

# 单根纳米器件在能量储存与转化中的应用

潘雪雷, 王俊辉, 晏梦雨, 麦立强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)



麦立强

**摘要:** 现阶段, 单根纳米器件已经广泛应用于应用物理与电化学领域的研究。在能量的储存和转化领域, 单根纳米器件在探究反应原理和优化机制方面发挥了非常独特的作用。首先介绍了单根纳米器件的组装工艺和基本应用领域, 然后从能量的储存和转化两个方面分别介绍了近年来的一些典型的研究工作。在能量储存方面, 从原理型研究、优化机制研究、原位观测三个方面介绍了单根纳米器件在储能技术研究中的应用。在能量转化方面, 介绍了单根纳米器件在太阳能电池、热电、电催化剂等领域研究的应用。最后, 对单根纳米器件的研究现状和未来发展作了简略的分析。

**关键词:** 单根纳米器件; 能量储存; 能量转化; 纳米线; 纳米片

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2018)01-0051-08

## The Application of Individual Nanomaterial Devices in Energy Storage and Conversion

PAN Xuelei, WANG Junhui, YAN Mengyu, MAI Liqiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Nowadays, individual nanomaterial devices have been widely applied in many fields, such as applied physics and electrochemistry. The individual nanomaterial devices based principle-researches play special roles in probing the reaction principle and mechanism of optimization, especially in the field of energy storage and conversion. In this paper, the authors introduce the fabrication process and the application of individual nanomaterial devices firstly. Afterwards, the authors concentrate on the energy storage and conversion as well as introduce recent corresponding work. In the field of the energy storage, three parts are presented, including researches on the reaction principle, the mechanism of optimization and the *in situ* observation. In the field of the energy conversion, the solar cell device, thermos-electric device and hydrogen evolution device are introduced. At last, a brief analysis of the present situation and the development direction of individual nanomaterial device are presented.

**Key words:** individual nanomaterial devices; energy storage; energy conversion; nanowires; nanosheets

### 1 前言

随着人类社会的快速发展, 人类对能源的需求与日

俱增。绿色清洁能源的开发和利用对于解决当前人类社会所面临的能源危机和环境问题具有重要意义<sup>[1]</sup>。实现能源的有效开发和利用是当前广泛研究的主要课题, 内容主要包括能量的有效存储和转化等方面。然而目前的储能技术和能量转化技术普遍面临着很多关键性难题, 这极大地制约了能源技术进一步的应用和发展<sup>[2]</sup>。为了解决这些难题, 更优的测试和表征手段是研究人员一直以来不断努力的目标<sup>[3-6]</sup>。单根纳米器件作为一个非常有效的原位表征平台, 其有不同于常规测试手段的优势和特点, 从而被广泛地应用在各种研究领域, 特别是在一维和二维纳米材料的物性表征和反应机理的研究方面。

本文将从单根纳米器件的组装工艺、在能量储存和转化领域中的应用等3个方面详细阐述单根纳米器件的

收稿日期: 2016-08-28

基金项目: 国家重点研发计划纳米科技重点专项(2016YFA0202603); 国家重点基础研究发展计划(2013CB934103); 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(51521001); 国家自然科学基金面上项目(51272197); 国家杰出青年科学基金(51425204); 武汉理工大学国家级大学生创新创业训练计划项目(20161049701003)

第一作者: 潘雪雷, 男, 1996年生, 本科生

通讯作者: 麦立强, 男, 1975年生, 教授, 博士生导师, Email: mlq518@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.01.08

特点,并着重介绍单根纳米器件在研究反应机理和优化机制方面的独特用处。

## 2 单根纳米器件的组装工艺与应用

### 2.1 组装工艺

目前在单根纳米器件中应用的最多的材料为一维纳米材料(如纳米线、纳米棒和纳米管等)<sup>[7]</sup>和二维纳米材料(如单层薄片和多层薄片等)<sup>[8]</sup>。一维或二维材料在一个或多个方向上的尺度达到纳米级别。这不仅使得其具有不同于块体材料的特殊性质,而且也作为单根纳米器件的构筑提供了极大的便利。一维纳米材料的制备通常有激光烧蚀法<sup>[9]</sup>、化学气相沉积法<sup>[10]</sup>、模板法<sup>[11]</sup>和水热法<sup>[12]</sup>等。二维纳米材料的制备方法通常有微机械剥离法<sup>[13]</sup>、液相剥离<sup>[14, 15]</sup>、锂嵌入剥离<sup>[16, 17]</sup>、气相沉积法<sup>[18]</sup>等。

通过上述方法制备的纳米材料通常需要转移到硅基板上来构筑成单根纳米器件。纳米材料的组装时一般分为定向和不定向组装。定向组装有微流法<sup>[19, 20]</sup>、交流电场法<sup>[21]</sup>、L-B膜法<sup>[22]</sup>等。定向组装一般通过紫外光刻制作电路,定位比较困难,仅适用于一些纳米线器件的组装。不定向组装则通常采用电子束刻蚀制作电路,精度和效率较高,可适用于各种长度和大小的纳米线、纳米片等器件的组装。通常来讲,基于硅基板的器件的组装工艺过程主要包括:①清洗硅片;②转移物质;③旋涂光刻胶;④光学刻蚀或电子束刻蚀;⑤显影;⑥蒸镀金属电极;⑦金属电极的绝缘处理。

