

二维过渡金属二硫属化合物的 电化学储能应用

黄克靖 武 旭 曹晓雨 著

Electrochemical Energy
Storage Applications of
Two-Dimensional Transition
Metal Disulfides



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

二维过渡金属二硫属化合物的 电化学储能应用

黄克靖 武旭 曹晓雨 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2018

内 容 提 要

本书内容涉及二维过渡金属二硫属化合物纳米材料的类型、物理化学性质、主要制备方法和在电化学储能中的应用等,重点介绍了二维过渡金属二硫属化合物纳米材料的制备方法和在锂电、锂硫、钠电、超级电容器和电化学催化析氢等方面的应用。

本书可供材料、化学、物理、储能等领域的科研人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

二维过渡金属二硫属化合物的电化学储能应用/黄克靖, 武旭, 曹晓雨著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 9

ISBN 978-7-5024-7877-3

I. ①二… II. ①黄… ②武… ③曹… III. ①过渡金属化合物—二硫化物—电化学—储能—研究 IV. ①TG662

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 217343 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红 禹蕊

责任校对 李娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7877-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018 年 9 月第 1 版, 2018 年 9 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.5 印张; 205 千字; 160 页

49.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)



前 言

科技的进步推动了社会经济的高速发展，同时也导致了一系列的社会矛盾，例如能源枯竭和环境恶化，已成为制约人类社会可持续发展的两个重要问题。目前，煤、石油和天然气等化石能源每年的消耗量占全球能源总消耗量的85%以上，而化石能源储量有限，人类对能源的需求增长和对化石能源无节制地开采，必将导致化石能源枯竭的窘境，因此急需探索新能源体系。可再生能源具有天然自我再生功能，是人类取之不尽用之不竭的能源。可再生能源包括太阳能、风能、潮汐能、水能、地热能、海洋能、生物质能等，但由于这些新能源体系具有很强的地域性和间歇性，使得其有效的利用面临着许多技术问题。因此，寻求更加便捷和快速的储能方式来应对能源危机已经成为全球范围内的共识。目前，储能方式主要分为机械储能、电化学储能、电磁储能和相变储能这四类。与其他储能方式相比，电化学储能具有效率高、投资少、应用灵活及使用安全等特点。而电化学储能体系又可分为超级电容器和二次电池，二次电池主要包括铅酸电池、镍镉电池、锂离子电池、钠离子电池以及近年兴起的锂硫电池。而电化学储能体系中，材料的创新是实现其技术进步和性能改善的关键。

近年来，以石墨烯为代表的二维纳米材料的研究有了长足的进步，推动了能源转换、能量存储等领域的快速发展。相比于传统的三维体相材料，二维纳米结构具有更大的比表面积、特殊的电子结构、更高的表面载流子传输速率以及良好的力学性能等特点。而作为另一种典型二维纳米材料，二维过渡金属硫属化合物纳米材料，由于其独特的电子结构、物理化学性质以及广泛的应用前景，也引起了研究者们极

大的兴趣。过渡金属硫属化合物有着丰富的元素储量,而相对于块体,它的二维纳米结构具有更为突出的电子特性,易于调节的晶体结构和电子结构,为进一步调控和改善其电化学性能提供了良好的条件,且为探索新型能源材料提供了理想的模型与崭新的平台,近年来,已被广泛应用在电化学储能中。

本书主要介绍了二维过渡金属二硫属化合物纳米材料的类型、物理化学性质、主要制备方法和在电化学储能中的应用等,重点介绍了二维过渡金属二硫属化合物纳米材料的制备方法和在锂电、锂硫、钠电、超级电容器和电化学催化析氢等方面的应用。

本书是作者在对国内外大量文献的分析、学习基础上结合自己的科研工作编写而成的,是作者不断学习和总结的成果,希望对有关科研人员提供一定的帮助和借鉴。

研究生陈颖旭、邢灵莉、谢星辰和翟子波参与了本书部分章节的撰写,本书的出版得到了国家自然科学基金项目(21475115)、河南省高校科技创新团队支持计划项目(15IRTSTHN001)、河南省创新型科技团队项目(C20150026)、河南省自然科学基金资助项目(162300410230)、信阳师范学院南湖学者以及青年南湖学者计划项目和河南省科技合作计划项目(172106000064)的资助,在此谨表衷心的感谢。

