



低维无机功能材料的氢化调控研究

孙旭, 郭宇桥, 彭旭, 吴长征*, 谢毅

合肥微尺度物质科学国家实验室; 中国科学技术大学, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: czwu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2013-07-30; 接受日期: 2013-10-11; 网络版发表日期: 2013-11-18

doi: 10.1360/032013-252

摘要 低维无机功能材料电学行为的调控主要依赖于本征异质原子掺杂, 但是该方法在性质调控的同时, 由于异质原子的嵌入常导致原有晶体结构对称性发生改变, 产生变形扭曲甚至破坏. 目前, 基于清晰结构调控无机材料功能性依然是极具挑战性的难题. 氢作为一种小半径轻原子, 对低维无机功能材料的修饰或嵌入为调控无机功能材料物性带来了新思路, 特别是通过氢的嵌入可以在结构不发生大变化的前提下调制材料载流子浓度并提升导电率, 这已逐渐成为低维无机材料电学行为调控的重要途径. 本文概述了近年来发展的系列氢化调控方法, 以及通过对电子结构调制实现对电学行为的调控, 并基于此广泛应用于能源领域、电子器件及催化等方面.

关键词
氢化
功能材料
低维
性质调控

1 引言

当今固体化学的一个重要领域是如何成功调控无机固体功能材料的电学行为, 并结合材料微观结构建立清晰明确的结构与功能性的调控规律. 其中, 精确调控载流子密度、导电率、载流子迁移率等本征电学行为对低维无机功能材料在电化学、能源存储与转化、催化等领域有着重要的影响^[1-6]. 固体材料的本征物性往往由其内部的能带结构决定, 而固体的微观结构、自旋、电荷以及轨道等自由度之间的耦合效应为材料本征行为调控提供了更多的途径, 最终实现能带结构的调制, 基于此, 可望优化本征电学行为, 提高载流子浓度和导电性, 进而构建高性能器件.

在固体材料本体结构中, 引入异质原子进行掺杂取代后, 一般可导致能带结构的改变及本征电学行为的优化. 例如, 在石墨烯中引入杂原子, 如氮原子、卤素原子和氧等, 可以对零带隙石墨烯的本征物理性质进行有效的调控, 并使其在生物传感、燃料电池以及电子器件等领域有着更广泛的应用^[7-13]. 对于

层状过渡金属硫属化合物如 MoS_2 和 WS_2 等, 采用碱金属离子插层后, 由于碱金属具有向 S-Mo-S 层或 S-W-S 层中注入电子的作用, 不仅使原有材料的晶体结构发生变化, 而且可导致输运性质的变化, 发生半导体到金属态相变, 甚至出现超导态^[14-16]. 通过掺杂的方法也可以对强关联体系进行有效调控, 例如, 在 VO_2 中, 常采用掺杂的方法来调控其相变温度, 当采用 Mo 、 W 和 Nb 等掺杂取代 V 时, 通常可以降低其相变温度; 而用 Cr 、 Ga 和 Al 等掺杂时, 则会使其相变温度升高^[17-19].

但是, 较大原子的掺杂往往会破坏材料原有的长程有序性, 并造成结构畸变, 使本征性质与功能性之间的关系模型难以建立. 近年来发现, 对于低维功能材料进行氢化处理后, 即采用小体积的氢元素修饰嵌入, 也可以对功能材料的本征行为进行有效调控^[20-22]. 例如, 对石墨烯进行氢化处理后, 由于 H 与 C 的成键作用, 石墨烯平面中的 C 由原来的 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化, 当氢化完全时, 石墨烯中所有碳的成键达到饱和, 从而得到一种新型的石墨化合物——

石墨烷, 该石墨烷是一种新型的二维碳氢化合物, 具有不同于金属态石墨烯的行为, 可以应用于晶体管等半导体纳米电子器件中^[23-25]. 同时, 由于氢元素本身体积小、分子量小, 在材料中引入氢后, 不会破坏体系原有的晶体结构, 保持了原有的稳定性, 避免了较大元素掺杂时所造成的结构改变, 使得本征性质与功能性的关系变得明朗.

目前, 通过氢化处理的低维无机功能材料所带来的特殊性能已引起了普遍关注. 本文综述了合成新颖氢化材料的方法, 总结出 4 类不同的合成方法: (1) 利用氢气气氛的还原性, 直接进行气相氢化还原; (2) 采用剥离取代的方法, 通过反应物与质子溶剂之间的取代反应, 在剥离二维材料的同时实现氢化, 获得氢化的超薄二维类石墨烯纳米片; (3) 利用含氢化合物为前驱物, 通过分解反应, 实现原位氢掺杂; (4) 以质子化的溶剂为门极电介质, 在外加电压作用下, 在晶体管沟道材料中实现氢化. 在概述化学及物理合成方法的同时, 本文还针对氢化对材料本征性质的调控以及氢化后材料在能源领域、纳米器件及催化方面的优异表现进行了介绍.

2 功能材料氢化方法

2.1 气相还原氢化法

气相氢化还原是目前使用最普遍的氢化方法, 此氢化修饰广泛应用于金属氧化物^[26-33]、石墨烯^[34, 35]及碳纳米管^[36]等含碳材料. 在该过程中, 将材料置于氢气气氛或氢等离子体中, 通过与氢气的作用与反应, 使得材料的内部或表面被部分还原, 同时部分氢掺杂嵌入材料中, 进而对材料的性质进行调控.

