

基于硅藻土模板法的二维材料粉体制备研究进展

胡静怡, 彭 友, 周 帆, 王嘉龙, 朱莉杰, 邹亚欢, 张艳锋

(北京大学材料与工程学院, 北京 100871)

摘 要: 二维材料粉体具有比表面积大、催化活性位点丰富、易于溶液加工、微结构可调等特性, 在能源、电子器件、催化和环境等领域展现出巨大的应用前景。高品质二维材料粉体的低成本、批量化、微结构调控制备是发展其大规模应用的重要前提。本文总结了基于硅藻土模板法制备二维材料粉体(如石墨烯、石墨双炔、过渡金属氮化物、过渡金属硫属化合物粉体)的研究进展; 介绍了所获得的二维材料粉体在能量存储器件、印刷电子学、电催化析氢、废水处理等领域的应用研究; 最后讨论了基于硅藻土模板法的二维材料粉体制备研究中尚存的问题与挑战, 以及二维材料粉体可能的应用方向。

关键词: 二维材料粉体; 硅藻土模板; 三维多孔结构; 能量存储和转换
中图分类号: O782+.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2398-13
网络出版时间: 2023-07-10



Progresses on Diatomite-Templated Syntheses of Two-Dimensional Materials

HU Jingyi, PENG You, ZHOU Fan, WANG Jialong, ZHU Lijie, HUAN Yahuan, ZHANG Yanfeng
(School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) material powders are featured with large specific surface areas, ample catalytically active sites, high solution processibilities, and widely tunable microstructures, showing some tremendous application prospects in various fields, such as energies, electronics, catalysis, and environments, etc. Low-cost and batch production of high-quality 2D material powders with tunable microstructures is the vital prerequisite for developing their large-scale applications. This review summarized the research progresses on diatomite-templated syntheses of 2D material powders (e.g., graphene, graphdiyne, transition metal nitrides, and transition metal dichalcogenides powders), and introduced the advances in the applications of as-prepared 2D material powders in energy-storage devices, printed electronics, electrocatalytic hydrogen evolution reactions, and wastewater treatments, etc. In addition, some problems and challenges in diatomite-templated syntheses of 2D material powders were represented, and their potential application directions were also discussed.

Keywords: two-dimensional material powder; diatomite template; three-dimensional porous structure; energy storage and conversion

二维材料是指在厚度方向上减薄至单个或数个原子层, 而在其它 2 个维度上仍具有数百纳米乃至更大尺寸的一类材料的统称^[1]。自 2004 年 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 通过机械剥离法获得单层石墨烯以来^[2], 多种新型二维材料如雨后春笋般涌现, 包括六方氮化硼(h-BN)^[3]、过渡金属硫属化合物(TMDCs)^[4]、过渡金属碳/氮/碳氮化物

(MXene)^[5]、黑磷(BP)等^[6]。这些二维材料涵盖了金属、半导体和绝缘体等材料类型, 具有优异的电学、光学、力学、热学和磁学等性质, 在电子/光电子器件、能量存储与转换和废水处理等领域展示出极大的应用潜力。

高品质二维材料的批量化可控制备是实现其大规模实际应用的重要前提。根据宏观形态的不同,

收稿日期: 2023-05-12。 修订日期: 2023-06-02。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51925201); 青年科学基金(52202157)。

第一作者: 胡静怡(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 张艳锋(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-05-12. Revised date: 2023-06-02.

First author: HU Jingyi (1997—), female, Doctorial candidate.

E-mail: hujy-cnc@pku.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Yanfeng (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

制备得到的二维材料可分为薄膜材料和粉体材料 2 大类。相较于薄膜材料,粉体材料具有产量高、制备成本低、易于溶液加工和应用范围广等优势,与工业化生产和大规模实际应用相兼容。目前,二维材料粉体的批量制备方法主要包括自上而下的液相剥离法和自下而上的湿化学合成法^[7-8],这 2 种方法制备获得的二维材料粉体通常为纳米片形态,片层之间的 van der Waals 相互作用导致纳米片极易团聚、堆叠^[9-10],造成宏观粉体材料的比表面积大幅减小,溶液分散和可加工特性明显退化。此外,所剥离(合成)的二维材料粉体存在结晶质量较差、层厚控制困难、表面残余富氧官能团和杂质等问题,严重限制了其实际应用。

引入具有多级结构的三维模板,制备复制模板结构的二维材料粉体,可有效解决片间团聚和堆叠等问题。近年来,基于硅藻土模板制备二维材料粉体的方法引起了人们的广泛关注。硅藻土是一种天然的生物化学沉积岩(主要成分为 SiO_2 , 含量通常超过 70%),系远古时期的硅藻死亡后遗留下来的细胞壁经过海水堆积及长时间地质作用形成的矿物。硅藻土储量丰富,价格低廉,种类繁多。已发现的硅藻土已超过 200 000 种^[11],虽然其微观形貌和内部精细结构随着硅藻种类不同而千变万化,但大都具有纳米至微米尺度的分级多孔结构(如孔、脊或管状结构)^[12]。

以硅藻土为模板制备的二维材料可以复刻这种多级结构,且在去除模板后可实现自支撑^[13]。纯化后的二维材料粉体有效规避了传统二维纳米片粉体片层间的堆叠和团聚,兼具超高的比表面积和丰富的催化活性位点,表现出优异的溶液分散性和可加工性。此外,通过选用不同的硅藻土模板,还可实现二维材料粉体中微结构的形貌和结构设计。更重要的是,硅藻土具有优异的热稳定性和良好的化学惰性,可与常用的化学气相沉积(CVD)制备法相兼容。基于硅藻土模板的 CVD 法有望实现结晶质量高、微结构可设计、层厚可控、化学组分可调的二维材料粉体的制备。由此可见,硅藻土模板法是实现具有多级结构的、高分散性、高品质二维材料粉体低成本、可批量化制备的有效策略。从硅藻土改性角度看,将二维材料复合至硅藻土表面还可赋予硅藻土良好的导电性和催化活性,有助于推动硅藻土基复合材料在能源和环境等领域的应用。

基于此,本文选取了石墨烯、石墨炔、过渡金属氮化物和过渡金属硫属化合物等 4 类典型的二维材料,系统总结了基于硅藻土模板法的二维材料粉体制备方面的研究进展,并简述了获得的二维材料粉体在能量存储器件、印刷电子学、电催化析氢、废水处理等领域的相关应用研究。最后,还讨论了基于硅藻土模板法制备二维材料所面临的挑战,并对其未来发展方向进行了展望。

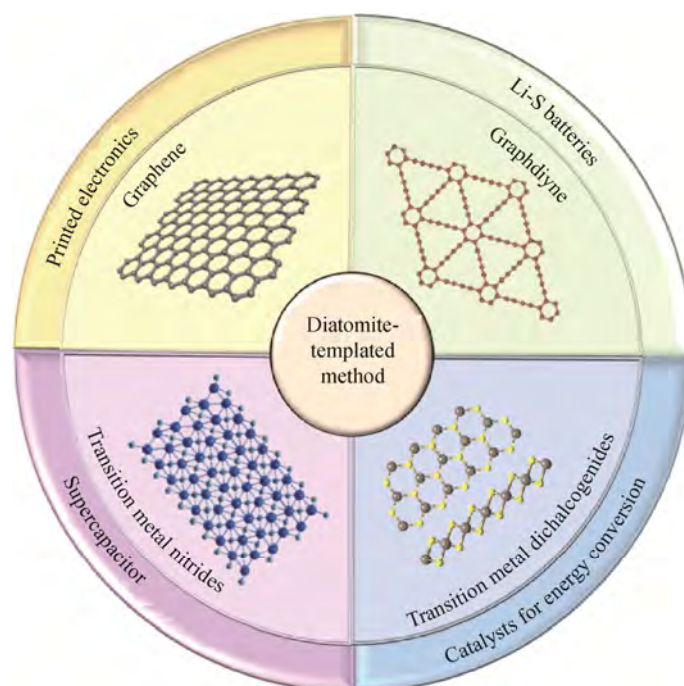


图 1 基于硅藻土模板法的二维材料制备及其应用

Fig. 1 Diatomite-templated synthesis and application of two-dimensional materials