由于作者水平所限,不足之处,敬请广大读者批评指正。

黄克靖

2018年6月

目 录

1 绪论	1
1.1 二维过渡金属二硫属化合物基础知识	1
1.1.1 硫属化合物的原子结构	1
1.1.2 二维过渡金属二硫属化合物的结构特性	1
1.2 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构的制备方法	8
1.2.1 机械剥离法	9
1.2.2 气相沉积法	9
1.2.3 水热法	14
1.2.4 溶剂热法	15
1.2.5 溶胶-凝胶法	16
1.2.6 电化学法	16
1.2.7 液相剥离法	17
参考文献	18
2 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在锂离子电池中的应用	22
2.1 锂离子电池研究背景	22
2.2 锂离子电池的组成及工作原理	23
2.2.1 锂离子电池的正极材料	24
2.2.2 锂离子电池的负极材料	33
2.2.3 锂离子电池其他组成及工作原理	34
2.3 锂离子电池的特点及应用	36
2.4 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在锂离子电池中的应用	36
2.4.1 钼基二硫属化合物	38
2.4.2 钴基硫化物	39
2.4.3 镍基硫化物	40
2.4.4 铁基硫化物	42
2.4.5 其他金属硫化物	43
参考文献	44

3 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在锂硫电池中的应用	51
3.1 锂硫电池研究背景	51
3.2 锂硫电池的工作原理	52
3.3 锂硫电池的结构和特点	53
3.4 锂硫电池的研究现状	54
3.5 锂硫电池遇到的问题和解决方法	54
3.6 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在锂硫电池中的应用	57
3.6.1 钼基二硫属化合物	57
3.6.2 WS_2 基纳米材料	63
3.6.3 VS_2 基纳米材料	64
参考文献	66
4 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在钠离子电池中的应用	69
4.1 钠离子电池研究背景	69
4.2 钠离子电池的工作原理及组成	70
4.3 钠离子电池的特点及应用	75
4.4 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在钠离子电池中的应用	76
4.4.1 钼基二硫属化合物及复合物	77
4.4.2 钒基二硫属化合物及复合物	89
4.4.3 钨基二硫属化合物及复合物	91
参考文献	95
5 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在超级电容器中的应用	98
5.1 超级电容器研究背景	98
5.2 超级电容器的特点及应用	99
5.3 超级电容器的工作原理	100
5.3.1 双电层超级电容器	101
5.3.2 法拉第超级电容器	103
5.3.3 混合型超级电容器	103
5.4 超级电容器电极材料	104
5.4.1 碳材料	104
5.4.2 金属氧化物	107
5.4.3 导电聚合物	108
5.4.4 复合电极材料	110
5.5 二维过渡金属硫属化合物纳米结构在超级电容器中的应用	110

5.5.1 过渡金属硫化物纳米材料在超级电容器中的应用	111
5.5.2 过渡金属硒化物纳米材料在超级电容器中的应用	115
5.5.3 过渡金属碲化物纳米材料在超级电容器中的应用	128
参考文献.....	131
 6 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在电化学催化中的应用	135
6.1 电化学催化的研究背景	135
6.2 电催化分解水制氢机理	136
6.3 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构在电化学析氢中的应用	139
6.3.1 MoS_2 电催化析氢性能的发现	139
6.3.2 提高二维过渡金属二硫化物电催化析氢性能的研究进展	140
6.3.3 其他过渡金属二硫化物在电催化析氢中的应用	151
参考文献.....	155

1 绪 论

1.1 二维过渡金属二硫属化合物基础知识

近年来,以石墨烯为代表的二维纳米材料的研究有了长足的进步,推动了能源转换、能量存储等领域的快速发展^[1]。相比于传统的三维体相材料,二维纳米结构具有更大的比表面积、特殊的电子结构、更高的表面载流子传输速率以及良好的力学性能等特点。而作为另一种典型二维纳米材料,二维过渡金属二硫属化合物(transition-metal dichalcogenides, TMDCs)纳米材料,由于其独特的电子结构、物理化学性质以及广泛的应用前景,近来引起了研究者们极大的兴趣^[2, 3]。过渡金属硫属化合物有着丰富的元素储量,而相对于块体,它的二维纳米结构具有更为突出的电子特性、易于调节的晶体结构和电子结构,为进一步调控和改善其电化学性能提供了良好的条件,且为探索新型能源材料提供了理想的模型与崭新的平台^[4]。

1.1.1 硫属化合物的原子结构

硫属化合物一般指至少含有一个VIA族S、Se、Te元素离子的化合物,它们具有独特的成键特点,使得它们的种类和复杂性都远远超过其他元素。例如S原子电子层结构为 $3s^2 3p^4$,但是空的 $3d$ 轨道在能级上与 $3s$ 和 $3p$ 轨道能级十分相近,也可参与成键。这使得S原子既可以从较小电负性的元素中得到2个电子形成 S^{2-} 离子,又能与较大电负性的原子共用电子形成含两个共价单键的共价化合物,还能借助有效的 d 轨道和电负性较大的元素形成氧化数为+4和+6的化合物^[5]。这使得它们极易与过渡金属形成共价型硫化物,而金属与金属间也相对容易成键,且具有 $3d$ 价电子壳层结构,这些复杂的键合作用赋予了它们极为复杂的电学性质和在光、电、磁、催化等方面特殊的性质。例如这些化合物可以体现为绝缘体、半导体、电子导体甚至是超导体^[6-9]。

