

## 不同堆垛结构二硫化铼/石墨烯异质结的光电化学特性

徐翔 张莹 闫庆 刘晶晶 王骏 徐新龙 华灯鑫

## Photochemical properties of rhenium disulfide/graphene heterojunctions with different stacking structures

Xu Xiang Zhang Ying Yan Qing Liu Jing-Jing Wang Jun Xu Xin-Long Hua Deng-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 098203 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201904

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201904>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长Ga<sub>N</sub>材料的影响

Effect of surface pretreatment on Ga<sub>N</sub> van der Waals epitaxy growth on graphene

物理学报. 2017, 66(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248101>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS<sub>2</sub> encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS<sub>2</sub>/graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>

石墨炔/石墨烯异质结纳米共振隧穿晶体管第一原理研究

First-principles study of graphyne/graphene heterostructure resonant tunneling nano-transistors

物理学报. 2019, 68(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190859>

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructure

物理学报. 2017, 66(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.087101>

# 不同堆垛结构二硫化铼/石墨烯异质结的光电化学特性\*

徐翔<sup>1)2)</sup> 张莹<sup>1)2)</sup> 闫庆<sup>1)2)</sup> 刘晶晶<sup>1)2)</sup>王骏<sup>1)2)</sup> 徐新龙<sup>3)†</sup> 华灯鑫<sup>1)2)‡</sup>

1) (西安理工大学, 机械与精密仪器工程学院, 西安 710048)

2) (西安理工大学, 陕西省机械制造装备重点实验室, 西安 710048)

3) (西北大学, 光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

(2020 年 11 月 12 日收到; 2020 年 12 月 14 日收到修改稿)

能源及污染是新时代所面临的重要难题, 光催化技术可通过电解水产氢以及降解有机物污染物, 在一定程度上解决此问题. 而制备光催化活性较好、光生载流子分离效率高、光催化剂是这项技术的关键. 本文采用液相剥离法结合电泳沉积法制备得到具有不同堆垛结构的二硫化铼-石墨烯 ( $\text{ReS}_2\text{-Gra}$ ,  $\text{ReS}_2$  在上) 与石墨烯-二硫化铼 ( $\text{Gra-ReS}_2$ , 石墨烯在上) 范德瓦耳斯异质结薄膜, 并对其进行了光谱学表征. 将上述异质结作为光电极材料, 应用在光电化学反应中, 发现: 1) 不同的堆垛结构, 将影响异质结材料的光电化学特性, 即在相同条件下, 与  $\text{ReS}_2\text{-Gra}$  光电极相比,  $\text{Gra-ReS}_2$  光电极的光电流增大了 54%; 2) 异质结的构建, 使得光电极材料的光电化学特性得到显著增强, 得到了更大且响应更迅速的光电流, 即  $\text{Gra-ReS}_2$  光电极 (2.47  $\mu\text{A}$ ) 的光电流响应是纯  $\text{ReS}_2$  光电极 (1.16  $\mu\text{A}$ ) 的 2 倍. 本工作为范德瓦耳斯异质结的制备提出新思路的同时, 也为太阳能转换器件的研究打下了理论基础.

**关键词:** 范德瓦耳斯异质结, 二硫化铼, 石墨烯, 光电化学特性

**PACS:** 82.45.Mp, 73.40.Lq, 82.47.Jk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201904

## 1 引言

近年来, 二维纳米材料因其有别于传统材料的独特结构及优异性质而广受关注. 二维材料层内由共价键或离子键相结合, 而层间由范德瓦耳斯力结合. 因此, 两种二维材料可通过范德瓦耳斯力作用形成范德瓦耳斯异质结<sup>[1,2]</sup>, 这种异质结又称为纳米复合材料<sup>[3-5]</sup>. 由于此种异质结在光学领域中表现出层间电荷转移、激发层间激子等多种光电子

效应<sup>[6,7]</sup>, 同时相较于本征材料具有更高的载流子迁移率及开关比, 因此范德瓦耳斯异质结已被应用于发光二极管、光电探测器等光电子器件<sup>[8]</sup>. 然而, 此种异质结在光电化学领域的研究并不充分. Huang 等<sup>[9]</sup>采用液相剥离法成功在氟掺杂锡氧化物 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 基底上得到不同混合比例的  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  范德瓦耳斯异质结, 展现出显著提升的光电化学响应, 并探究了其光电流大小与混合比例之间的关系; Lu 等<sup>[10]</sup>采用液相剥离法结合真空抽滤转移法成功在氧化铜锡

