



准二维金属硫属化合物类石墨烯结构的化学合成与组装

冯冯, 冯骏, 吴长征*, 谢毅

合肥微尺度物质科学国家实验室; 中国科学技术大学, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: czwu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012-04-05; 接受日期: 2012-05-25; 网络版发表日期: 2012-07-26

doi: 10.1360/032012-200

摘要 无机类石墨烯属于准二维纳米结构体系, 因其具有比纯碳石墨烯本身更多的调控参数, 比如带隙类型及其带隙宽度可调节等, 在电子器件构筑和能量转化存储等领域有着重要的科学意义和广阔的应用前景. 近年来, 具有准二维特征的金属硫属化合物 (metal chalcogenides, MCs) 作为类石墨烯结构的重要材料体系受到了广泛关注. 本文概述了近年来金属硫属化合物类石墨烯结构的化学制备方法及其可能的组装应用, 提出了通过系列方法影响层间作用力及利用晶体各向异性等材料设计与合成策略来实现类石墨烯的化学合成, 并展望了类石墨烯的组装结构在能量存储与智能传感领域的应用前景.

关键词

类石墨烯
准二维
硫属化合物
化学合成
组装

1 引言

石墨烯材料是仅有单碳原子厚度并以六角型呈蜂巢状晶格在平面延展的二维纳米材料, 因其具有独特的电学行为和极高比表面积, 成为继富勒烯、碳纳米管之后引起国内外研究人员广泛关注的单质碳家族成员^[1-3]. 石墨烯是典型的二维纳米结构体系, 其厚度在原子尺度, 平面直径却能达到亚毫米及以上尺寸, 其二维尺度高度各向异性所表现的量子限域效应和表面效应使得这种单层的单质碳材料表现出与体相材料截然不同的电学行为、机械性能和光学、热学性质等^[4, 5]. 受到石墨烯的启发, 人们开始关注其他具有二维层状晶体结构特征的无机化合物 (如金属硫属化合物、BN、过渡金属氧化物等), 并通过物理和化学方法调控得到厚度在分子尺寸至几纳米的准二维纳米结构体系, 称为类石墨烯结构^[6].

虽然石墨烯在二维平面具有高导电性, 但是由于纯的石墨烯材料没有带隙, 为在电子器件如晶

体管中的应用带来了弊端^[7]. 但是类石墨烯结构材料却表现出丰富的电学行为, 具有与体相材料不同的性质特征. 以金属硫属化合物为例, MoS_2 的宏观材料是带隙在 1.2 eV 的间接带隙半导体, 而单层的 MoS_2 则是带隙为 1.8 eV 的直接带隙半导体, 可用于晶体管的设计构造^[8]; 二维的 Bi_2Te_3 材料也比体相材料表现出更低的热导率和更高的电导率, 从而体现出更优异的热电性能^[9]. 因为具有带隙的类型和宽度可控, 性质较体相材料更优异, 且比其他维度的纳米材料更容易制备成膜的特点, 类石墨烯结构纳米材料可广泛应用于电子器件^[10]、光敏晶体管^[11]、能量存储^[12]等领域.

由金属元素 (M) 和硫属元素 (S、Se、Te) 化合而成的金属硫属化合物 (metal chalcogenides, MC) 被认为是一类重要的准二维层状结构材料体系. 多数金属硫属化合物的晶体学结构与石墨类似, 即原子层内以共价键相互连接, 原子层间以范德华力相互作用. 以过渡金属双硫属化合物 (transition metal dichalcog-

enides, TMDs)为例,其典型的晶体结构为 1T 和 2H 两种构型(图 1). 在 1T 构型中,单分子层内中心金属原子与 6 个硫属原子成八面体配位,层间则由范德华力相互作用,代表化合物有 TiS_2 , VS_2 等, 1T 构型的 MoS_2 具有金属性; 在 2H 构型中,单分子层内中心金属原子与 6 个硫属原子进行三棱柱配位,层间由范德华作用相互连接, MoS_2 和 WS_2 的常见构型即为 2H 构型,该构型的 MoS_2 和 WS_2 表现出半导体行为^[13, 14]. 由于结合的硫属元素(S, Se, Te)及过渡金属的种类不同,目前已有的过渡金属双硫属化合物超过 40 种^[15, 16]. 此外,随着金属原子的配位和氧化状态不同,金属硫属化合物表现出金属、半导体和半金属的不同物理性质,比如 WS_2 和 ZnS 为半导体^[17, 18], NbSe_2 、 TaS_2 为金属^[19], Bi_2Te_3 为拓扑绝缘体和热电材料^[20]等. 这些丰富的物理学性质在基础物理研究领域和实际生产应用领域都有着重要的意义,为合成制备类石墨烯结构准二维材料提供了多样的材料基础.

若要彻底研究金属硫属化合物准二维类石墨烯结构的物理化学性质并将其运用于器件的制备,简单高产的合成方法是前提条件. 自从 2005 年预测类石墨烯结构能够稳定存在^[21]后,研究人员已经发展出多种合成准二维类石墨烯结构的方法. 本文将对合成准二维金属硫属化合物类石墨烯结构的方法进行综述,提出化学合成准二维金属硫属化合物类石墨烯结构的方法亦可分为“自上而下”和“自下而上”两种. “自上而下”法即利用层状化合物易形成片状形貌的特点,从宏观块体材料出发,利用系列手段减弱层间的作用力将单层或仅有几层原子厚度的二维结构从体相中分离开,其化学制备方法主要为“液相剥离法”. “自下而上”法则是从原子或分子结构基元出发,利用晶体生长的高度各向异性,组装出二维纳米

结构,包括“化学直接合成法”和“取向连接法”两种. 同时,本文还简介了这种准二维类石墨烯结构纳米材料的组装方法,为其进一步实现功能化应用奠定了基础.

2 准二维金属硫属化合物类石墨烯结构的化学合成策略

2.1 “自上而下”法

在无机纳米结构的构筑过程中,无机晶体的内在晶体学结构对纳米结构的生长起到导向性的作用^[22]. 具有层状晶体学结构特征的化合物由于具有高度的各向异性,在生长过程中垂直于层状平面方向的生长速度相比于二维平面的生长速度较慢,因而更倾向于生长成为盘状或薄片状^[23, 24],并进而在表面张力或模板等的作用下实现组装,最终形成多级纳米结构. 很多无机金属氧化物、金属羟化物、金属硫属化合物等具有典型层状结构特征的化合物,在形成微纳米材料时都会出现由小片层组装而成的形貌. 例如,具有层状结构特征的新物相纤铁矿相 VOOH 的晶体结构是由 VO_6 八面体共边连接形成原子层并沿 c 轴方向堆砌,其晶体结构具有高度各向异性. 在纤铁矿相 VOOH 的生长过程中,首先形成的二维纳米薄片能够在气体模板的作用下进一步相互堆叠,组装成三维的蒲公英花状结构^[25]. H_2TiO_6 是由 TiO_6 八面体共边连接形成原子层,层与层之间再由范德华力相互连接,该化合物在生长过程中以层状晶体结构为出发点形成二维纳米薄片,这些二维薄片在自牺牲模板和 Kirkendall 效应的共同作用下平行排列,最终形成沿 $[010]$ 方向堆叠的纳米管状多级结构^[26]. 本文所述的具有典型层状结构的金属硫属化合物也易表现出由二维纳米薄片组装而成的形貌,如 MoS_2 片层组装而成的空心立方盒子^[27], WS_2 会形成聚集在一起的纳米盘状结构等^[28]. 这些层状结构都产生于晶体结构内在的层状特征.