1.1.2 二维过渡金属二硫属化合物的结构特性

由于非层状过渡金属二硫化物的 $3d$ 价电子壳层结构使得它们也具有一些奇特的物理化学性质,因此非层状过渡金属二硫化物如 FeS_2 、 NiS_2 、 CoS_2 、 $NiSe_2$ 等也引起了人们的关注^[10]。一般这类化合物具有黄铁矿和白铁矿或类似结构,

它们的晶体结构如图 1.1 所示。典型的立方相黄铁矿型晶体结构是立方相结构。金属原子与周围的 6 个硫原子构成八面体配位，硫原子则与周围的 3 个金属原子和 1 个硫原子构成四面体配位，为 $Pa\bar{3}$ 空间群。而在白铁矿结构中，键长三三一致，空间群为 $Pnnm$ (D_{2h}^{12})。FeS₂ 常被用于太阳能电池吸收材料^[11]，NiSe₂ 和 FeSe₂ 为顺磁性泡利金属，CoS₂ 是一种铁磁材料，NiS₂ 则为反铁磁半导体^[12,13]，CoSe₂ 近年来则常被嵌入锂元素或用于催化反应，在能源存储和转换上具有潜在价值。

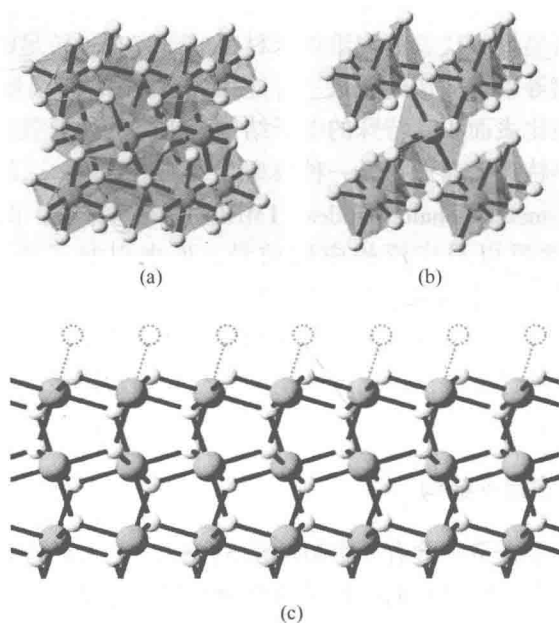


图 1.1 黄铁矿 (a) 和白铁矿 (b) 的晶体结构以及 FeS₂ 的侧视图 (c)

二维过渡金属二硫属化合物 (TMDCs) 是一个庞大的材料家族，可以用化学式 MX_2 来表示，其中 M 为过渡金属元素，主要包括元素周期表中的第四副族 (Ti、Zr、Hf)、第五副族 (V、Nb、Ta) 和第六副族 (Mo、W) 等元素，而 X 则代表的是硫属元素 (S、Se、Te) (见图 1.2)。

尽管目前在自然界中发现的不同种类的过渡金属二硫属化合物已多达 40 多种，但不是所有的过渡金属二硫属化合物都是层状结构。“单层”指的是一个六边形面内排列的金属原子被两层同样是六边形排列的硫族元素原子夹在中间形成的三明治结构，其中金属元素的化合价是 +4 价，而硫族元素的化合价为 -2 价。如图 1.3 所示^[14]，层状过渡金属二硫属化合物材料的结构类似于石墨结构，每一层的厚度约为 0.6~0.7nm，层内通过很强的共价键连接，而层间是通过范德华力作用连接的。这类晶体结构的三明治单元层状结构内部的 M 原子相对于 X

IA																	0
H	IIA	MX ₂ M= 过渡金属元素 X= 硫属元素										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	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
Ca	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 1.2 构成 TMDCs 的主要过渡金属元素和硫族元素

(图中深灰的过渡金属 (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Tc、Re、Pd、Pt) 硫属化合物的主要晶体结构为层状结构; 半亮半灰的 (Co、Rh、Ir、Ni) 硫属化合物只有部分为层状结构)

原子的位置有所区别。根据单元层内部对称性和层间堆垛方式不同, 过渡金属硫属化合物材料的晶格结构主要有 1T (tetragonal)、2H (hexagonal)、3R (rhombohedral) 类型 (见图 1.4)^[15]。