2.1.1 金属氧化物的氢化

金属氧化物在氢气气氛中退火后, 不仅在氧化物表面生成一些氢化官能团, 对氧化物的表面进行修饰, 而且内部也会有间隙氢嵌入形成的缺陷. 更为重要的是, 由于氢气的还原作用, 部分金属离子被还原而化学价态降低, 并在氧化物的内部形成部分氧空位. 半导体中杂质的引入可以在半导体能带的不同位置形成新的杂质能级, 进而对半导体的电导进行不同程度的调控. 在一些金属氧化物半导体材料中, 氧空位形成后, 可以作为较浅施主能级对氧化物的能带结构进行调整, 使得半导体氧化物的电导以

及载流子浓度均有所提高, 强化其应用性.

Mao 课题组^[37]首次通过气相氢化还原方法实现了低维氢化 TiO_2 纳米颗粒的合成. 与未氢化的 TiO_2 相比, 氢化后 TiO_2 外观由白色变为黑色, 并伴随带隙的减小及催化性能的显著提高. 他们首先以异丙醇钛、乙醇、盐酸、有机模板(PluronicF127)及去离子水为反应前驱物, 在 40°C 下加热反应 24 h, 再于 110°C 下加热使溶剂蒸发后得到干燥的固体沉淀, 该固体产物在 500°C 退火 6 h 后, 可以除掉有机模板, 进而得到高结晶度的白色 TiO_2 纳米颗粒. 之后将得到的该 TiO_2 前驱物置于 20 bar 氢气气氛中, 500°C 氢化 5 d, 得到氢化后的 TiO_2 . 最终氢化后的 TiO_2 具有两种形态: 内核为高结晶度的 TiO_2 纳米晶, 外层则为氢含量更多的无序结构. 这主要是由于氢倾向于与悬键相连, 所以氢会存在于具有较多悬键的无序外壳上. 对氢化样品的 XPS 测试表明, Ti 的价态配位环境并未发生变化, 但是原来在 530 eV 处的 $\text{O}1s$ 峰在 530.9 eV 处出现了分峰, 归属为 Ti-OH 键, 证明 TiO_2 被成功氢化. 由吸收光谱(图 1)可看出, 氢化后的 TiO_2 带隙发生了明显变化, 由 3.3 eV 减小到 1.54 eV. 随着带隙的减小, 氢化后的 TiO_2 催化性能得到了显著提高, 在甲基蓝的催化降解实验中, 氢化的 TiO_2 在太阳光的照射下只需 8 min 便可实现甲基蓝的完全降解, 而未氢化的 TiO_2 则需要 1 h, 并且氢化后的 TiO_2 光解水产氢的性能也得到明显提升.

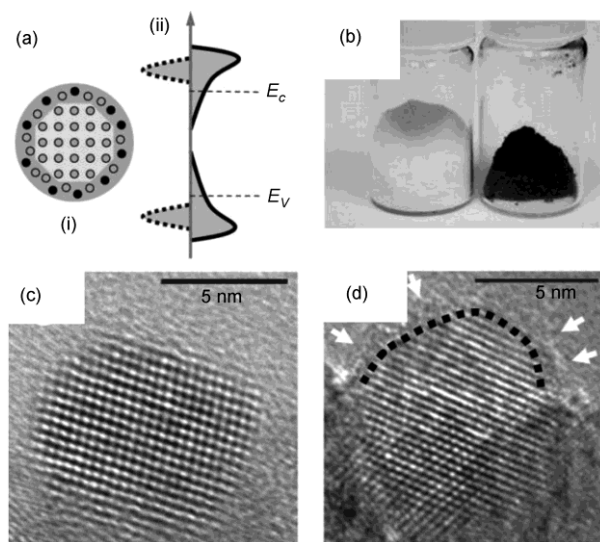


图 1 (a) 表面无序的掺杂半导体结构(i)及能带(ii)示意图; (b) 氢化前白色 TiO_2 与氢化后黑色 TiO_2 对比照片; (c, d) 分别为氢化前及氢化后 TiO_2 的高分辨照片^[37]

通过这种直接气相氢化的手段还可实现一系列一维金属氧化物纳米线、纳米棒及其阵列^[38-41]的氢化, 最终所得的产物中, 不仅可以检测到 O-H 键的存在, 而且由于氢气的还原作用, 还实现了部分金属元素的还原, 从而在氧化物的内部形成部分氧空位. 这些氧空位可以对金属氧化物半导体的能带结构进行调整, 进而实现对这些半导体电子输运性质的调控, 使其导电性和载流子浓度均有所增大, 应用性得以增强. 例如, Lu 等^[38]在 NH_4F 的乙二醇溶液中, 以 Ti 纤维为原料, 通过阳极氧化的方法合成了 TiO_2 的一维纳米线阵列, 将该纳米线阵列在 H_2 气氛中 400°C 退火 1 h 后, 得到了氢化后的 TiO_2 (H-TiO_2) (图 2). XPS 测试表明, 除了原有的归属于 Ti^{4+} 的 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ (465.1 eV) 和 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ (458.9 eV) 两个峰外, 还存在位于 463.5 和 457.9 eV 的两个新峰, 分别归属于 Ti^{3+} 的 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$. 这表明, 氢化后 H-TiO_2 中有氧空位产生, Ti 的配位环境发生了变化, 并伴随着价态的降低. O1s 谱图中在 532.0 eV 处出现了新的归属为 Ti-OH 的峰, 也证明了 TiO_2 纳米线的成功氢化. 为了验证氢化后 TiO_2 电学行为的提升, 他们组装了三电极体系测试了 H-TiO_2 的赝电容行为, 在扫速为 100 mV/s 时, 氢化后纳米线的比容量达到 3.24 mF/cm^2 , 是未氢化 TiO_2 的 40 倍; 同时, 当在该纳米线阵列上负载 MnO_2 组装电容器后, 在扫速为 10 mV/s 时, 容量高达 912 F/g. 这种相比于纯相 TiO_2 明

显提升的电容行为, 主要由氢化 TiO_2 的导电性和载流子浓度的提高所致.