### 2.2 应用进展

近年来,单根纳米器件被广泛地应用于半导体物理器件研究中<sup>[23]</sup>。Radisavljevic等<sup>[24]</sup>在2011年报道了首个单层二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的场效应晶体管(图1a)。该器件在200℃退火后获得了大于 $200\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的迁移率以及室温下开关比为 $1 \times 10^8$ 的优异电学性能。Zhang等<sup>[25]</sup>在2011年利用机械剥离法得到单层和多层的 $\text{MoS}_2$ 纳米片,组装成基于场效应晶体管的气体传感器(图1b)。该器件获得了对最低浓度为0.8 ppm的NO气体的高灵敏度和较好的稳定性。另外,基于 $\text{SnO}_2$ 纳米线等材料的单根器件也在空气湿度、NO、CO等传感器中有广泛的研究和应用<sup>[26, 27]</sup>。

单根纳米器件在光电子和电化学方面的研究也有颇为重要的应用。例如,Yin等<sup>[28]</sup>在2012年报道了一种单层 $\text{MoS}_2$ 光敏晶体管,在50 V的背栅电压和80  $\mu\text{W}$ 的光源下获得了7.5 mA/W的光响应度。除此之外,单根纳米器件也越来越多地被用于电化学领域的研究,下文将重点介绍单根纳米器件在电化学方面的研究和应用。

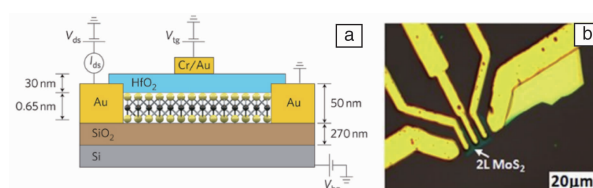


图1 单层 $\text{MoS}_2$ 场效应晶体管器件结构示意图(a)<sup>[24]</sup>;基于2层 $\text{MoS}_2$ 场效应晶体管的气体传感器光学显微照片(b)<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Schematic of the monolayer  $\text{MoS}_2$  field effect transistor (a)<sup>[24]</sup>; Optical microscope image of an FET device based on the 2L  $\text{MoS}_2$  film (b)<sup>[25]</sup>

## 3 单根纳米器件能量储存方面的应用

### 3.1 原理型研究

为了满足快速发展的人类社会对高效绿色储能系统的迫切需要,具有高能量密度、高功率密度和优异的循环性能等特点的锂离子电池和超级电容器等储能器件逐渐成为研究的主要方向<sup>[29-32]</sup>。然而功率密度较低、价格昂贵以及循环性能差等问题限制了锂离子电池的发展。开发出性能优异的下一代锂离子电池电极材料对于锂离子电池在储能应用中具有重大意义<sup>[1]</sup>。

纳米线电极材料具有独特的各向异性、快速的轴向电子传输和径向离子扩散等特点,使其在储能器件的组装、原位表征等方面有着块体材料所不具有的独特优势<sup>[33, 34]</sup>。为了揭示纳米线储能器件容量衰减的本征科学规律,Mai等<sup>[35]</sup>率先设计组装了可用于原位检测的单根纳米线全固态电化学储能器件(图2)。在没有外加导电添加剂和粘结剂的影响下,此器件可以在充放电测试的同时检测纳米线的电导率和结构变化规律。以单根钒氧化物纳米线为工作电极的研究表明:以100 pA的电流浅放电后,纳米线的电导下降了2个数量级。而浅充电后,电导又恢复到原始水平。这个结果表明浅充放电情况下,由锂离子嵌入脱出引起的纳米线的结构变化是可逆的。而通过单根硅纳米线的充放电循环前后的电导和拉曼光谱的研究表明硅纳米线在循环过程中结构发生了不可逆的破坏<sup>[36]</sup>。通过基于全固态的单根纳米线器件的原位表征平台的研究,建立起了纳米线电输运,结构与充放电状态的直接联系,揭示了纳米线电池的容量衰减与电导率下降和结构破坏直接相关性是纳米线储能器件容量衰减的科学规律。

Xu等<sup>[37]</sup>为了研究锂/钠离子在纳米尺度的电极材料中运输的机制,设计组装了两种不同暴露状态的单根纳米线电化学器件。在此器件中, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米线作为正极材料,高定向热解石墨(HOPG)薄片作为负极材料,

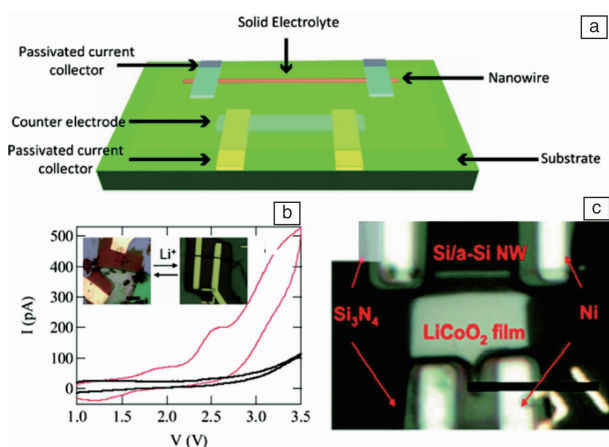


图2 单根纳米线锂离子电池结构示意图(a); 单根钒氧化物纳米线电池 1.0 ~ 3.5 V 的 CV 曲线(b); 单根 Si 纳米线电池光学显微照片(c) [35]