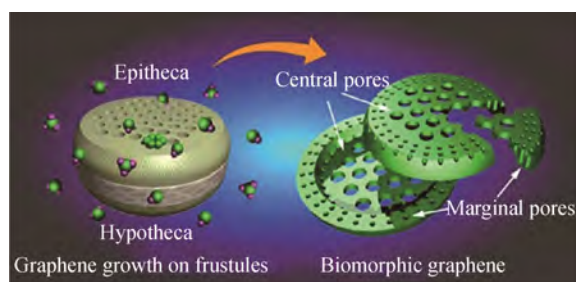
1 三维仿生石墨烯粉体材料的制备及其在柔性印刷电路和能量存储器件中的应用

石墨烯是人们最早获得的二维原子晶体，它是由 sp^2 杂化的碳原子通过 C—C σ 键相互连接组成的具有蜂窝状晶格结构的新材料。在其倒空间 Fermi 能级处，线性的能量—波矢色散关系表明石墨烯是 1 种零带隙的半金属^[14]。得益于独特的晶体结构和能带结构，石墨烯拥有一系列新奇的电学、光学、力学和热学等性质^[15–19]，在电子/光电子器件、透明导电电极、传感器、能量存储与转换、催化和热管理等领域已有较为广泛的应用^[20–28]。

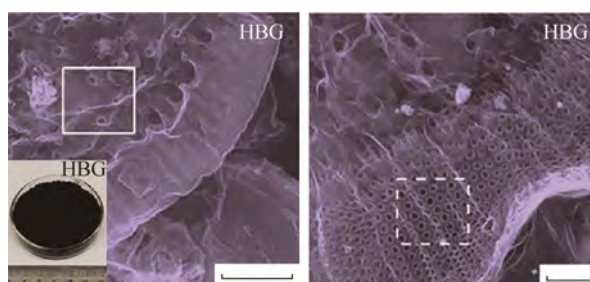
石墨烯粉体的常用制备方法主要包括还原氧化石墨烯法^[29]和液相剥离法^[30]。然而，当前的制备方法难以实现对石墨烯片层厚度的有效调控，且制备过程往往会在石墨烯晶格中引入缺陷、有机官能团和非碳杂质，导致石墨烯晶体质量的降低和相关性能的恶化^[31]。此外，在实际应用中，通常需要将石墨烯粉体分散于特定的溶剂中形成分散液。由于彼此间存在较强的 π — π 相互作用，平面状的石墨烯片之间易发生团聚，这极大限制了石墨烯粉体的溶液可加工性^[13, 31]。

为了解决上述问题，刘忠范和张艳锋课题组以威氏圆筛藻硅藻土作为生长基底，采用基于甲烷前驱体的常压 CVD 法(约 1 000 °C)，实现了高质量三维分级生物形态石墨烯(HBG)粉体的制备(图 2a)^[13]。使用酸溶液(HF 酸, HF、H₂O 和 EtOH 摩尔比为 6.7: 27.8: 5.1)或碱溶液(6 mol·L⁻¹ NaOH)处理 CVD 生长获得的 HBG@硅藻土样品可以去除硅藻土模板，再经过冷冻干燥(−90 °C，约 1 Pa)获得 HBG 粉体。单个 HBG 继承了硅藻细胞壁的精细分级多孔结构(如上下壳中心区域和边缘区域的孔状结构)，形成独特的三维分级孔道构造(图 2b)。通过调节 CVD 生长过程中的甲烷浓度，可实现对石墨烯厚度的有效调控(图 2c)，表明采用该方法获得的 HBG 具有良好的层厚可控性。值得注意的是，HBG 粉体具有轻质、多孔等特点，比表面积约为 1 137.2 m²·g⁻¹，远高于硅藻土模板(约 9.7 m²·g⁻¹)和还原氧化石墨烯(RGO)(约 420.9 m²·g⁻¹)的比表面积(图 2d)。此外，HBG 具有局部自然卷曲的表面形貌，能够有效克服层间的堆叠，因而表现出优异的溶液分散性能，可在相当宽的浓度范围内形成均一稳定的分散液。如乙基纤维素稳定的 HBG 粉体在乙醇/松油醇溶剂中均匀分散的浓度范围为 0.02~4.00 mg·mL⁻¹ (图 2e)。

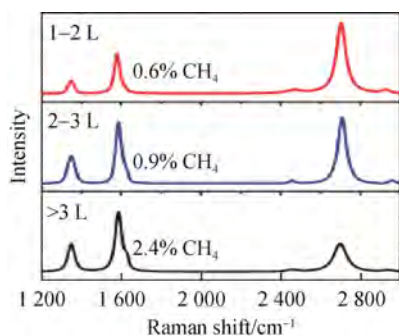
基于 HBG 粉体制备的分散液可以与多种涂布/印刷工艺相兼容。如采用绕线辊式涂布工艺将 HBG 分散液涂布于云母基底表面，可获得柔性、连续且



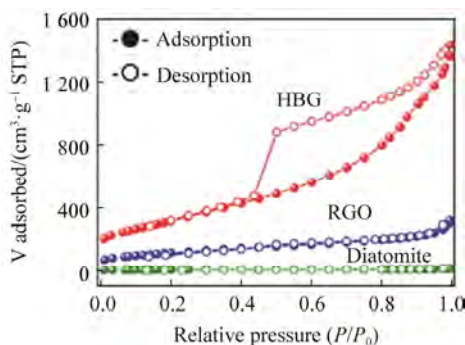
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

