

青年园地

过渡金属硫族化合物二维晶体基复合材料的研究进展

孙兰, 张龙, 马飞

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 石墨烯的发现掀起了人们对二维晶体材料的探索热潮。单层或少数层过渡金属硫族化合物(TMDs)是二维晶体材料的典型代表, 此类材料的带隙合适、电子迁移率和热导率高、光吸收强、比表面积大, 在新型光电器件、光/电催化、锂离子电池电极、气体传感及生物医学等领域蕴藏着巨大的应用潜能。特别是, 对于TMDs二维晶体与其他材料复合而成的纳米结构, 强烈的界面耦合作用对材料物理和化学特性的调控至关重要, 甚至可能导致新奇特性, 预示着新功能和 new 应用。详细综述了TMDs二维晶体基复合材料的制备方法、结构与性能的界面调控及其潜在应用, 并指出了该研究领域仍存在的问题及未来发展方向。

关键词: 二维材料; 过渡金属硫族化合物; 复合结构; 耦合效应

中图分类号: TG139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0040-08

Research Progress of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide-Based Composites

SUN Lan, ZHANG Long, MA Fei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The discovery of graphene promotes the exploration of two-dimensional (2D) materials. Single-layer or few-layers transition metal dichalcogenides (TMDs) are the representative ones, and they exhibit enormous potential applications in many high-tech fields, such as, electronic devices, photo/electro-catalysis, batteries, sensors, and so on, owing to proper band gap, high electron mobility and thermal conductivity, strong light absorption and large specific surface area. Especially, as for the TMDs-based 2D composites, the strong interfacial coupling is crucial to optimize their physical and chemical properties, which even induces novel properties and generates new functions for practical applications. The fabrication methods, interfacial coupling effects and applications are systematically summarized and discussed. Accordingly, the challenges and opportunities in this promising research area are also presented.

Key words: two-dimensional materials; transition metal dichalcogenide (TMDs); composites; interface coupling

1 前言

2004年石墨烯的发现掀起了人们对二维晶体材料的研究热潮^[1]。二维晶体材料包括六方氮化硼(h-BN)、过渡金属硫族化合物(TMDs)、黑磷(BP)、硅烯, 甚至人工合成的单原子层蜂窝状结构, 如铅烯, 等等。仅TMDs家族就包含了几乎所有过渡金属元素与S, Se, Te所组成的40余种化合物, 其物理特性强烈依赖于过渡族金属原子的d电子轨道填充情况, 既可能呈现为绝缘体、半

导体、半金属, 也可能表现为金属, 甚至超导体, 物性跨度范围很大^[2,3]。单层或者少数层TMDs二维晶体材料的电子迁移率和热导率高、光吸收强、比表面积大, 可弥补石墨烯的零带隙缺陷, 是新型光、电器件开发与应用的重要候选材料^[4-6]。近年来, 学术界围绕TMDs二维晶体材料的制备、表征、物性调控及其在光电信息技术、能源环境、探测传感等高新技术领域的应用开展了深入系统的研究工作, 在理论和实验方面均取得了阶段性突破与进展。

二维晶体材料具备着传统块体材料无法超越的天然优势。其一, 二维晶体材料通常具有超过10%的弹性应变极限^[7], 比传统材料高出一个量级, 也就意味着, 基于应力/应变效应对二维晶体材料物理特性有更大的调控空间; 其二, 二维晶体材料的比表面积异常大, 对于单

收稿日期: 2016-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271139, 51471130)

第一作者: 孙兰, 女, 1991年生, 博士研究生

通信作者: 马飞, 男, 1979年生, 教授, 博士生导师,

Email: mafei@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.06

原子层体系,所有原子都处于表面或界面,贯穿界面的电子转移显著,直接影响界面电子态和带边位置,故其物理特性将强烈地受表面/界面效应的调制。很显然,倘若将TMDs二维晶体材料相互叠层复合或与其他纳米结构复合,可最大限度地发挥异质界面的耦合效应,突破单一材料的限制,提升甚至开发材料的新特性和新功能。对于TMDs二维晶体基复合材料来说,所形成的高质量界面对于抑制界面附近电子-空穴的复合起到非常重要的作用,而材料选择又是高质量界面形成的关键。具体来讲,材料相匹配的能带结构及带边位置决定了载流子传输方向和复合效率。

本文梳理了学术界关于TMDs二维晶体基复合材料的相关研究工作,重点介绍TMDs二维晶体与金属纳米颗粒、碳纳米材料以及其他半导体复合结构的制备方法,阐述了异质界面可能引起的材料特性的变化及其在光催化、锂离子电池电极、超级电容器及电子器件等领域的应用。基于当前研究工作进展和存在问题,指出了未来TMDs二维晶体基复合材料的重点发展方向。

2 金属纳米颗粒/TMDs 二维晶体复合材料

贵金属纳米颗粒在传感、催化、生物等领域展示了非常大的应用潜力^[8-10],但受限于单一贵金属纳米颗粒的含量及制备成本,仍未得到广泛应用。大量研究工作致力于探索低成本的贵金属替代物,沉积贵金属纳米颗粒在其他基体上制备复合材料成为提升其特性、降低成本的重要途径。目前已成功制备出Au、Ag、Pd、Pt与MoS₂、WS₂、TaS₂等TMDs二维晶体材料的复合结构^[11-16]。例如,Najmaei等人^[17]以MoO₃和硫粉作为蒸发源,利用CVD方法在SiO₂/Si基底上生长出MoS₂,转移至PMMA柔性基体上清洗后再转移至经电子束刻蚀的Au纳米阵列上,最后去除PMMA柔性基体得到Au/MoS₂复合结构,可用于电子器件的封装测试。然而,化学溶液法是制备金属纳米颗粒/TMDs二维晶体复合材料最为普遍的方法。Huang等人^[18]