\* 中国博士后科学基金 (批准号: 2020M673611XB)、陕西省教育厅科研基金 (批准号: 20JK0781, 17JS094) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2018JQ4046) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xlxuphy@nwnu.edu.cn](mailto:xlxuphy@nwnu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [xauthdx@163.com](mailto:xauthdx@163.com)

(indium tin oxide, ITO) 基底上获得  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  异质结, 分析了此范德瓦耳斯异质结的能带排列, 并研究了其光电化学特性; Si 等<sup>[11]</sup> 采用液相剥离法成功制备  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  异质结, 通过测量  $I-V$ ,  $I-T$  曲线等数据得出该异质结结构能有效增强光电极的光电响应; Xu 等<sup>[12]</sup> 采用化学气相沉积法制备得到  $\text{MoSe}_2/\text{石墨烯}$  异质结, 并通过实验证明该异质结在制备高效太阳能电池上有着良好的应用前景. 然而, 对于范德瓦耳斯异质结在光电化学领域的研究, 有一个有趣的问题目前尚未得到关注和研究: 即同种异质结调整两种二维材料上下位置关系后构成不同的堆垛结构, 其光电化学性能是否受到影响? 同时, 有必要阐明不同堆垛结构的范德瓦耳斯异质结对于光电化学特性的增强机理.

石墨烯作为典型的二维材料, 在室温下具有超高的载流子迁移率 ( $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{S})$ )、超大的比表面积、优异的透光性 (单层光吸收仅有 2.3%) 以及良好的导热、导电性, 本应是一种非常理想的光催化剂材料<sup>[13]</sup>. 然而, 石墨烯为零带隙结构<sup>[14]</sup>, 使得其开关比较低, 无法作为光催化剂在应用于光电化学领域. 为了打破这一局限性, 可引入其他二维材料构成范德瓦耳斯异质结, 使其成为高效的光催化剂材料. 二硫化铼 ( $\text{ReS}_2$ ), 作为过渡金属硫化物家族的一员, 因其独特的 1T 相结构, 展现出有别于传统过渡金属硫化物的优异性质<sup>[15–17]</sup>: 1)  $\text{ReS}_2$  始终为直接带隙半导体, 电子跃迁无需声子辅助, 因此相较于其他二维材料具有更强的光电化学性能; 2) 研究表明, 由于  $\text{ReS}_2$  具有类单层特性, 当光照射到  $\text{ReS}_2$  表面时, 其内部的自由电子可以被紧束缚激子捕获, 从而形成大量的带电激子 (trion, 包含两个电子和一个空穴)<sup>[17]</sup>. 这些带电激子均可参与到光电化学反应之中, 大幅提升其光电化学响应. 更有趣的是, 当  $\text{ReS}_2$  与另一种二维材料形成范德瓦耳斯异质结后, 由于界面场的存在, 光生载流子在两种材料间转移加速, 将促进带电激子的产生并使载流子动力学特性进一步增强.

基于此, 本文针对上述问题采用液相剥离法结合电泳沉积法制备具有不同堆垛结构的  $\text{ReS}_2/\text{石墨烯}$  异质结薄膜:  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结 ( $\text{ReS}_2$  位于上方, 石墨烯位于下方)、Gra- $\text{ReS}_2$  异质结 (石墨烯位于上方,  $\text{ReS}_2$  位于下方). 随后, 对制备得到的不同堆垛结构的范德瓦耳斯异质结光电极进行了  $I-T$ ,  $I-V$  曲线等光电化学测试, 结果显示: 1) 相较于纯

$\text{ReS}_2$ 、纯石墨烯以及其他几种常见二维材料,  $\text{ReS}_2/\text{石墨烯}$  异质结的光电流得到了显著提升; 2) Gra- $\text{ReS}_2$  异质结光电化学特性优于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结, 且前者异质结与纯  $\text{ReS}_2$  光电极最大光电流差几乎是后者的 3 倍之多. 本工作对于其他范德瓦耳斯异质结的制备具有参考价值, 同时也为光电探测器以及其他太阳能转换器件的研究铺平了道路.