Fig. 2 Schematic of a single nanowire electrode device design (a); Cyclic voltammogram (C-V) of single vanadium oxide nanowire from 1.0 to 3.5 V versus HOPG at 50 mV/s scan rate (b); Optical image of a typical Si/a-Si nanowire/LiCoO<sub>2</sub> electrode device (c) [35]

LiPF<sub>6</sub>作为电解液。装置1为一根纳米线上连接4根电极, 除电极用SU-8光刻胶作钝化层外, 其他部分均暴露在电解液中(图3a和3b)。1号电极为电化学测试电极时, 可以发现1~2段之间的电导下降了96.5%, 而2~3, 3~4段分别只有9.2%和1.9%的下降。实验结果表明锂离子在嵌入过程中会选择最短的路径。锂离子优先在电极附近, 也就是有丰富电子源的位置从径向嵌入。在装置2中, 纳米线只有末端暴露, 其他位置都被SU-8光刻胶覆盖(图3c和3d)。1号电极作为电化学测试电极时, 锂/钠离子只能在纳米线的末端嵌入。锂离子嵌入后1~2, 2~3和3~4段的电导分别下降了3.5%, 5.6%和11.6%。由于电子沿纳米线的轴向有很高的迁移速率, 所以限制电化学反应的是锂离子低的轴向迁移速率。最终表现出距离末端越远的地方结构破坏越小, 电导下降的越少的结果。这样一个精巧的单根纳米线微型电池, 为研究纳米线电极材料在电化学反应中的基本反应原理提供了极大的便利。

### 3.2 优化机制研究

基于单根纳米线的电化学测试平台因为其可以对单个的纳米线的电化学性能做出精确的测试, 而普遍用于探测某些优化机制和原理。Hu等人为了探究石墨烯对纳米线储能性能优化的本质, 组装了三种不同的单根纳米线器件, 分别为纯MnO<sub>2</sub>, rGO(还原石墨烯)/MnO<sub>2</sub>和pGO(多孔石墨烯)/MnO<sub>2</sub>(图4) [38]。通过电化学测试结果的比较得出, 石墨烯包覆可以显著提高MnO<sub>2</sub>纳米线的

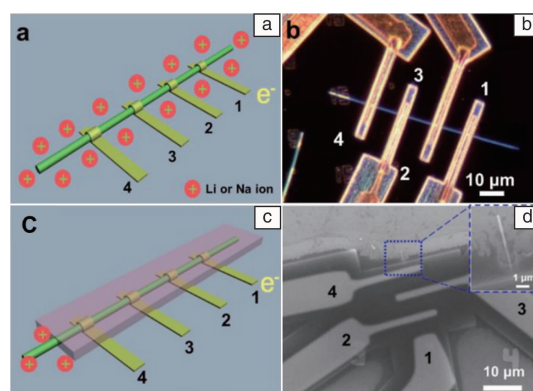


图3 全暴露的单根H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>纳米线器件示意图(a); 对应的器件光学显微照片(b); 末端暴露的单根H<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>纳米线器件示意图(c); 对应的器件SEM照片(d) [37]

Fig. 3 The schematic of the first configuration, in which the nanowire is fully immersed in the electrolyte (a); The corresponding optical microscope image (b); The schematic of the second configuration, in which only the end of the nanowire is immersed in the electrolyte (c); The corresponding scanning electron microscope (SEM) image (d) [37]

电导, 但表面的石墨烯降低了离子的扩散速率。而多孔的石墨烯则可以有效地解决这个问题: 在提高电导的同时获得较高的离子扩散速率。当还原石墨烯包覆MnO<sub>2</sub>纳米线时离子只能从石墨烯与纳米线之间的间隙进入, 而当多孔石墨烯包覆MnO<sub>2</sub>时离子既可以从间隙中进入也可以从孔中进入。

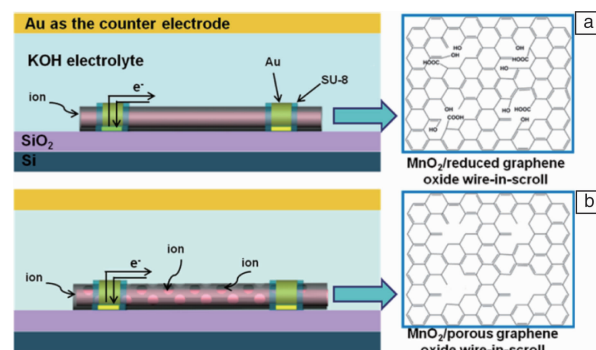


图4 还原石墨烯包覆的单根MnO<sub>2</sub>纳米线器件示意图(a); 多孔石墨烯包覆的单根MnO<sub>2</sub>纳米线器件示意图(b) [38]

Fig. 4 Schematic illustration of a MnO<sub>2</sub>/rGO NW device and reduced graphene oxide (a). Schematic illustration of a MnO<sub>2</sub>/pGO NW device and porous graphene oxide (b) [38]

Yan等 [39] 在研究半中空双连续V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/石墨烯管中线结构的优化机制时, 应用单根器件分别测试了纯的V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>纳米线和半中空双连续V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/石墨烯管中线的I-V曲线。实验结果表明半中空双连续V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/石墨烯管中线的电导



(1056 S/m), 为纯  $V_3O_7$  纳米线的 27 倍以上。同样, Cummins 等<sup>[40]</sup>在研究通过肼还原增强  $MoO_3/MoS_2$  核壳结构纳米线的催化性能时也通过组装单根纳米线器件测试比较了肼处理前后的电导变化。揭示了催化析氢的促进是肼还原后电导提高的结果。