以K₂PtCl₄和K₂PdCl₄为前驱体,在PVP表面活性剂作用下,基于液相外延生长方法将分散的Pt和Pd纳米颗粒沉积到单层MoS₂上,制备出Pt/MoS₂和Pd/MoS₂复合结构。Kim等人^[19]利用化学剥离的MoS₂与HAuCl₄水溶液直接反应,制备了Au/MoS₂复合结构。他们认为,由于MoS₂的功函数高(+5.1 V),其费米能级高于AuCl₄⁻的还原电势(+1.002 V),因此,表面容易与Au³⁺发生反应,Au纳米颗粒自由分散在MoS₂片层上。

一般来讲,在贵金属纳米颗粒与TMDs二维晶体的界面空间区域会产生一个内建电场,促使电荷的转移,抑制光生电子和空穴的复合,拉曼(Raman)光谱和光致发光(PL)光谱随之而变。以Au/MoS₂复合结构为例,单层MoS₂和Au的费米能级分别为4.7 eV^[20-23]和5.1 eV^[24,25],0.4 eV的能级差引起能带弯曲^[21],激发态的电子由MoS₂转移至Au表面,留下空穴,在MoS₂内形成p型掺杂的同时抑制了电子-空穴的复合^[26]。Shi等人^[13]对所制备的Au/MoS₂复合结构进行Raman光谱表征,结果如图1所示。MoS₂的A_{1g}特征峰向高波数方向偏移,A_{1g}/E_{2g}¹峰强的比值明显增加,与p型掺杂有关。Bhanu等人^[27]基于PL光谱及面扫描信息研究了Au纳米颗粒/单层MoS₂复合结构的界面电子转移,结果如图2所示。相比于单层

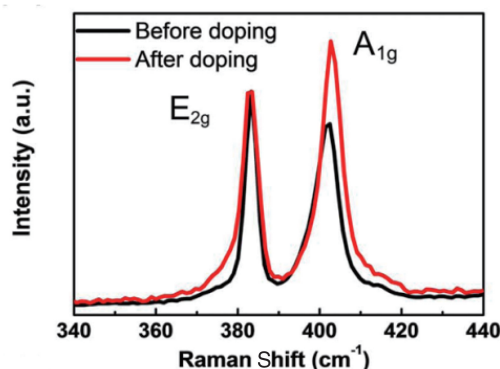


图1 MoS₂片层上沉积Au纳米颗粒前后的Raman光谱^[13]

Fig. 1 Raman spectra of MoS₂ sheets before and after decoration of Au nanoparticles^[13]

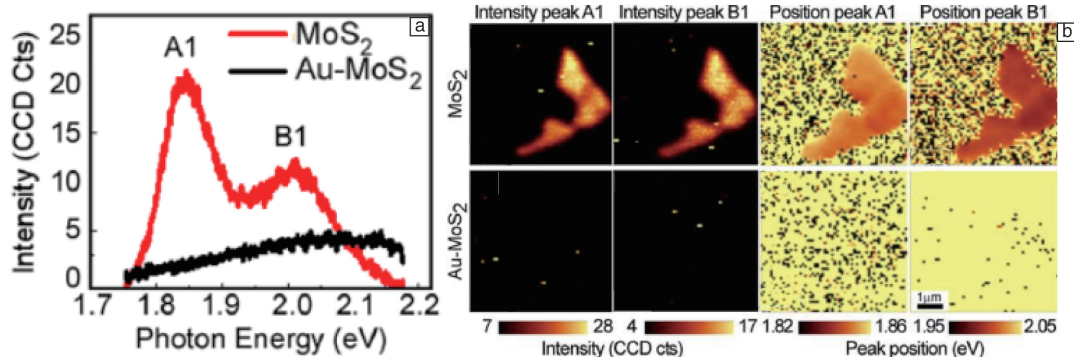


图2 MoS₂片层/Au纳米颗粒的PL光谱(a)和PL绘图(b)^[27]

Fig. 2 Photoluminescence (PL) spectrum (a) and PL-mapping (b) of Au-MoS₂ hybrid nanoflake^[27]

MoS₂, Au/MoS₂复合结构的 PL 光谱被显著抑制, p 型掺杂引起 PL 谱的红移和宽化。很显然, 贵金属纳米颗粒/TMDs 二维晶体异质界面可有效抑制光生电子-空穴的复合, 在纳米光电子以及光/电催化领域有着巨大的应用前景。

从电催化析氢(HER)的角度来看, 以 Pt, Au 为代表的贵金属是当前产氢效能优异的重要材料之一, 将贵金属纳米颗粒沉积到 TMDs 二维晶体上, 增强了在 HER 中的导电性及有效活性位点效率。Huang 等人^[18]利用溶液外延法在单层 MoS₂上沉积 1~3 nm 的 Pt 纳米颗粒, 所形成的复合结构在 HER 反应中表现出非常优异的光催化析氢性能, 产氢率甚至高于商业 Pt/C 复合材料, 如图 3 所