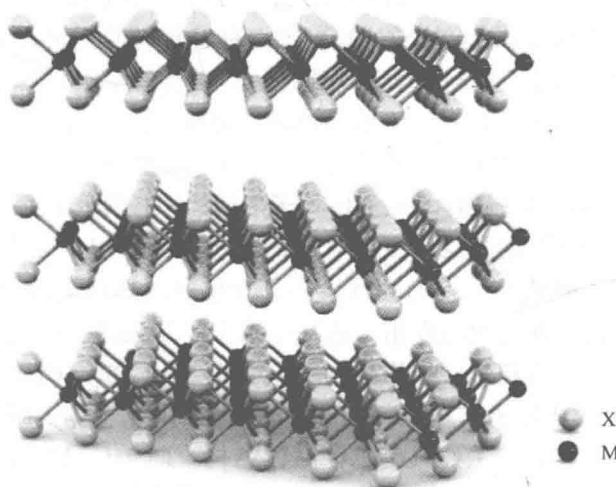


图 1.3 二维过渡金属硫属化合物的晶体结构示意图

由图 1.4 可知, 1T 结构中, M 原子与 X 原子呈八面体配位, 具有 D_{3d} 空间点群结构, 此类层状化合物被称为 1T-MX₂。2H 结构中, M 原子与 X 原子呈三棱柱配位, 具有 D_{3h} 空间点群结构, 此类化合物被定义为 2H-MX₂。而 3R 结构中, 单层三明治结构的配位方式与 2H 相同, 只是层与层之间的堆叠方式有所差

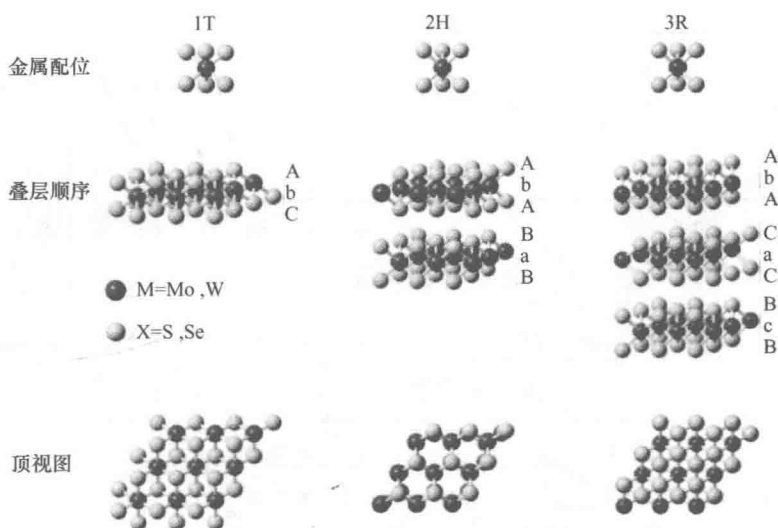


图 1.4 二维过渡金属硫属化合物材料的晶格结构

异。虽然三类晶体结构类似，但在层状过渡金属硫属化合物材料家族中，体相材料的性能有着很大的差别。比如说， NbS_2 和 VSe_2 具有金属性， WTe_2 和 TiSe_2 为半金属体， MoS_2 和 WS_2 为半导体，而 HfS_2 为绝缘体^[8,16]。以 MoS_2 为例，它是辉钼矿的主要成分，通常呈银灰色光泽的黑色六方晶系结晶粉末，常压下熔点为 1185°C ，密度为 $5.06\text{g}/\text{cm}^3$ 。 MoS_2 比较稳定，有着较高的润滑系数和热稳定性，用作润滑剂广泛应用于空间科技、超高真空、自动传输摩擦学领域，也是目前研究最早、最多的固体润滑剂之一。单层 MoS_2 具有典型的三明治结构，即在两个S层间夹着一个金属Mo层，其晶格常数 $a = 0.317\text{nm}$ ，层与层间距离为 0.614nm 。在S—Mo—S层内，每个Mo原子对应的三棱柱和八面体均为六配位，Mo—S原子之间为共价键，层间则为较弱的范德华力。层内强大的共价键使得 MoS_2 具有良好的机械强度，在惰性环境中具有良好的热稳定性，且其表面具有较多的自由悬挂键。而层间弱作用力的特殊结构则使 MoS_2 易于像石墨一样被剥离成片状。正因其块体和单层结构与石墨稀结构类似，单层的 MoS_2 故又被称为类石墨烯 MoS_2 。由于原子排列和层间堆砌方式的不同，块体 MoS_2 与其他层状过渡金属硫属化合物类似，主要具有三种晶体结构，即2H、1T和3R。2H- MoS_2 中Mo原子为三棱柱配位（见图1.5（a）），两个三明治S—Mo—S单元构成一个晶胞；1T- MoS_2 中的Mo原子则为八面体配位（见图1.5（b）），每个三明治单分子层构成一个晶胞；3R- MoS_2 中的Mo原子与2H- MoS_2 一样为三角棱柱配位，3个三明治单元构成一个晶胞。在这三种结构中，2H- MoS_2 为稳定相，1T- MoS_2 和3R- MoS_2 为亚稳相，在加热的条件下均会向2H相转变。而从2H- MoS_2 往1T- MoS_2 转变，常见于客体离子插入层间后引起的原子相对位置滑移而产生的结构相变。在