由于具有层状结构的特征,金属硫属化合物多表现出片层组装的特殊形貌. 从这些多层的块体材料出发,可以通过“自上而下”法对其进行剥离从而获得单分子层或几个原子层厚度的准二维类石墨烯结构. “自上而下”法是在晶体生长过程中,采用矿化、刻蚀等物理或化学手段对宏观材料进行超细化,

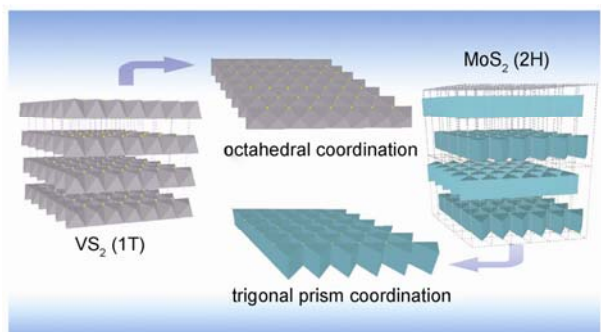


图 1 1T 和 2H 构型过渡金属双硫属化合物的晶体结构图

以构建预期结构的方法^[29]. 正如从块体高取向性石墨材料出发, 通过基于透明胶带的微机械分离方法^[30]实现石墨烯的最初分离一样, 金属硫属化合物的单层或多层类石墨烯结构也可以通过这种“自上而下”的物理剥离方法来获得. Radisavljevic 等^[31]利用这种方法获得了 MoS_2 的单层类石墨烯结构, Teweldebrhan 等^[9]则利用机械剥离法获取了 5 个单原子层厚度的, 由 Te-Bi-Te-Bi-Te 组成的 Bi_2Te_3 二维纳米材料.

从体相材料出发, 通过化学途径实现金属硫属化合物二维纳米材料合成的“自上而下”方法则主要为“液相剥离法”. 这是一种结合金属硫属化合物易形成层状结构的特点, 借助超声辅助作用将宏观层状材料剥离, 并用合适的溶剂分散稳定剥离开的单层或多层二维纳米片的合成方法. 上文提及的微机械分离方法剥离产率较低, 并且需要在大量多层产物中筛选出单层结构. 而液相剥离方法则具有产量大、易获得单层结构的优势, 成为合成二维纳米材料的主要方法.

2.1.1 直接液相剥离法

直接液相剥离是在超声辅助下, 溶剂与被剥离的块体材料相互作用, 克服块材层与层之间的范德华力作用, 最小化二维纳米材料的表面能, 进而使二维纳米材料能够稳定的分散在溶剂中, 不出现团聚或絮凝等现象的方法. 在液相法直接剥离的过程中, 溶液热力学对选取合适溶剂提高剥离效率起到了指导性的作用.

在溶剂选择的初始阶段, 溶剂的表面张力是一个重要的参考因素^[32]. 与分散纳米管^[33]或石墨烯材料^[34]类似, 剥离准二维类石墨烯结构纳米材料的自由能可以由混合过程中的焓变值 ΔH_{mix} 表示, 其计算方程式如下:

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} = \frac{2}{T_{\text{flake}}} (\delta_{2\text{D}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi$$

其中, $\delta_{2\text{D}}$ 和 δ_{sol} 分别为二维纳米材料和溶剂表面能的平方根, T_{flake} 为二维材料的厚度, ϕ 为二维材料的体积分数. 从上述方程式中可以看出, 当 $\delta_{2\text{D}}$ 和 δ_{sol} 接近时, ΔH_{mix} 最小, 从而使剥离的能量最小化, 获得最大的分散浓度. Coleman 等^[32]在实验中发现, 能够实现有效剥离 MoS_2 、 WS_2 和 BN 块体材料的溶剂表面张力

均在 40 mJ/m^2 左右, 而上述 3 种材料的二维片层表面张力均在 70 mJ/m^2 左右. 由于表面存在的范德华键作用, 这种表面张力的差值是能够接受的. 从溶剂表面能与二维纳米层状材料表面能匹配的关系出发, 本课题组选用甲酰胺(表面能约为 $\sim 90 \text{ mJ/m}^2$)为溶剂, 成功从块体材料中剥离出超薄的准二维 VS_2 类石墨烯结构(表面能为 $\sim 130 \text{ mJ/m}^2$)^[35]. 获得的黑色 VS_2 类石墨烯结构甲酰胺溶液具有明显的丁达尔效应(图 2(c)), 在氩气氛围中能够静置两周而不出现明显的沉淀现象, 所得 VS_2 二维类石墨烯结构 TEM 图像如图 2(a, b)所示, 原子力显微镜(AFM)图像显示剥离出的 VS_2 二维材料仅有 $2\sim 5 \text{ nm}$ 厚度, 即几个 S-V-S 原子层.

事实上, 表面张力因素仅仅是选择合适溶剂的第一步, Coleman 等在实验中发现^[32], 即使具有相近的表面能, 不同有机溶剂对相同二维材料的分散能力却是不同的. 他们进一步利用 Hilderbrand 溶解度参数考虑溶剂的总结合能, 并利用 Hansen 溶解度理论(HSP)分析溶剂的色散力、极性、氢键作用等在溶质-溶剂之间的相互作用, 揭示出好的溶剂能够达到溶质-溶质之间、溶剂-溶质之间、溶剂-溶剂之间的平衡, 从而使剥离时的能量最小化, 进而实现有效剥离获得高浓度的分散液. 在该工作中, 作者利用常用有机溶剂, 如 *N*-甲基吡咯烷酮、异丙醇等对 MoS_2 、 WS_2 、 MoTe_2 、 TaSe_2 、 NbSe_2 、 NiTe_2 、 BN 、 Bi_2Te_3 进行了有效的剥离, 获得了单层或多层的纳米片层. 这种方法对水和空气不敏感, 能够进行大量制备, 并易于将获得的片层组装成膜, 具有简单普适的特点. Cunningham 等^[36]通过反液相色谱法测量了 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 和 MoTe_2 四种化合物单层结构的表面张力, 结合理论计算详细分析了剥离过程中溶液热力学的参考作用, 进一步证明了表面能够作为这类材料在有机溶剂中分散的溶解度参数, 且 Hansen 溶解度常数能够很好地解释剥离过程中溶剂分散性的