2.1.2 碳材料的氢化

气相氢化还原的方法不仅可以对金属氧化物进行氢化, 而且对于含碳材料如碳纳米管、石墨烯等也可成功氢化, 尤其是对石墨烯的氢化修饰, 近年来引起了人们的广泛关注. 这主要是由于石墨烯作为一种典型的二维材料, 虽然二维结构特征赋予其独特的电学行为, 但是作为一种零带隙的金属材料, 石墨烯的导电性不能像其他典型半导体一样可以被外加电场进行有效调控, 从而限制了其应用范围. 最近的一些研究表明, 对石墨烯进行氢化等修饰后, 石墨烯的电子结构发生调整, 并伴随着带隙的形成以及对其载流子类型的有效调控, 大大扩展了石墨烯的应用范围, 也使得基于石墨烯材料的电子器件的构筑成为可能.

Elias 等^[34]利用 H_2/Ar 混合气作为氢化气氛, 在直流等离子体的作用下, 通过石墨烯与 H_2 的反应实现了对不同基底上石墨烯的氢化, 同时, 对石墨烯的电学性质进行了有效的调控, 使其由高导电性的零带隙金属变为半导体材料. 而且该氢化过程可逆, 对氢化后的产物再进行高温退火去氢后, 石墨烯又变为金属态, 其晶格间距以及量子霍尔效应也均可恢复. Baldwin 课题组^[35]用氢等离子作为氢源实现了 SiO_2

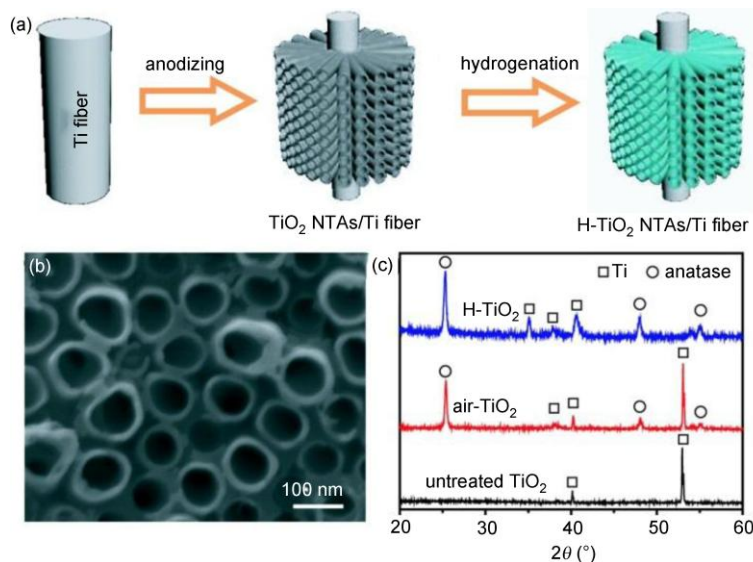


图 2 (a) 氢化 TiO_2 (H-TiO_2) 纳米管阵列合成示意图; (b) H-TiO_2 纳米管阵列的 SEM 图像; (c) 未处理 TiO_2 , 空气气氛下退火 TiO_2 , 氢气气氛退火的 TiO_2 的 XRD. Ti 的信号来自 Ti 纤维基底^[38]

基底上 n 型石墨烯的合成, 并且发现, 通过调控氢化石墨烯表面对水的吸附, 可以实现载流子类型由 n 型到 p 型的转变, 使得基于石墨烯材料纳米电路的构筑 (如 p-n 结等) 成为可能.

2.2 剥离取代氢化法

上文所述的气相氢化还原法均需在高温下通过氢气气氛对前驱物进行处理, 相比气相氢化过程, 本课题组提出了一种新颖的剥离取代氢化的方法, 在反应过程中, 不仅实现了二维层状化合物的剥离, 得到了超薄的类石墨烯结构, 并且在剥离过程中, 借助 H_2O 中的氢, 通过取代反应同时实现了对二维超薄纳米片的氢化和性质调控^[42]. 实验中, 首先通过 Ti 粉和 S 粉的固相反应得到了 TiS_2 块材; 然后通过 Li 插层的方法, 以正丁基锂和 TiS_2 在氮气气氛下反应得到了锂离子嵌入的硫化物 Li_xTiS_2 , 以该嵌入化合物作为剥离氢化取代的前驱物, 将其分散在水中进行超声剥离, 便可得到氢化的 TiS_2 (HTS) 超薄纳米片 (图 3). 在此过程中, 前驱物 Li_xTiS_2 层间嵌入的 Li^+ 对 TiS_2 的剥离及氢化过程起着重要的作用: (1) Li^+ 的嵌入可增大层间距, 使层与层之间的范德华力在超声作用下更容易被破坏, 从而实现层状化合物的剥离和超薄纳米片的获得; (2) 在 H_2O 中超声剥离时, Li^+ 发生水解反应, 自身反应变为 LiOH 的同时, 部分 H 修饰到 TiS_2 的 S-Ti-S 面上, 从而生成氢掺杂 TiS_2 (HTS) 纳米片. Li_xTiS_2 前驱物中 Li 的含量可以通过控制 Li 插层反应的时间长短来进行调控, 进而可以控制水解取代后 HTS 中 H 的含量. 当插层反应时间控