示。为了说明 HER 过程中的增强机理, Deng 等人^[28]利用密度泛函理论(DFT)进行理论计算, 发现, 相对于 MoS₂, Pt/MoS₂复合结构费米能级附近的电子态密度明显增大, 氢吸附自由能也由 0.27 eV 降至 0 eV, 这正是电催化活性提高的主要原因。针对在光催化领域的应用, Yin 等人^[11]将 Au 纳米颗粒沉积在 MoS₂片层上制备出 Au/MoS₂复合材料。研究发现, Au 纳米颗粒的引入有效改善了 MoS₂片层的光催化活性, 在外加 0.8 V 的偏压下, 相比于纯 MoS₂的光电流响应值为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Au/MoS₂复合材料相应值为 370 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 经热处理提高结晶度后, 其光电流响应值高达 790 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。Yu 等人^[29]针对 Au/MoS₂

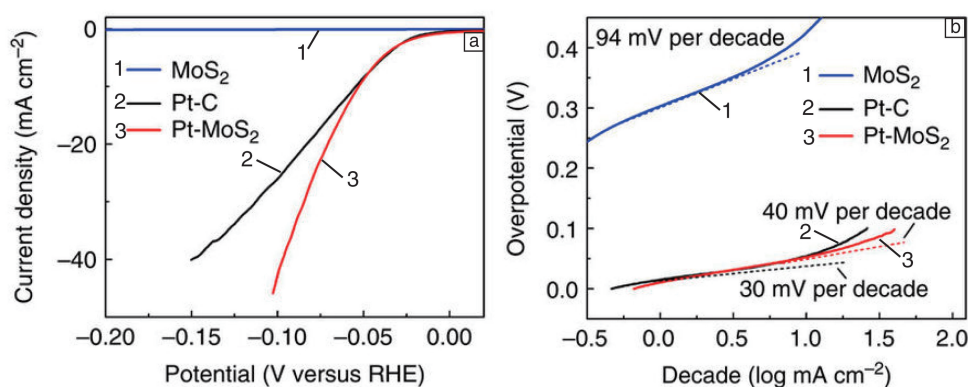


图3 Pt-MoS₂、Pt-C 以及 MoS₂样品的极化曲线(a)和塔菲尔曲线(b)^[18]

Fig. 3 Polarisation curves (a) and the corresponding Tafel plots (b) obtained on rotating disk glassy carbon electrodes with a loading of Pt-MoS₂, Pt-C and MoS₂, respectively^[18]

复合材料二维器件的研究表明, 当注入电子密度达到 $5.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时, 热电子迁移时间为 200 fs, 预示着异质界面超快的热电子迁移速率。这些结果充分说明了贵金属纳米颗粒与 TMDs 二维晶体所形成的异质界面可促进光生电子-空穴的有效分离, 显著提升光催化析氢和光催化降解污染物的能力, 同时在二维光电转换器件领域表现出良好的应用潜能。

3 石墨烯/TMDs 二维晶体复合材料

石墨烯具有大比表面积、高电导率、良好透明度以及高稳定性等特性, 是典型的复合填料, 氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)表面丰富的含氧官能团对于增加与 TMDs 二维晶体材料之间的接触界面非常有利。不难想象, 对于由单片层 TMDs 和石墨烯形成的超薄叠层体系, 几乎所有的原子都处于层界, 贯穿界面的电荷转移以及由此引起的层间耦合作用将更加凸显。

在石墨烯/TMDs 二维复合材料制备过程中, 需要关注的是如何调控石墨烯与 TMDs 二维晶体的接触方式和配比, 达到最佳的层间耦合效果。水热反应法操作简便,

反应条件温和, 是合成石墨烯/TMDs 二维复合材料最为普遍的方法。Chang 等人^[30]采用一步水热法, 在半胱氨酸的辅助下, 以钼酸钠作为钼源, 与 GO 直接发生水热反应, 制备出 MoS₂/rGO 复合结构。许多课题组通过变换硫源和钼源, 或添加表面活性剂(PVP、CTAB 等)调控 MoS₂的分散性和形貌, 实现与石墨烯更完美的复合。Zhang 等人^[31]采用一步水热法, 在 210 $^{\circ}\text{C}$ 用质量分数比为 3:1 的硫脲和钼酸钠与 GO 反应 24 h, 制备出分散在石墨烯片层上的类花瓣 MoS₂片层团簇。利用水热法制备 MoS₂/rGO 复合材料的技术思路大同小异, 研究者侧重于优化各类参数, 促进层层堆叠的界面结合方式及性能的提升。然而, 水热合成法形成的石墨烯/TMDs 二维晶体复合结构的有效界面有限。Yang 等人^[32]采用 PMMA 柔性基体转移方法制备 MoS₂/rGO 复合结构, 首先将微机械剥离或者 CVD 制备的 MoS₂与 SiO₂/Si 结合, 利用旋涂方法将 PMMA 与 rGO 相结合, 将 PMMA/rGO 贴合在 MoS₂/SiO₂/Si 基底上, 用丙酮去除 PMMA 得到 MoS₂/rGO 复合结构。David 等人^[33]利用真空抽滤预处理剥离的 MoS₂和 GO, 制备出无支撑的 MoS₂/GO 柔性薄膜, 经过

