论文

量子棒/二维 MoS₂ 界面超快光致电荷分离与复合动力学

梁桂杰^{1,3*}, 陈美华¹, 钟志成¹, 屈少华¹, 杜永令², 吴凯丰³

1. 湖北文理学院低维光电材料与器件湖北省重点实验室, 襄阳 441053

2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

3. Department of Chemistry, Emory University, GA 30322, USA

*通讯作者, E-mail: guijie-liang@hotmail.com

收稿日期: 2016-04-08; 接受日期: 2016-07-25; 网络版发表日期: 2016-12-06

国家自然科学基金(编号: 51502085)、湖北省自然科学基金(编号: 2013CFB064)和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(编号: T201511)资助项目

摘要 基于量子棒良好的光吸收和电荷输运性能以及二维材料优异的光催化性质, 构筑了新型的量子棒/二维 MoS₂ 杂化光催化材料. 深入理解并调控二者界面处的光致电荷分离与复合过程是该类材料推广应用的前提. 本文采用飞秒激光泵浦-探测瞬态吸收光谱技术, 直接观测到了从 CdSe 和 CdS 胶体量子棒到层状二硫化钼(MoS₂)超快的界面电荷转移(分别为 205 ps 和 26 ns)和高效的电荷分离(分离效率为 98%和 69%)过程. 研究发现, 与 CdS/MoS₂ 相比, CdSe/MoS₂ 界面处更强的电子耦合作用使其电子转移速率比前者高出两个数量级. 电子转移后的 CdSe⁺/MoS₂⁻分离态较长的寿命(12 ns)使分离后的电子在 MoS₂ 中实现长距离(约 2.2 μm)扩散, 这为电子顺利到达二维 MoS₂ 边缘的活性位点进行催化反应提供了有效保障.

关键词 量子棒, 二维材料, 瞬态吸收光谱, 界面电子转移, 光催化

1 引言

与传统的分子型染料相比, 量子限域的低维半导体纳米晶体(如量子点和量子棒等)具有光吸收截面大, 光谱性能可随尺寸调节, 以及光、热稳定性强等系列优势^[1,2]. 因此, 在过去的几十年中, 低维纳米晶作为研究热点被广泛地运用于荧光生物标记^[3], 发光二极管^[4]和太阳能转换^[5] (包括光催化和光伏电池)等诸多领域. 其中, 低维纳米晶在太阳能转换中的优势尤为

突出. 低维纳米晶由于具有量子限域效应, 波函数强烈地扩展到晶体的表面^[2,6], 显著地增强了纳米晶与相应的电荷受体(如 TiO₂ 和催化剂等)界面处的电子耦合相互作用, 从而有利于二者之间超快的界面电荷分离^[7,8]. 由于量子限域导致的强烈电荷-电荷库仑相互作用, 低维纳米晶可以通过吸收一个高能光子同时产生两个或两个以上的激子(电子-空穴对)^[9], 这样可以对应于 200%甚至更高的“光子-电子”转换效率. 这一现象使低维纳米晶器件成为有望突破热力学

引用格式: 梁桂杰, 陈美华, 钟志成, 屈少华, 杜永令, 吴凯丰. 量子棒/二维 MoS₂ 界面超快光致电荷分离与复合动力学. 中国科学: 化学, 2017, 47: 361–368
Liang G, Chen M, Zhong Z, Qu S, Du Y, Wu K. Ultrafast photo-induced charge separation and recombination dynamics at the colloid quantum rods/2D MoS₂ interface. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 361–368, doi: 10.1360/N032016-00076

Shockley-Queisser 极限的第三代光伏器件^[9]. 上述低维纳米晶快速的界面电荷分离与传输以及高效的“光子-电子”转换特性, 正是决定器件光电性能的关键性因素, 因此其在太阳能转化中的应用前景广泛.