制为 3、6 和 12 h 时, 分别得到 $\text{H}_{0.075}\text{TiS}_2$ 、 $\text{H}_{0.292}\text{TiS}_2$ 和 $\text{H}_{0.515}\text{TiS}_2$. 对氢化后样品的 XRD、高分辨等结构表征表明, 剥离取代后得到的纳米片仍保持着原来的 1T-TiS_2 结构, 没有改变原有的 S-Ti-S 骨架结构, 说明取代引入的氢存在于 S-Ti-S 层上. 在 HTS 的傅里叶变换红外谱及 1H 固体核磁谱中均可检测到 S-H 键的存在, 证明了 TiS_2 中氢的存在; 在其 XPS 谱图中发现, 除了 Ti^{4+} 的 $2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 两个峰外, 还存在位于 462.1 和 456.1 eV 处的两个峰, 这两个峰与 Ti^{3+} 的 $2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 峰位一致, 说明在剥离取代氢化过程中, 由于 H 向 TiS_2 骨架中注入电子的作用, 部分 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} , 而这部分降低的化学价态恰好可以被掺杂的 H 予以平衡; 同时, 这些注入的电子对 TiS_2 中电子的强关联性进行了有效调控, 使其电学行为得到优化, 在二维类石墨烯结构中表现出超高的导电性.

这种通过超声过程中纳米材料与质子溶剂之间的取代反应来实现材料氢化的剥离取代氢化法, 实验手段简单、条件温和, 并且可同时实现层状材料的剥离和氢化, 为纳米材料的性质调控提供了更有力手段, 并第一次将氢化材料的体系扩展到类石墨烯结构中, 为类石墨烯化合物的性质调控和功能性应用开辟了新的道路.

2.3 原位氢掺杂法

除了借助外界 H_2 气氛或质子溶剂来对材料进行氢掺杂外, 利用材料体系中本身所含的 H 进行氢化, 实现对本征电学行为的优化, 也是一种有效的性质调控手段.

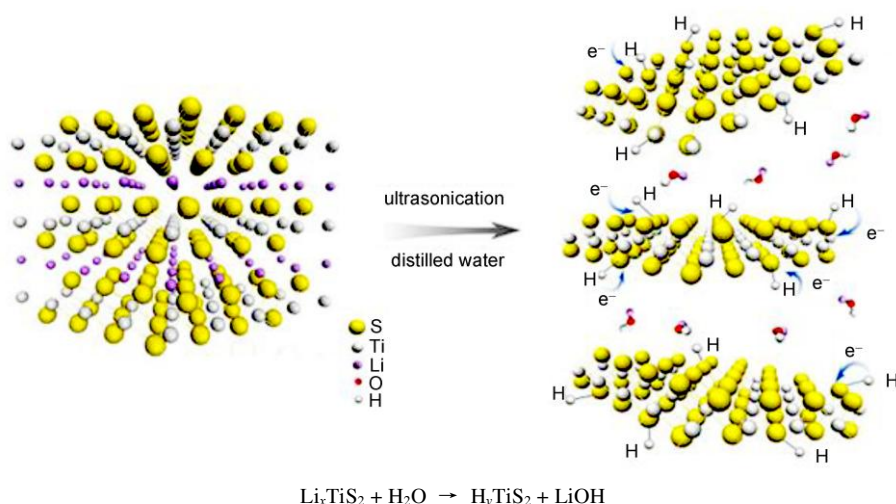


图 3 剥离取代法获得的氢化超薄 TiS_2 纳米片示意图及其反应方程式^[42]