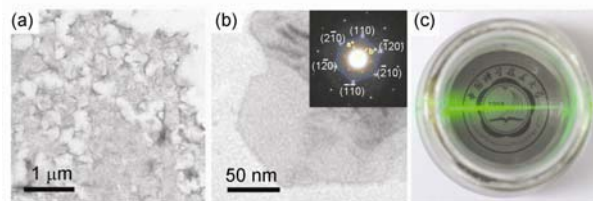


图 2 (a, b)准二维 VS_2 类石墨烯材料的 TEM 图像及(c)其溶液丁达尔效应(引自文献[35])

关键作用, 同时证明了分散浓度会随着沉淀时间延长呈现指数型的降低趋势.

上述提及的 Hansen 溶解度理论是一个运用于解释溶质溶解行为的半经验公式^[37]. 其中 3 个溶解度参数用来表述材料或溶剂的特点, 即色散力 δ_D , 极性 δ_P , 以及氢键作用 δ_H . 溶解过程就是溶剂和溶质的这 3 个参数的相互适应过程. 通常用 HSP 距离来反映这种适应的程度, 公式如下:

$R_a =$

$$[4(\delta_{D,\text{solvent}} - \delta_{D,\text{solute}})^2 + (\delta_{P,\text{solvent}} - \delta_{P,\text{solute}})^2 + (\delta_{H,\text{solvent}} - \delta_{H,\text{solute}})^2]^{0.5}$$

R_a 值越小, 溶解度则越大. 因此, R_a 值可以作为找寻合适分散溶剂的参考. 对于混合的溶剂, HSP 的参数与溶剂的组成呈线性关系, 满足公式:

$$\delta_{\text{blend}} = \sum \Phi_{n,\text{comp}} \delta_{n,\text{comp}}$$

其中 $\Phi_{n,\text{comp}}$ 为每种溶剂的体积分数. 综合以上两个公式, 能够有效的预测出不同的纳米材料在不同组成溶剂中的溶解度, 从而为找寻合适的溶剂体系提供帮助. Zhou 等^[38]发现, 以适当的比例将易挥发的溶剂混合起来也能够获得高度分散的稳定的二维纳米片悬浊液. 在实验中, 作者利用水和乙醇的混合液实现了对 WS_2 和 MoS_2 的有效剥离, 得到了层数在 1~3 层之间, 直径在 100 nm 到几个微米尺寸的二维类石墨烯结构纳米片层. 热力学研究表明, 若要分散高表面能的二维纳米材料, 所使用的溶剂最好具有高的沸点, 但是高沸点溶剂挥发性低难以除去, 且溶剂蒸发时二维纳米材料易团聚, 这些弊端导致难以将获取的二维纳米材料用于器件的制造. 而通过使用混合溶剂的液相剥离方法, 不仅能够获取高质量的二维纳米材料, 还能够有效克服高沸点溶剂带来的材料应用上的弊端.

2.1.2 间接液相剥离方法

相比于在超声的作用下利用溶剂与块体材料的相互作用进行直接剥离的方法, 将离子、小分子或有机物分子插入层间再进行超声剥离的间接剥离方法, 更易于获得单层二维纳米材料.

(1) 锂离子插入

印度的 Rao 课题组在层状结构中插入离子半径很小的 Li^+ , 进而获得了单层的 MoS_2 、 WS_2 ^[39]、 MoSe_2 、 WSe_2 ^[40]. 以 MoS_2 和 WS_2 单层类石墨烯结构的合成为例, 首先将锂离子嵌入硫化物(方法为: 在

373 K 氮气环境中, 将 100 mg 的金属硫化物浸泡到 5 mL 的正己烷和 10 mL 正丁基锂溶液中, 反应 72 h 即可). 之后, 嵌入锂的样品经洗涤后放入装有蒸馏水的瓶子中, 封闭后在超声作用下进行剥离. 在这期间, 大量气体出现, 层状硫属化合物的不透明悬浮物形成. 该过程中, 嵌入锂的 MoS_2 和 WS_2 与水反应形成氢氧化锂和氢气, 进而导致原子层的分裂和沿着 c 轴长周期的破坏. 同样, 利用正丁基锂在层间插入小半径 Li^+ , 还可以获得 MoSe_2 和 WSe_2 的单层纳米类石墨烯结构.

但是, 上述反应所需的温度较高(373 K), 反应时间也比较长(3 d), 且无法控制锂的插入量, 易引起片层的不完全剥离或形成 Li_2S 导致片层的破坏. 新加坡南洋理工大学 Zhang 教授课题组^[41]通过电化学的方法准确控制 Li^+ 在块体材料层间的插入量, 发展出一种简单合成单层二维类石墨烯结构纳米材料的有效方法. 这种电化学法锂化的过程是在电池测试系统中进行的(图 3). 层状的块体材料作为电池阴极, 提供锂源的锂箔作为电池阳极, 以 LiPF_6 为电解液, 在 0.05 mA 的恒定电流下进行放电, 从而实现了锂离子的插入, 并能够在电化学反应的过程中监控 Li^+ 的插入量. 嵌入了锂离子的阴极材料化合物经丙酮洗涤后, 放入水中或乙醇中进行超声, 即可获得二维的单层类石墨烯结构. 在此过程中, Li^+ 具有双重作用: 其一, Li^+ 插入层间削弱了层间的范德华作用; 其二, 金属锂与水作用生成 $\text{Li}(\text{OH})$ 和 H_2 , 进一步推动了片层的分离. 作者通过上述方法获得了 MoS_2 、 WS_2 、 TaS_2 、 ZrS_2 的单层二维类石墨烯结构.