## 2 二硫化铼/石墨烯异质结的制备及表征

### 2.1 二硫化铼、石墨烯纳米片制备

$\text{ReS}_2$  和石墨烯纳米片的制备过程如图 1 所示, 具体步骤如下. 1) 粉末混合: 将 200 mg  $\text{ReS}_2/\text{石墨烯}$  粉末 (均购自 Alpha 公司) 分别与 600 mL N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone, NMP) 溶液混合得到混合溶液. 2) 超声剥离: 将超声剥离机 (Qsonica Q700) 的超声功率设置为 550 W, 使用水浴控制溶液温度, 对悬浮液处理 60 min. 3) 离心处理: 将悬浮液移入离心管后置于高速离心机中, 设置离心机转速为 5000 r/min, 离心时间为 10 min. 4) 取上清液: 取离心管中 75% 的上清液, 即可获得含  $\text{ReS}_2/\text{石墨烯}$  纳米片的溶液.

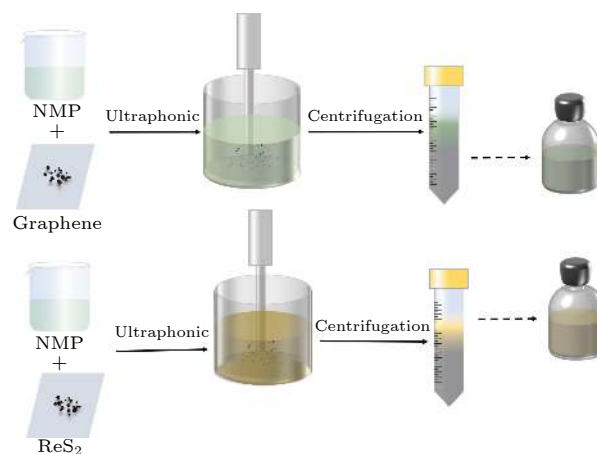


图 1  $\text{ReS}_2$  和 Graphene 纳米片制备过程示意图

Fig. 1. Preparation process of  $\text{ReS}_2$  and Graphene nanosheets.

### 2.2 不同堆垛结构二硫化铼/石墨烯异质结薄膜制备

电泳沉积法相对真空抽滤法转移具有操作简单、时间短、效率高、安全指数高、成本低且易于控制薄膜厚度等优点<sup>[14]</sup>. 本文采用电泳沉积法制备四种薄膜:  $\text{ReS}_2$  薄膜、石墨烯薄膜、Gra- $\text{ReS}_2$  异质

结薄膜 (薄膜结构: 石墨烯在上,  $\text{ReS}_2$  在下)、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结薄膜 (薄膜结构: 石墨烯在下,  $\text{ReS}_2$  在上). 在转移  $\text{ReS}_2$  薄膜时, 两电极分别夹住目标基底 FTO 导电玻璃和 Ti 片, 放入到含  $\text{ReS}_2$  纳米片的上清液中, 两电极需相距 2 cm 且保持平行; 直流电源正极接目标基底, 负极接 Ti 片; 直流电源的电压设置为 100 V, 沉积 1 min 后即可得到  $\text{ReS}_2$  薄膜. 随后将薄膜放置于真空干燥箱中, 60  $^{\circ}\text{C}$  烘干 20 min; 最后在氩气环境下 400  $^{\circ}\text{C}$  煅火 20 min 以增加材料致密性, 即可得到用于光电化学实验的  $\text{ReS}_2$  薄膜. 转移石墨烯薄膜的操作步骤同上.

Gra- $\text{ReS}_2$  异质结薄膜的制备过程示意图如图 2 所示. 将电泳沉积 1 min 后得到的含有  $\text{ReS}_2$  薄膜的基底接正极, Ti 片接负极, 两电极放入含有石墨烯纳米片的上清液中继续沉积 1 min, 随后重复上述步骤得到可用于光电实验的 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结构薄膜. 制备  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结构薄膜, 需先沉积石墨烯纳米片, 其次沉积  $\text{ReS}_2$  纳米片.

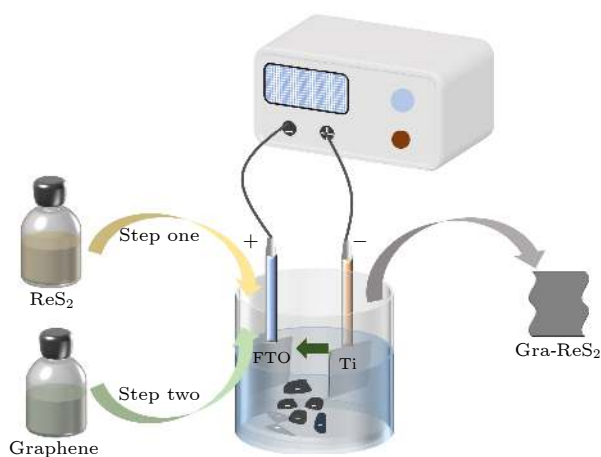


图 2 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结薄膜的制备过程示意图  
Fig. 2. Preparation process of Gra- $\text{ReS}_2$  heterojunction.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 异质结薄膜表征