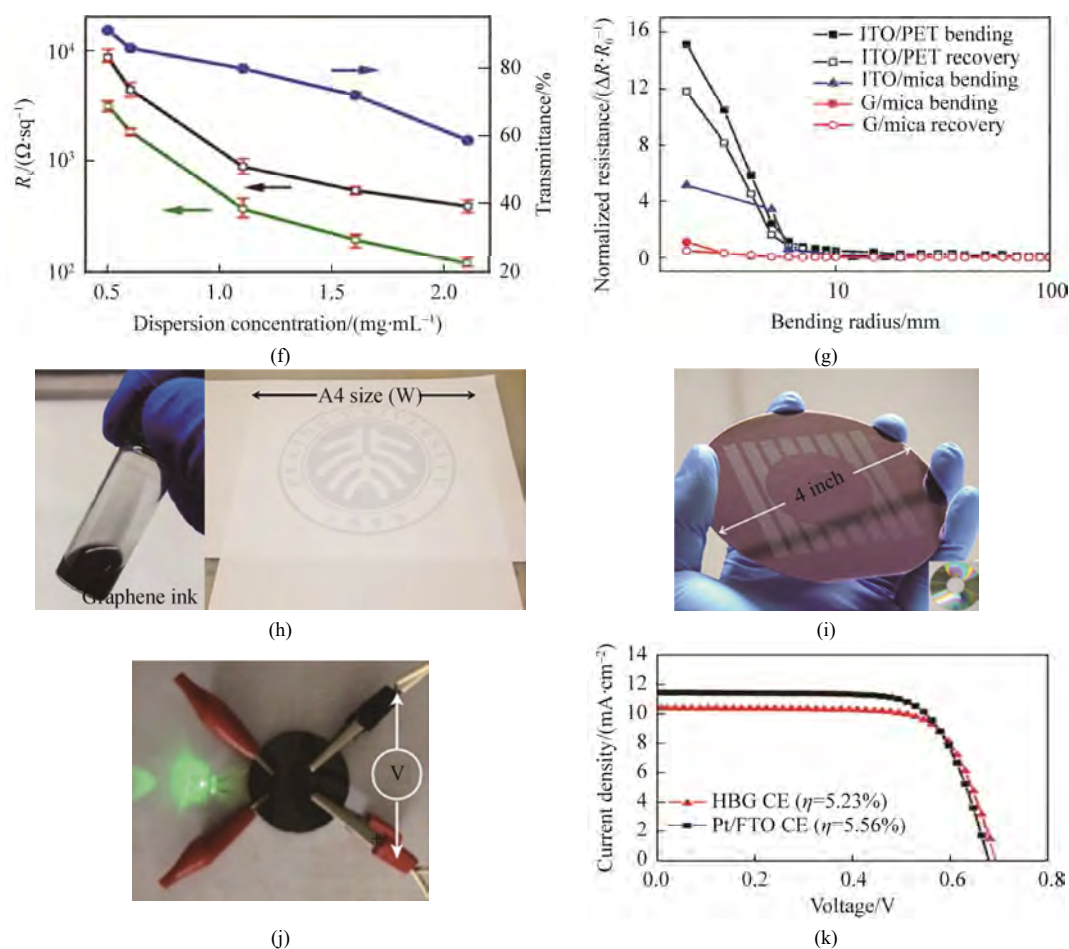


图 2 基于硅藻土模板法 3D HBG 粉体的制备及其在印刷电子学领域的应用^[13]。Copyright © 2016, Springer Nature。(a)硅藻土基底上石墨烯的生长示意图以及获得的 HBG 的结构示意图；(b)去除硅藻土模板后的 HBG 的扫描电子显微镜照片，表明 HBG 复制了硅藻土中心区域(左图)和边缘区域(右图)的孔状结构。比例尺：2 μm 。内置插图：去除硅藻土模板后获得的 HBG 粉体的照片；(c)在约 2.4%、约 0.9%和约 0.6%的甲烷体积分数下获得的 HBG (转移至 SiO₂/Si 基底)的 Raman 光谱；(d)硅藻土、RGO 和 HBG 粉体的氮吸附/脱附等温曲线；(e)不同浓度的 HBG-乙醇/松油醇分散液的照片，i~iv 图分别对应浓度约为 0.02 mg·mL⁻¹、0.05 mg·mL⁻¹、0.5 mg·mL⁻¹ 和 4 mg·mL⁻¹ 的分散液；(f)采用绕线辊式涂布法将 HBG 分散液涂布于云母表面获得的石墨烯薄膜(绿色曲线和黑色曲线分别对应于经硝酸处理和未经处理的石墨烯薄膜)的面电阻，以及在 550 nm 波长处的透过率随分散液浓度的变化情况；(g) HBG/云母、市售 ITO/PET 和采用溅射法获得的 ITO/云母复合材料在不同弯曲半径下的归一化电阻比较；(h) (i)利用 HBG 墨水(h 图左图)经喷墨印刷法在 A4 纸(h 图右图)和 4 in 的 SiO₂/Si 晶圆(i 图)表面获得的石墨烯图案；(j)在 2 V 启动电压下，采用卷对卷热转印技术获得的石墨烯/PET 薄膜点亮绿光发光二极管(LED)的照片；(k)分别采用 Pt/FTO 对电极和石墨烯/PET 对电极构筑的 DSSCs 电流密度-电压曲线

Fig. 2 Diatomite-templated synthesis of 3D HBG powder towards printed electronics related applications.^[13] Copyright © 2016, Springer Nature. (a) Schematics for the synthesis of graphene on diatom frustule and the 3D hierarchical biomorphic structure of derived graphene; (b) False-color scanning electron microscopy (SEM) image of the HBG flakes after removing the diatomite templates. The derived HBG flake conformally replicate the microscopic pore structure of the diatomite at the center region (left) and marginal region (right). Scale bar: 2 μm . Inset: Photograph of HBG powders after removing diatomite templates; (c) Raman spectra of HBG flakes achieved under different methane volume ratios, e.g., about 2.4%, about 0.9% and about 0.6%; (d) Nitrogen adsorption/desorption isotherms for HBG, RGO and diatomite powders; (e) Photographs of the homogeneous dispersions of HBG powders in ethanol/terpineol solvents with the concentrations of about 0.02 mg·mL⁻¹ (i), about 0.05 mg·mL⁻¹ (ii), about 0.5 mg·mL⁻¹ (iii), and about 4 mg·mL⁻¹ (iv); (f) Sheet resistances (green and black curves for the graphene films with and without treatments by nitric acid, respectively) and transmittances (to 550-nm light) of graphene films prepared with HBG dispersions under different concentrations via the wire-wound rod-coating processes; (g) Normalized resistances of the HBG/mica, commercial ITO/PET and sputtered ITO/mica hybrids under different bending radii; (h) Photographs of inkjet-printed graphene patterns achieved with HBG inks (left part) on an A4 paper (right part) (i) Photographs of inkjet-printed graphene on a 4 in SiO₂/Si wafer; (j) Photograph of a green light emission diode (LED) lightened through the graphene/PET film (achieved with the roll-to-roll transferred printing technique), under the driven voltage of about 2 V; (k) Current density as a function of voltage for the DSSCs constructed with a FTO/PET and a graphene/PET counter electrode, respectively

厚度可控的石墨烯透明导电薄膜。通过调控分散液浓度($0.5\sim 2.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 石墨烯导电薄膜的面电阻在 $0.39\sim 8.60\text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 范围内可调, 对 550 nm 波长光的透过率在 $58\%\sim 91\%$ 范围内可调(图 2f)。对石墨烯薄膜进行硝酸处理可进一步去除其中的有机残留, 并对石墨烯产生轻微掺杂效应, 有助于进一步提升薄膜的导电性。例如, 经硝酸处理后的石墨烯薄膜(透过率约为 80%)的面电阻可低至约 $0.36\text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, 电导率数值约为 $110\,700\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 比基于还原氧化石墨烯法和液相剥离法制备的石墨烯的电导率高出约 1 个数量级。此外, 相较于钢锡氧化物(ITO)/云母和 ITO/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 石墨烯/云母样品具有更佳的耐弯折性(图 2g)。

凭借良好的导电性和耐弯折性, 通过各种印刷工艺获得的石墨烯薄膜有望被用作柔性透明电极(图 2h~图 2k)。采用喷墨印刷技术将石墨烯墨水(石墨烯/松油醇体积比约为 $1:4$)刷涂在 A4 纸和 4 in 的 SiO_2/Si 晶圆表面, 可获得大尺寸、高性能的图案化电极(图 2h 和图 2i)。采用卷对卷热转印技术将石墨烯厚膜热压至覆有乙烯-醋酸乙烯酯的 PET 表面, 可获得高导电的柔性电极(图 2j)。以该柔性电极作为对电极构筑的染料敏化太阳能电池(DSSC)展示出与基于 Pt/氟掺杂氧化锡(FTO)对电极的 DSSC 相当的功率转换效率(约 5.23%), 证实了该柔性电极在能量存储领域具有很好的应用前景(图 2k)。该研究推动了具有多级结构的高质量石墨烯粉体的低成本制备, 为石墨烯粉体材料的结构与形貌设计及其在能源与环境领域的应用开辟了新路径, 具有重要的科学意义和工业推广价值。

对石墨烯粉体进行掺杂改性, 可进一步拓宽其应用场景。孙靖宇和刘忠范课题组以吡啶作为碳源和氮源, 采用低压 CVD 法在硅藻土模板上实现了具有三维分级结构的氮掺杂石墨烯(NHG)的直接制备, 其掺杂浓度可达 5.3% ^[32]。去除模板后的 NHG 材料继承了硅藻土的分级多孔结构, 具有大孔、介孔以及相互连通的内部通道。基于真空抽滤技术获得的 NHG 锂硫电池隔膜可通过物理拦截和化学固定两种方式实现对多硫化物的有效捕获, 有助于抑制锂硫电池中多硫化物的“穿梭”效应。相较于基于 HBG 隔膜和 RGO 隔膜的锂硫电池, 基于 NHG 隔膜的锂硫电池具有更低的电荷转移电阻以及更高的倍率性能和循环性能。这项研究进一步拓宽了三维仿生石墨烯粉体在能量存储领域的应用场景, 并从材料组分设计的角度为高性能锂硫电池的

开发提供了新方案。

目前, 三维仿生石墨烯粉体的制备和应用尚有较大的发展空间。从材料制备的角度进行分析, 选用不同种类的硅藻土模板或者对硅藻土模板进行适当的处理(如刻蚀、修饰等), 有望实现微结构可调的石墨烯粉体的制备, 以满足更多应用场景的需求。从应用研究角度进行分析, 三维石墨烯粉体在电子器件、热管理(如热界面材料)、能源与环境(如滤膜、催化剂载体)等领域仍有很大的发展空间。