(2) 小分子插入

本课题组通过小分子 NH_3 的插入, 实现了 VS_2 层状结构的剥离^[42]. 实验中以偏钒酸铵($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和硫代乙酰胺(TAA)为反应物在 160 °C 水热条件下反应 24 h, 合成出前驱物 $\text{VS}_2 \cdot \text{NH}_3$, 即小分子 NH_3 插

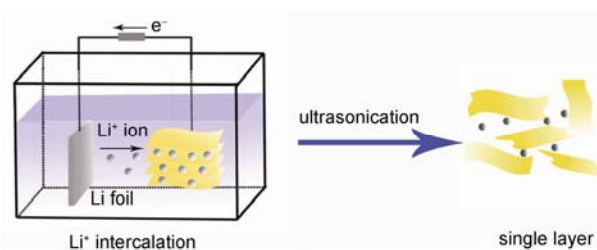


图 3 电化学锂化方法获得准二维类石墨烯结构的流程图

层在 VS_2 层间(图 4(a, c)). 将得到的前驱物分散在已用氩气排出溶解氧的水中, 再进行超声, 即可得到 VS_2 的多层准二维类石墨烯结构. 由于 NH_3 极易挥发, 最终获得的二维纳米片层上不会附着外来离子, 更能够真实的反映出 VS_2 片层的本征性质. 从前驱物 $\text{VS}_2 \cdot \text{NH}_3$ 的扫描电镜图像中可以看出, $\text{VS}_2 \cdot \text{NH}_3$ 为通过一层层纳米片堆叠而成的层状结构形貌特征, 且一个片层的厚度大约为 110 nm. 而经过超声剥离得到的 VS_2 类石墨烯结构二维纳米薄片其厚度仅为 3.0 nm (图 4(b)). 考虑到 VS_2 的晶胞参数中 c 轴的长度为 0.573 nm, 因此得到的 VS_2 准二维类石墨烯结构约由 4~5 个 S-V-S 单层组成. 通过实验表征可以明显看出, 利用小分子 NH_3 插入能够对 VS_2 块体材料进行有效的剥离, 从而获得 VS_2 准二维类石墨烯结构.

(3) 有机物分子插入

Hyeon 教授课题组^[43]利用软胶体模板法合成出 1.4 nm 厚 CdSe 二维纳米片层. 纤锌矿结构的 CdSe 本身并不具有层状的晶体结构特征, 且 (000 $\bar{1}$) 的能量明显高于其他晶面而更易生长成一维纳米材料. 因为在 CdSe 晶体中 $\pm(11\bar{2}0)$ 和 $\pm(1\bar{1}00)$ ($1\bar{1}00$) 晶面的能量相差无几^[44], 所以要合成量子限域的 CdSe 二维

材料就不能采用常用的高温热分解前驱物的胶体化学方法. 在该工作中, 作者利用镉的卤化物和二胺配合物易形成层状结构的特点, 利用 CdCl_2 和油胺 (OLA)、十八胺(OA)反应, 生成 $[\text{CdCl}_2(\text{OA}, \text{OLA})_2]$ 层状模板, 再将该模板与 Se 作用, 就生成了层间插有有机物长链的具有层状结构的 CdSe 晶体. 由于碳氢链的支撑作用和相互间的排斥, 这种层状结构的层间距很大, 在水中超声即获得 CdSe 单层二维纳米材料.

2.2 “自下而上”法

上文综述的“液相剥离法”属于从体相层状材料出发的“自上而下”剥离方法, 以下概述的“化学直接合成法”和“取向连接法”则为“自下而上”合成二维纳米材料的方法. 这种方法的出发点是分子、原子或离子, 因为外部条件变化或发生化学反应形成固体, 最终自组装成不同维度的纳米材料^[29].

2.2.1 化学直接合成法

在合适的反应条件下, 综合材料本身的晶体结构特征, 以晶体学高度各向异性为出发点, 能够直接合成出单层或仅有几层厚度的准二维纳米材料.

Vaughn 等^[45]报道了一步合成 GeS 和 GeSe 胶体纳米结构的溶液化学方法, 发现在 GeS 和 GeSe 体系中形成了与石墨烯相类似的单晶纳米薄片. GeS 胶体二维纳米材料是通过以下方法合成的: 在室温下混合 GeI_4 (60 mg)、六甲基二硅氮烷(HNDS, 1 mL)、油胺(10 mL)、油酸(0.75 mL)和十二烷基硫醇(0.5 mL), 将反应液加热至 320 °C, 反应约 24 h 即可. 该反应中使用十二烷基硫醇作为硫源, 避免了使用有毒、易燃、昂贵的烷基膦类化合物. GeSe 纳米薄片的合成与上述方法类似, 使用三辛基硒化磷作为硒源. 由上述方法获得 GeS 和 GeSe 二维纳米材料都呈现出拉长的六边形形貌, 平均截面尺寸为 2~4 $\mu\text{m} \times 0.5\sim 1 \mu\text{m}$, 厚度约 5 nm.

除此之外, Rao 课题组也利用化学方法直接合成出了 MoS_2 、 WS_2 ^[39]、 MoSe_2 、 WSe_2 ^[40] 二维纳米材料. 以 MoS_2 和 WS_2 为例, 采用了以下两种方法进行合成: (1) 在 773 K 氮气环境下, 钼酸和钨酸被过量的硫脲处理. 钼酸和钨酸在过量的硫脲中研磨(1:48), 并在氮气环境下加热到 773 K, 维持 3 h; 最后, 样品在氮

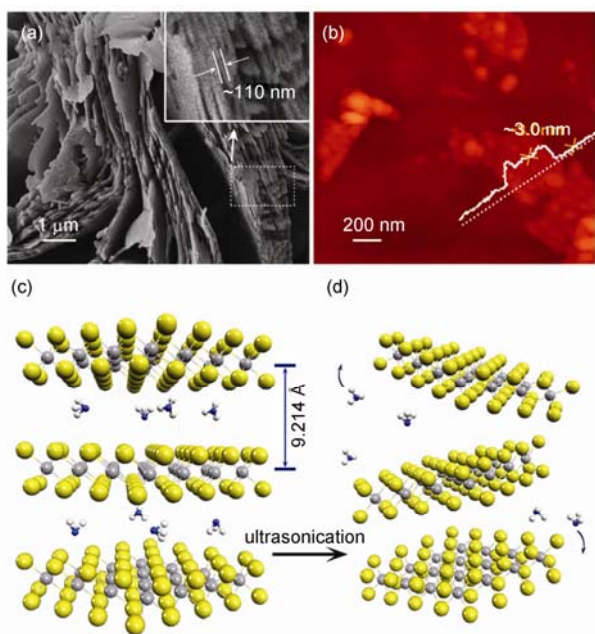


图 4 (a) $\text{VS}_2 \cdot \text{NH}_3$ 的 SEM 图像; (b) VS_2 准二维类石墨烯结构的 AFM 图像; (c, d) 从 $\text{VS}_2 \cdot \text{NH}_3$ 出发剥离出 VS_2 准二维类石墨烯结构的过程图(引自文献^[42])

气环境下冷却至室温, 黑色物质即为所得产物. (2) MoO_3 和 KSCN 在水热条件下反应. 在 10 mL 去离子水中加入 1 mmol MoO_3 和 2.5 mmol KSCN , 反应液在 23 mL 聚四氟乙烯釜中 453 K 水热反应 24 h, 产物水洗后在 278 K 下烘干. 用上述方法合成出的产物, 通常为多层, 较难获得单层产物.