比低维纳米晶稍晚出现, 但近年来受到强烈关注的是以石墨烯和过渡金属二硫化物(如 MoS₂)为代表的层状二维材料^[10,11]. 研究者们发现二维材料具有很多新颖的光电性质, 如超高电荷迁移率^[12]、较高的激子结合能^[13]等. 同时, 由于其较大的比表面积, 二维材料具有优异的光催化性能^[14]. 例如, 层状 MoS₂ 的边缘处具有很多高活性的质子还原位点^[15], 其超低的反应过电势可以与传统的铂催化剂媲美^[16]. 另外与铂相比, MoS₂ 材料来源丰富、价格低廉, 具有实现大规模工业应用的前景.

鉴于以上低维纳米晶良好的光吸收和电荷输运性能以及二维材料优异的光催化性质, 本课题组构筑了新型的量子棒/二维 MoS₂ 杂化光催化体系. 光催化机理如图 1 所示: (1) 受光激发后的量子棒将激发态电子转移到二维 MoS₂ 中, 形成 CdSe⁺/MoS₂⁻ 的电荷分离态, 同时伴随着电子向 CdSe⁺ 的回传复合; (2) 分离后的电子在 MoS₂ 中扩散并向 MoS₂ 边缘活性位点迁移; (3) 电子到达活性位点进行催化反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. 要达到有效光催化的目的, 该杂化体系必须满足以下条件: 电子从量子棒转移到 MoS₂ 中的速度要足够快, 以实现界面电荷的有效分离; 分离态电子向 CdSe⁺ 复合的几率要低, 分离态电子的寿命要足够长, 以满足电子在 MoS₂ 中长距离扩散的需求. 由此可见, 量子棒/二维 MoS₂ 界面处的电荷分离和复合过程对其后续的光催化性能至关重要. 本文运用超快激光泵浦-探测瞬态吸收光谱技术来研究这些关键过程(步骤(1)和(2)), 发现光激发的 CdSe 和 CdS 量子棒能够有效地转移电子到二维 MoS₂ 中, 并形成长寿命的电荷分离态, 有效验证了量子棒/二维 MoS₂ 杂化材料在光催化中的巨大潜能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氧化镉(CdO, 99.998%), 十八烷基磷酸(ODPA, 97%), 六烷基磷酸(HPA, 97%), 三辛基氧化磷(TOPO, 99%), 三辛基膦(TOP, 97%), 三丁基膦(TBP, 97%),

图 1 量子棒/二维 MoS₂ 杂化材料的光催化示意图(网络版彩图)

硒粉(Se, 99.999%), 硫粉(S, 99.999%), 油酸(OA, 90%), 十八烯(ODE, 90%), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 97%), MoS₂ 粉末(99%)等试剂均购自 Sigma Aldrich (美国).

紫外-可见分光光度计(8453, 安捷伦科技有限公司, 美国), 荧光分光光度计(FluoroMax 3, HORIBA JY 公司, 法国), 透射电镜(JEM-2100, 日本电子株式会社, 日本), 飞秒激光器(Legend, Coherent 公司, 美国; 参数: 中心波长 800 nm, 3 mJ/脉冲, 脉宽 150 fs, 重频 1 kHz), 飞秒瞬态吸收光谱仪(Helios, Ultrafast Systems LLC, 美国), 纳秒瞬态吸收光谱仪(EOS, Ultrafast Systems LLC, 美国).

2.2 实验方法

2.2.1 量子棒的合成

CdSe 量子棒^[17] (CdS 量子棒^[18])的合成方法如下(括号中为 CdS 量子棒的合成条件).

首先, 将 0.136 g Se 粉溶于 0.5 mL TBP 和 2.85 mL TOP 中, 配制成 Se 的前驱体溶液(0.12 g S 粉溶于 1.8 mL TOP 中配制 S 的前驱体溶液), 待用.

然后, 将 104 mg CdO、400 mg ODPA、70 mg HPA 和 1.43 g TOPO (制备 CdS 时, 取 60 mg CdO、290 mg ODPA、80 mg HPA 和 3 g TOPO)加入到三口烧瓶中并密封, 抽真空 30 min 去除氧气和水蒸气后, 升温至 150℃. 在通入氮气保护情况下, 将上述混合液继续升温至 320℃ (350℃), 直至混合液颜色由砖红色变为澄清透明(制备 CdS 时, 待溶液澄清后需向透明溶液中注入 1.8 mL TOP).