2 自支撑三维石墨烯粉体的制备及其在能量存储及催化领域的应用

除石墨烯之外, 人们还探索和开发了具有三维形态的其它碳材料。其中, 石墨双炔(GDY)是由通过 1, 3-丁二炔键($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$)彼此连接的苯环构成的具有二维平面网格状结构的新型碳同素异形体^[33]。独特的原子杂化和排列方式、高度 π -共轭体系和大小适中的带隙($0.44\sim 1.47\text{ eV}$)赋予 GDY 一系列新奇的电学、力学和光学等性质, 使其在催化、传感、气体分离和能量存储等领域展现出良好的应用潜力^[34]。

Cu 基底的选用使得 GDY 的大面积制备和形貌控制成为可能。早在 2010 年, 李玉良和刘辉彪课题组便通过六乙炔基苯(HEB)的交联耦合反应(Glaser-Hay 耦合反应)在 Cu 箔表面获得了面积可达 3.61 cm^2 的 GDY 薄膜^[35]。之后, 刘忠范和张锦课题组通过原位的 Glaser-Hay 耦合反应, 在泡沫铜基底上获得了有序的垂直蜂窝状三维 3D-GDY 纳米片^[36]。该研究中泡沫铜不仅作为 GDY 生长过程中引发交联耦合反应的催化剂, 还作为支撑纳米级 GDY 结构的三维多孔基底。然而, 在去除泡沫铜基底后, 较强的 π - π 相互作用导致 GDY 纳米片易发生团聚, 因而无法实现自支撑^[37]。从产量和成本角度进行分析, 铜基底较低的比表面积和较昂贵的价格不利于 GDY 产量的提升和规模化制备成本的降低。采用储量丰富、价格低廉的硅藻土作为生长基底有望实现具有自支撑能力的 3D-GDY 的低成本批量化制备。

基于上述思路, 刘忠范和张锦课题组在硅藻土模板表面预先吸附 Cu 纳米颗粒(CuNPs)作为催化剂, 利用 HEB 的 Glaser-Hay 耦合反应, 实现了高品质自支撑 3D-GDY 的制备(图 3a)^[37]。去除硅藻土模板和 CuNPs 后获得的粉体材料的 Raman 光谱在

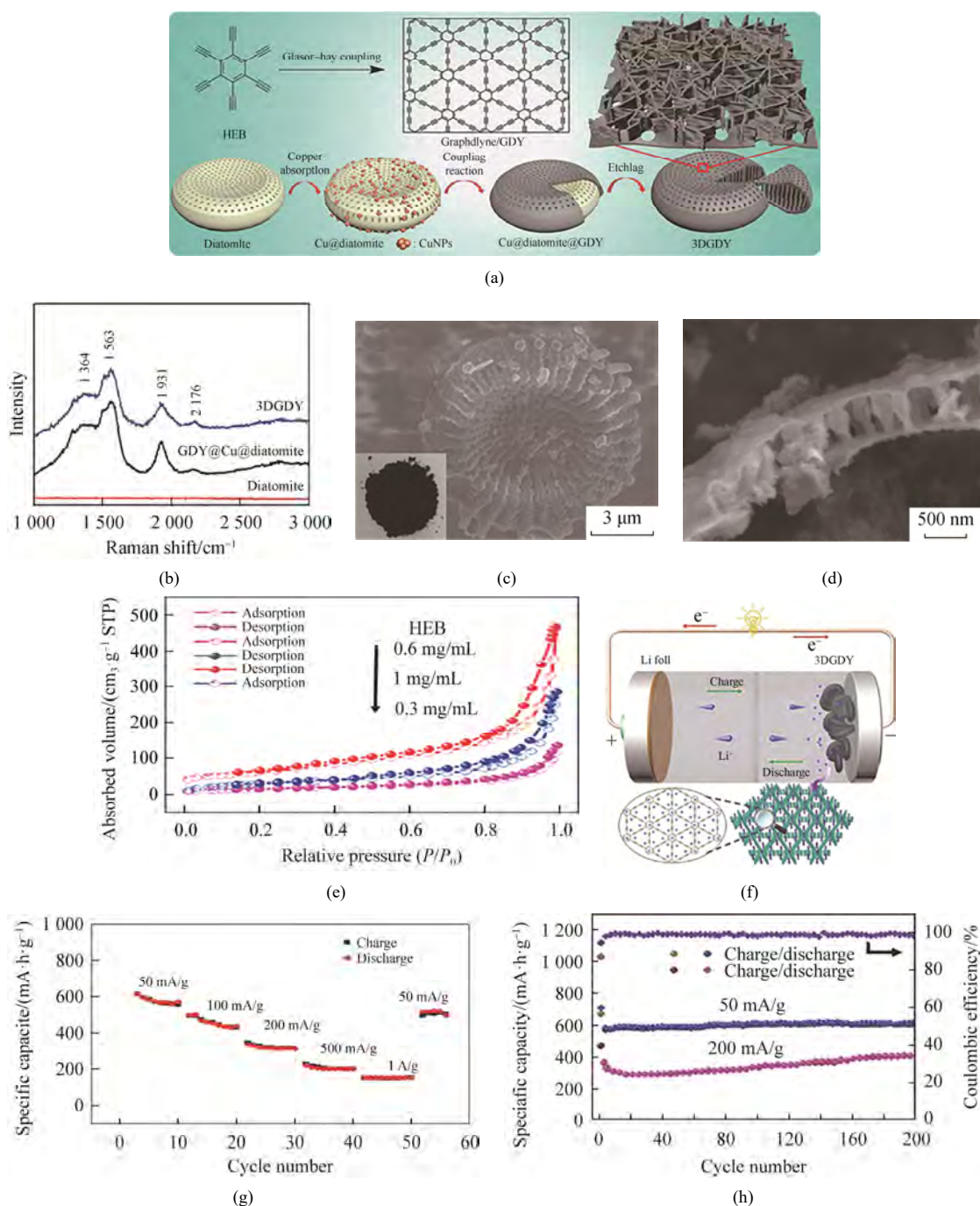


图3 基于硅藻土模板法的自支撑3D-GDY的制备及其在能量存储和催化等领域的应用^[37]。Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (a) GDY在硅藻土表面的生长过程和生长机制示意图; (b)硅藻土、Cu@硅藻土@3D-GDY以及去除硅藻土模板和CuNPs后获得的3D-GDY的Raman光谱; (c) (d)3D-GDY表面形貌(c)和内部结构(d)的SEM照片; (e)在不同HEB前驱体负载量(约0.3 mg·mL⁻¹、约0.6 mg·mL⁻¹和约1 mg·mL⁻¹)条件下制备得到的3D-GDY的氮吸附/脱附等温曲线; (f)采用3D-GDY作为负极构筑的锂离子电池的示意图; (g, h)在不同电流密度下, 基于3D-GDY负极的锂离子电池的倍率性能、循环性能和Coulombic效率

Fig. 3 Diatomite-templated synthesis of free-standing 3D-GDY towards energy storage and catalysis related applications^[37]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (a) Schematics for the synthesis process and growth mechanism of graphdiyne on the diatom frustule template; (b) Raman spectra of diatomite, Cu@diatomite@3D-GDY and 3D-GDY (after removing the diatomite template and CuNPs) powders; (c) (d) SEM images for the surface morphology (c) and internal structure (d) of the 3D-GDY; (e) Nitrogen adsorption/desorption isotherms for the 3D-GDY powders prepared under different loading amounts of HEB (e.g., about 0.3 mg·mL⁻¹, about 0.6 mg·mL⁻¹ and about 1 mg·mL⁻¹); (f) The lithium-ion battery constructed with 3D-GDY as the anode; (g) (h) Rate capabilities, cyclic performances, and corresponding Coulombic efficiencies of the 3D-GDY-based lithium-ion battery under different current densities

1364、1563、1931 cm^{-1} 和 2176 cm^{-1} 处出现了 GDY 的特征峰,证实了 GDY 的形成(图 3b)。特别是,制备获得的 3D-GDY 完好地复刻了硅藻土的分级多孔结构(图 3c),使得单个 3D-GDY 能够实现自支撑而不发生坍塌(图 3d)。此外,通过调节 HEB 前驱体的负载量,可有效调控 GDY 片层厚度,进而实现 3D-GDY 粉体比表面积的调控(图 3e)。如当 HEB 负载量约为 0.6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,制备获得的 3D-GDY 粉体的比表面积约为 369 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,高于采用传统方法制备的块体 GDY 粉体的比表面积(约 321 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。