2.2.2 取向连接方法

取向连接方法与化学直接合成法相似, 需要通过化学反应来合成物质. 但是取向连接法是由合成出的纳米颗粒, 在外界条件的作用下(如络合剂调控或偏应力诱导等), 特定晶面有取向的聚合在一起, 并最终使某些晶面能够统一的暴露出来, 而实现二维纳米片状化合物的合成.

Weller 课题组^[46]在球状 PbS 纳米颗粒的基础上, 向反应体系中加入富含氯的化合物如 1,2-二氯乙烷(DCS)或其他相似的线状氯烷烃, 合成出直径在几百纳米的 PbS 二维纳米薄片. 由于独立晶面间相互作用, 片层堆叠在一起显示出云状的花纹(图 5(b)). 作者分析反应过程中不同阶段产物的高分辨透射电镜图像及紫外吸收光谱后发现, 在含有如 DCS 这种铅络合剂的体系中, PbS 晶体成核与生长的动力学将受到调制, 使得最初生成的 PbS 纳米颗粒粒径缩小至 3 nm 左右, 且能够保留高能的 $\{110\}$ 晶面族. 在 Ostwald 熟化过程中, 高能量的 $\{110\}$ 晶面有取向性的连接在一起, 形成类似于鸡蛋托的结构(图 5(a-B)), 这种结构并不稳定, 最终重排形成片状(图 5(a-C)). 此外, 之所以这种取向连接后产生的纳米薄片会趋向于形成二维结构而不是三维结构, 在合成 PbS 量子点时加入的十八酸起到了至关重要的作用. 十八酸能够垂直

的吸附在 PbS 的 $\{100\}$ 面上, 并整齐的排列成双层结构, 从而在调控材料自组装的过程中起到软模板的作用, 有效控制了 PbS 二维片层沿 c 方向的堆叠, 而不是形成各向同性的三维结构.

同样以 PbS 纳米颗粒为前驱物, Wang 等^[47]利用小角度同步 X 射线散射(SAXS)和宽角度同步 X 射线散射(WAXS)原位观察了在偏应力诱导下, PbS 纳米颗粒取向连接生成 PbS 单晶二维纳米材料的过程. 他们首先用滴落法将分散在氯仿中的 PbS 纳米颗粒制成具有面心立方取向的超晶格, 再在竖直方向上对其逐渐施加压力, 使其形成在 (110) 方向上有取向的超晶格. 在加压的过程中暴露出 $\{200\}\{220\}\{111\}$ 晶面的具有盐岩结构的 PbS 纳米颗粒发生旋转, 并使得 $\{200\}\{220\}$ 面相互靠近, 有取向地连接在一起, 在压力作用下排出吸附在晶面上的十八酸分子, 最终生成单晶 PbS 准二维纳米材料.

取向连接方法利用外界环境的调控, 使得纳米颗粒的特定晶面暴露出来并相互靠近, 最终连接成二维纳米材料, 这为合成二维纳米材料提供了新的思路.

3 准二维金属硫属化合物纳米类石墨烯材料的组装及应用

二维纳米材料可作为结构基元, 经组装制成取向性的薄膜从而实现其功能化应用^[48]. 常用的组装方法包括旋涂^[49]、滴涂^[50]、液-液界面^[51]、真空抽滤^[52]、絮凝^[53]、提拉法^[54]、电化学连续沉积^[55]以及与有机物复合^[56]等方法. 由二维纳米材料制得的薄膜在仿生传感器^[52]、高介电常数电容器^[57]、超级电容器^[58]、气体感应^[59]等领用有着广泛的应用前景.

类似于石墨烯或其他二维纳米材料, 金属硫属化合物二维类石墨烯结构纳米材料也能够通过液相组装的方法得到取向薄膜, 从而实现其功能化应用. 本课题组即利用真空抽滤方法制得 VS_2 二维类石墨烯结构的取向性薄膜, 并实现了其在超级电容器^[42]、湿度传感器、三维定位界面^[36]等领域的应用.

比表面积和电导率是影响超级电容器性质的两个关键因素^[54]. 作为典型的二维纳米材料, 石墨烯具有高比表面积和在二维方向上的高电导率, 在作为超级电容器的电极材料上体现出巨大的应用前景, 已被用于制作平面超级电容器^[60], 为平面电子器件的构筑提供了一个良好的平台. 除石墨烯之外, 其他

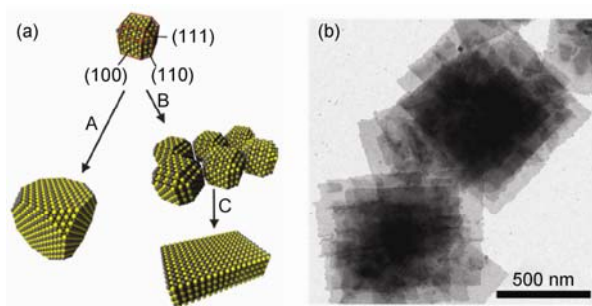


图 5 (a)从 PbS 量子点到形成大颗粒(A)和二维结构(B, C)的流程图; (b)使用 1,1,2-三氯乙烷合成出的堆叠的 PbS 二维纳米薄片的 TEM 图像(引自文献^[46])

二维纳米材料也可能用于构筑平面电子存储器件,但是多数二维纳米材料为半导体或绝缘体,导电性质较差,造成了这些二维材料在电学器件应用上的瓶颈。然而有趣的是,对 VS_2 态密度的理论计算显示,其单层结构在费米能级处有较高的局域态密度,因此会表现出金属行为。这种可能的高电导率和二维材料大的比表面积启发我们以 VS_2 二维类石墨烯结构纳米材料为基础,来设计构筑平面型超级电容器。在组装过程中,我们运用真空抽滤的方法对获得的 VS_2 准二维类石墨烯结构胶体溶液进行抽滤,得到沿 c 轴取向的 VS_2 取向薄膜,其XRD花样(图6(b))仅显示出(001)晶面峰,说明该膜在[001]方向的高度取向。同时, VS_2 薄膜可以转移到任意基底上。 VS_2 薄膜的变温电导曲线显示其电阻率随着温度升高逐渐上升,确实体现出金属行为。

为最小化器件的厚度和最大化利用双电层的面积,我们采用平面构型来实现 VS_2 平面电容器的构筑。而转移到柔性基底上的 VS_2 薄膜在弯曲和伸展情况下,电阻并没有出现明显的变化,这为利用其进行平面电容器的构筑提供了基础^[42]。该电容器在柔性的PET基底上,以平行排布的 VS_2 薄膜为电极材料,在薄膜的一端以金或银作为集电器,以PVA-BMIMBF₄为固体电解质(图6(c, d)),在薄膜厚度为150 nm时,