接着, 在 320℃, 将 1 mL Se 的前驱体溶液快速注射到上述含 Cd 的三口瓶中(在 350℃, 将 S 的前驱溶液和约 4×10^{-8} mol 的 CdS 量子点种子混合均匀, 并快速注射到上述含 Cd 的三口瓶中). CdSe 量子棒在

290℃ (CdS 量子棒在 320℃)下生长 3~8 min, 生长时间视所需的量子棒的长度而定. 最后将得到的 CdSe 量子棒(CdS 量子棒)溶液经乙醇沉淀、洗涤后, 分散在氯仿中待用.

2.2.2 层状 MoS₂ 及量子棒/MoS₂ 杂化材料的制备

层状 MoS₂ 通过溶剂超声剥离法获得^[19]. 其中, 采用的溶剂为 NMP, 超声时间为 5 h. 不同厚度的 MoS₂ 薄片可通过离心分离获得. 这里使用的是 4000 r/min 的离心速率得到的 MoS₂ 薄片. 将 MoS₂ 的 NMP 溶液分别滴加到 CdSe 和 CdS 量子棒的氯仿溶液中, 经超声分散制备得到 CdSe/MoS₂ 和 CdS/MoS₂ 的杂化光催化体系. 本课题组对杂化体系内量子棒和 MoS₂ 两者间的接触方式未知, 但是下文观测到的有效电荷转移从侧面证明了两者的有效接触.

2.2.3 超快激光泵浦-探测瞬态吸收光谱

飞秒泵浦-探测瞬态吸收实验采用飞秒激光器配合飞秒吸收光谱仪进行. 首先, 由 Ti:Sapphire 再生激光放大器产生 800 nm 的基频脉冲. 接着, 该基频脉冲一方面通过 BBO 晶体倍频产生 400 nm 泵浦光, 经过一系列的衰减片调节功率后, 泵浦光以直径 300 μm 的尺寸聚焦在待测样品上. 另一方面, 800 nm 的基频脉冲通过一块蓝宝石窗片产生连续的白光(420~800 nm). 将连续白光分成检测光和参比光, 检测光经过抛物镜聚焦到样品上(直径约 150 μm); 而参比光和检测光一起聚焦在光纤配合的 CMOS 检测器中, 并且以 1 kHz 的频率进行检测. 参比光和检测光强度的比值用于校正连续白光的脉冲到脉冲的波动. 采用光学延时台来控制泵浦和探测脉冲之间的时间延迟. 使用 500 Hz 的同步光学斩波器将激发脉冲斩波, 从而检测器可以检测到激发和未激发的样品的吸收差值.

纳秒泵浦-探测瞬态吸收实验在纳秒吸收光谱仪中进行, 其泵浦光的产生方式与飞秒瞬态吸收实验相同. 而连续的纳秒探测光(380~1700 nm, 脉宽 0.5 ns, 重频 20 kHz)是通过将一束 Nd:YAG 激光聚焦到光子晶体光纤产生的. 泵浦光和探测光之间的延迟由数控延时产生器(CNT-90, Pendulum Instruments)来控制. 光学信号同样由 CMOS 检测器来检测. 这套纳秒瞬态光谱系统的时间分辨率为 0.5 ns 左右. 在 0.5~1 ns 的时间窗口内, 由上述飞秒和纳秒光谱系统产生的信号是一致的, 从而两者可以连接起来产生飞秒到

亚纳秒(微秒)级别的动力学信息.

3 结果与讨论

3.1 MoS₂ 和量子棒的基本性质表征

图 2(a)中的透射电镜(TEM)图显示, 层状 MoS₂ 的厚度在微米级, 经过超声剥离后的 MoS₂ 是具有不同层数的混合物, 没有确定的厚度值, 这与文献^[20]中报道的现象一致. MoS₂ 确切的层数可以通过复杂的选择离心来实现^[20], 这些不在本文的研究范畴. 从图 2(a)中的紫外-可见光谱(UV-Vis)可以看出, 层状 MoS₂ 分别在 610 和 670 nm 处出现明显的激子吸收峰, 该材料为具有 2H 相的半导体型 MoS₂ (具有 1T 相的金属型 MoS₂ 一般没有激子吸收峰出现^[21]). 本文制备了在有机溶剂中具有良好分散性的量子棒/MoS₂ 杂化体系, 在此基础上系统研究量子棒和 2H 相 MoS₂ 之间的电荷分离与复合过程.