在本课题组的工作中, 利用 VOOH 中羟基的 H , 通过原位分解反应, 在所得的分解产物 VO_2 中实现了 H 掺杂^[43]. 同时, 掺杂的 H 可以向钒氧骨架中注入电子, 因此实现了对 V-V 原子链的强关联性调控, 并对其相变性质和热电性质进行调控, 抑制了在 68°C 时的金属-绝缘体相变, 使得金属态 $\text{VO}_2(\text{R})$ 材料在较宽的温度范围内均可以存在, 并且在近室温的温度区间里获得较高的热电优值. 本课题组首先以 Na_3VO_4 和硫代乙酰胺为原料, 通过水热反应合成了针铁矿相的 VOOH , 然后将其在 80°C 下退火, VOOH 分解后得到氢化的 VO_2 , 对该 VO_2 的 XRD 分析表明, 所得的 VO_2 是次铁钒矿相的 $\text{VO}_2(\text{P})$. 并且从其热重测试中可发现, 该 $\text{VO}_2(\text{P})$ 在 $100\sim 280^\circ\text{C}$ 的温度范围内表现出连续的质量减小, 主要归因于样品中 H 的损失, 也证明 VOOH 退火后得到的 $\text{VO}_2(\text{P})$ 中有 H 掺杂. 然后, 用得到的氢化的 $\text{VO}_2(\text{P})$ 为前驱物在 N_2 气氛下退火, 通过控制退火温度可以对 VO_2 中氢的含量进行有效调控, 进而在室温下得到不同物相的 VO_2 . 在 250°C 退火 3 h 后, 得到的 VO_2 中氢含量为 3.8%, 其 XRD 对应金属态的金红石相 VO_2 ; 退火温度为 600°C 时, 得到完全不含有 H 的半导体态的单斜相 $\text{VO}_2(\text{M})$; 当退火温度为 300°C 时, 所得的 VO_2 骨架中含有部分氢, 含氢量为 1.3%, 是金红石相 $\text{VO}_2(\text{R})$ 与单斜相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的中间相, 为氢化的 $\text{VO}_2(\text{R-M})$. 根据不同含氢量 VO_2 的 XRD 谱图以及钒边的同步辐射 X 射线精细结构吸收谱图(XAFS) (图 4)也可清楚地观察到, 不同退火温度下得到的 VO_2 钒边分别对应 $\text{VO}_2(\text{M})$ 、 $\text{VO}_2(\text{R})$ 及其中间体 $\text{VO}_2(\text{M-R})$. 从图 4(b)中可以看出, 250°C 退火得到的 VO_2 谱图信息与 $\text{VO}_2(\text{R})$ 一致, 证明较高的 H 掺杂量成功地将 $\text{VO}_2(\text{R})$ 稳定在了室温, 得到了氢化的金属态 $\text{VO}_2(\text{R})$; 高温下退火所得产物中已基本没有 H , 其 XAFS 谱图峰位与 $\text{VO}_2(\text{M})$ 理论值相同, 证明产物为不含氢的 $\text{VO}_2(\text{M})$. 实验结果表明, 利用 VOOH 中本身所含有的 H , 可以通过分解反应实现 VO_2 的氢化, 并且能够通过控制退火温度的控制来对体系含氢量进行有效调控, 从而在室温下得到不同物相的 VO_2 .

利用自身含氢材料为前驱物, 通过分解反应或其他类型反应来设计合成新颖的氢化产物, 进一步扩展了氢化材料体系, 为设计新的氢化方法提供了新思路.

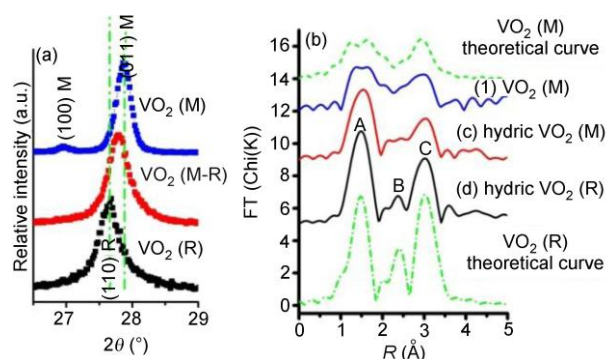


图 4 前驱氧化物 $\text{VO}_2(\text{P})$ 在不同温度退火后所得到的氧化物结构表征^[43]. (a) 不同含氢量 VO_2 在 2θ 为 $26.5^\circ\sim 29^\circ$ 范围内的 XRD 谱图; (b) 不同含氢量 VO_2 钒边的同步辐射 X 射线精细结构吸收谱图(XAFS)

2.4 电场调控氢掺杂法

上文所述的几种方法, 主要是通过借助化学反应, 如氢气还原反应、取代反应或分解反应, 来实现材料的氢化. 除此之外, 通过一些物理方法, 如选用合适的门极电介质及通过外加电场的调控, 也可以对材料进行氢化, 从而实现对其本征物理性能的调控. 离子液体作为一种常用的电介质, 常被用作场效应晶体管的门极介电材料, 在外加电场的作用下, 对晶体管沟道材料进行输运等性质的调控. 由于离子液体中往往含有少量的水, 在外电压作用下, 水分解形成的质子可以物理吸附在沟道材料表面, 从而实现材料的氢化以及性质调控.

Natelson 课题组^[44]借助 DEME-FESI 离子液体作门极介电材料, 以 VO_2 单晶纳米线为沟道材料, Ti/Au 合金为电极材料构筑了三电极器件, 在外加电场的作用下, 实现了氢在 VO_2 块材中的掺杂, 并对 VO_2 的电学性质进行了成功调控. 该课题组分别研究了完全无水以及含有痕量水的 DEME-FESI 离子液体作介电层时, 外加门电压(V_g)对 VO_2 纳米线器件源漏极电导(G)的影响(图 5), 发现使用完全无水的 DEME-FESI 作介电质时, V_g 对 G 基本不具有调控作用; 使用含水 DEME-FESI 作介电质时, V_g 则对沟道 VO_2 的电导产生了明显的调控作用, 当 V_g 由 0 V 变到 1 V 时, G 随 V_g 的增大而增大, 当 V_g 反向由 1 V 减小为 0 V 时, G 也随之减小, 但是 $G-V_g$ 曲线与原来曲线不重合, 表现出迟滞现象, 并且随温度升高迟滞现象明显. 类似的迟滞现象在含水离子液体调控的 ZnO 器件中曾被报道过, 主要归因于 H_2O 的分解以及 ZnO 表面的质