电子结构上, 2H 相和 3R 相为半导体, 而 1T 相则呈金属性。需要指出的是, 对于单层 MoS_2 来说, 只存在两种结构, 即 2H 相和 1T 相。单元层内的 S 原子的 p 轨道与 Mo 原子的 d 轨道相互杂化, 形成了 MoS_2 的能带结构。

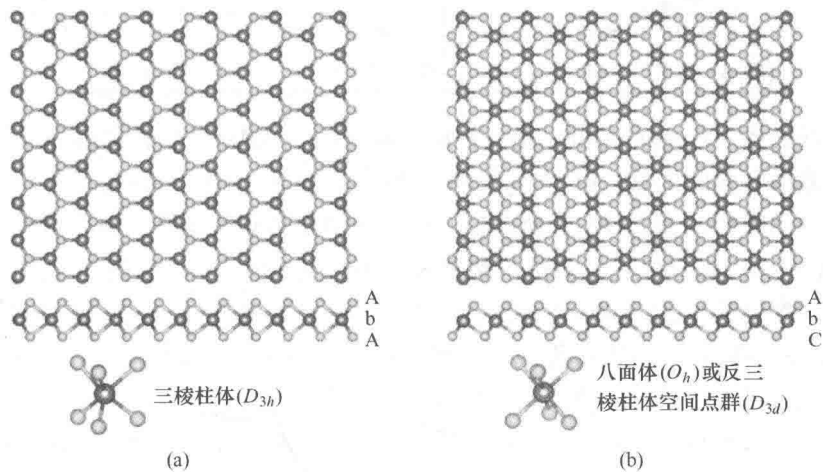


图 1.5 单层 TMDCs 的三棱柱配位 (a) 及八面体配位 (b) 的截面视图

目前, 实验结果和理论计算都证明了层状 TMDCs 具有不同于一般半导体材料的特殊能带结构, 即厚度 (或层数) 依赖性的能带结构^[17]。例如 MoS_2 的材料是间接带隙半导体, 带隙是 1.29eV, 而单层结构却是直接带隙半导体, 带隙为 1.9eV^[18]。研究发现由于其超薄的晶体结构, 层状 TMDCs 材料的能带结构和能隙受量子限域效应和层间耦合作用的影响很大^[18]。随着材料厚度的减小, 所有 MoX_2 和 WX_2 材料都会发生相似的从间接带隙到直接带隙的转变^[19], 见表 1.1。随着硫族元素原子序数的增加 (从 S 到 Te), MX_2 的价带边缘和导带边缘均有所增加, 而其导带边缘的带偏相对于价带边缘的带偏要小一些^[20]。例如, MoSe_2 的价带边缘要比 MoS_2 的高 0.63eV, 而其导带边缘只比 MoS_2 高 0.37eV。但是也有例外, 如 WTe_2 的价带、导带均比 WSe_2 的低一点 (0.06eV)。对一般的硫族元素体系而言, WX_2 的价带边缘和导带边缘均高于 MoX_2 。

表 1.1 几种典型硫属化合物的能带结构

过渡金属	-S ₂	-Se ₂	-Te ₂
Nb	金属性; 超导; 电荷密度波	金属性; 超导; 电荷密度波	金属性
Ta	金属性; 超导; 电荷密度波	金属性; 超导; 电荷密度波	金属性

续表 1.1

过渡金属	-S ₂	-Se ₂	-Te ₂
Mo	半导体; 带隙能量: 1.8eV; 体相: 1.8eV	半导体; 带隙能量: 1.5eV; 体相: 1.1eV	半导体; 带隙能量: 1.1eV; 体相: 1.0eV
W	半导体; 带隙能量: 2.1eV 或 1.9eV; 体相: 1.4eV	半导体; 带隙能量: 1.7eV; 体相: 1.2eV	半导体; 带隙能量: 1.1eV