为了确定异质结已成功制备, 对所制备的材料进行了拉曼 (Raman) 光谱的表征, 结果如图 3 所示. 在 1000—3000  $\text{cm}^{-1}$  区间可观察石墨烯的特征峰:  $D$  峰、 $G$  峰、 $2D$  峰分别位于 1348, 1570 和 2691  $\text{cm}^{-1}$  处 [18]. 在 100—400  $\text{cm}^{-1}$  区间可观察  $\text{ReS}_2$  由 S 原子平面内振动引起的  $A_g$  峰分别位于 132 和 140  $\text{cm}^{-1}$ ; 由 Re 原子平面内振动引起的  $E_g$

峰分别位于 150, 163, 210 和 232  $\text{cm}^{-1}$  处, 与文献报道相符 [19,20]. 由图 3 所示,  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结的拉曼光谱曲线无  $D$  峰——缺陷峰, 而 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的拉曼光谱曲线有  $D$  峰, Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的峰位波动均强于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结, 表明当  $\text{ReS}_2$  在下石墨烯在上时, 有利于两者相紧密结合. 根据 Scherrer 公式 [21], 峰强度越大, 样品结晶性、致密性越好, 因此, Gra- $\text{ReS}_2$  此种堆垛结构的异质材料结晶性、致密性以及电子性能更优.

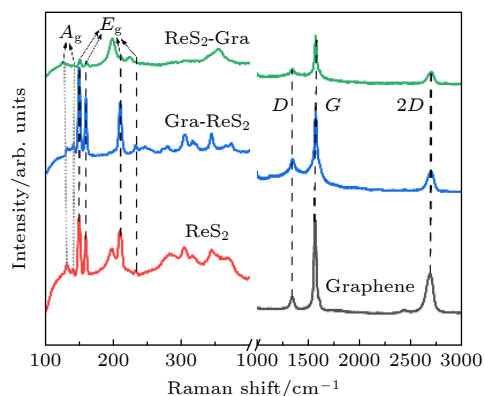


图 3  $\text{ReS}_2$ 、石墨烯、Gra- $\text{ReS}_2$ 、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结拉曼光谱图  
Fig. 3. Raman spectra of  $\text{ReS}_2$ , graphene, Gra- $\text{ReS}_2$  heterojunction and  $\text{ReS}_2$ -Gra heterojunction.

#### 3.2 光电性能分析

本实验采用具有三电极系统的光电化学反应池作为反应器表征样品的光电性能, 光源为 500  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  氙灯, 电解液为 250 mL 1 mol/L 的  $\text{NaSO}_4$  溶液, 工作电极为制备的光电极薄膜, 辅助电极为铂丝, 起到导通电路的作用, 参比电极为饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE) 用以确定工作电极的电势. 将石墨烯、 $\text{ReS}_2$ 、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结、Gra- $\text{ReS}_2$  异质结薄膜分别作为光电极, 在相同条件下进行线性伏安特性扫描 (相对于 SCE 的电极电势, 外加偏压 -0.9—0 V, 扫描间隔 0.001 V) 以观察其光电特性, 结果如图 4 所示.

1) 在外加偏压的作用下, 两种堆垛结构的异质结均使材料的光电响应得到不同程度的增强; 2) 所有光电极的光电响应均随着外加负偏压值的增大而增大, 当外加偏压从 0 V 增加到 -0.7 V 时, 两种垂直结构光电极的  $I$ - $V$  曲线几乎重合; 而当外加偏压从 -0.7 V 增加到 -0.9 V 时, Gra- $\text{ReS}_2$  异质结光电极的光电响应显著大于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结. 说明在 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的作用下抑制了电子与空



穴的复合,促使光生载流子迅速分离的能力强于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结,因此提高了光电响应效率.