CdS 和 CdSe 量子棒的 UV-Vis 图谱和 TEM 图像分别如图 2(b, c)所示. CdS 量子棒的平均长度为 17.0±1.0 nm, 棒直径为 3.5±0.3 nm; CdSe 量子棒的平均长度和直径分别为 14.5±1.5 nm 和 3.1±0.2 nm. 该量子棒的直径尺寸小于其波尔激子直径(CdS 和 CdSe 的波尔激子直径分别为 5.6 和 10.8 nm), 因此, 本课题组合成的量子棒在直径方向是量子限域的, 这就导致了 CdS 和 CdSe 量子棒的吸收光谱上出现了明显的激子吸收峰^[22], 如图 2(b)所示. 文中选择量子棒作为电子给体, 主要是考虑到量子棒(与量子点相比)有更大的光吸收截面, 从而保证量子棒的瞬态吸收不会因为与 MoS₂ 的信号重叠而影响光谱信号和动力学曲线的有效提取. 本课题组预计本文观测到的界面动力学信息对量子点亦适用. 半导体纳米晶在远离带边处的吸收截面 $\sigma(\hbar\omega)$ 可以由式(1)^[23]来计算. 与量子点相比, 量子棒具有更大的体积 V 和更强的局部场强因子 $|f(\hbar\omega)|^2$ ^[23], 从而具有更大的光吸收截面. 这样可以保证杂化体系吸收更多的光子, 以有利于产生更多的光生电子.

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{n_b}{n_s} \alpha_b(\hbar\omega) |f(\hbar\omega)|^2 V \quad (1)$$

其中, n_b 和 n_s 分别是半导体和周围媒介的折射率, $\alpha_b(\hbar\omega)$ 是半导体吸收系数, $|f(\hbar\omega)|^2$ 是考虑到晶体内外电场强度差别的局部场强因子, V 是晶体的体积.

图2 (a) 分散在NMP中的经超声剥离的MoS₂的紫外-可见吸收光谱, 插图是MoS₂的TEM图; (b) 分散在氯仿中的CdS和CdSe量子棒的紫外-可见吸收光谱, 其中插图为CdSe/MoS₂杂化体系中MoS₂吸收峰的放大图; (c) CdS量子棒和CdSe量子棒的TEM图(网络版彩图)

将少量MoS₂的NMP溶液滴加到量子棒的氯仿溶液中后, 发现量子棒的吸收光谱几乎没有变化. 然而, 将CdSe量子棒/MoS₂的吸收光谱放大后发现, 在600~700 nm处确实有一个MoS₂导致的极其微弱的吸收信号, 如图2(b)中的插图所示. 与量子棒的吸收相比, MoS₂的吸收要低两个数量级左右, 这说明该量子棒/MoS₂杂化材料的光吸收几乎都发生于量子棒中.

3.2 MoS₂的超快光谱响应

图3(a)是分散在NMP中的MoS₂薄片的瞬态吸收

图3 经400 nm激光泵浦后的MoS₂的瞬态吸收图谱(a), 及其在668 nm处的动力学曲线(b) (网络版彩图)