比容量达到 $4760 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,可比于石墨烯超级电容器的比容量($394 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,厚度 10 nm ^[60]),同时在1000次充放电后仍保持90%以上的库伦效率,循环性能很好。由于具有高的比表面积和优异的电导性能,以 VS_2 薄膜为电极材料的超级电容器具有可与石墨烯超级电容器相比拟的电容性能,这为在超薄柔性电子器件的设计制造上带来了广阔的应用前景。

除去二维导电性和高比表面积,准二维 VS_2 类石墨烯结构材料组装得到的取向薄膜还能够对湿度产生响应。实验发现,当湿度增加时, VS_2 薄膜的电阻也会随之增加,其最大敏感度(即湿度达到100%时薄膜电阻与完全干燥时薄膜电阻的比值)可达到30,优于之前报道的基于碳纳米管的湿度响应值^[61]。此外, VS_2 取向薄膜对90%相对湿度的响应和恢复时间分别为30~40 s和12~50 s,该结果也比 SnO_2 纳米线湿度感应器的响应和恢复时间较短(120~170 s和20~60 s)^[62]。 VS_2 取向薄膜会对湿度产生响应的原因在于,相比于块体材料, VS_2 取向薄膜材料中层与层之间的导通是基于相互接触的 VS_2 二维纳米片层边缘暴露出的钒原子,当边缘的钒原子被水覆盖之后,相应的导电通道就会被阻断,因此电阻就会增加,同时薄膜的层与层之间有更多的间隙用于水分子的吸收,所以对湿度的响应非常敏锐。基于 VS_2 取向薄膜对湿度

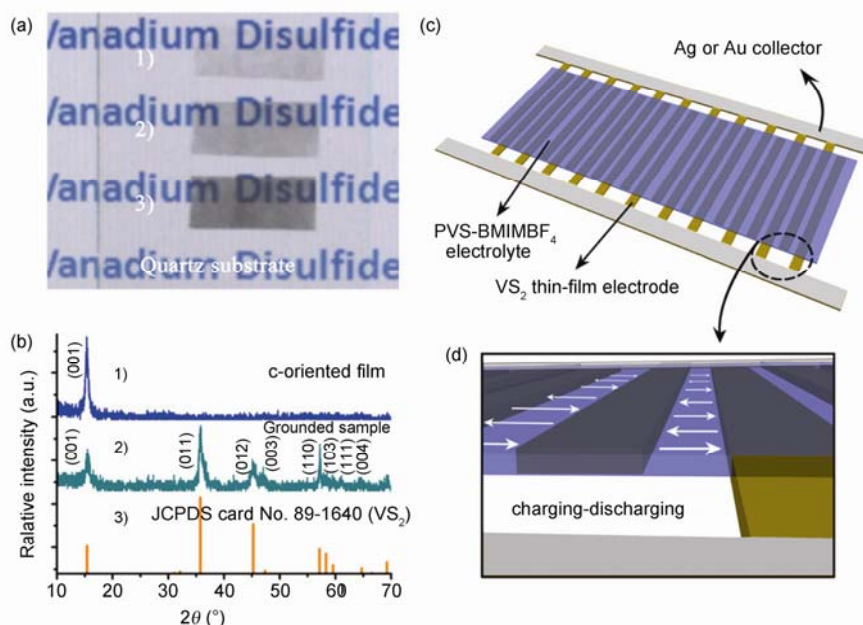


图6 (a, b)真空抽滤制得的 VS_2 取向薄膜照片及其XRD花样; (c, d)以 VS_2 取向薄膜为电极材料制作的平面电容器的构型图(引自文献^[42])

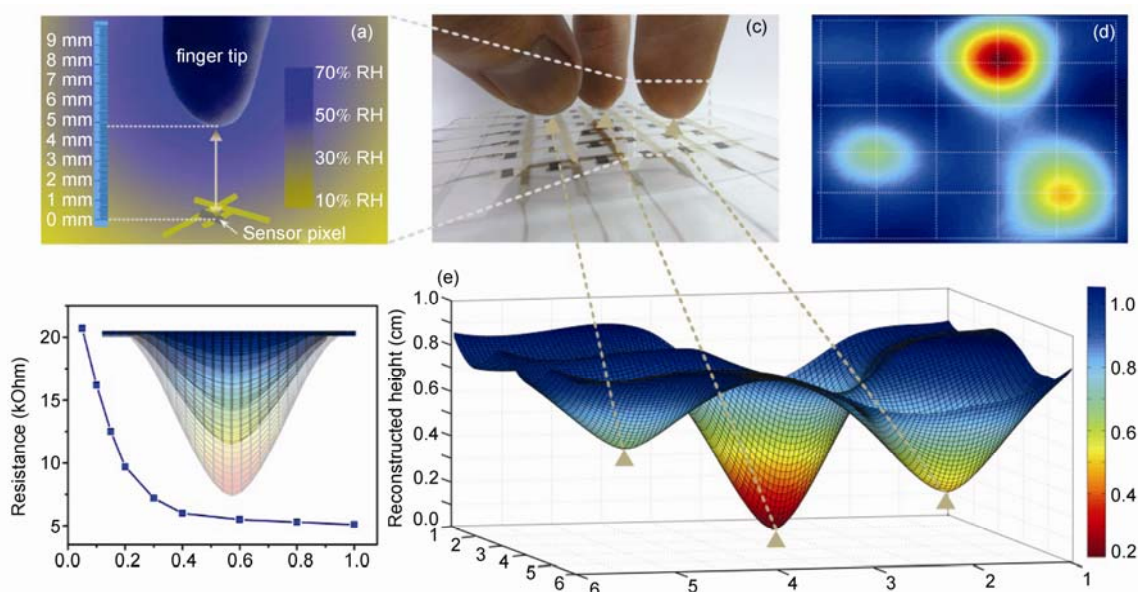


图 7 (a)指尖表面附近的湿度分布情况; (b)VS₂湿度感应器测出的指尖附近电阻随指尖高度的变化曲线; (c)指尖在 6×6 矩阵上方的相对位置; (d)由 VS₂湿度感应器测量出的信号强度分布 2D 俯视图; (e)3 个指尖信号的 3D 位置分布图, 成功显示出三维定位特征(引自文献[35])

的响应, 我们在柔性基底上构筑了 6×6 的矩阵作为非接触定位界面的模型(图 7)^[35]. 测试中发现, 该矩阵模型不仅能反映出指尖的位置, 还能够将指尖的高度反应在电阻变化上, 从而实现了在 3 个维度上的定位, 这种湿度感应的定位界面为绘制湿度分布地图以及非接触型控制界面提供了新的概念.