GDY 的本征性质以及 3D-GDY 独特的多孔结构和巨大的比表面积使 3D-GDY 粉体有望被用作高性能的锂离子电池负极材料和贵金属粒子催化剂的载体。采用 3D-GDY 作为负极材料的锂离子电池展示出较高的比容量、优异的倍率性能和较长的循环寿命(图 3f~图 3h)。在电流密度约为 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下循环 200 次后,其容量仍保持在约 610 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,初始 Columbic 效率约为 98% (循环 7 次),明显优于基于块体 GDY 粉体负极的锂离子电池的相应指标(约 550 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 约 53.6%)。此外,采用水热法在 3D-GDY 表面负载 Rh 纳米颗粒 RhNPs)获得的 Rh@3D-GDY 催化剂在对硝基苯酚的催化还原反应中也展示出了较高的催化活性和良好的可循环利用性。

总之,该工作为实现自支撑 3D-GDY 粉体的批量化制备提供了新方案。特别是,该研究所发展的 3D-GDY 制备方法可大幅减少 Cu 的用量,与低成本规模化制备更加兼容,将有力推动 GDY 材料走向大规模实际应用。未来,还可采用硅藻土作为模板制备具有分级结构的其它种类的石墨炔粉体材料,为更多的应用场景提供候选材料。

3 分级多孔结构过渡金属氮化物的制备及其在能源领域的应用

过渡金属氮化物(TMN_s)是一种氮原子间充型化合物,其化学式通常为 M_xN_y ,其中:M 代表过渡金属元素(如 V、Mo、W 等)。TMNs 因同时存在离子键、金属键、共价键而具有独特的物理化学性质,如高熔点、高导电性、优异的机械强度和高的电催化活性等,在储能^[38]、电催化^[39]等领域具有广阔的应用前景。尽管人们已发展了多种 TMNs 材料的制备方法,但其批量化制备仍然存在成本较高、产量有限等问题。

由于具有独特的三维孔隙结构和良好的热稳定性等特点,高储量、低成本的硅藻土是实现高孔隙率 TMNs 材料批量化制备的理想生长基底。基于此,刘忠范和孙靖宇课题组发展了适用于多种 TMNs 材料的硅藻土模板制备方法^[40],通过选择威氏圆筛藻作为生长模板,实现了具有丰富孔隙结构和大量活性位点的高质量 TMNs 材料的批量制备,包括 VN、Mo₂N 和 WN。通过将硅藻土模板与金属粉末(V、Mo 和 W)及过氧化氢溶液混合,并在 Ar 气氛下退火,实现了金属氧化物在硅藻土表面的共形包覆。在 NH₃ 气氛中对获得的粉体进行氮化处理,再通过 HF 水溶液刻蚀去除硅藻土模板,最终得到了与硅藻土模板具有相似的分级多孔结构的 TMNs (图 4a~图 4b)。氮气吸附/脱附测试证明制备得到的 TMNs 存在介孔结构(图 4c)。特别是,通过增加硅藻土粉末的用量,可有效提升 TMNs 的产量(图 4d)。获得的 TMNs 粉体具有优异的溶液加工性能,可以均匀地分散在水或乙醇等溶剂中,形成高质量的油墨。采用该油墨经旋涂或印刷等工艺可得到导电性良好的图案化电路(图 4e),通过抽滤法可获得高柔性的薄膜(图 4f)。

TMNs 独特的分级多孔结构可有效促进电化学过程中的离子扩散和传质,并有助于暴露更多的活性位点,从而提升其电化学性能。循环伏安(CV)测试表明,VN 和 Mo₂N 具有显著的赝电容效应。在扫描速率约为 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,VN 的比电容约为 231 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$;当扫描速率提升至约 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,其比电容仍可保持在较高水平(约 122 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) (图 4g)。特别是基于硅藻土模板法制备的 VN 粉体所表现出的比电容指标均明显高于相同扫描速率下无模板法制备的 VN 粉体和市售 VN 粉体的比电容(图 4h)。

为进一步验证基于硅藻土模板法制备的 TMNs 粉体在实际储能器件中应用的可行性,该课题组采用 VN 粉体作为电极材料,PVA/LiCl 凝胶作为电解质,组装得到了柔性准固态超级电容器(SSC)。该柔性 SSC 表现出良好的电化学性能,在扫描速度约为 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,其比电容约为 64 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,该柔性 SSC 在不同弯曲条件下的 CV 曲线无明显差异(图 4i),表明其具有良好的机械稳定性。