图 5(a) 为 FTO 基底、石墨烯、 $\text{ReS}_2$ 、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结、Gra- $\text{ReS}_2$  异质结光电极在外加偏压  $-0.9\text{ V}$  时控制无光和光照各  $5\text{ s}$  交替进行,得到的  $I$ - $T$  曲线图. 由图 5(a) 可知,由于石墨烯的零带隙特性,使其开关比较低,从而光电流要远小于其他

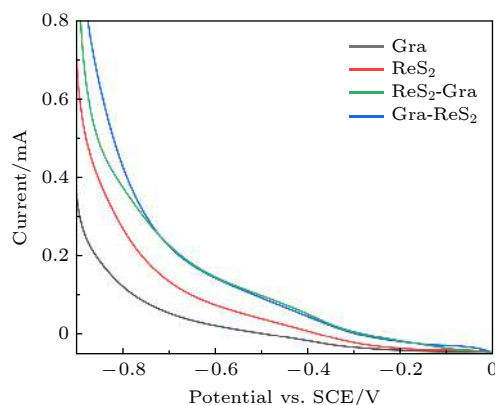


图 4 光电极的  $I$ - $V$  曲线

Fig. 4. The  $I$ - $V$  curves of photoelectric electrode.

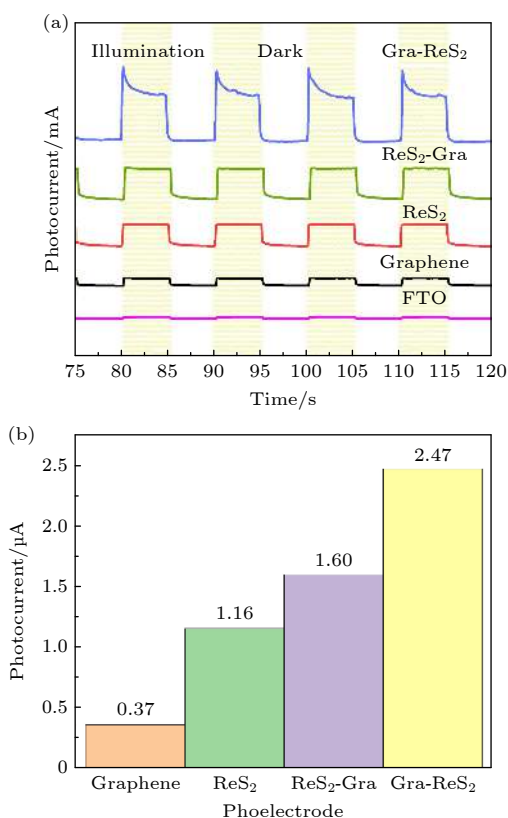


图 5 (a) 光电极的  $I$ - $T$  曲线; (b) 各光电极的最大光电流柱状图

Fig. 5. (a) The  $I$ - $T$  curves of photoelectric electrode; (b) maximum photocurrent histogram of photoelectric electrode.

光电极材料. 形成异质结后, 光电流得到明显增加, 并且 Gra- $\text{ReS}_2$  此种堆垛结构的异质结光电极增幅更大. 为了更直观地显示各光电极达到稳定后的光电流大小, 将结果绘制为柱状图, 如图 5(b) 所示. 石墨烯、 $\text{ReS}_2$ 、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结、Gra- $\text{ReS}_2$  异质结光电极的光电流分别是:  $0.37$ ,  $1.16$ ,  $1.60$  和  $2.48\text{ }\mu\text{A}$ . 与  $\text{ReS}_2$  相比, Gra- $\text{ReS}_2$  异质结、 $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结的光电流分别增大了  $1.31$  和  $0.44\text{ }\mu\text{A}$ , 前者近乎是后者的 3 倍.

图 6 为 Gra- $\text{ReS}_2$  与  $\text{ReS}_2$  异质结光电极的光电流响应时间. 两种光电极的光电流上升沿响应时间分别为  $1.5\text{ s}$  和  $0.3\text{ s}$ , 两种光电极的光电流下降沿响应时间分别为  $0.8\text{ s}$  和  $1.3\text{ s}$ . 说明这两种异质结结构均可产生响应迅速的光电流. 在此光电化学实验中, 光电流的响应时间除了与耗尽层附近光生载流子的扩散和飘逸有关外, 还和整个电路的电容与电感相关. 当石墨烯位于上方时, 光生载流子的漂移时间和电路的时间常数都在增加, 这便导致了响应时间的增加.