热还原工艺, 获得了 MoS_2/rGO 复合结构柔性膜。

Raman 光谱和 PL 光谱显示, 尽管 TMDs 二维晶体与石墨烯片层之间以范德瓦尔斯力相结合, 但其界面耦合效应较强, 形成能带弯曲^[34]。如图 4 所示, 由于 rGO 的引入, MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 特征峰的峰值降低, 与层间耦合作用直接相关^[35], 石墨烯的 D 带和 G 带特征峰变化也说明了 MoS_2 对于 rGO 片层声子振动模式的影响。 MoS_2

和 rGO 片层界面处内建势垒是阻碍光生电子-空穴复合的主要原因, 具体表现在 MoS_2/rGO 复合材料的 PL 峰远低于 MoS_2 且发生红移^[36]。Mahdi 等人^[37]基于第一性原理和非平衡格林函数计算发现, 对 MoS_2/rGO 复合结构施加 ~ 1 GPa 的压缩载荷可以打开约 12 meV 的禁带宽度, 引起光吸收谱的红移, 增强了对可见光的响应, 并表现出高的电子迁移率 ($\sim 1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

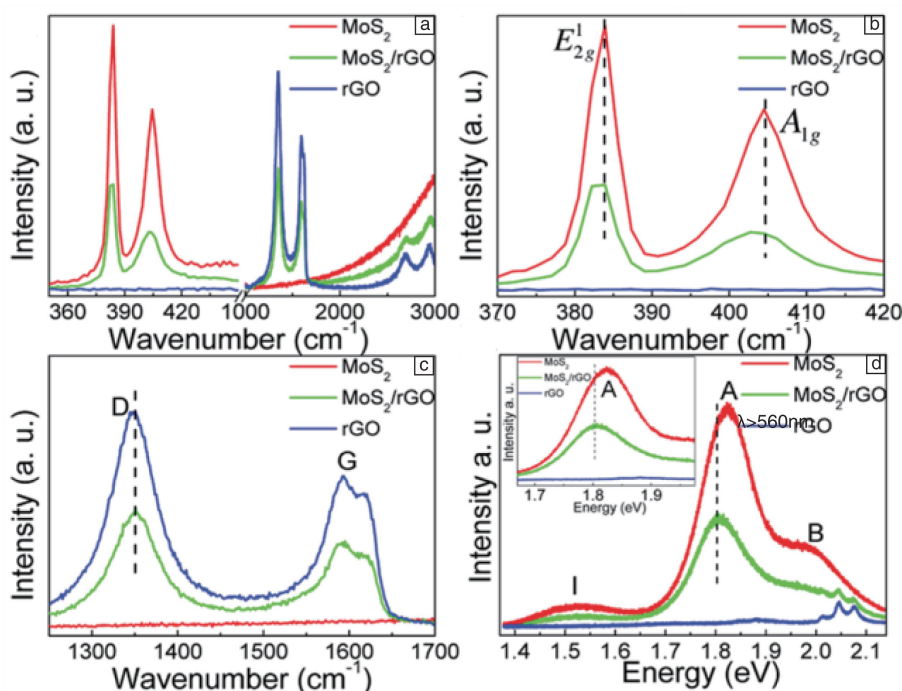


图4 MoS_2 、rGO 及其复合结构的 Raman 光谱(a), MoS_2 的 Raman 特征峰放大图(b), rGO 的 Raman 特征峰放大图(c), PL 图谱(d)^[31]

Fig. 4 Raman spectra of few-layers MoS_2 , rGO films and MoS_2/rGO heterostructure(a), details contrast of Raman spectra of few-layers MoS_2 versus MoS_2/rGO heterostructure(b) and rGO films versus MoS_2/rGO heterostructure(c), photoluminescence (PL) spectra of few-layers MoS_2 , rGO films and MoS_2/rGO heterostructure (inset is the enlarged view of A peak shift of the PL spectra) (d)^[31]

TMDs 二维晶体与石墨烯形成的异质叠层结构成为新型光催化、催化制氢以及锂离子电池电极材料的核心单元^[38-41]。对于光催化领域来讲, 如何促进光生电子和空穴的分离是制约光催化特性的瓶颈问题, 石墨烯的引入不仅能够快速导出电子, 并且高透明度的石墨烯可以增加 TMDs 的光吸收性能。Zhang 等人^[31]利用一步水热法制备出 MoS_2/rGO 复合结构, 发现当 rGO 添加量为 MoS_2 的 5% 时, 对于同浓度的罗丹明 B (RhB) 染料的暗反应吸附值提高了 29%, 即石墨烯的引入有效改善了 MoS_2 的吸附性, 其光催化降解反应速率常数 (K_{app}) 是纯 MoS_2 的 2 倍, 经 3 h 的循环光催化降解, 仍保持稳定的降解效率, 证明了利用石墨烯的快速电子转移特性可有效抑制 MoS_2 中光生电子和空穴的复合。从锂离子电池的角度来看, 材料在充放电过程中的体积变化对于锂离子电池性

