为硬模板的介孔沸石OMZ-1合成步骤

硬模板包括碳模板、无机纳米粒子和生物质等,碳模板报导最多,有纳米碳、介孔碳和碳气溶胶等^[5-11]。Jacobsen等^[5]最早以碳纳米粒子($<12\text{ nm}$)为硬模板合成介孔ZSM-5沸石。介孔碳即CMK,是以MCM-48、SBA-15和无定形氧化硅为模板制备的有序介孔碳。CMK模板合成介孔沸石的方法是“纳米浇铸”(nanocast),即沸石凝胶先填注CMK介孔并晶化,煅烧除去CMK模板(图1)^[7]。除了浇铸法,Fang等^[10]报导由SBA-15重排结晶CMK模板法合成多级孔沸石OMZ-1,无序介孔SBA-15在原位形成的CMK-5模板上晶化

转变成结晶介孔结构(图2)。XRD衍射显示OMZ-1为MFI结构,晶区尺寸大于 100 nm 。Tao等^[11]以间苯二酚-甲醛缩聚物热解制备碳气溶胶并模板合成介孔NaY,微孔平均孔径为 0.75 nm ,介孔平均孔径为 10 nm 。无机纳米粒子、聚合物和生物质模板合成的多级孔沸石介孔或大孔的大小与模板剂粒子接近,通常具有大介孔或大孔,水热稳定性低,如纳米碳酸钙合成silicalite-1($50\sim100\text{ nm}$)^[12],聚苯乙烯微球合成silicalite-1($10\text{ }\mu\text{m}$)^[13],淀粉和羧甲基纤维素合成silicalite-1、ZSM-5和TS-1($0.5\sim50\text{ }\mu\text{m}$)^[14]。

2.2 软模板法

沸石合成液中加入表面活性剂为模板可获得微介孔沸石,但微介孔模板直接混合作用,会形成晶相和非晶相混合产物^[15]。改进的方法是采用双功能介孔模板剂,同时参与沸石晶化与介孔形成,如离子型有机硅烷、双季铵盐表面活性剂等。Choi等^[16]将两亲有机硅烷 $[(\text{CH}_3\text{O})\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ 介孔模板剂加到四丙基铵盐(TPA^+)为沸石模板的沸石凝胶中,制备孔径可调的微介孔沸石, $n=12、16、18$ 时,介孔孔径分别为 $2.1、3.1、3.9\text{ nm}$ 。Serrano等^[17]通过有机硅烷接枝沸石晶种表面抑制晶种生长,合成 $300\sim400\text{ nm}$ 的介孔ZSM-5,介孔孔径约 4.5 nm ,由 $<10\text{ nm}$ 的沸石单元在有机硅烷的自组装作用下形成[图3(a)]。Inayat等^[18]报导了在3-甲氧硅基丙基-16烷基三甲基氯化铵作用下,由FAU型微孔沸石纳米层组装形成多级孔FAU-X沸

(上接第33页)

- [13] Kuc A, Zibouche N, Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS2[J]. Phys Rev B, 2011, 83(24): 245213(1)–245213(4).
- [14] Gordon R A, Yang D, Crozier E D, et al. Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension[J]. Phys Rev B, 2002, 65(12): 125407(1)–125407(5).
- [15] Soon J M, Loh K P. Electrochemical double-layer capacitance of MoS₂ nanowall films[J]. Electrochem Solid St, 2007, 10(11): A250–A254.
- [16] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2007, 19(8): 1043–1053.
- [17] Tanaka H, Okumiyama T, Ueda S K, et al. Preparation of nanosheet by exfoliation of layered iron phenyl phosphate under ultrasonic irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(2): 328–333.
- [18] Mak K F, Lee C G, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor[J]. Phys Rev Lett, 2010, 105, 136805(1)–136805(4).

- [19] Tang P, Xiao J J, Zheng C, et al. Graphene-like molybdenum disulfide and its application in optoelectronic devices[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2013, 29(4): 667–677.
- [20] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition[J]. Adv Mater, 2012, 24(17): 2320–2325.
- [21] Seo J W, Jun Y W, Park S W, et al. Two-dimensional nanosheet crystals[J]. Angew Chem Int Edit, 2007, 46(46): 8828–8831.
- [22] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: High-yield preparation and device fabrication[J]. Angew Chem Int Edit, 2011, 50(47): 11093–11097.
- [23] Coleman N J, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568–571.
- [24] Smith R J, King P J, Lotya M, et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions[J]. Advanced Materials, 2011, 23(34): 3944–3948.
- [25] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R. Single-layer MoS₂[J]. Materials Research Bulletin, 1986, 21(4): 457–461. ■