综上所述,硅藻土模板法是实现高质量、高孔隙率 TMNs 粉体材料制备的低成本通用方法,为 TMNs 材料在柔性电子学以及能量存储器件中的大规模应用奠定了基础。

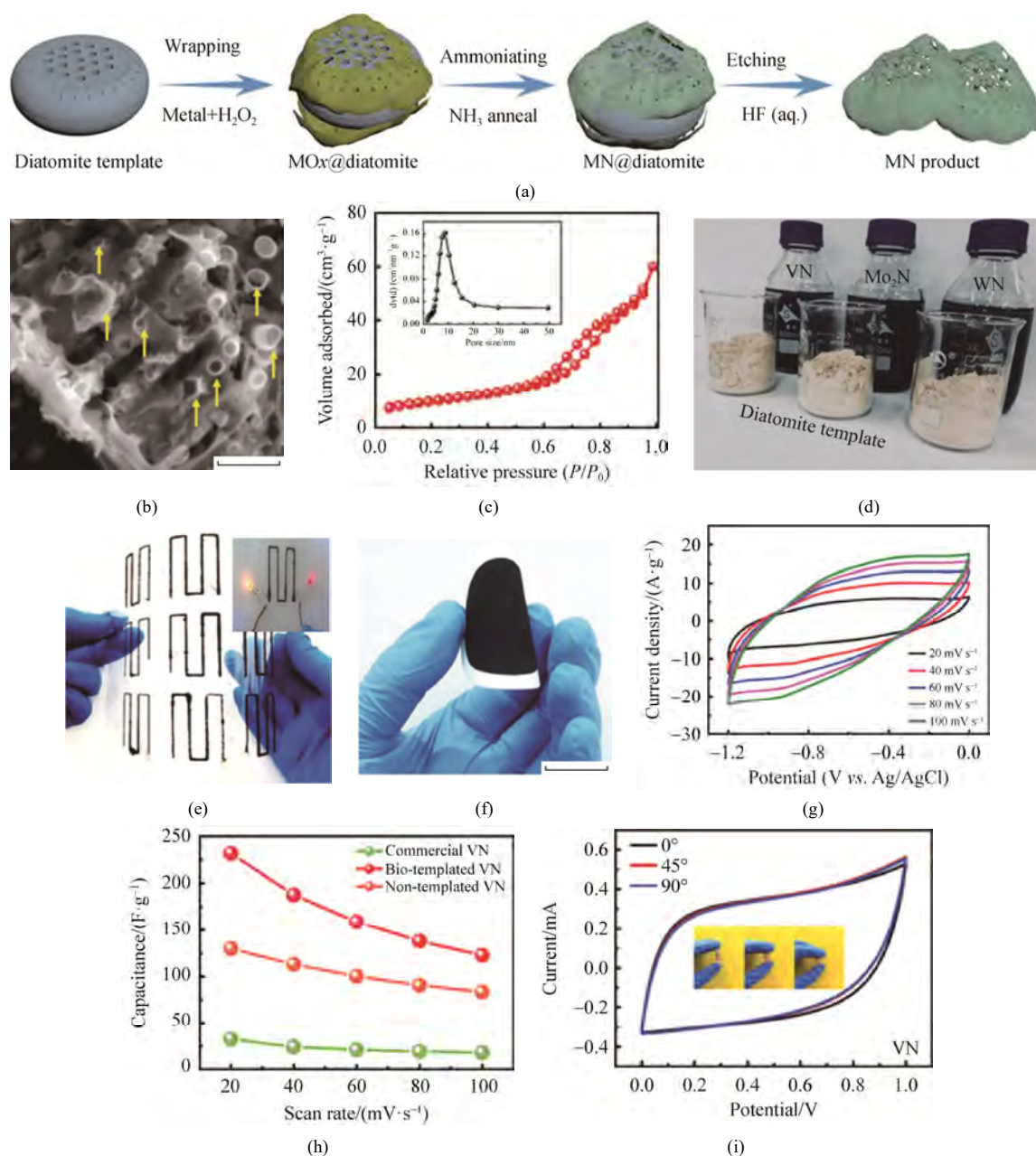


图 4 硅藻土模板法制备 TMNs 及其在能源领域的相关应用^[40]。Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (a)硅藻土模板法制备 TMNs 的过程示意图; (b)制备得到的 WN 的 SEM 图像, 黄色箭头标记了材料表面均匀分布的孔隙和孔洞, 比例尺: 500 nm; (c) Mo_2N 的氮吸附/脱附等温线。内置插图: Mo_2N 的孔径分布; (d)硅藻土粉体(前排)和 VN、 Mo_2N 、WN 分散液(溶剂: 水) (后排)的照片; (e)印刷在 PET 上的大面积 VN 电路图案。内置插图: 基于该电路点亮的 LED 灯; (f)采用抽滤法制备的高柔性 TMNs 薄膜; (g) VN 在不同扫描速率下($20\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的 CV 曲线; (h)基于硅藻土模板法制备的 VN、基于无模板法制备的 VN 和市售 VN 在不同扫描速率下的比电容; (i)基于 VN 电极的 SSC 在不同弯曲条件下的 CV 曲线

Fig. 4 Diatomite-templated preparation and energy-related applications of TMNs^[40]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. (a) Schematic of the process for fabricating TMNs products via the diatomite-templated method; (b) SEM image of the as-prepared WN. The yellow arrows indicate the uniform distribution of pores and voids. Scale bar: 500 nm; (c) Nitrogen adsorption/desorption isotherm of the Mo_2N product. Inset: Pore size distribution of Mo_2N ; (d) Photograph of diatomite powders (front row) and VN, Mo_2N , and WN aqueous dispersions (back row); (e) Photograph of large-area VN printed circuit patterns on a PET film. Inset: Photograph of the LED indicators lightened through the circuit connection; (f) Photograph of filtrated TMN-based membrane with high flexibility; (g) CV curves of VN under different scan rates ($20\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (h) Comparison of the specific capacitances of the VN samples prepared via the diatomite-templated method and template-free method, and the commercial VN at different scanning rates; (i) CV curves of the VN-based flexible SSC at different bending angles.

4 三维多级结构过渡金属硫属化合物的制备及其在能源与环境领域的应用

TMDCs 是一类具有 X–M–X 三明治结构的层状材料^[4]。其化学通式一般为 MX_2 ，其中 M 代表过渡金属原子(Mo、W、Re 和 V 等)，X 代表硫族原子(S、Se 和 Te 等)。丰富的元素组成与独特的物化性质使其在纳电子器件、催化和能源存储等领域展现出广阔的应用前景。二维 TMDCs 粉体材料具有更加丰富的催化活性位点、大的比表面积、良好的化学稳定性等特性，在电催化析氢^[41]和废水处理^[42–43]等相关研究领域展现出极大的应用潜力。

张艳锋课题组发展了一种操作简便、可重复性良好的低压 CVD 通用制备策略，在硅藻土模板上实现了具有三维多级结构的 TMDCs(如 MoS_2 、 WS_2 和 ReS_2)及其合金[如 $W_xMo_{(1-x)}S_2$ 和 $Re_xMo_{(1-x)}S_2$]的可控制备(图 5a)^[44]。为实现前驱体的均匀供给，该课题组采取了 1 种金属盐前驱体预涂覆策略，即先将硅藻土浸泡于金属盐前驱体的水溶液中，再对其进行脱水处理，使前驱体以小颗粒的形式均匀附着在硅藻土表面(图 5a)。之后通过低压 CVD 过程对包覆在硅藻土表面的前驱体进行硫化，去除模板后即可得到目标产物(图 5a)。与采用固态金属源的传统 CVD 法相比，这种基于金属盐前驱体预涂覆策略的低压 CVD 法可精确控制金属前驱体的供给量，并可实现对 TMDCs 微结构的层厚/尺寸的有效调控。

通过选用不同形态的硅藻土模板，可获得具有对应三维多级结构的高品质 TMDCs 材料(如 MoS_2 ，图 5b)。这些微结构表面富含孔洞与皱褶，可以有效克服片间的 vdW 相互作用，从而抑制片间的团聚和堆叠。制备获得的具有三维多级结构的 TMDCs 粉体(MoS_2 、 WS_2 和 ReS_2)在异丙醇溶液中具有良好的分散性(图 5c)，为其进一步应用奠定了基础。

通过将具有三维多级结构的 MoS_2 粉体与市售氧化石墨烯(GO)进行复合，制备新型 GO/ MoS_2 复合过滤膜，该复合膜具有相对光滑的表面与良好的耐弯折性(图 5d)，与商业的平面 GO 过滤膜和仅包含三维多级结构 MoS_2 的过滤膜相比， MoS_2 /GO 复合过滤膜具有更高的透水性与结构稳定性，其过滤水通量随 MoS_2 负载量的提高而显著提升，且在较高的水通量下对有机染料分子仍有较高的净化率，这

是由于在复合膜构筑过程中， MoS_2 容易碎裂成纳米碎片^[45–46]，这些碎片可以插入 GO 层间作为间隔物，从而在过滤膜内部形成了更多的纳米通道。当 MoS_2 负载量约为 15% 时，复合膜展现出了极佳的过滤性能，渗透液几乎呈无色且吸收光谱中未出现明显的吸收峰，表明进料液中的亚甲基蓝几乎完全被复合膜滤除。

除此之外，该课题组还将具有三维多级结构的不同 TMDCs 材料及其合金负载至不同的电极(玻碳电极或 Au 箔)上，探索了它们在电催化析氢反应(HER)中的应用。结果表明，Au 电极上的 $Re_xMo_{(1-x)}S_2$ 催化剂具有最佳的催化性能，其过电位约为 -334 mV(图 5f)，Tafel 斜率低至 61.1 mV·dec⁻¹(图 5g)。综合以上，该工作展示了基于硅藻土模板法制备多种 TMDCs 及其合金材料的通用性，也为具有微结构可设计和性能可调的 TMDCs 粉体材料的低成本、大规模制备奠定了重要基础，有望推动 TMDCs 粉体在能源和环境领域的应用。

除了 CVD 法，近期人们还基于硅藻土模板发展了 TMDCs 材料的其它制备方法。孙靖宇和李劼课题组^[47]利用水热合成法，在硅藻土表面合成了氮掺杂 $MoSe_2$ (N-MoSe)与石墨烯的异质结构(N-MoSe₂/G)。得益于独特的生物形态结构、较高的电子/钾离子电导率、丰富的活性位点以及明显的赝电容效应，N-MoSe₂/G 可作为高性能钾离子混合电容器的负极材料。构筑得到的钾离子全电池表现出较高的能量/功率密度和优异的循环稳定性。

总之，硅藻土模板法是制备具有三维多级结构的 TMDCs 粉体材料的有效方法，未来有望被应用于更多二维材料的可控制备中。鉴于获得的二维粉体材料具有比表面积大、组分/结构丰富可调 and 可批量制备等优势，该方法有望拓展二维材料在多领域中的应用场景。

5 总结与展望

本文回顾了基于硅藻土模板法的二维材料粉体制备及其应用研究的相关进展，涵盖的材料体系包括石墨烯、石墨炔、过渡金属氮化物和过渡金属硫属化合物等(表 1)。综述了这些二维材料粉体在能量存储与转换、印刷电子学、电催化析氢和废水处理等领域的应用探索。在二维材料粉体的制备研究方面，聚焦粉体中微结构单元的形貌、尺寸、层厚和组分调控等基本科学问题。重点阐述了针对不同二维材料体系的合成路线设计，并分析了粉体材料的