能持久性的影响是非常大的, 利用 TMDs 二维晶体材料制备锂离子电池电极或者其他器件时, 有效比表面积衰减幅度很大, 性能退化严重, 而石墨烯的加入对于保持 MoS_2 大比表面积进而提升性能起到了有效的促进作用。Huang 等人^[18]利用水热法将 MoS_2 纳米片层长在石墨烯上, 所制备的复合结构作为锂离子电池电极使用时, 电池的比容量达到 940 mAhg^{-1} 。Chang 等人^[30]利用类似方法制备的 MoS_2/rGO 复合结构表现出更高的比容量 (1187 mAhg^{-1})。很显然, 相对于 MoS_2 和纯石墨烯, MoS_2/rGO 复合结构具有更高的比容量, 且经 50 ~ 100 次循环后仍然保持。这也说明了 rGO 片层大大提升了电极的导电性, 且有利于调整复合结构在充放电过程中的体积变化。Xie 等人^[42]通过一步水热法制备了氮掺杂石墨烯 (NG) 与 MoS_2 的复合结构, NG 作为高电导率的集流材

料,其表面存在具有电化学活性的含氧官能团,作为超级电容器电极使用时,其容量可以达到 245 F/g(0.25 A/g),而且在循环 1000 次以后仍具有 91.3% 的容量。Zhang 等人^[43]采用两步水热法合成了石墨烯泡沫均匀负载 MoS_2 纳米片层的三维多孔结构,具有优异导电性能的三维石墨烯框架使电子在电化学反应中能快速转移,均匀分散

的介孔 MoS_2 纳米片层可保证与电解液大的接触面积,进而加快 Li^+ 的插入和析出,相应的,锂离子电池和超级电容器表现出非常高的比容量以及良好的重复性,如图 5 所示。因此,TMDs 二维晶体与石墨烯所形成的异质叠层结构对于提升锂离子电池及超级电容器的性能具有非常重要的意义。

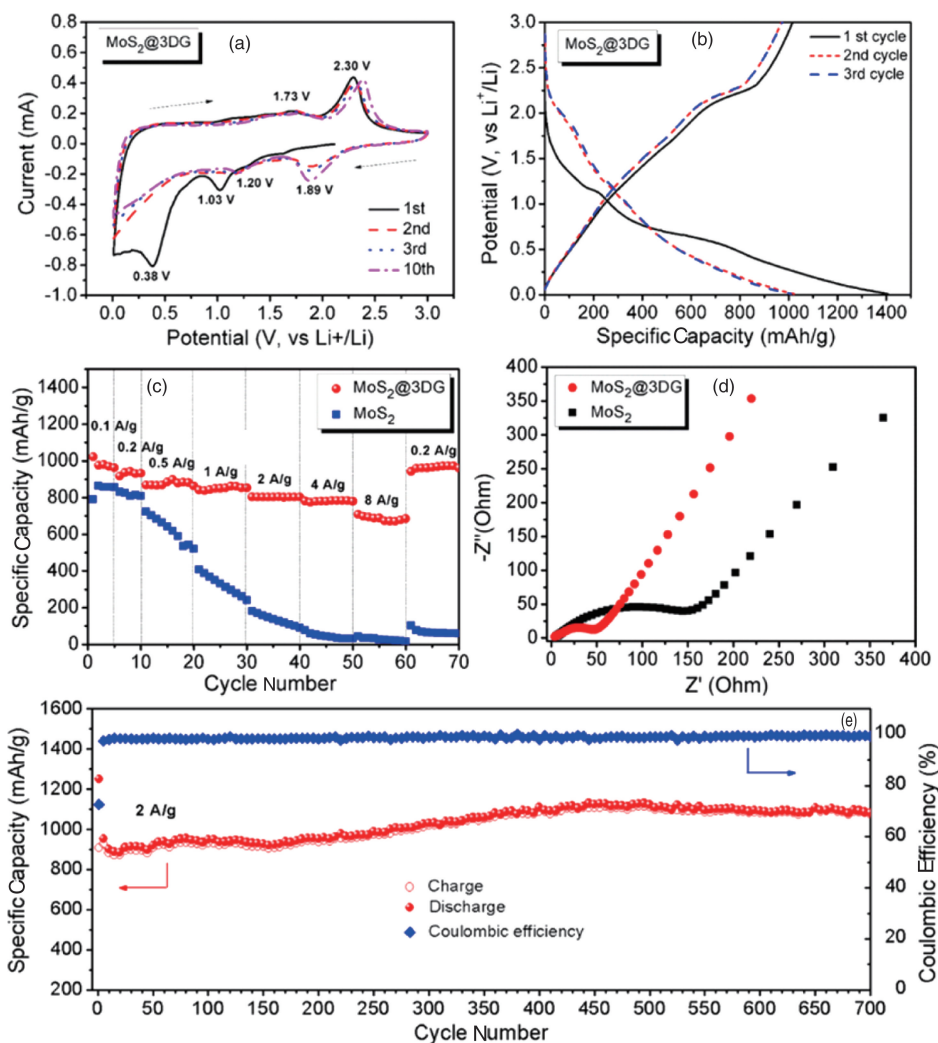


图 5 0.5 mV/s 扫速下 $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ 的循环伏安特性曲线(a), 100 mA/g 电流密度下 $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ 的恒流充放电曲线(b), 不同电流密度下 $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ 和 MoS_2 的倍率性能(c), 2 A/g 电流密度下 $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ 和 MoS_2 循环 50 次的 Nyquist 曲线(d), 2 A/g 电流密度下 $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ 的循环稳定性(e)^[43]