图谱. 该瞬态吸收图谱是激发态和基态之间的吸收差谱, 负信号代表的是基态吸收的漂白, 正信号代表的是激发态的吸收. 图中, 在610和670 nm附近出现MoS₂的激子漂白峰, 在520和700 nm附近出现MoS₂的激发态吸收峰, 这与文献中的报道相似^[24]. 从图3(b)中的低能量激子漂白处(668 nm)的动力学曲线可以看出, 漂白信号呈超快衰减, 即在5 ps内信号衰减到初始值的10%左右. 另外, 其他漂白和吸收信号也呈现类似的衰减现象. 该信号衰减的机制可能包括电荷冷却^[25]、俄歇衰退^[26]和电荷转移至缺陷态中^[24]. 由于在实验中使用了较弱的(32 J/cm²)激光功率, 激发在小信号区间发生(小于1%样品被激发). 在此条件下, 电荷冷却和俄歇衰退都不会成为主导因素, 所以主要的衰减途径可能是电荷转移至缺陷态. 分析认为, 在这些超声剥离的MoS₂薄片表面存在大量的悬键, 这些悬键成为缺陷中心并能够快速捕获光生电荷, 从而导致了带边信号的衰减.

上述光生电荷的快速衰退现象表明, MoS₂薄片作

为间接带隙半导体材料(单层除外), 不适合作为太阳能转换中的光吸收材料. 为了实现有效的电荷分离, 光吸收材料中的电荷必须具有较长的寿命, 从而给电荷转移过程提供足够的时间. 文中选用纳米晶量子棒作为光吸收材料正好具备这一优点, 这也正好弥补了 MoS_2 薄片的不足.

3.3 量子棒/ MoS_2 杂化材料的超快光谱响应

图 4(a)是分散在氯仿中的 CdSe 量子棒的瞬态吸收图谱. 实验中采用较弱的激光功率(10 J/cm^2)保证样品中量子棒主要以单激子形式激发. CdSe 量子棒在 570 nm 附近出现一个较大的激子漂白(exciton bleach, XB)峰, 该峰主要是由于激发到量子棒导带底的电子阻挡了一部分电子从价带到导带的跃迁所造成^[22]. 所以, 在此可以利用 XB 来监测导带底电子的寿命信息. 在 CdSe 量子棒/ MoS_2 杂化材料中, CdSe 量子棒巨大的光吸收截面导致瞬态吸收谱同样由 CdSe 的 XB 峰主导

图 4 经 400 nm 激光泵浦后, (a) CdSe 量子棒的瞬态吸收图谱, 图中主要的激子漂白信号标注为 XB; (b) CdSe 量子棒/ MoS_2 的瞬态吸收图谱, 其中插图是在 1 ns 时的瞬态吸收图谱的放大图(黑线代表 CdSe 量子棒/ MoS_2 在 600 nm 处有一个电荷分离态信号峰(标注为 CS), 而红线代表 CdSe 量子棒没有该信号峰)(网络版彩图)

(图 4(b)).

根据图 4, 作出 CdSe 量子棒和 CdSe 量子棒/ MoS_2 杂化材料的激子漂白信号(XB)的动力学曲线(图 5(a)). 采用式(2)^[22]对 XB 的动力学曲线进行多指数拟合后发现, CdSe 量子棒/ MoS_2 杂化材料中 XB 的半寿命(0.20 ns)比 CdSe 量子棒的半寿命(8.0 ns)更短, 可能的原因是电子从 CdSe 量子棒转移到了 MoS_2 中^[22]. 理论上, 这一电子转移过程不仅会加快 CdSe 量子棒 XB 的衰退, 同时也会导致 MoS_2 吸收的变化, 如 MoS_2 的带边吸收漂白. 由于与量子棒的吸收相比, MoS_2 的吸收约低两个数量级, 在噪音范围内没有检测到 MoS_2 的吸收漂白. 但是, 当仔细观察 CdSe 量子棒/ MoS_2 杂化材料的瞬态吸收谱时, 发现随着 XB 的衰退, 有一个约在 600 nm 的正信号在逐渐形成, 如图 4(b)中插图所示. 这个正信号的形成与 XB 的衰退动力学曲线是互补的(图 5(b)). 相似的信号在量子棒/金属异质结的瞬态光谱中也被观察到过, 并且被归结为电荷分离态(charge separated state, CS)导致的 Stark 效应^[22].