### 3.3 原位观测

由于器件组装的灵活性, 为了满足原位光学观测的需要, 器件也可以在玻璃基板上进行组装, 并用透明玻璃片作为顶部密封层, 使其成为透明化的器件。Hu Liangbing 课题组在 2013 和 2014 年分别报道了通过单片石墨烯和  $MoS_2$  微型透明电池器件的构筑, 实现了电化学测试过程中的电输运性能、光学性质的原位研究的工作(图 5)<sup>[41, 42]</sup>。该器件在玻璃片上制作, 以玻璃片作为顶部的密封片, 组装成一个透明的单片石墨烯/ $MoS_2$  微型电池, 并结合探针台和光学显微镜构成可以原位测试石墨烯/ $MoS_2$  纳米片电输运行行为和光学透射率的装置。

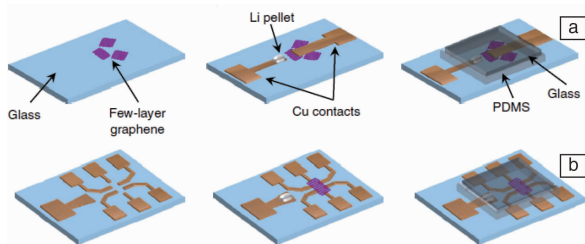


图 5 透明单片多层石墨烯微型电池组装步骤示意图(a); 多层石墨烯电输运测试器件组装示意图(b)<sup>[42]</sup>

Fig. 5 Schematic of the fabrication process of planar nanobattery device for *in situ* electrochemistry measurement (a). Schematic of the fabrication process of devices for electrical transport measurements (b)<sup>[42]</sup>

后来, Xiong 等<sup>[43]</sup>报道了类似的工作。此工作中, 通过单片  $MoS_2$  器件, 用光学显微镜观测到了锂离子嵌入  $MoS_2$  纳米片以及脱出过程的动力学过程。结合拉曼光谱和原子力显微镜的测试证实了锂离子从  $MoS_2$  层间的边缘嵌入, 且由内到外形成锂离子浓度的梯度差的结构。文章中也通过实验证明了锂离子的嵌入对  $MoS_2$  纳米片的能带的影响和导电性质、光学性质变化的直接关系。

## 4 单根纳米器件能量转化方面的应用

### 4.1 太阳能电池器件

太阳能作为一种清洁可再生能源, 一直受到广泛地关注。由于太阳能量的取得和使用都很便利的特点, 太阳能有望成为未来广泛使用的新能源<sup>[44, 45]</sup>。然而, 目前的太阳能电池普遍存在转化效率低下的问题, 提高转化效率成为了人们研究的主要目标。先前的研究表明, 同轴纳米线的结构可以提高载流子的收集效率, 但这种结

构的材料在太阳能电池中却有着相当低下的转化效率和稳定性<sup>[46, 47]</sup>。Tian 等<sup>[48]</sup>利用 p-i-n 同轴硅纳米线组装了单根纳米线太阳能电池器件(图 6)。利用 KOH 刻蚀掉一段的 n 型 Si 和本征 Si 层, 并使 p 型内芯层暴露。分别在 n 型的壳和 p 型的芯上连接金属电极构成一个单根纳米线太阳能电池。该单根电池获得了高达 200 pW 的输出功率, 以及 3.4% 的视在功率的转化率。这样的功率输出保证了单根纳米线太阳能电池能够驱动微型传感器和逻辑运算电路, 表明其在超低功率的微电子器件的领域将有广阔的发展空间<sup>[49]</sup>。

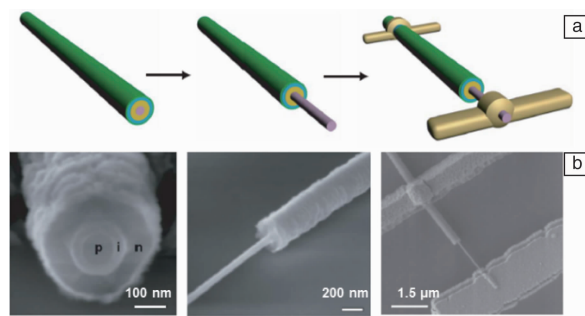


图 6 p-i-n 型同轴 Si 纳米线器件的制作示意图(a); 对应的 Si 纳米线和器件的 SEM 照片(b)<sup>[48]</sup>

Fig. 6 Schematics of device fabrication (a); SEM images corresponding to schematics (b)<sup>[48]</sup>

基于纳米线的太阳能电池作为一种非常有发展前途的第三代太阳能电池器件, 得到了广泛的关注和研究<sup>[48, 50]</sup>。2013 年, Krogstrup 与其合作者<sup>[51]</sup>报道了一种单根垂直 GaAs 纳米线太阳能电池器件(图 7)。GaAs 纳米线通过自催化生长的方法生长在硅基板上, 并通过控制 Be 和 Si 的掺杂得到内层为 p 型, 外层为 n 型的 p-i-n 核壳结构。内部的 p 型层与 Si 基板连接在一起, 外部的 n 型层与顶部的 ITO(铟锡氧化物)电极连接, 中间填充物为 SU-8 光刻胶(图 7a)。实验结果表明, 由于纳米线的直径小于入射光的波长, 纳米线可以引起纳米线晶体内部以及周围光强的共振。而通过共振发出的光子更加集中, 这一现象可以使得太阳能的转换效率有明显的提高(此工作中的转化效率高达 40%)。文中的太阳能电池器件在 1 个太阳光强下得到了  $180 \text{ mA cm}^{-2}$  的短路电流密度, 与 Lambert-Beer 定律预测值相比有一个数量级的提高。此结果将纳米线太阳能电池的效率极限值推上了新高度<sup>[52]</sup>。