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of the $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ composite at a scan rate of 0.5 mV/s(a), galvanostatic charge/discharge curves of $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ at a current density of 100 mA/g(b), rate capability of $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ and MoS_2 at different current densities(c), nyquist plots of $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ and MoS_2 after 50 cycles at 2 A/g(d), cycling performance of $\text{MoS}_2/3\text{DG}$ at a current density of 2 A/g(e)^[43]

4 半导体/TMDs 二维晶体复合材料

半导体材料的带隙固定、光生电子-空穴容易重新复合,限制着其在光电转换、光探测等领域的应用^[44-46]。引入与 TMDs 二维晶体材料能带结构相匹配的其他半导

体纳米材料,通过 TMDs 二维晶体和半导体之间能级结构的互补性即能级差,可有效促进光生电子-空穴的分离,提高材料的特性。Zhou 等人^[47]在酸性环境中对 TiO_2 纳米带进行表面粗化处理,随后,以 Na_2MoO_4 为钼源,以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 为硫源,与酸化处理后的 TiO_2 进行水热

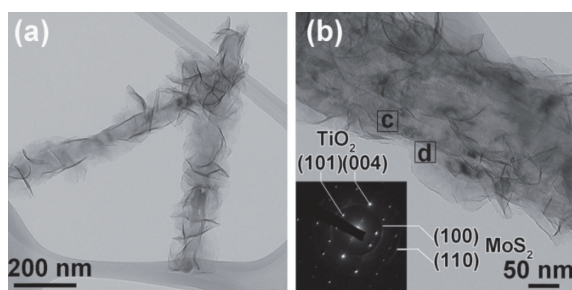


图6 TiO_2 纳米带上生长的 MoS_2 片层的 TEM 照片 (TiO_2 添加量为 MoS_2 添加量的 50%) (a) 和高分辨 TEM 照片 (b) (插图 为 SAED) [47]

Fig. 6 TEM images of $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ heterostructures (50 wt% of MoS_2) (a ~ b), inset in (b) is the corresponding SAED pattern [47]

反应, 制备出 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的复合结构, 如图 6 所示。 MoS_2 片层分布在 TiO_2 纳米带上, 且相互接触良好, 当 MoS_2 片层的添加量为 50% 时性能最佳。相比于 TiO_2 , TMDs 二维晶体在近红外至可见光范围内具有更适合的光学带隙, TMDs 二维晶体之间的复合可引起更为强烈的光响应。例如, Huo 等人 [48] 利用干式转印方法制备出 MoS_2/WS_2 异质叠层结构, 采用微机械方法实现了二维材料的垂直堆叠, 使 MoS_2 与 WS_2 之间的界面耦合效应最大化。Hong 等人 [49] 采用 PMMA 柔性基体转移方法制备 MoS_2/WS_2 复合结构。首先, 将采用 CVD 方法制备的 MoS_2 与 SiO_2/Si 结合, 利用旋涂方法将 PMMA 和 MoS_2 相结合, 将 CVD 制备的 WS_2 转移到蓝宝石基底上, 将 PMMA/ MoS_2 贴合在附有 WS_2 的蓝宝石基底上面, 最后用丙酮去除 PMMA, 得到 MoS_2/WS_2 复合结构。半导体和 TMDs 二维晶体的复合结构同样是通过抑制载流子的复合来提高使用特性。以 MoS_2/WS_2 为例, MoS_2 和 WS_2 的禁带宽度分别为 2.39 eV 和 2.31 eV, 且 MoS_2 的导带底和价带顶均低于 WS_2 , 形成 II 型异质结 [48]。Hong 等人 [49] 利用 PL、PL-mapping 以及椭圆偏振光抽运-探测光谱对于 MoS_2/WS_2 复合结构的界面性质进行表征, 发现其 PL 特征峰强度远低于 MoS_2 和 WS_2 单层, 即光生电子-空穴的复合被有效抑制。椭圆偏振光抽运-探测光谱测试发现, 光生空穴从 MoS_2 转移到 WS_2 仅需要 50 fs, 超快的电荷转移速度以及高效的光生电子-空穴分离均与强烈的层间耦合作用紧密相关。基于第一性原理密度泛函理论计算, Ko' smider 等人 [50] 发现 MoS_2/WS_2 复合结构表现为直接带隙, 且光活性 K 点处最低能量电子和最高能量空穴分属于不同的单分子层, 理论上证明了利用 TMDs 二维晶体和半导体之间的能级差可促进光生电子-空穴的分离。

光生电子-空穴的有效分离预示着半导体/TMDs 二

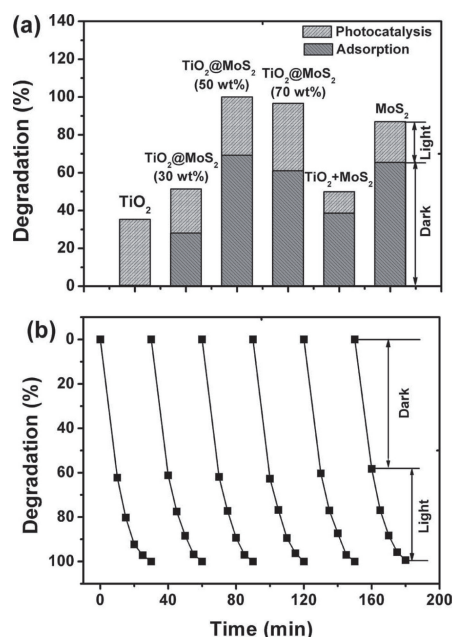


图7 不同样品降解罗丹明 B 实验中经过 10 min 暗反应和 20 min 光照后的吸附率和降解率柱状图 (a), 6 次循环降解曲线 (b) [47]