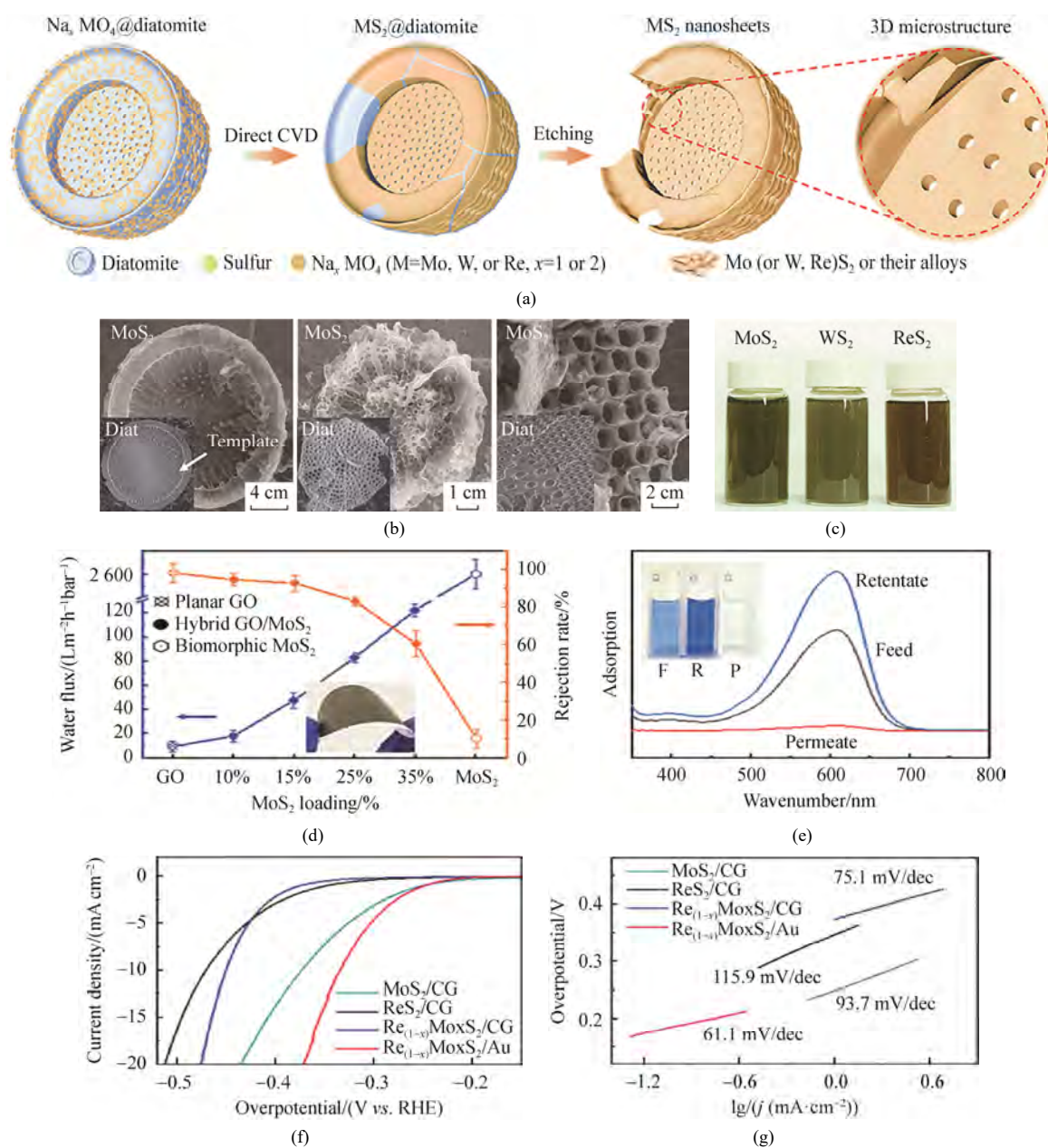


图 5 基于硅藻土模板的 TMDCs 粉体的制备及其在废水处理和电催化析氢中的应用^[44]。Copyright © 2022, John Wiley and Sons. (a) 硅藻土模板上制备 TMDCs 和模板去除的过程示意图; (b) 在不同硅藻土模板上制备的 MoS_2 的 SEM 照片。内置插图: 对应的硅藻土模板的 SEM 照片; (c) MoS_2 、 WS_2 和 ReS_2 分散于异丙醇中所获得的分散液的照片(浓度约为 0.1 mg mL^{-1}); (d) GO/MoS_2 复合过滤膜的水通量和对罗丹明 B 的截留率随 MoS_2 负载量的变化。内置插图: GO/MoS_2 复合过滤膜的照片; (e) 采用复合膜对含有亚甲基蓝染料的废水处理时, 进料液、滞留液和渗透液的吸收光谱。内置插图: 进料液、滞留液和渗透液的照片; (f) (g) 负载于不同电极(玻碳电极或 Au 箔)表面的 MoS_2 、 ReS_2 和 $\text{Re}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{S}_2$ 材料的极化曲线和对应的 Tafel 曲线

Fig. 5 Diatomite-templated synthesis of 2D TMDCs powders and the applications in wastewater treatments and electrocatalytic hydrogen evolution^[44]. Copyright © 2022, John Wiley and Sons. (a) Schematic illustrating the synthetic procedure of TMDCs nanosheets on the diatomite template and the etching process for removing the template; (b) SEM images showing diverse architectures of MoS_2 derived on various diatomite templates. Insets: SEM images showing the original morphologies of the corresponding diatomite templates; (c) Photographs showing the uniform dispersions of MoS_2 , WS_2 , and ReS_2 powders in isopropanol (at the concentration of about 0.1 mg mL^{-1}); (d) Water flux of the GO/MoS_2 hybrid membrane with different loading of MoS_2 and corresponding rejection rate for Rhodamine B. Inset: The photograph of the GO/MoS_2 hybrid membrane; (e) Adsorption spectra reflecting the concentration of methylene blue in permeate, feed, and retentate solutions. Inset: Photographs of permeate, feed, and retentate solutions. Permeate solution is nearly colorless, as compared with the colored feed and retentate solutions; (f) (g) Polarization curves and corresponding Tafel plots of MoS_2 , ReS_2 , and $\text{Re}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{S}_2$ powders assembled on different electrodes (glassy carbon electrodes and Au foils)

表 1 硅藻土模板法制备多种二维材料及其在能源环境方面的应用

Table 1 Diatomite-templated synthesis of 2D materials and their applications in energy and environment related fields

Material	Synthetic method	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Application scenarios	Performance	Reference
Graphene	CVD	About 1 137.2	Printed electronics	Sheet resistance about 0.36 kΩ·sq ⁻¹ at a transmittance of 80% at 550 nm	[13]
N-doped Graphene	CVD	/	Li-S batteries	Initial capacity about 868 mAh·g ⁻¹ at sulfur loading of about 7.2 mg·cm ⁻²	[32]
Graphdiyne	Glaser–Hay coupling reaction	About 369	Li-ion batteries	Reversible capacity about 610 mAh·g ⁻¹ , Coulombic efficiency >98%	[37]
VN	Direct ammonolysis	About 26.7	Supercapacitor	Energy/power densities 15.5 Wh·kg ⁻¹ / about 1 147.3 W·kg ⁻¹	[40]
Mo ₂ N	Direct ammonolysis	About 35.6	Supercapacitor	Capacitance about 158.8 F·g ⁻¹	[40]
MoS ₂	CVD	/	Water treating membranes	Rejection rate 83.1–92.8%, Water flux 47.5–82.8 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹	[44]
Re _x Mo _(1-x) S ₂	CVD	/	HER catalysts	Overpotential –334 mV, Tafel slope about 61.1 mV·dec ⁻¹	[44]
N-doped MoSe ₂ /Graphene	hydrothermal method	About 17	Potassium ion hybrid capacitor	Maximum energy/power densities 119 Wh·kg ⁻¹ /7 212 W·kg ⁻¹	[47]

微观结构、基本性质与相关器件性能之间的关系。最后，还探讨了当前基于硅藻土模板法制备二维材料粉体所存在的问题，以及可能的解决方案，为二维材料粉体的改性，以及新型二维材料粉体的设计与合成提供了比较全面的文献综述，对于想要快速了解相关领域的文献背景和未来发展方向的研究者或技术人员具有很好的参考价值。