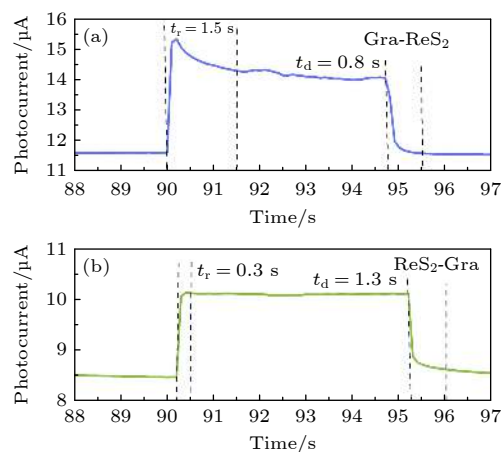


图 6 (a) Gra- $\text{ReS}_2$  和 (b)  $\text{ReS}_2$ -Gra 光电极的光电流上升及衰减时间响应

Fig. 6. Rising and decay response time of photocurrents from (a) Gra- $\text{ReS}_2$  photoelectrode and (b)  $\text{ReS}_2$ -Gra photoelectrode.

### 3.3 讨论与分析

表 1 为光电极与其他二维材料光电极产生的光电流大小对比情况<sup>[9,10,22,23]</sup>. 首先, 发现  $\text{ReS}_2$  产生的光电流要大于  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  以及石墨烯等其他常见的二维材料. 这是因为  $\text{ReS}_2$  具有类单层特性, 当光照射到  $\text{ReS}_2$  表面时, 其内部的自由电子可以被紧束缚激子捕获从而形成大量的带电

激子(包含两个电子和一个空穴)<sup>[17]</sup>. 这些带电激子中的双电子都可以参与到后续的光电化学反应之中,从而可以获得更大的光电流. 同时,  $\text{ReS}_2$  边缘含有丰富的活性点位,暴露出大量不饱和硫位点,同样可以增加其光电化学特性<sup>[17]</sup>.

表 1 二维材料的瞬态光电流  
Table 1. Transient photocurrent of two-dimensional materials.

2D materials	Photocurrent/ $\mu\text{A}$
Graphene	0.37
$\text{Bi}_2\text{S}_3$ <sup>[22]</sup>	0.60
$\text{WS}_2$ <sup>[10]</sup>	0.52
$\text{MoS}_2$ <sup>[23]</sup>	0.64
$\text{ReS}_2$	1.16
$\text{MoS}_2$ -Graphene <sup>[9]</sup>	0.81
$\text{MoS}_2$ - $\text{WS}_2$ <sup>[10]</sup>	1.48
$\text{ReS}_2$ -Gra	1.60
Gra- $\text{ReS}_2$	2.47

其次,  $\text{ReS}_2$  与石墨烯形成异质结后,相较于纯  $\text{ReS}_2$  与石墨烯,光电流显著增大. 基于本文的实验结果,针对  $\text{ReS}_2$ /Graphene 异质结提出了一种电子-空穴对有效分离、提升复合时间的可能机制,如图 7 所示. 在合适能量的光照射下,  $\text{ReS}_2$  与石墨烯中的电子从价带激发至导带(图中①所示);随后,  $\text{ReS}_2$  导带上的部分电子会转移至石墨烯的导带,而石墨烯价带处的部分空穴则会移动至  $\text{ReS}_2$  的价带,从而促进电子-空穴对的分离(图中②所示);而电子-空穴对的复合可能发生在同种材料的导带和价带上(图中④所示),也可以在异质结材料对侧的价带与导带上(图中③所示). 最近,关于二维材料范德瓦耳斯异质结的载流子复合时间

研究表明:过程③的电子-空穴对的复合时间比过程④的复合时间高出 3—4 个数量级<sup>[24,25]</sup>. 因此,此种异质结的构建可以大幅提升载流子的分离效率,从而提升光电极的光电化学响应.

最后,可以发现 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的光电化学响应要优于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结. 我们认为,这是由两方面原因引起的:1) 主要是因为石墨烯为零带隙结构,具有更宽的光谱吸收范围,当其位于上方时,具有更高的光谱利用率及光生电子及光生空穴密度,使其具有更强的光电化学响应;2) 根据拉曼光谱表明(图 3), Gra- $\text{ReS}_2$  异质结材料具有更好的致密性、结晶性和电子性能,使其光电响应更为明显.

## 4 结 论

本文采用液相剥离法制备  $\text{ReS}_2$  与石墨烯纳米片,通过电泳沉积法得到具有不同堆垛结构的 Gra- $\text{ReS}_2$  与  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结光电极,并对其进行了拉曼光谱的表征. 以自主设计的三电极光电化学反应池为反应器,氙灯为光源,对所制备材料的光电化学特性进行了表征. 在相同条件下 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的光电流 ( $2.47 \mu\text{A}$ ) 显著大于  $\text{ReS}_2$ -Gra 异质结 ( $1.60 \mu\text{A}$ ),两者的光电流均大于石墨烯 ( $0.37 \mu\text{A}$ ) 和  $\text{ReS}_2$  ( $1.16 \mu\text{A}$ ). 结果表明:1) 异质结结构的成功构建,有效地提升了光生电子-空穴对的分离效率,从而获得更优的光电化学响应;2) 由同样两种材料构成的具有不同堆垛结构的异质结,由于材料带隙不同,光生载流子密度不同,导致光电化学响应存在差异. 因此,在后续异质结光电性能的研究中,需考虑不同堆垛结构对器件性能的影响. 本工作为异质结材料的研究提出了新思路,也为光催化技术以及太阳能转换器件的研究铺平了道路.