拉曼光谱 (Raman 光谱) 是一种能够确定层状 TMDCs 材料的晶体质量和层数的最直接有效的工具。以 MoS₂ 为例, 如图 1.6 (a) 所示, MoS₂ 具有四种拉曼活性的振动模型 (E_{1g}^1 , E_{2g}^1 , E_{2g}^2 和 A_{1g}) 和一种不具有拉曼活性的振动模型 E_{1u} 。其中 E_{2g}^1 是面内振动模式, 对应于两个 S 原子和 Mo 原子相反的振动方向; A_{1g} 对应于面间振动模式, 只对应于两个 S 原子的相反振动方向。从单层到体结构, E_{2g}^1 会出现红移而 A_{1g} 会出现蓝移, 如图 1.6 (c) 所示。对 E_{2g}^1 而言, 随着层数增加, 介电张量也会增加, 导致相邻层间 Mo 原子的库仑作用的变化进而影响 E_{2g}^1 的振动。而另一方面, A_{1g} 受层间影响较小, 其与 MoS₂ 表面的分子吸附和电子掺杂有关。由于存在极强的声电耦合, 随着电子掺杂的增加, A_{1g} 的峰位会红移同时峰的强度会增加。通常, 实验中通过确定 A_{1g} 和 E_{2g}^1 峰位的相对差值来确定 MoS₂ 的层数。除了上述 A_{1g} 和 E_{2g}^1 , 还有一些低频振动模式 (见图 1.6 (b) ~ (e)), 如层间呼吸模式 (B_{2g}^2) 和剪切模式 (E_{2g}^2) 也和 MoS₂ 的厚度有关系, 可以用来确定 MoS₂ 的厚度和质量。具体来说, 随着层数的增加, 剪切模式 (E_{2g}^2) 会出现蓝移, 而呼吸模式 (B_{2g}^2) 会出现红移。另外, 值得注意的是, 层状 TMDCs 材料对外加的应力非常敏感, 会随着应力的增加会发生红移, 并且在大的应力 (2%) 作用下会出现峰的劈裂。

许多二维材料均具有层数依赖的光学特性。如当厚度减少至单层时, MoS₂ 的能带结构类型会从间接带隙变为直接带隙, 这意味着对于单层样品来说, 很可能会像其他直接带隙半导体一样, 存在光致发光特性。2010 年, Splendiani 首先发现了在其剥离的层状 MoS₂ 中存在强的荧光发射现象。在波长为 532nm 的激光激发下, 荧光发射峰分别为 620nm 和 670nm 左右, 是块体 MoS₂ 完全探测不到的荧光特征峰^[23]。Eda 等人发现, 通过化学方法制备的层状 MoS₂ 同样可以观察到类似的光致发光现象, 通过对比, 他们发现不同厚度的 MoS₂ 纳米片的光致发光强度明显不同 (见图 1.7)^[24]。

在电学方面, 以 MoS₂ 为代表的二维层状过渡金属硫属化合物在晶体管与电子探针方面也有着巨大的应用前景。一般来说, 场效应晶体管应用需要具有较高电荷密度和载流子迁移率的半导体材料。相比于石墨烯, MoS₂ 具有一定带隙, 在较高的电荷密度和载流子迁移率条件下, 将极大提高现有场效应晶体管的应