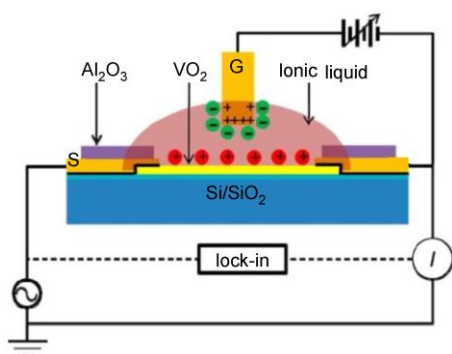


图 5 以质子化离子液体为介电质, 通过外加电压实现 VO_2 纳米线氢化掺杂示意图^[44]

子化^[45]. 为了证明在该 VO_2 器件中 H 掺杂的作用, 分别采用了一系列含质子的溶剂作门极介电材料, 发现随着门电压的变化, VO_2 的电导均产生了明显的被调控现象. 通过对质子扩散动力学的进一步研究证明, 在该器件中成功引入了质子. 根据相变温度前后 V_g 对 G 所表现的不同调控行为, 进一步证实, 该电化学掺杂方法实现了 VO_2 体相内部的氢修饰, 而不同于此前 ZnO 的表面氢化.

这种以质子化离子液体为门极电介质, 通过外加门电压进行调控的电化学方法, 不仅可以成功实现对沟道材料的氢嵌入, 而且可以原位观察到材料电学性质的变化, 为纳米材料性质调控提供了新的途径.

3 氢化材料的性质调控及其应用

采用合适的方法对材料进行氢化处理, 能够通过氢的引入, 对材料的载流子浓度和迁移率等本征物理性能及电子结构进行有效调控, 从而极大拓展其应用范围, 增强材料原有的功能性, 使之在催化、能量储存与转化等领域表现出广泛的应用前景, 也为探索研究新的功能性材料开辟了新方向.

强关联电子体系材料由于本身所具有的丰富的电子结构特征, 为性质调控提供了有力的平台. 对其进行氢化处理后, 通常可以实现对其本征物理性质及电学行为的有力调控, 使其功能性大大增强. 本课题组基于强关联电子体系, 分别采用原位氢化以及剥离取代氢化的方法实现了对 VO_2 和 TiS_2 的氢化, 对其本征电子结构进行调控, 使得材料体系导电性、载流子浓度均有明显提升, 在热电、能源等领域

的应用性大大增强.

塞贝克(Seebeck)系数、热导率以及电导率是影响热电性质的 3 个重要参数. 理想的热电材料应该具有高电导、高 Seebeck 系数以及低的热导率, 但根据维德曼-夫兰兹定律(Wiedemann-Franz law), 许多金属的热导率与电导率的比值为常数, 因此, 在实现高电导率的同时热导率也会增大, 反之, 降低热导的过程往往导致电导率降低. 它们之间的这种耦合关系使得对热电性质的调控较为困难^[46, 47]. 同时, 由于 3 个参数均与材料本身的电子结构、电荷迁移等性质密切相关, 因此, 对材料本征电学行为的调控是获得高热电优值(ZT)热电材料的有效手段. 对于传统的热电材料, 通过重金属原子掺杂向体系中注入电子以增大电子密度和载流子浓度, 通常被认为是一种有效的提高热电行为的手段^[48, 49]. 但是, 重原子的掺杂往往会破坏材料原有的对称性, 改变原有的骨架结构, 因此, 难以构筑有效的模型来研究本征性质的调控对热电性质的影响. 本课题组利用轻元素 H 掺杂得到了氢化的 VO_2 , 并通过氢的注入电子效应, 对材料的本征电子结构以及电荷迁移性质进行了有效的调控, 优化了其热电性质. 这种调控作用主要来自于对相邻 V 原子之间 V-V 链强关联性的调控, 注入的电子使得这种强关联性进一步增强, 并使得金属态 $\text{VO}_2(\text{R})$ 成功地稳定在室温条件下. 对 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的 d_{xy} 态密度的理论计算结果也进一步验证了增强的强关联性, 氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的 d_{xy} 轨道在费米能级以下具有一定的态密度分布, 这表明相邻 V 原子的 d_{xy} 轨道之间有成键作用, 是 V-V 原子链之间关联效应增强的表现(图 6(a)). 通过变温电导以及 Hall 效应等本征物理性质的表征发现, 对 VO_2 进行氢化掺杂后, 氢化 VO_2 的载流子浓度和相变行为发生了明显变化, 相比未氢化的 $\text{VO}_2(\text{M})$, 氢化后的 $\text{VO}_2(\text{R})$ 具有更高的载流子浓度; 而且氢化作用同时抑制了 VO_2 的相变, 使得金属态的 $\text{VO}_2(\text{R})$ 材料可以在较宽的温度范围内存在(图 6(b)). 为了进一步验证氢化 VO_2 的功能性, 本课题组对不同氢化程度的样品进行了热电测试(图 6(c, d)), 虽然氢化的 $\text{VO}_2(\text{R})$ 由于本身较高的对称型而具有高于 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的热导率, 但是金属态的氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 材料具有优异的电导性, 因此, 在近室温的温度区间内仍具有较高的热电优值, 在 210 K 时热电优值最大为 $ZT_{\text{max}} = 0.12$, 氢化 $\text{VO}_2(\text{R-M})$ 在 240.4 K 时得到最大热电优值($ZT_{\text{max}} = 0.089$), 而 $\text{VO}_2(\text{M})$ 在 240 K 时得到