分析认为, 在杂化体系的电荷分离态中, 量子棒电子给体上有一个正电荷空缺, 而 MoS_2 电子受体上有一个负电荷. 这个空间分离的正、负电荷对($\text{CdSe}^+/\text{MoS}_2^-$)形成的局部空间电场^[22], 使量子棒的吸收发生

图 5 (a) CdSe 量子棒和 CdSe 量子棒/ MoS_2 在 400 nm 激光泵浦后的激子漂白信号(XB)的动力学曲线; (b) CdSe 量子棒/ MoS_2 的电荷分离态信号峰(CS)的动力学曲线(网络版彩图)

宽化或移动, 从而导致在瞬态吸收差谱上出现 CS 信号. 因此, CS 信号的出现, 有力地证明了杂化体系中快速 XB 衰退是从 CdSe 量子棒到 MoS₂ 的电子转移导致的. 进一步, 由式(3)和(4)计算得出^[27], CdSe 量子棒到 MoS₂ 的电子转移时间($\tau_{ET}=205$ ps)远快于 CdSe 量子棒本身的电子衰退(8.0 ns), 其对应的电子转移效率(Φ_{ET})高达 98%.

$$S(t) = S(0) \sum_i a_i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_{ET}} = \frac{1}{\tau_{1/2, CdSe/MoS_2}} - \frac{1}{\tau_{1/2, CdSe}} \quad (3)$$

$$\Phi_{ET} = \frac{\tau_{1/2, CdSe/MoS_2}}{\tau_{ET}} \quad (4)$$

其中, $S(t)$ 和 $S(0)$ 分别是在 t 时刻和初始时刻的瞬态吸收信号强度, a_i 和 τ_i 分别是第 i 个指数成分的信号幅度和时间常数, $\tau_{1/2, CdSe}$ 和 $\tau_{1/2, CdSe/MoS_2}$ 分别为 CdSe 量子棒和 CdSe 量子棒/MoS₂ 杂化材料中的 XB 半寿命.

电荷分离态的 CS 信号不仅可以用来佐证电子转移过程, 还能用于监测电荷复合过程. 如图 5(b)所示, CS 信号在 1 ns 内达到最大值, 之后开始衰退. 这是由于量子棒上的正电荷与 MoS₂ 上的负电荷的复合导致了空间电场的消失, 也就是 CS 信号的衰退. 采用式(2)对 CS 衰退动力学曲线进行拟合, 得到 CdSe⁺/MoS₂⁻ 电荷分离态的半寿命为 12 ns. 采用式(5)^[28]估算出在该时间尺度内电子的扩散距离约为 2.2 μ m. 电荷分离态较长的寿命为分离后的电子在 MoS₂ 中进行长距离扩散提供了保障. 考虑到 MoS₂ 薄片的横向尺度为微米级别, 这一扩散距离可以保证电子顺利到达 MoS₂ 薄片边缘的活性位点进行催化反应.

$$L = \sqrt{D_e \cdot \tau_{CS}} \quad (5)$$

其中, D_e 为 MoS₂ 中的电子扩散系数, 文献报道约为 4.2 cm²/s^[28], τ_{CS} 为电荷分离态寿命.

同时, 本课题组也研究了从 CdS 量子棒到 MoS₂ 的电子转移过程. 体系的瞬态吸收光谱见网络版补充材料, 其激子漂白信号(XB)的动力学曲线如图 6 所示. 拟合后, CdS 量子棒和 CdS 量子棒/MoS₂ 的 XB 半寿命分别为 60 和 18 ns. 使用式(3)和(4)计算得到体系间的电子转移时间(τ_{ET})为 26 ns, 电子转移效率(Φ_{ET})达到 69%. 由于较慢的电子转移速率, 实验上无法对 CdS⁺/MoS₂⁻ 分离态的寿命进行测量. 对比 CdS/MoS₂ 和 CdSe/MoS₂ 体系, 它们之间的电子转移时间相差