Fig. 7 10-min adsorption of Rhodamine B in dark and 20-min photocatalytic degradation of Rhodamine B under the light irradiation with different samples (a), the experiment was repeated six times (b) [47]

维晶体复合材料在光探测、光电子器件以及光催化领域的广泛应用前景。例如, Zhou 等人 [47] 在 TiO_2 纳米带上生长出 MoS_2 片层, 形成 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合结构, 用于可见光降解罗丹明 B 染料。当 TiO_2 的添加量为 MoS_2 的 50% 时, 相对于单一 TiO_2 和 MoS_2 , $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合结构表现优良的暗反应吸附及光催化降解特性, 结果如图 7 所示。Xu 等人 [51] 将 MoS_2/WS_2 应用于制备场效应晶体管 (FETs), 测试发现, 其电流开关比达到 10^7 , 电子迁移率达到 $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 是单一 MoS_2 的 5 倍, 如图 8 所示。Li 等人 [52] 通过机械剥离和转移方式制备了 p- WSe_2 /n- MoS_2 二维异质结构, 结合 n 型和 p 型半导体的单极性以及合适的反双极性特征, 提出了应用于信号处理和高密度信息存储的三通道器件单元。

5 结 语

TMDs 二维晶体材料因新奇的物理特性而引起学术界的广泛关注, 制备 TMDs 二维晶体材料的方法和工艺日趋成熟, 已能够实现大面积单层或少数层 TMDs 二维晶体材料的生长。基于此, 人们开始探索 TMDs 二维晶体之间及 TMDs 二维晶体与金属纳米颗粒、碳纳米材料、其他半导体纳米材料的复合, 利用强烈的界面耦合效应突

破其性能极限。尽管已制备出 TMDs 二维晶体基复合材料,且展示了界面耦合效应对其光催化、电催化、锂离子电池电极性能提升的关键作用,但相关研究工作仍处于起步阶段,有很多问题亟待解决。

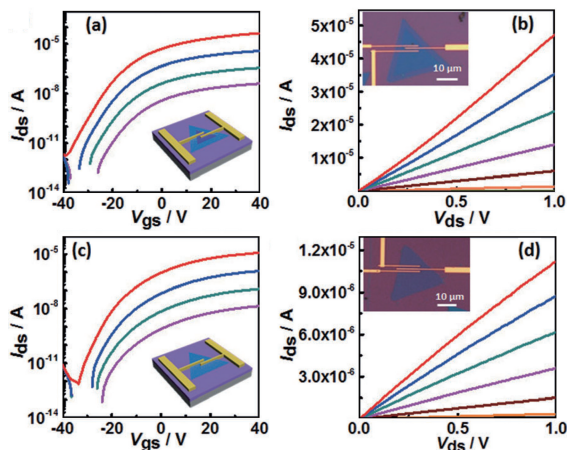


图 8 MoS₂/WS₂叠层和单层 MoS₂的 $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线,由上至下的电压值分别为 1 V, 100 mV, 10 mV, 和 1 mV (a, c); (b) 和 (d) 分别为对应图 (a) 和 (c) 器件的 $I_{ds}-V_{ds}$ 曲线^[51]

Fig. 8 $I_{ds}-V_{gs}$ curves of a MoS₂/WS₂ bilayer flake (a) (inset of b) and a single-layer MoS₂ flake (c) (inset of d) measured at various bias voltages, respectively. The bias voltage for each curve is 1 V, 100 mV, 10 mV, and 1 mV from top to bottom. Insets of (a) and (c): representations of the back-gated FETs with MoS₂/WS₂ and single layer MoS₂ as channels, respectively. $I_{ds}-V_{ds}$ curves (b) and (d) for the device in (a) and (c), respectively^[51]

首先, TMDs 二维晶体基复合材料的性能与形貌、成分分布、界面结构及缺陷等多种因素有关。倘若忽略 MoS₂/石墨烯复合结构的界面接触状态,很难得到性能的大幅提升,后续研究非常有必要对界面状态进行精细控制和改性。其次,除 TMDs 二维晶体材料与金属纳米颗粒、碳纳米材料及其他半导体进行复合之外,还有与聚合物进行复合以获得柔性材料和器件的应用,在超级电容器以及光响应器件中均表现出良好的性能^[53,54],相关研究工作也亟待加深。最后, TMDs 二维晶体材料是一个包含有 40 余种物质的大家族。尽管它们的结构非常相似,但性能却千差万别,应全面系统地了解它们及复合体系的物理、化学和机械特性,探索和发现更多的新奇物性,开发在各高新技术领域的潜在应用。

参考文献 References

[1] Lauritsen J V, Kibsgaard J, Helveg S, et al. *Nature Nanotechnology* [J], 2007, 2(1): 53–58.

[2] Manish C, Hyeon S S, Goki E, et al. *Nature Chemistry*[J], 2013(5): 263–275.

[3] Xu M S, Liang T, Shi M M, et al. *Chemical Reviews* [J], 2013 (113): 3766–3798.