### 4.2 热电器件

电能是目前使用最普遍的一种能量形式, 在发电系统中, 利用化石能源燃烧的火力发电占了很大比例。火力发电的实际效率只有 30% 左右, 大量的热无法得到有效利用, 直接散发到环境中去。热电器件是一种利用热

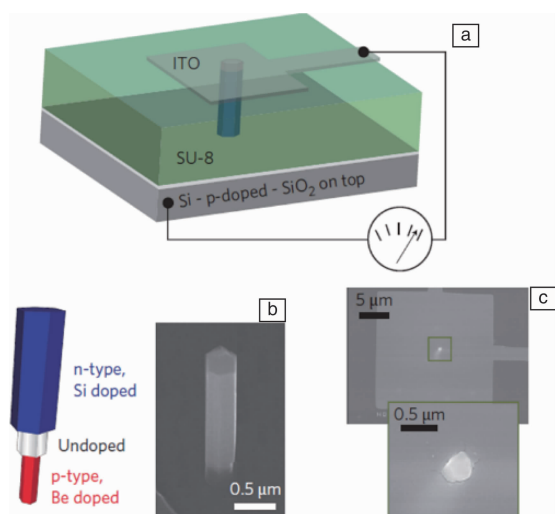


图 7 单根垂直 p-i-n Si 纳米线示意图(a); 纳米线分层掺杂结构示意图及垂直纳米线 SEM 照片(b); 单根垂直 Si 纳米线太阳能电池器件俯视图 SEM 照片(c)<sup>[51]</sup>

Fig. 7 Schematic of the vertical single-nanowire radial p-i-n device (a); Doping structure of the nanowire, and SEM image of a nanowire solar cell before adding the top (b); SEM images of the device seen from the top electrode (c)<sup>[51]</sup>

电材料的 Seebeck 效应实现热能和电能直接转换的系统装置<sup>[53]</sup>。利用热电器件可以有效地将难以利用的热能转化为可以利用的电能。通常用一个无量纲的系数  $ZT$  来衡量热电材料的性能, 而  $ZT$  值由 Seebeck 系数  $\alpha$ 、电导率  $\sigma$  和热导率  $\lambda$  共同决定。一般的材料  $ZT$  值很难达到 1, 而纳米结构的材料却可以达到或超过 1<sup>[54]</sup>。2007 年 Hochbaum 等<sup>[55]</sup>报道了一种直径 50 nm 的 Si 纳米线热电器件, 其热导率降至块体 Si 的 1/100, 且室温下  $ZT$  值达到了 0.6。该工作中使用化学湿法刻蚀 (aqueous electroless etching method, EE) 在  $\text{AgNO}_3$  和 HF 水溶液中制备了晶圆规模级别的 Si 纳米线阵列 (图 8a)。为了测试单根纳米线的热导率, Hochbaum 等<sup>[56]</sup>组装了一个单根 Si 纳米线热电器件。首先在硅基板上沉积一层 200 nm 的  $\text{SiN}_x$  薄膜, 然后用 Pt 制作电极, 并用 Pt 固定 Si 纳米线 (图 8b)。实验结果表明, 通过优化掺杂量、纳米线直径控制和表面粗糙控制, 热导率显著降低,  $ZT$  值得到显著提高。Si 纳米线因其直径尺寸比声子平均行程小而比电子/空穴的平均行程大, 导致声子受到的界面散射比电子更加强烈, 相应的  $ZT$  值得到了提高。

大量的理论和实验结果都表明低维材料 (如碳纳米管、石墨烯等) 在热传导性质方面表现出了完全不同于块体材料的行为<sup>[57,58]</sup>。单根/片纳米器件在研究低维材料的热传导性质方面发挥了非常重要的作用<sup>[59]</sup>。Ghosh 等<sup>[60]</sup>在 2010 年对不同层厚的石墨烯的热导率进行了系

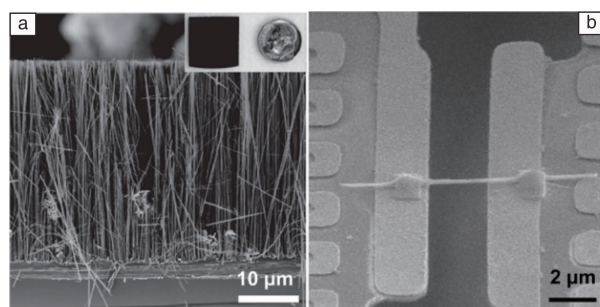


图 8 化学湿法刻蚀 Si 纳米线阵列横截面 SEM 照片(a); 铂连接的单根 Si 纳米线 SEM 照片(b)<sup>[55]</sup>

Fig. 8 Cross-sectional SEM image of an EE Si nanowire array (a); SEM image of a Pt-bonded EE Si nanowire (b)<sup>[55]</sup>