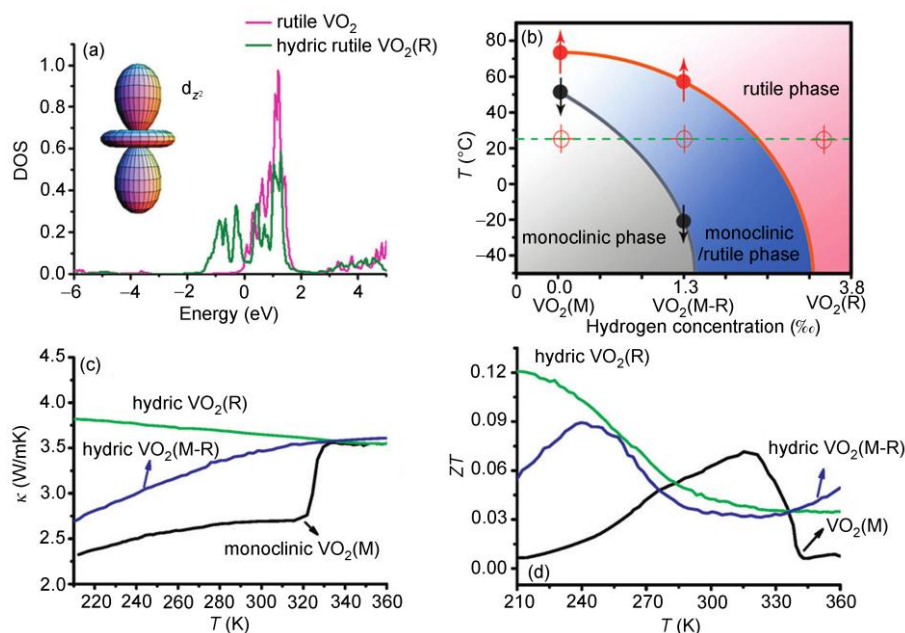


图 6 (a) 氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 中 V d_{z^2} 轨道的态密度图; (b) 相变温度随氢掺杂量的变化趋势, 可以看出, 当氢掺杂量在 3.8% 时, 得到室温下可以稳定存在的 $\text{VO}_2(\text{R})$; (c, d) 氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 、氢化 $\text{VO}_2(\text{R-M})$ 以及 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的热导、热电优值随温度的变化趋势, 可以看出, 虽然氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 具有相对较高的热导系数, 但由于其较高的载流子浓度和高导电性, 氢化 $\text{VO}_2(\text{R})$ 在接近室温时仍具有最大的热电优值^[43]

最高热电优值(仅为 0.071)。通过氢化掺杂来有效控制强关联作用, 进而对本征电子结构以及电荷迁移相关性质进行调控, 可以实现对热电参数的优化, 为得到更高热电优值的材料提供了新的途径。

TiS_2 作为一种强电子关联体系化合物, 由于典型的层状结构特征以及优异的电学行为, 其在能源存储领域有着广泛的应用。对其电学行为的进一步调控和优化, 也为拓展其应用奠定了新的基础。本课题组首次采用剥离氢化的方法获得了氢化的石墨烯类似物——氢化二硫化钛的超薄纳米片, 由于掺杂引入的氢原子向单层 S-Ti-S 骨架注入电子作用, 二维晶格的强电子关联体系相互作用增强, 进而在氢化二硫化钛超薄纳米片中实现了载流子浓度的增大以及超高的导电性, 对单层 TiS_2 的计算结果也证明了电子注入作用对 TiS_2 超薄纳米片导电性提升有着重要的贡献。同时, Ti 仅存在两种可能的价态(+3 和 +4), 从而确保了 H 原子向 S-Ti-S 骨架注入电子将部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 后, 仍能保持原有骨架结构的稳定性。对由该超薄氢化二硫化钛纳米片组装薄膜进行变温电导测试可知, 其电导达到 $6.76 \times 10^4 \text{ S/m}$, 是通过液相法所得的石墨烯及类石墨烯薄膜中的导电

性最优值, 甚至优于导电玻璃 ITO ($1.9 \times 10^4 \text{ S/m}$), 进一步证明了氢化样品的高导电性(图 7)。

同时, 该组装薄膜具有很好的机械性能和耐高压性, 本课题组采用新颖高效的转移方法, 以 PDMS (聚二甲基硅氧烷) 为印章, 采用印章法将该组装膜转移到任意基底上, 并且在转移过程中, 薄膜的稳定性和超高导电性均得到很好的保持, 使之可以作为高导电性柔性电极材料来进行柔性纳米器件的组装。这种氢化的超高导电性超薄纳米片的实现, 为新型微纳器件的设计合成提供了材料基础, 使得更多高稳定性高性能器件的制备成为可能(图 8)。

除了上述氢化的强电子关联体系化合物在热电领域、纳米器件等方面的应用外, 对一些半导体金属氧化物进行氢化处理后, 也可以增大其载流子浓度、提高导电性, 并使得这些氧化物在光催化/光电催化领域的应用大大增强。衡量光催化剂催化性能的标准主要包括两个方面: (1) 对可见光以及红外光的吸收能力, 即催化剂能否利用更宽范围的光来进行催化; (2) 光生载流子, 即对光生电子、空穴复合过程的抑制能力。Mao 课题组^[37]采用 H_2 气氛还原的方法首次得到了氢化 TiO_2 , 氢的掺杂作用使得 TiO_2 由白色变