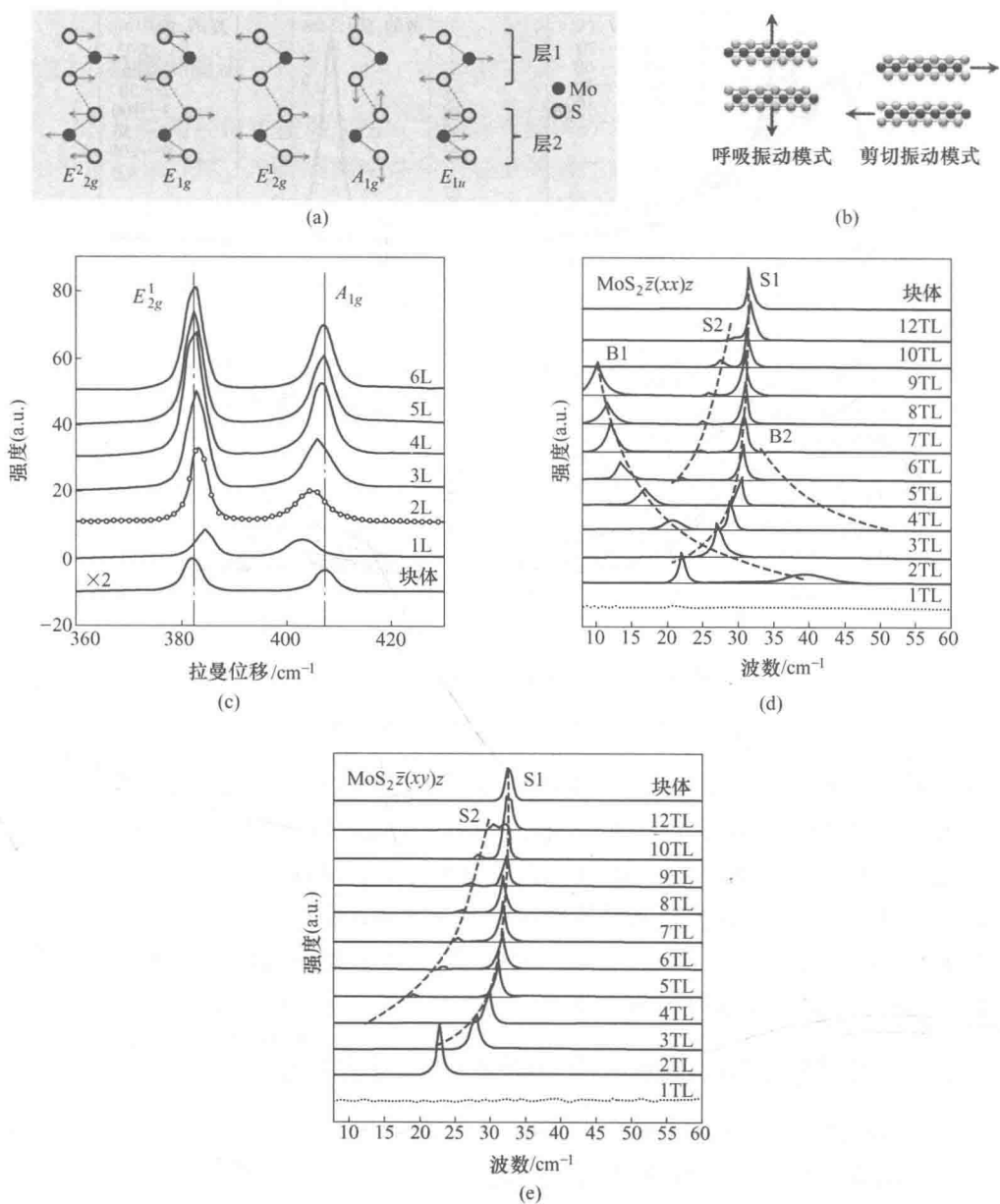


图 1.6 层状 TMDCs 的拉曼特性

(a) MoS₂ 的 4 种拉曼活性的振动模型和一种不具有拉曼活性的振动模型以及它们层间相互作用示意图^[21]；

(b) 层间呼吸振动模式和剪切振动模式^[22]；(c) 拉曼峰 E_{2g}^1 和 A_{1g} 随着

层数变化^[21]；(d) 用 $(xx)z$ 偏振装置；(e) $(xy)z$ 偏振装置来探测层间呼吸振动模式

(B1 和 B2) 和剪切振动模式 (S1 和 S2) 随着层数增加的变化^[22]

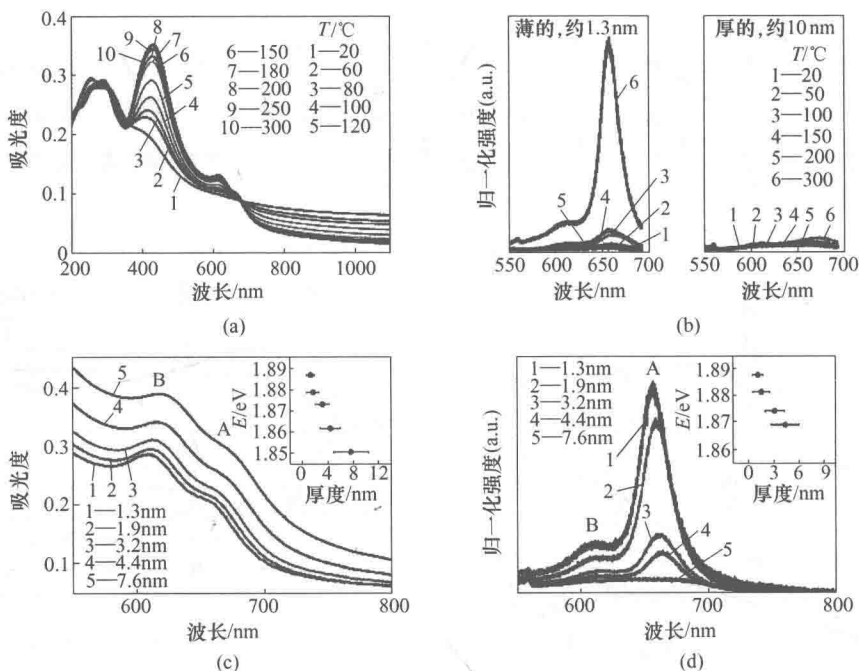


图 1.7 MoS₂ 薄片不同温度下的吸收光致发光光谱 (a, b) 及不同厚度的 MoS₂ 薄片的吸收光致发光光谱 (c, d)