统地研究 (图 9)。当石墨烯层数从 2 层增加到 8 层时, 研究者观察到了明显的热传导性质的转变。当层厚从 2 层增加到 4 层时, 热导率从  $2800 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  大幅度减小至  $1300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。这是由于当石墨烯层数很少 (2~3 层) 时, 此时的热传导则主要由物质晶格的非简谐振动贡献。而层数增加时, 层间上下边界的声子散射导致了热导率的下降, 并随之接近块体石墨的数值<sup>[59]</sup>。通过单片石墨烯器件获得的这些实验结论对于低维材料的热学性质研究具有十分重要的意义。

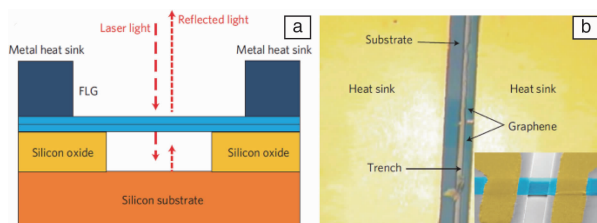


图 9 热导率测量原理图(a); 测试装置的光学照片和彩色 SEM 照片(b)<sup>[60]</sup>

Fig. 9 Schematic of the thermal conductivity measurement (a); Optical microscopy image of the device (insert: colored scanning electron microscopy image) (b)<sup>[60]</sup>

### 4.3 电催化产氢器件

氢能被称为 21 世纪最清洁的能源, 因其丰富的资源、可再生性和高能量密度而具有广泛应用的前景<sup>[61]</sup>。在当今对环境保护问题格外重视的大背景下, 发展氢能显得尤为重要。目前制氢的方法有很多, 如化石燃料制氢<sup>[62]</sup>、微生物制氢<sup>[63]</sup>、光催化制氢<sup>[64]</sup>和电解水制氢<sup>[65]</sup>等。其中, 电解水制氢是最高效可行的制氢方法并且已经得到了广泛应用。然而, 传统的铂、钨等贵金属作为优秀的电解水催化剂, 其稀少的储存量和昂贵的价格限制了其大规模应用。寻找替代的高性能电催化剂成为了目前被广泛研究的重要课题<sup>[66-69]</sup>。大量的研究表明, 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 是一种非常具有前途的电催化剂<sup>[70-72]</sup>。先前

的研究表明,减小电极与材料的接触电阻可以有效增强电极材料的电荷注入并提高催化剂的催化活性<sup>[73]</sup>。Voiry 等<sup>[74]</sup>设计组装了由单层 MoS<sub>2</sub> 构成的电化学器件,测试了不同接触电阻和暴露状态的 MoS<sub>2</sub> 的催化性能(图 10)。在此器件中,在蒸镀金电极之前用正丁基锂(n-butyllithium)处理已经刻蚀出电极图案的器件就可以使电极处的 MoS<sub>2</sub> 从半导体的 2H 相转化为金属的 1T 相,从而减小接触电阻。实验结果表明,接触电阻很小时,边缘被覆盖的 2H 相 MoS<sub>2</sub> 和只暴露边缘的 2H 相 MoS<sub>2</sub> 都有非常优异的催化析氢性能。这个结果充分的证明了减小接触电阻,增强电荷注入可以促进催化析氢反应。

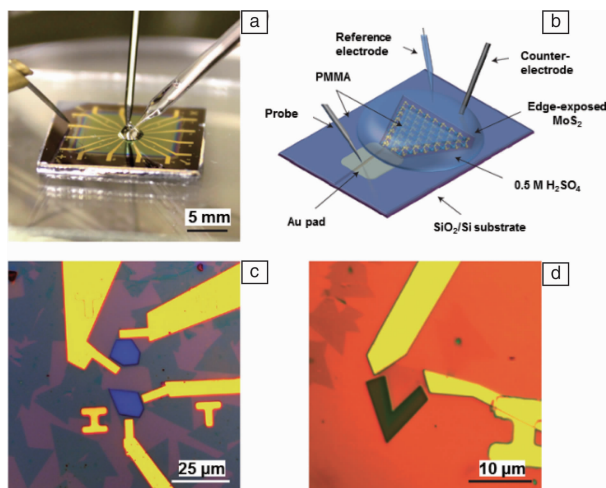


图 10 基于单层 MoS<sub>2</sub> 的 HER 测试器件照片(a); 对应的结构示意图(b); 边缘覆盖的单层 MoS<sub>2</sub> 器件光学照片(c); 边缘暴露的 MoS<sub>2</sub> 器件光学照片(d) <sup>[74]</sup>

Fig. 10 Photograph of the electrochemical microcell (a); Schematic of the set-up (b). Optical microscope images of the different types of microcells: CVD-grown single-layer MoS<sub>2</sub> with their edge covered (c) or exposed (d) <sup>[74]</sup>

Cummins 等<sup>[40]</sup>也通过组装基于背栅电场的单片 MoS<sub>2</sub> 器件来验证了材料表面电子浓度对催化性能的影响规律(图 11)。当对单层的 MoS<sub>2</sub> 施加 10 V 和 20 V 的背栅电场时,催化起始过电势有明显的减小(50 ~ 100 mV),而且电流密度也有多达 5 倍的增加。实验结果充分证明了 MoS<sub>2</sub> 表面的电荷浓度的增加可以增强电催化的活性。上面两个工作,充分地利用的器件工艺的可操作性,巧妙地解决了常规手段无法做到的纯边缘暴露、纯平面暴露、接触处相转变以及原位的电导变化等问题,从最接近科学本质的角度揭示了优化机制和原理<sup>[75-78]</sup>。