两个数量级, 这可以通过 Marcus 电子转移公式^[29](式 6)进行定性理解. 文中选择的特定直径的 CdS 和 CdSe 量子棒具有相似的导带底能级位置^[16], 从而保证了到 MoS₂ 电子转移的驱动力(ΔG)几乎一致. 同时, CdSe 和 CdS 中类似的电子-声子耦合强度保证了电子转移过程牵涉到的重组能(λ)也几乎相同^[30]. 因此, 两体系电子转移速度的区别应来自 $|H|^2$. 分析认为, CdSe 的电子有效质量(0.13 m_0)要显著小于 CdS (0.21 m_0), 电子有效质量越小, 隧穿到纳米晶表面的电子波函数强度越高, 在界面处与电子受体的耦合作用 $|H|^2$ 越强^[7]. 根据式(6), CdSe 与 MoS₂ 体系间较强的界面电子耦合作用 $|H|^2$ 使得其电子转移速率($1/\tau_{ET}$)显著增大. 需要注意的是, 虽然本文测量得出的电子转移性能不如 CdSe 量子棒/MoS₂ 体系, CdS 量子棒/MoS₂ 也同样可能构成有效的电荷转移体系. 使用直径较小的 CdS 量子棒, 其导带底的能级可以通过量子限域效应提高, 相应的电子转移速率也会因为 ΔG 的增大而加快. 如果考虑的是太阳光驱动的光催化体系, 则 CdSe 量子棒因为其较宽的光谱响应范围(图 2(b))优于 CdS 量子棒.

$$\frac{1}{\tau_{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|H|^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (6)$$

其中, $|H|^2$ 为界面电子耦合强度, λ 为重组能, ΔG 为电子转移驱动力, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

4 结论

本文结合量子棒良好的光吸收和电荷输运性能

图 6 CdS 量子棒和 CdS 量子棒/MoS₂ 在 400 nm 激光泵浦后的激子漂白信号(XB)的动力学曲线(网络版彩图)

以及二维材料优异的光催化性质, 构建了以 CdSe 和 CdS 量子棒作为吸光中心, 以二维 MoS₂ 作为电子受体和催化剂的新型杂化光催化材料. 报道了 CdSe 和 CdS 量子棒与层状二维 MoS₂ 界面处的电荷分离与复合过程. 通过超快瞬态吸收光谱研究发现, 激发后的 CdSe 和 CdS 量子棒能够有效地将电子转移给 MoS₂ (电子转移时间分别为 205 ps 和 26 ns), 对应的电荷分离效率分别为 98% 和 69%. 两体系之间电子转移速率的巨大差别可以归因于 CdSe/MoS₂ 界面处更强的

电子耦合作用. 另外, 电子转移后的 CdSe⁺/MoS₂⁻ 分离态具有较长的(12 ns)寿命, 能够保证电子在 MoS₂ 中实现长距离的(约 2.2 μm)扩散. 上述研究表明了量子棒/二维 MoS₂ 杂化材料在光催化中的应用前景. 在目前这个模型的杂化体系中, 对量子棒和 MoS₂ 之间的接触方式完全未知且无法调控. 在未来工作中, 本课题组将以 MoS₂ 片作为衬底, 在上面直接生长量子棒, 预计这种直接生长的异质结体系^[16,22]将会展现出更高效的电荷分离效率.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

致谢 本工作得到光电子技术湖北省协同创新中心的支持, 特此致谢.