尽管人们在二维材料粉体的制备和应用研究方面已经取得了一些显著的进展，但相关领域仍然存在诸多尚需解决的问题和非常有潜力的研究方向，主要包括：1) 目前合成的二维材料粉体结构中的片层仍以多层为主且层厚不均。可控地合成高质量、层数可控、多级结构可调，且液相分散能力良好的二维材料粉体是重要的发展方向，这有望进一步提高粉体材料的品质均一性、微结构的多样性，增大材料的比表面积，提高催化活性位点数量，进而提升其在能量存储与转换、印刷电子学和废水处理等领域的应用潜力；2) 目前高品质二维材料粉体的产量较低，发展与工业化应用相兼容的制备装备，实现产品性质均一的二维材料粉体的批量化制备也是重要的课题，如在二维材料制备中引入流化床技术，选择合适的前驱体，设计可行的工艺路线，有望推动材料的制备与应用研究；3) 目前采用硅藻土模板法获得的二维材料粉体的种类仍十分有限，可能与硅藻土对材料生长的催化活性较低有关，通过基底和生长过程设计(如引入催化剂)、原位掺杂和后处理等方式，有望制备更多具有不同组分、相态、结构与形貌的二维材料粉体，有助于

进一步拓宽二维材料的应用领域；4) 在二维材料生长完成后，往往需使用腐蚀性较强的酸或碱来去除硅藻土模板，该过程不仅耗时费力，而且会产生大量废液，对环境造成潜在污染，发展有效的硅藻土复合改性或转化的策略，解决硅藻土本身导电性差的问题，提升硅藻土材料的催化性能，将二维材料/硅藻土作为复合材料进行开发应用是未来很有前景的发展方向。

参考文献：

- [1] BUTLER S Z, HOLLEN S M, CAO L Y, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 2898–2926.
- [2] 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.
- [3] ROY S, ZHANG X, PUTHIRATH A B, et al. Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride[J]. Adv Mater, 2021, 33(44): e2101589.
- [4] MANZELI S, OVCHINNIKOV D, PASQUIER D, et al. 2D transition metal dichalcogenides[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(8): 1–15.
- [5] ZHANG C J, MA Y L, ZHANG X T, et al. Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes): Synthesis, properties, and electrochemical energy storage applications[J]. Energy Environ Mater, 2020, 3(1): 29–55.
- [6] CARVALHO A, WANG M, ZHU X, et al. Phosphorene: From theory to applications[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1(11): 1–16.
- [7] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568–571.
- [8] TAN C L, ZHANG H. Wet-chemical synthesis and applications of

- non-layer structured two-dimensional nanomaterials[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7873.
- [9] LUO J Y, JANG H D, SUN T, et al. Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8943–8949.
- [10] SHAO Y L, FU J H, CAO Z, et al. 3D crumpled ultrathin 1T MoS₂ for inkjet printing of Mg-ion asymmetric micro-supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7308–7318.
- [11] MANN D G, DROOP S J M. 3. biodiversity, biogeography and conservation of diatoms[J]. *Hydrobiologia*, 1996, 336(1–3): 19–32.
- [12] LOSIC D, MITCHELL J G, VOELCKER N H. Diatomaceous lessons in nanotechnology and advanced materials[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(29): 2947–2958.
- [13] CHEN K, LI C, SHI L R, et al. Growing three-dimensional biomorphic graphene powders using naturally abundant diatomite templates towards high solution processability[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 1–9.
- [14] WALLACE P R. The band theory of graphite[J]. *Phys Rev*, 1947, 71(9): 622–634.
- [15] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902–907.
- [16] CHEN J H, JANG C, XIAO S D, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(4): 206–209.
- [17] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(8): 491–495.
- [18] LEE C G, WEI X D, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [19] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [20] LIN Y M, VALDES-GARCIA A, HAN S J, et al. Wafer-scale graphene integrated circuit[J]. *Science*, 2011, 332(6035): 1294–1297.
- [21] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(5): 270–274.
- [22] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(10): 3498–3502.
- [23] YOO E, KIM J, HOSONO E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(8): 2277–2282.
- [24] XIA F N, MUELLER T, LIN Y M, et al. Ultrafast graphene photodetector[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(12): 839–843.
- [25] SCHWIERZ F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotech*, 2010, 5(7): 487–496.
- [26] SHAO Y Y, WANG J, WU H, et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review[J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(10): 1027–1036.
- [27] PYUN J. Graphene oxide as catalyst: application of carbon materials beyond nanotechnology[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(1): 46–48.
- [28] YAN Z, LIU G X, KHAN J M, et al. Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors[J]. *Nat Commun*, 2012, 3(1): 1–8.
- [29] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 228–240.
- [30] PATON K R, VARRLA E, BACKES C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(6): 624–630.
- [31] CHEN K, CHAI Z G, LI C, et al. Catalyst-free growth of three-dimensional graphene flakes and graphene/g-C₃N₄ composite for hydrocarbon oxidation[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3665–3673.
- [32] LI Q C, SONG Y Z, XU R Z, et al. Biotemplating growth of nepenthes-like N-doped graphene as a bifunctional polysulfide scavenger for Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10240–10250.
- [33] HALEY M M, BRAND S C, PAK J J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: Synthesis of graphdiyne substructures[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(8): 836–838.
- [34] GAO X, ZHU Y H, YI D, et al. Ultrathin graphdiyne film on graphene through solution-phase van der Waals epitaxy[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(7): eaat6378.
- [35] LI G X, LI Y L, LIU H B, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(19): 3256–3258.
- [36] GAO X, ZHOU J Y, DU R, et al. Robust superhydrophobic foam: A graphdiyne-based hierarchical architecture for oil/water separation[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(1): 168–173.
- [37] LI J Q, XU J, XIE Z Q, et al. Diatomite-templated synthesis of freestanding 3D graphdiyne for energy storage and catalysis application[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(20): 1800548.
- [38] CHOI D, BLOMGREN G, KUMTA P. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(9): 1178–1182.
- [39] ALEXANDER A M, HARGREAVES J S J. Alternative catalytic materials: Carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(11): 4388–4401.
- [40] YI Y Y, YU L H, TIAN Z N, et al. Biotemplated synthesis of transition metal nitride architectures for flexible printed circuits and wearable energy storages[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(50): 1805510.
- [41] WU X, ZHANG H B, ZHANG J, et al. Recent advances on transition metal dichalcogenides for electrochemical energy conversion[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(38): 2008376.
- [42] RIES L, PETIT E, MICHEL T, et al. Enhanced sieving from exfoliated MoS₂ membranes via covalent functionalization[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(10): 1112–1117.
- [43] SAPKOTA B, LIANG W T, VAHIDMOHAMMADI A, et al. High permeability sub-nanometre sieve composite MoS₂ membranes[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–9.
- [44] ZHU L J, HUAN Y H, ZHANG Z Q, et al. Growing biomorphic transition metal dichalcogenides and their alloys toward high permeable membranes and efficient electrocatalysts applications[J].

Energy Environ Mater, 2022(6): e12372.

- [45] CHEN D C, NING S C, LAN J, et al. General synthesis of nanoporous 2D metal compounds with 3D bicontinuous structure[J]. Adv Mater, 2020, 32(46): 2004055.

- [46] DENG J, LI H B, WANG S H, et al. Multiscale structural and

electronic control of molybdenum disulfide foam for highly efficient hydrogen production[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 1–8.

- [47] YI Y Y, SUN Z T, LI C, et al. Designing 3D biomorphic nitrogen-doped MoSe₂/graphene composites toward high-performance potassium-ion capacitors[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(4): 1903878.

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※



胡静怡，北京大学前沿交叉学科研究院在读博士研究生，主要从事半导体性二维过渡金属硫属化合物的制备及应用探索。



张艳锋，北京大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，国家杰出青年科学基金获得者，主要从事二维层状材料(石墨烯、氮化硼、过渡金属硫属化合物等)及其异质结构的可控制备、精密表征、量子效应以及其诱导的新奇物理化学特性的研究。在 Science, Nano Lett., Chem. Soc. Rev.等杂志共发表学术论文 220 余篇，他引 12 000 余次。