## 参考文献

- [1] Liu Y, Huang Y, Duan X F 2019 *Nature* **567** 323
- [2] Zhang Z, Lin P, Liao Q, Kang Z, Zhang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806411
- [3] He M M, Quan C J, He C, Huang Y Y, Zhu L P, Yao Z H, Zhang S J, Bai J T, Xu X L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 27147
- [4] Quan C J, Lu C H, He C, Xu X, Huang Y Y, Zhao Q Y, Xu X L 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1801733
- [5] Zhang X Y, Selkirk A, Zhang S F, Huang J W, Li Y X, Xie Y

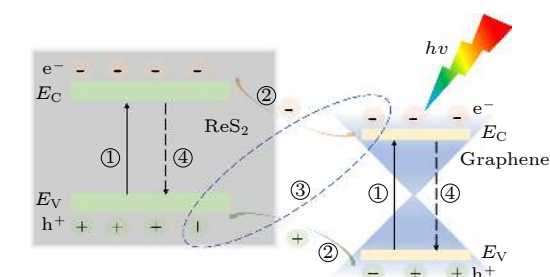


图 7 Gra- $\text{ReS}_2$  异质结的能带排列与电子迁移示意图 ( $E_V$ -价带,  $E_C$ -导带)

Fig. 7. Gra- $\text{ReS}_2$  heterojunction band alignment and electron mobility, where  $E_C$  is energy of conduction band minimum,  $E_V$  is energy of valence band maximum.

- F, Dong N N, Cui Y, Zhang L, Blau W J, Wang J 2017 *Chem. Eur. J* **23** 3321
- [6] Pasqual R, Schaibley J R, Jones M A, Ross S J, Wu S F, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J Q, Mandrus D G, Yao W, Xu X D 2015 *Nat. Commun.* **6** 6242
- [7] Sun Y, Zhou Z S, Huang Z, Wu J B, Zhou L J, Cheng Y, Liu J Q, Zhu C, Liu K H, Wang X Y, Wang J P, Huang W, Wang L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806562
- [8] Li L, Pi Y J, Li H Q, Zhai T Y, 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 3134 (in Chinese) [李亮, 皮乐晶, 李会巧, 翟天佑 2017 科学通报 **62** 3134]
- [9] Huang M J, Zhou Y X, Guo Y H, Wang H, Hu X R, Xu X L, Ren Z Y 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 7744
- [10] Lu C H, Ma J Y, Si K Y, Xu X, Quan C J, He C, Xu X L 2019 *Phys. Status Solidi A* **216** 1900544
- [11] Si K Y, Ma J Y, Lu C H, Zhou Y X, He C, Yang D, Wang X, Xu X L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **507** 145082
- [12] Xu C, Peng T, Guan M Y, Zhang Q, Ma X Y 2019 *J. Suzhou Univ. Sci. Technol. (Nat. Sci.)* **36** 23 (in Chinese) [徐铖, 彭涛, 管明艳, 张强, 马锡英 2019 苏州科技大学学报 (自然科学版) **36** 23]
- [13] Tiwari Santosh K, Sumanta S, Nannan W, Andrzej H 2019 *J. Sci-Adv. Mater. Dev.* **5** 10
- [14] Thomas W R, Amir Y 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 699
- [15] Huimei L, Bo X, J-M L, Jiang Y, Feng M, Chun-Gang D, G W X 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14222
- [16] Liao Y F, Zhan J Y, Song C H, Yang S S, Lv B 2019 *Low Temp. Phys. Lett.* **41** 191 (in Chinese) [廖杨芳, 詹建友, 宋春红, 杨姗姗, 吕兵 2019 低温物理学报 **41** 191]
- [17] Zhang Q, Wang W, Zhang J, Zhu X, Fu L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707123
- [18] Wan X, Chen K, Liu D 2012 *Chem. Mater.* **24** 3906
- [19] Zhai T, Li H, Gan L, Ma Y, Hafeez M 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4551
- [20] Feng Y, Zhou W, Wang Y, Zhou J, Liu E, Fu Y, Ni Z, Wu X, Yuan H, Miao F 2015 *Phys. Rev. B* **92** 054110
- [21] Liu H, Liu M, Tang R, Luo Z C, Xu W C, Luo A P, Wang F Z 2016 *Opt. Eng.* **55** 081308
- [22] Guo Y H, Zhao Q Y, Yao Z H, Si K Y, Zhou Y X, Xu X L 2017 *Nanotechnology* **28** 335602
- [23] Zhao Q, Guo Y, Zhou Y, Yan X, Xu X 2017 *J. Colloid Interfaces Sci.* **490** 287
- [24] Li L Q, Long R, Prezhd O V 2017 *Chem. Mater.* **29** 2466
- [25] Long R, Prezhd O V 2016 *Nano Lett.* **16** 1996