参考文献

- Chen O, Zhao J, Chauhan VP, Cui J, Wong C, Harris DK, Wei H, Han H-S, Fukumura D, Jain RK, Bawendi MG. *Nat Mater*, 2013, 12: 445–451
- Brus LE. *J Chem Phys*, 1984, 80: 4403–4409
- Bruchez M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos AP. *Science*, 1998, 281: 2013–2016
- Shirasaki Y, Supran GJ, Bawendi MG, Bulovic V. *Nat Photon*, 2013, 7: 13–23
- Kramer IJ, Sargent EH. *Chem Rev*, 2013, 114: 863–882
- Brus LE. *J Chem Phys*, 1983, 79: 5566–5571
- Tisdale WA, Zhu X-Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 965–970
- Tisdale WA, Williams KJ, Timp BA, Norris DJ, Aydin ES, Zhu X-Y. *Science*, 2010, 328: 1543–1547
- Nozik AJ. *Physica E*, 2002, 14: 115–120
- Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 136805
- Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351–355
- Ye Z, Cao T, O'Brien K, Zhu H, Yin X, Wang Y, Louie SG, Zhang X. *Nature*, 2014, 513: 214–218
- Deng D, Novoselov KS, Fu Q, Zheng N, Tian Z, Bao X. *Nat Nano*, 2016, 11: 218–230
- Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317: 100–102
- Wu K, Chen Z, Lv H, Zhu H, Hill CL, Lian T. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7708–7716
- Tice DB, Weinberg DJ, Mathew N, Chang RPH, Weiss EA. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13289–13296
- Luther JM, Beard MC, Song Q, Law M, Ellingson RJ, Nozik AJ. *Nano Lett*, 2007, 7: 1779–1784
- 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 H-Y, 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. *Science*, 2011, 331: 568–571
- Voiry D, Salehi M, Silva R, Fujita T, Chen M, Asefa T, Shenoy VB, Eda G, Chhowalla M. *Nano Lett*, 2013, 13: 6222–6227
- Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. *Nat Nano*, 2012, 7: 699–712
- Wu K, Zhu H, Liu Z, Rodríguez-Córdoba W, Lian T. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10337–10340
- Htoon H, Hollingworth J, Malko A, Dickerson R, Klimov V. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 4776
- Shi H, Yan R, Bertolazzi S, Brivio J, Gao B, Kis A, Jena D, Xing HG, Huang L. *Acs Nano*, 2012, 7: 1072–1080

- 25 Nie Z, Long R, Sun L, Huang C-C, Zhang J, Xiong Q, Hewak DW, Shen Z, Prezhdov OV, Loh Z-H. *ACS Nano*, 2014, 8: 10931–10940
- 26 Sun D, Rao Y, Reider GA, Chen G, You Y, Brézin L, Harutyunyan AR, Heinz TF. *Nano Lett*, 2014, 14: 5625–5629
- 27 Wu K, Du Y, Tang H, Chen Z, Lian T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10224–10230
- 28 Kumar N, He J, He D, Wang Y, Zhao H. *J Appl Phys*, 2013, 113: 133702
- 29 Marcus R, Sutin N. *Biochim Biophys Acta*, 1985, 811: 265–322
- 30 Zhu H, Yang Y, Wu K, Lian T. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67: 259–288

Ultrafast photo-induced charge separation and recombination dynamics at the colloid quantum rods/2D MoS₂ interface

Guijie Liang^{1,3*}, Meihua Chen¹, Zhicheng Zhong¹, Shaohua Qu¹, Yongling Du², Kaifeng Wu³

¹ Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, Hubei University of Arts and Science, Hubei 441053, China

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Gansu 730000, China

³ Department of Chemistry, Emory University, Georgia 30322, USA

*Corresponding author (email: guijie-liang@hotmail.com)

Abstract: A novel kind of quantum rods/2D MoS₂ hybrid photocatalytic material has been prepared in consideration of the excellent light absorption and charge transport properties of quantum rods and the exceptional catalytic activity of MoS₂. A prerequisite for application of these hybrid materials is understanding and rational control of interfacial charge separation and recombination dynamics. This work first reports the ultrafast charge transfer (205 ps and 26 ns for CdSe and CdS, respectively) and efficient charge separation (98% and 69% for CdSe and CdS respectively) at the interface between CdSe and CdS colloidal quantum rods and layered 2D MoS₂ by using ultrafast pump-probe transient absorption spectroscopy. The two orders of magnitude difference in electron transfer rates can be attributed to stronger electronic coupling between CdSe quantum rods and MoS₂ than CdS quantum rods. In addition, we find that the charge separated state CdSe⁺/MoS₂[−] has a half-life of 12 ns, allowing for electron diffusion over a length of about 2.2 μm in MoS₂, which provides effective protection for the electron successfully reaching the active sites on the edge of 2D MoS₂ to go on catalytic reaction.

Keywords: quantum rods, 2D materials, transient absorption spectroscopy, interfacial electron transfer, photocatalysis

doi: 10.1360/N032016-00076