4 总结与展望

层状材料代表着一个多样且尚待开发的具有独特电学性质和高比面积的准二维结构系统, 在传感器、晶体管、储能、催化等领域有着广阔的应用前景. 因具有层数和面积可控、带隙类型和宽度可调等诸多优势, 单原子层或者几个原子层厚度的准二维类石墨烯材料引起了广泛关注. 本文综述了金属硫属化合物准二维类石墨烯结构纳米材料的化学合成方法, 即“自上而下”法(“液相剥离法”)和“自下而上”法(包括“化学直接合成法”和“取向连接法”), 并针对

其组装后在柔性电学器件和传感器件等方面的应用进行了概述.

因为具有层状的晶体学结构特征、多样的元素组成和丰富的能带结构, 金属硫属化合物被认为是一类重要的无机类石墨烯准二维结构体系. 通过上述方法已成功合成出大部分常见的金属硫属化合物准二维类石墨烯纳米材料, 如 MoS₂、WS₂、PbS、Bi₂Te₃、GeSe 等. 通过真空抽滤、旋涂、电化学沉积等方法对金属硫属化合物类石墨烯结构进行组装, 制备其取向性薄膜用以构建柔性的平面器件, 在智能传感器件和能量存储领域也展示出可观的应用前景. 但是, 目前对于准二维金属硫属化合物类石墨烯结构材料的性质及应用研究仅掀起了冰山一角, 还需要科研工作者进一步发展新的化学合成方法并探索其反应机理, 以制备出形貌均一、层数一致、组成更多样、单晶面积更大的准二维金属硫属化合物类石墨烯结构材料, 为深入研究这类结构的物性、开展其功能应用工作奠定物质基础.

致谢 本工作得到国家重点基础研究计划(2009CB939901), 国家自然科学基金(11074229, 11079004, 11132009, J1030412), 教育部新世纪优秀人才支持计划和中央高校基本科研业务费专项资金(WK2340000035, WK2310000024)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Zhu YW, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906–3924
- 2 Geim AK. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 3 Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed*. 2009, 48: 7752–7777
- 4 Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 5 Acik M, Lee G, Mattevi C, Chhowalla M, Cho K, Chabal YJ. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat Mater*, 2005, 9: 840–845
- 6 Rao CNR, Sood AK, Voggu R, Subrahmanyam KS. Some novel attributes of graphene. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 572–580
- 7 Xia F, Farmer DB, Lin YM, Avouris P. Graphene field-effect transistors with high On/Off current ratio and large transport band gap at room temperature. *Nano Lett*, 2010, 10: 715–718
- 8 Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- 9 Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin AA. Exfoliation and characterization of Bismuth Telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Lett*, 2010, 10: 1209–1218
- 10 Zhang Y, Ye J, Matsuhashi Y, Iwasa Y. Ambipolar MoS₂ thin flake transistors. *Nano Lett*, 2012, 12: 1136–1140
- 11 Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, Lu G, Zhang Q, Chen X, Zhang H. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2011, 6: 74–80
- 12 Chang K, Chen W. L-Cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2011, 5: 4720–4728
- 13 Wypych F, Weber T, Prins R. Scanning tunneling microscopic investigation of 1T-MoS₂. *Chem Mater*, 1998, 10: 723–727
- 14 Dungey KE, Curtis MD, Penner-Hahn JE. Structural characterization and thermal stability of MoS₂ intercalation compounds. *Chem Mater*, 1998, 10: 2152–2161
- 15 Wilson JA, Yoffe AD. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv Phys*, 1969, 18: 193–335
- 16 Marseglia EA. Transition metal dichalcogenides and their intercalates. *Int Rev Phys Chem*, 1983, 3: 177–216
- 17 Ohuchi FS, Jaegermann W, Pettenkofer C, Parkinson BA. Semiconductor to metal transition of WS₂ induced by K intercalation in ultrahigh vacuum. *Langmuir*, 1989, 5: 439–442
- 18 Zhang Y, Raman N, Bailey JK, Brinker CJ, Crooks RM. A new sol-gel route for the preparation of nanometer-scale semiconductor particles that exhibit quantum optical behavior. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9098–9100
- 19 Mattheiss LF. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys Rev B*, 1973, 8: 3719–3740
- 20 Mishra SK, Satpathy S, Jepsen O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *J Phys Condens Matter*, 1997, 9: 461–470
- 21 Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- 22 Wu CZ, Xie Y. Controlling phase and morphology of inorganic nanostructures originated from the internal crystal structure. *Chem Commun*, 2009: 5943–5957
- 23 Marzan LML. (Non-carbon) anisotropic nanomaterials. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3891–3892
- 24 Yang H, Hyeokjin Lee H, Holloway PH. Anisotropic growth of luminescent Eu³⁺ or Er³⁺ doped Gd₂O₃ nanocrystals. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2794–2798
- 25 Wu CZ, Xie Y, Lei LY, Hu SQ, OuYang CZ. Synthesis of new-phased VOOH hollow “dandelions” and their application in lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2006, 18: 1727–1732
- 26 Wu CZ, Lei LY, Zhu X, Yang JL, Xie Y. Large-scale synthesis of titanate and anatase tubular architectures. *Small*, 2007, 3: 1518–1522
- 27 Ye LN, Wu CZ, Guo W, Xie Y. MoS₂ hierarchical hollow cubic cages assembled by bilayers: One-step synthesis and their electrochemical hydrogen storage properties. *Chem Commun*, 2006, (45): 4738–4740
- 28 Pol VG, Pol SV, Gedanken A. Micro to nanoconversion: A one-step, environmentally friendly, solid state, bulk fabrication of WS₂ and MoS₂ nanoplates. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 1126–1132
- 29 Gates BD, Xu Q, Stewart M, Ryan D, Willson CG, Whitesides GM. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chem Rev*, 2005, 105: 1171–1196
- 30 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin

carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669

- 31 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Single layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotech*. 2011, 6: 147–150
- 32 Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith RJ, Shvets IV, Arora SK, Stanton G, Kim HY, Lee K, Kim GT, Duesberg GS, Hallam T, Boland JJ, Wang JJ, Donegan JF, Grunlan JC, Moriarty G, Shmeliov A, Nicholls RJ, Perkins JM, Grievson EM, Theuwissen K, McComb DW, Nellist PD, Nicolosi V. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568–571
- 33 Bergin SD, Nicolosi V, Streich PV, Giordani S, Sun Z, Windle AH, Ryan P, Niraj NPP, Wang ZTT, Carpenter L, Blau WJ, Boland JJ, Hamilton JP, Coleman JN. Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents. *Adv Mater*, 2008, 20: 1876–1881
- 34 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'Ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 563–568
- 35 Feng J, Peng LL, Wu CZ, Sun X, Hu SL, Lin CW, Dai J, Yang JL, Xie Y. Giant moisture responsiveness of VS₂ ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface. *Adv Mater*, 2012, 24: 1969–1974
- 36 Cunningham G, Lotya M, Cucinotta CS, Sanvito S, Bergin SD, Menzel R, Shaffer MSP, Coleman JN. Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds. *ACS Nano*, 2012, 6: 3468–3480
- 37 Hansen CM. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2007. CRC, Boca Raton
- 38 Zhou KG, Mao NN, Wang HX, Peng Y, Zhang HL. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10839–10842
- 39 Ramakrishna Matte HSS, Gomathi A, Manna AK, Late DJ, Datta R, Pati SK, Rao CNR. MoS₂ and WS₂ analogues of grapheme. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4059–4062
- 40 Ramakrishna Matte HS, Plowman B, Datta R, Rao CNR. Graphen analogues of layered metal selenides. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10322–10325
- 41 Zeng Z, Yin ZY, Huang X, Li HY, He Q, Lu G, Boey F, Zhang H. Single-layered semiconductor nanosheets: High-yield preparation and device fabrication. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11093–11097
- 42 Feng J, Sun X, Wu CZ, Peng LL, Lin CW, Hu SL, Yang JL, Xie Y. Metallic few-layered VS₂ ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17832–17838
- 43 Son JS, Wen XD, Joo J, Chae J, Baek SI, Park K, Kim JH, An K, Yu JH, Kwon SG, Choi SH, Wang Z, Kim YW, Kuk Y, Hoffmann R, Hyeon T. Large-scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick CdSe nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6861–6864
- 44 Manna L, Wang LW, Cingolani R, Alivisatos AP. First-principles modeling of unpassivated and surfactant-passivated bulk facets of wurtzite CdSe: A model system for studying the anisotropic growth of CdSe nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6183–6192
- 45 Vaughn II DD, Patel RJ, Hickner MA, Schaak RE. Single-crystal colloidal nanosheets of GeS and GeSe. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15170–15172
- 46 Schliehe C, Juarez BH, Pelletier M, Jander S, Greshnykh D, Nagel M, Meyer A, Foerster S, Kornowski A, Klinke C, Weller H. Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment. *Science*, 2010, 329: 550–553
- 47 Wang Z, Schliehe C, Wang T, Nagaoka Y, Cao YC, Bassett WA, Wu H, Fan H, Weller H. Deviatoric stress driven formation of large single-crystal PbS nanosheet from nanoparticles and *in situ* monitoring of oriented attachment. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14484–14487
- 48 Ma R, Sasaki T. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. *Adv Mater*, 2010, 22: 5082–5104
- 49 Miyauchi M, Tokudome H. Highly hydrophilic conversion on oriented TiO₂ thin films synthesized by a facile spin-coating method. *App Phys Lett*, 2007, 91: 043111–043111-3
- 50 Chen GH, Wu DJ, Weng WG, Wu GL. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon*, 2003, 41: 579–625
- 51 Biswas S, Drzal LT. A Novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface. *Nano Lett*. 2008, 9: 167–172
- 52 Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 270–274
- 53 Wang LZ, Takada K, Kajiyama A, Onoda M, Michiue Y, Zhang LQ, Watanabe M, Sasaki T. Synthesis of a Li-Mn-oxide with disordered layer stacking through flocculation of exfoliated MnO₂ nanosheets, and its electrochemical properties. *Chem Mater*, 2003, 15: 4508–4514
- 54 Muramatsu M, Akatsuka K, Ebina Y, Wang K, Sasaki T, Ishida T, Miyake K, Haga MA. Fabrication of densely packed titania nanosheet films on solid surface by use of Langmuir-blodgett deposition method without amphiphilic additives. *Langmuir*, 2005, 21: 6590–6595
- 55 Matsumoto Y, Unal U, Kimura Y, Ohashi S, Izawa K. Synthesis and photoluminescent properties of titanate layered oxides intercalated with

- lanthanide cations by electrostatic self-assembly methods. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 12748–12754
- 56 Wu CZ, Feng J, Peng LL, Ni Y, Liang HY, He LH, Xie Y. Large-area graphene realizing ultrasensitive photothermal actuator with high transparency: New prototype robotic motions under infrared-light stimuli. *J Mater Chem*, 2011, 21: 18584–18591
- 57 Osada M, Sasaki T. 2D inorganic nanosheets: two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. *Adv Mater*, 2012, 24: 209–209
- 58 Zhu YW, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, Pirkle A, Wallace RM, Cychosz KA, Thommes M, Su D, Stach EA, Ruoff RS. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 59 Li H, Yin Z, He Q, Li H, Huang X, Lu G, Fam DWH, Tok AIY, Zhang Q, Zhang H. Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small*, 2012, 8: 63–67
- 60 Yoo JJ, Balakrishnan K, Huang J, Meunier V, Sumpter BG, Srivastava A, Conway M, Mohana Reddy AL, Yu J, Vajtai R, Ajayan PM. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Lett*, 2011, 11: 1423–1427
- 61 Rinkiö M, Zavodchikova MY, Törmä P, Johansson A. Effect of humidity on the hysteresis of single walled carbon nanotube field-effect transistors. *Phys Status Solidi (b)*, 2008, 245: 2315–2318
- 62 Kuang Q, Lao C, Wang ZL, Xie Z, Zheng L. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6070–6071

Chemical synthesis and assembly of quasi-two-dimensional metal chalcogenides graphene analogues

FENG Feng, FENG Jun, WU ChangZheng^{*}, XIE Yi

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale; University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China

^{*}Corresponding author (email: czwu@ustc.edu.cn)

Abstract: Inorganic graphene analogues are regarded as a typical quasi-two-dimensional nanostructure system. Graphene analogues entail more structural parameters that could be controlled compared with the pure-carbon graphene, which leads to the well controlled energy-band type and gap width, showing the promising signs in constructing electronic device in the field of energy conversion and energy storage. In this regard, metal chalcogenides (MCs) have drawn extensive attention as an important graphene analogue material system due to its unique quasi-two dimensional crystallographic structure. Herein, we reviewed the synthesis and assembly methodologies for graphene analogues of MCs, as well as their functional applications of their assembled nanostructures. We put forward the strategies that utilizing chemical methods to weaken interlayer force and embodying the highly anisotropic characteristics in the internal structural lattices to successfully realize the fabrication of graphene analogues. Finally, we also summarized the assembly strategy of graphene analogues and their promising applications in the area of energy storage and intelligent responsiveness nanodevices.

Keywords: graphene analogue, quasi-two-dimension, metal chalcogenides, chemical synthesis, assembly