## 5 结 语

本文从单根纳米器件的组装工艺、在能量储存和转

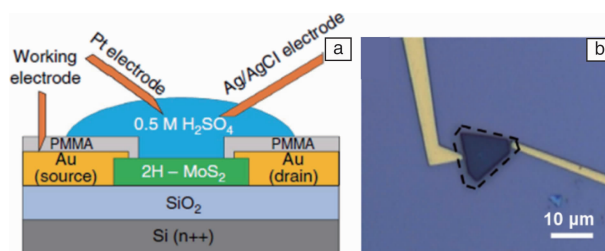


图 11 MoS<sub>2</sub> 场效应 HER 测试器件结构示意图(a); 单片 MoS<sub>2</sub> 器件电极的光学显微照片(b) <sup>[40]</sup>

Fig. 11 Schematic of the gate-dependent electrochemical device (a); Optical micrograph of gold contacts and single layer 2H-MoS<sub>2</sub> flake (b) <sup>[40]</sup>

化领域中的研究三个方面详细阐述了单根纳米器件的特点,并着重介绍单根纳米器件在揭示反应机理和优化机制方面的独特用处。首先,分别从原理型研究、优化机制研究、原位观测三个方面介绍了单根纳米器件在能量储存技术研究中的应用。其次,从太阳能电池器件、热电器件和电催化产氢器件三方面介绍了单根纳米器件在研究不同能量形式转化中的应用。

通过单根纳米器件的构筑,研究者可以将常规手段难以揭示的原理通过巧妙的器件组装工艺使其直观地展现出来。在此基础上,由于单根器件的可操作性,可以很容易地与一些测试手段联合组成原位测试体系。正是由于这两点,单根纳米器件可以在基于原理型的研究中发挥非常独特的作用。

然而,单根纳米器件也存在一些局限性。首先,纳米器件主要适用于低维纳米材料的研究。而纳米材料单体的性质往往具有很大的差异,所以实验的重复性和结果的一致性很难得到保证。所以在利用单根纳米器件进行探究性实验时,为了保证实验结果的正确性,需要从大量的实验结果中探究普适性规律。其次,由于单个纳米材料的表观性质很容易受到实验条件和杂质等外界因素的影响,进而导致实验数据的异常。所以研究中必须要尽量避免这些影响因素对实验结果的干扰。总而言之,这些问题和局限也正是决定研究成果的重要因素,所以利用纳米器件研究时需要谨慎对待这些因素。

随着能量储存和转化领域研究的不断深入,各种新的科学难题也会逐渐显现出来。为了解决这些新的难题,单根纳米器件作为非常有效的研究手段也必须跟随时代进步和发展的脚步。虽然目前的单根纳米器件的研究应用领域还很有限,但是可以预见,更为精巧的新型单根纳米器件与各种先进的测试和表征手段的联合使用将使其在更为广阔的研究领域得到更有效的应用。