[4] Nagaraju G, Tharamani C N, Chandrappa G T, et al. *Nanoscale Research Letters*[J], 2007, 2(9): 461–468.

[5] Tang G, Sun J, Wei C, et al. *Materials Letters* [J], 2012, 86: 9–12.

[6] Luo H, Xu C, Zhou D, et al. *Materials Letters*[J], 2008, 62(20): 3558–3560.

[7] B Wang, Y Puzyrev, S T Carbon[J], 2011 (49): 3983–3988.

[8] Matthew R J, Kyle D O, Robert J M, et al. *Chemical Reviews* [J], 2011, 111: 3736–3827.

[9] Xia Y N, Xiong Y J, Lim B, et al. *Angewandte Chemie*[J], 2008, 47: 2–46.

[10] Tao A R, Habas S, Yang P D. *Small*[J], 2008, 4: 310–325.

[11] Yin Z Y, Chen B, Bosman M, et al. *Small* [J], 2014, 10: 3537–3543.

[12] Lin J D, Li H, Zhang H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 203109.

[13] Shi Y M, Huang J K, Jin L M, et al. *Scientific Reports*[J], 2013, 3: 1839.

[14] Sreepasad T S, Nguyen P, Kim N, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13: 4434–4441.

[15] Zeng Z Y, Tan C L, Huang X, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7: 797–803.

[16] Kang Y M, Najmaei S, Liu Z, et al. *Advanced Materials*[J], 2014, 26: 6467–6471.

[17] Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, et al. *ACS Nano*[J], 2014, 8: 12682–12689.

[18] Huang X, Zeng Z Y, Bao S Y, et al. *Nature Communication* [J], 2013, 4: 1444.

[19] Kim J, Byun S, Smith A J, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2013, 4: 1227–1232.

[20] Sundaram R S, Engel E, Lombardo A, et al. *Nano Letters*[J], 2013, 13: 1416–1421.

[21] Yin Z, Li H, Jiang L, et al. *ACS Nano*[J], 2011, 6: 74–80.

[22] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, et al. *Nano Letters*[J], 2012, 12: 1538–1544.

[23] Choi M S, Lee G H, Yu Y J, et al. *Nature Communication*[J], 2013, 4: 1624.

[24] Eastman D E. *Physical Review B*[J], 1970, 2: 1–2.

[25] Michaelson H B. *Journal of Applied Physics* [J], 1977, 48: 4729–4733.

[26] Kubacka A, Fernandez-García M, Colón A, et al. *Chemical Reviews*[J], 2012, 112: 1555.

[27] Bhanu U, Muhammad R I, Laurene T, et al. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 5575.

[28] Deng J, Li H B, Xiao J P, et al. *Energy & Environmental Science*[J],

- 2015, 8 : 1594–1601.
- [29] Yu Y, Ji Z H, Zu S, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26: 6394–6401.
- [30] Chang K, Chen W X. *ACS Nano*[J], 2011, 5: 4720–4728.
- [31] Zhang L, Sun L, Liu S, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6: 60318–60326.
- [32] Yang J H, Huo N J, Li Y, *et al.* *Advanced Electronic Materials*[J], 2015, 1: 1500267.
- [33] David L, Bhandavat R, Singh G. *ACS Nano*[J], 2014, 8: 1759–1770.
- [34] Fang H, Battaglia C, Carraro C, *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2014, 111: 6198 .
- [35] Li H, Zhang Q, Yap C C R, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2012, 22: 1385 .
- [36] Shih C, Wang Q H, Son Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8: 5790.
- [37] Mahdi G A, Paul D B, Koziol K, *et al.* *2D Materials*[J], 2016 (3) : 025018.
- [38] Zhao Y, Luo X, Li H, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13: 1007–1015.
- [39] Coleman J N, Lotya M, O’Neill A, *et al.* *Science*[J], 2011, 331: 568–571.
- [40] Voiry D, Yamaguchi H, Li J W, *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12: 850–855.
- [41] Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12, 554–561.
- [42] Xie B Q, Chen Y, Yu M Y, *et al.* *Carbon*[J], 2016, 99: 35–42.
- [43] Zhang F, Tang Y B, Liu H, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2016, 8: 4691–4699
- [44] Baker D R, Kamat P V. *Advanced Functional Materials*[J], 2009, 19: 805.
- [45] Wang C, Thompson R L, Ohodnicki P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21: 13452.
- [46] In S I, Vaughn D D, Schaak R E. *Angewandte Chemie*[J], 2012, 51: 3915.
- [47] Zhou W J, Yin Z Y, Du Y P, *et al.* *Small*[J], 2013, 9: 140–147.
- [48] Huo N J, Yang J H, Huang L, *et al.* *Small*[J], 2015, 11: 5430–5438
- [49] Hong X P, Kim J, Shi S F, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2014, 8: 24.
- [50] Ko’smider K, Fern’andez–Rossier J. *Physical Review B*[J], 2013, 87: 075451.
- [51] Zhang Q, Xu X, Zhao R Q, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2015, 54: 1–5.
- [52] Li Y T, Wang Y, Huang Y, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2016, 8(24) : 15574–15581.
- [53] Kuilla T, Bhadra S, Yao D H, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2010, 35: 1350–1375.
- [54] Zhu C B, Mu X K, Aken P A, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2014, 8: 2152–2156.

(编辑 惠琼 盖少飞)