用。早在 2007 年, 马里兰大学研制出了第一个纳米 MoS₂ 晶体管, 但其迁移率比较低^[25]。2011 年, 洛桑联邦理工学院 Andras Kis 课题组利用剥离的单层 MoS₂ 成功制造了 FET 晶体管, 并利用原子层沉积技术在单层 MoS₂ 沉积一层 HfO₂ 高介质常数层以提高电子迁移率, 其晶体管性能十分优异, 而将两只单层 MoS₂ 晶体管集成到一起, 又可实现了“反相器”运算^[26]。随着大面积制备单层的 MoS₂ 薄膜方法日益成熟, 更多以 MoS₂ 薄膜为晶体管材料的工作陆续被报道^[27]。

1.2 二维过渡金属二硫属化合物纳米结构的制备方法

纳米材料的制备方法一般分为两种: 物理法和化学法。其中物理方法对于实验所需仪器设备及反应条件较为苛刻, 而化学方法较为简单、灵活。目前, 制备二维过渡金属二硫属化合物的方法主要有: 微机械剥离法、化学气相沉积法、水热法、溶胶-凝胶法、电化学法、液相剥离法和化学插层法。这些方法可以被归纳为两类, 即“自上而下”和“自下而上”。“自上而下”的方法是将块状的晶体剥离成原子厚度的薄层。块状的 TMDCs 晶体层间的作用力是范德华力, 因此, 可以使用物理方法 (如机械剥离或化学剥离等方式) 对块状的 TMDCs 进行剥离, 然后得到多层甚至单层的纳米材料。“自下而上”的方法是前驱体分子能够

定向排列或者自组装形成多层或者单层的 TMDCs。

1.2.1 机械剥离法

自从采用胶带机械剥离法成功得到石墨烯以来,此方法就被广泛用于制备各类二维纳米材料。机械剥离法是利用胶带的黏性克服二维材料层与层之间弱的作用力来剥离体块材料得到几十层到几层甚至单层纳米材料的方法。目前,机械剥离法是制备干净、高质量的二维层状纳米材料的最有效的方法。机械剥离法首先用胶带从体块过渡金属硫属化合物晶体上剥落一片合适大小的样品置于合适的衬底之上,然后用胶带继续剥离,在衬底上会留下类石墨烯的过渡金属硫属化合物的纳米片。用机械剥离法得到的 TMDCs 纳米片质量较好,可直接用于表征和器件的制作。但是,机械剥离法难以控制样品的大小和厚度。因此也有人利用硫族原子的化合亲和力(硫族原子与金表面的化合亲和力大于其层与层之间的范德华力)将纳米层钉扎在金衬底上,制备出了面积更大(几百微米)的 TMDCs 纳米片^[28]。

美国莱斯大学 Sina Najmaei 等人利用原位 TEM 观察了一个钨针从 MoS_2 体材料上剥离多层 MoS_2 薄膜的过程,如图 1.8 所示^[29],结果显示 MoS_2 薄膜的力学性能和 MoS_2 薄膜的厚度有很大的关系。图 1.8 (a) 所示为用于剥离的钨针和体相 MoS_2 。由图 1.8 (b) ~ (d) 可以看出,当所剥离的 MoS_2 薄膜层数较少时, MoS_2 薄膜显示了极高的柔韧性,即使有较大的弯曲,对样品的损害也很小。然而当所剥离的 MoS_2 薄膜层数增加到大于 5 层时,相同方向的弯曲就会引起 MoS_2 薄膜层间的滑动,如图 1.8 (e) ~ (h) 所示。当所剥离的 MoS_2 薄膜层数增加到大于 20 层时,相同方向的弯曲就会引起 MoS_2 薄膜层间的扭结和缠绕,如图 1.8 (i) ~ (l) 所示。该实验表明:单层及少层数的 MoS_2 薄膜具有很大的柔性,显示出了其在柔性电子器件方面的应用前景,但同时也反映了通过机械剥离获得 MoS_2 薄膜所面临的挑战。

目前来看,机械剥离法仅凭胶带通过手工就能获得类石墨烯的 TMDCs,不需要复杂装置,无需考虑产物富集,简单快捷,而且剥离率最高。不过,它的缺点是产量低、过程不好控制、难以大规模生产。此方法在实验室中较为常用。

1.2.2 气相沉积法

气相沉积法主要分为气相硫化或硒化的方法、气相反应的方法和气相转移的方法。

1.2.2.1 硫化/硒化法

如图 1.9 和图 1.10 所示,硫化/硒化法的基本步骤通常是先在衬底上制备一