## 参考文献 References

- [1] Larcher D, Tarascon J M. *Nature Chemistry*[J], 2015, 7(1): 19–29.
- [2] Beidaghi M, Gogotsi Y. *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(3): 867.
- [3] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, et al. *Science*[J], 2010, 330(6010): 1515–1520.
- [4] Yan M, Zhang G, Wei Q, et al. *Nano Energy*[J], 2016, 22: 406–413.
- [5] Yeo B S, Bell A T. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(15): 8394–8400.
- [6] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, et al. *Science*[J], 2010, 330(6010): 1515–1520.
- [7] Hu J, Odom T W, Lieber C M. *Accounts of Chemical Research*[J], 1999, 32(5): 435–445.
- [8] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. *ACS Nano*[J], 2013, 7(4): 2898–2926.
- [9] Morales A M, Lieber C M. *Science*[J], 1998, 279(5348): 208–211.
- [10] Hannon J, Kodambaka S, Ross F, et al. *Nature*[J], 2006, 440(7080): 69–71.
- [11] Goldberger J, He R, Zhang Y, et al. *Nature*[J], 2003, 422(6932): 599–602.
- [12] Xie Y, Qian Y, Wang W, et al. *Science*[J], 1996, 272(5270): 1926–1927.
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*[J], 2004, 306(5696): 666–669.
- [14] Varoon K, Zhang X, Elyassi B, et al. *Science*[J], 2011, 334(6052): 72–75.
- [15] Halim U, Zheng C R, Chen Y, et al. *Nature Communications*[J], 2013, 4: 1–10.
- [16] Zeng Z, Yin Z, Huang X, et al. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*[J], 2011, 50(47): 11093–11097.
- [17] Ramakrishna Matte H, Gomathi A, Manna A K, et al. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*[J], 2010, 122(24): 4153–4156.
- [18] Zhang W, Huang J K, Chen C H, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25(25): 3456–3461.
- [19] Huang Y, Duan X, Wei Q, et al. *Science*[J], 2001, 291(5504): 630–633.
- [20] Messer B, Song J H, Yang P. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2000, 122(41): 10232–10233.
- [21] Zhang Y, Lu F, Wang Z, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(12): 4519–4523.
- [22] Tao A, Kim F, Hess C, et al. *Nano Letters*[J], 2003, 3(9): 1229–1233.
- [23] Braga D, Gutiérrez Lezama I, Berger H, et al. *Nano Letters*[J], 2012, 12(10): 5218–5223.
- [24] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2011, 6(3): 147–150.
- [25] Li H, Yin Z, He Q, et al. *Small*[J], 2012, 8(1): 63–67.
- [26] Varenne C, Mazet L, Brunet J, et al. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(8): 2237–2243.
- [27] Arsat R, Yu X, Li Y, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2009, 137(2): 529–532.
- [28] Yin Z, Li H, Li H, et al. *ACS Nano*[J], 2011, 6(1): 74–80.
- [29] Liu J. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23(8): 924–928.
- [30] Miller J R, Simon P. *Science*[J], 2008, 321(5889): 651–652.
- [31] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. *Science*[J], 2014, 343(6176): 1210–1211.
- [32] Chouhan N, Liu R S. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*[M]. Beijing: Science Press, 2012, 1: 1–43.
- [33] Mai L, Yang F, Zhao Y, et al. *Materials Today*[J], 2011, 14(7): 346–353.
- [34] Mai L, Tian X, Xu X, et al. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11828–11862.
- [35] Mai L, Dong Y, Xu L, et al. *Nano Letters*[J], 2010, 10(10): 4273–4278.
- [36] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2008, 3(1): 31–35.
- [37] Xu X, Yan M, Tian X, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15(6): 3879–3884.
- [38] Hu P, Yan M, Wang X, et al. *Nano Letters*[J], 2016, 16(3): 1523–1529.
- [39] Yan M, Wang F, Han C, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(48): 18176–18182.
- [40] Cummins D R, Martinez U, Sherehiy A, et al. *Nature Communication*[J], 2016, 7: 1–10.
- [41] Wan J, Bao W, Liu Y, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(5): 1–7.
- [42] Bao W, Wan J, Han X, et al. *Nature Communication*[J], 2014, 5: 1–9.
- [43] Xiong F, Wang H, Liu X, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15(10): 6777–6784.
- [44] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2015, 23(1): 1–9.
- [45] You J, Dou L, Yoshimura K, et al. *Nature Communication*[J], 2013, 4: 1–10.
- [46] Lewis N S. *Science*[J], 2007, 315(5813): 798–801.
- [47] Kayes B M, Atwater H A, Lewis N S. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(11): 114302.
- [48] Tian B, Zheng X, Kempa T J, et al. *Nature*[J], 2007, 449(7164): 885–889.
- [49] Feng J, Graf M, Liu K, et al. *Nature*[J], 2016.
- [50] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nature Materials*[J], 2005, 4(6): 455–459.
- [51] Krogstrup P, Jørgensen H I, Heiss M, et al. *Nature Photonics*[J], 2013, 7(4): 306–310.
- [52] Beard M C, Luther J M, Nozik A J. *Nature Nanotechnology*[J],

- 2014, 9(12): 951–954.
- [53] Majumdar A. *Science*[J], 2004, 303(5659): 777–778.
- [54] Hsu K F, Loo S, Guo F, *et al.* *Science*[J], 2004, 303(5659): 818–821.
- [55] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, *et al.* *Nature*[J], 2008, 451(7175): 163–167.
- [56] Mingo N, Yang L, Li D, *et al.* *Nano Letters*[J], 2003, 3(12): 1713–1716.
- [57] Kim P, Shi L, Majumdar A, *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2001, 87(21): 215502.
- [58] Pop E, Mann D, Wang Q, *et al.* *Nano Letters*[J], 2006, 6(1): 96–100.
- [59] Balandin A A. *Nature Materials*[J], 2011, 10(8): 569–581.
- [60] Ghosh S, Bao W, Nika D L, *et al.* *Nature Materials*[J], 2010, 9(7): 555–558.
- [61] Morales-Guio C G, Stern L A, Hu X. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(18): 6555–6569.
- [62] Baykara S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2004, 29(14): 1459–1469.
- [63] Wang J, Yu W, Xu L, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(30): 13204–13215.
- [64] Ni M, Leung M K, Leung D Y, *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2007, 11(3): 401–425.
- [65] Ishihara T, Jirathiwathanakul N, Zhong H. *Energy & Environmental Science*[J], 2010, 3(5): 665–672.
- [66] Kibsgaard J, Jaramillo T F, Besenbacher F. *Nature Chemistry*[J], 2014, 6(3): 248–253.
- [67] Gao M R, Liang J X, Zheng Y R, *et al.* *Nature Communication*[J], 2015, 6: 1–7.
- [68] Chen Z, Cummins D, Reinecke B N, *et al.* *Nano Letters*[J], 2011, 11(10): 4168–4175.
- [69] Lu Q, Hutchings G S, Yu W, *et al.* *Nature Communication*[J], 2015, 6: 1–8.
- [70] Yan Y, Xia B, Xu Z, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2014, 4(6): 1693–1705.
- [71] Xie J, Zhang H, Li S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(40): 5807–5813.
- [72] Ye G, Gong Y, Lin J, *et al.* *Nano Letters*[J], 2016, 16(2): 1097–1103.
- [73] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(28): 10274–10277.
- [74] Voiry D, Fullon R, Yang J, *et al.* *Nature Materials*[J], 2016, 15: 1003–1009.
- [75] Yan M, Pan X, Wang P, *et al.* *Nano Letters*[J], 2017, 17(7): 4109–4115.
- [76] Wang J, Yan M, Zhao K, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(7): 1604464.
- [77] Yan M, Zhou X, Pan X, *et al.* *Nano Research*[J], 2017, 18(2): 1–8.
- [78] Wang P, Yan M, Meng J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 645.

(本文为本刊约稿, 编辑 吴 琛)