# Photochemical properties of rhenium disulfide/graphene heterojunctions with different stacking structures<sup>\*</sup>

Xu Xiang<sup>1)2)</sup> Zhang Ying<sup>1)2)</sup> Yan Qing<sup>1)2)</sup> Liu Jing-Jing<sup>1)2)</sup> Wang Jun<sup>1)2)</sup>  
 Xu Xin-Long<sup>3)†</sup> Hua Deng-Xin<sup>1)2)‡</sup>

1) (School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

2) (Shannxi Key Laboratory of Mechanical Manufacturing Equipment, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

3) (Institute of Photonics & Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

( Received 12 November 2020; revised manuscript received 14 December 2020 )

## Abstract

Energy and pollution are crucial problems. Photocatalysis technology is a way to solve the problem by electrolysis of aquatic hydrogen and degradation of organic pollutants. Preparing photocatalysts with fantastic photocatalytic activity and high photocarrier separation efficiency is a key technique. In recent years, two-dimensional (2D) nanomaterials have attracted much attention because of their unique structures and excellent properties, which are different from the traditional materials'. The 2D nanomaterials demonstrate in-plane covalent bonds and out-of-plane van der Waals interactions. Therefore, two 2D materials can form van der Waals heterojunctions by van der Waals forces, which are also known as nanocomposites. However, there is an interesting problem in the study of van der Waals heterojunctions in the field of photochemistry, which has not been paid attention to no studied. Specifically, that problem is whether the photochemical properties of the van der Waals heterojunctions are affected by the different stacking structures after the relationship between the upper and lower positions has been adjusted. In this paper, the van der Waals heterojunction films with different stacking structures ReS<sub>2</sub>-Gra (ReS<sub>2</sub> on the top) and Gra-ReS<sub>2</sub> (graphene on the top) are prepared by liquid phase exfoliation combined with electrophoretic deposition method. The heterojunctions are utilized as photoelectrodes in photochemical reactions, and the findings are as follows. i) Different stacking structures will affect the photoelectric chemical characteristics of heterojunctions: comparing with the ReS<sub>2</sub>-Gra photoelectrode, the photocurrent of the Gra-ReS<sub>2</sub> photoelectrode increased by 54% under the same conditions. We think that the main reason is due to the fact that graphene has a zero-band gap structure and holds a wider spectral absorption range. ii) The construction of the heterojunction significantly enhances the photochemical properties of the photoelectrode materials, resulting in a larger and rapidly photocurrent response. The photocurrent response of the Gra-ReS<sub>2</sub> photoelectrode (2.47  $\mu$ A) is twice that of the pure ReS<sub>2</sub> photoelectrode (1.16  $\mu$ A). Based on the experimental results of this paper, a possible mechanism for effective separation and prolonged recombination of the photo-induced electro-hole pairs in ReS<sub>2</sub>/graphene heterojunction is proposed. This work not only puts forward new ideas for preparing the van der Waals heterojunctions, but also lays a theoretical foundation for further studying the solar energy conversion devices.

**Keywords:** van der Waals heterojunctions, ReS<sub>2</sub>, graphene, photoelectrochemistry

**PACS:** 82.45.Mp, 73.40.Lq, 82.47.Jk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201904

<sup>\*</sup> Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M673611XB), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Shannxi Province, China (Grant Nos. 20JK0781, 17JS094), and the Natural Science Foundation of Shannxi Province, China (Grant No. 2018JQ4046).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xlxuphy@nwnu.edu.cn](mailto:xlxuphy@nwnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [xauthdx@163.com](mailto:xauthdx@163.com)