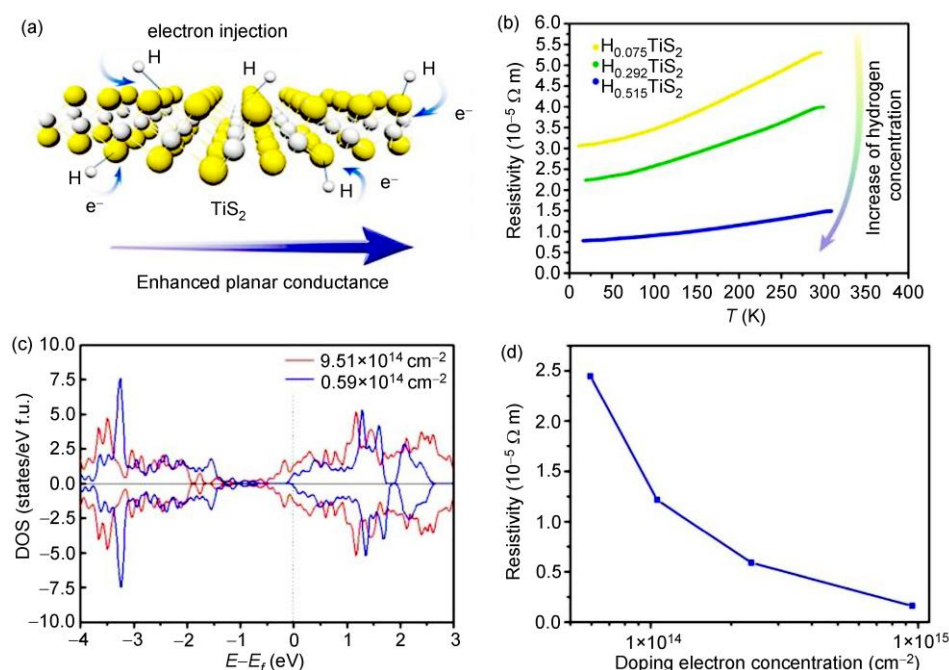


图 7 (a) 氢化 TiS₂ 超薄纳米片超高平面导电性示意图; (b) 氢化 TiS₂ 纳米片变温电导测试结果. 可以看出, 随着氢掺杂量的提高, 氢化 TiS₂ 纳米片的电阻明显减低, H_{0.515}TiS₂ 在室温下的电阻为 $1.84 \times 10^{-5} \Omega$, 电导率高达 $6.76 \times 10^4 \text{ S/m}$; (c) 不同电子掺杂密度的 TiS₂ 单层结构的态密度分布理论计算结果; (d) 不同电子掺杂密度的电阻值拟合结果. 随电子掺杂浓度增大, TiS₂ 纳米片的阻值明显减小^[42]

为黑色, 带隙由 3.3 eV 变为 1.9 eV, 从而增大了 TiO₂ 的光谱吸收范围, 进而提高了 TiO₂ 光催化活性. 但半导体材料导电性较差, 不利于光生载流子的分离过程, 从而降低半导体催化剂的催化活性. 为解决这一问题, Li 课题组通过直接气相氢化的方法合成了一系列氢氧化物, 如氢化 WO₃ 纳米花^[33]、氢化 TiO₂ 纳米线阵列^[39]以及氢化 ZnO 纳米棒阵列^[41]等, 并通过掺杂的氢对半导体本征低导电性进行了优化. 对这些氢化氧化物的光催化活性进行测试后发现, 氢化后的氧化物具有更大的光电流以及更高的光电转化效率, 表现出明显增强的催化活性, 但这些氧化物的带隙在氢化后并未发生明显变化, 因此, 这种催化活性的提升主要是由氢化后促进了光生载流子的分离过程导致. 在氢化过程中, 伴随着 H 的掺入, 半导体氧化物中同时有氢空位(V_H)产生, 这些氢空位在半导体氧化物中作为一种浅施主能级, 可以对半导体的本征性质进行有效调控, 增大载流子浓度, 进而提升半导体氧化物的导电性, 促进光生载流子在金属氧化物表面的分离, 抑制光生载流子的复合, 从而大大提升催化活性.

此外, 对一些金属氧化物进行氢化处理后, 其在能量存储领域的应用性也大大增强. 例如, Yang 等^[40]通过直接气相还原氢化的方法合成了一种新颖的核壳结构复合电极, 内核为氢化的单晶 ZnO, 外壳为 ZnO 掺杂 MnO₂, 氢化的内核具有较高的导电性, 解决了 MnO₂ 的低导电性问题, 使得其电容行为进一步增强. 在 Na₂SO₄ 溶液体系中, 采用三电极法以 Ag/AgCl 为参比电极, 石墨棒为对电极, 对该氢化材料的电容行为进行测试, 当电流密度为 1 mA/cm² 时, 该氢化电极材料的面积比容量为 138.7 mF/cm², 质量比容量为 1260.9 F/g, 高于其他锰氧化化合物的容量; 同时, 以聚乙烯醇(PVA)/LiCl 为电解液, 将其组装为柔性全固态对称电容器后, 电流密度为 0.5 mA/cm² 时, 其比容量达到 26 mF/cm² (325 mF/cm³), 超过了其他报道的全固态电容器. Lu 等^[50]以气相氢化还原的方法合成了一系列氢化 TiO₂ (H-TiO₂)核壳纳米线结构, 并以 H-TiO₂@MnO₂ 为正极, H-TiO₂@C 为负极, 组装了非对称的柔性固态电容器, 该电容器的电压窗口为 1.8 V, 比容量高达 139.6 F/g, 体积能量密度和体积功率密

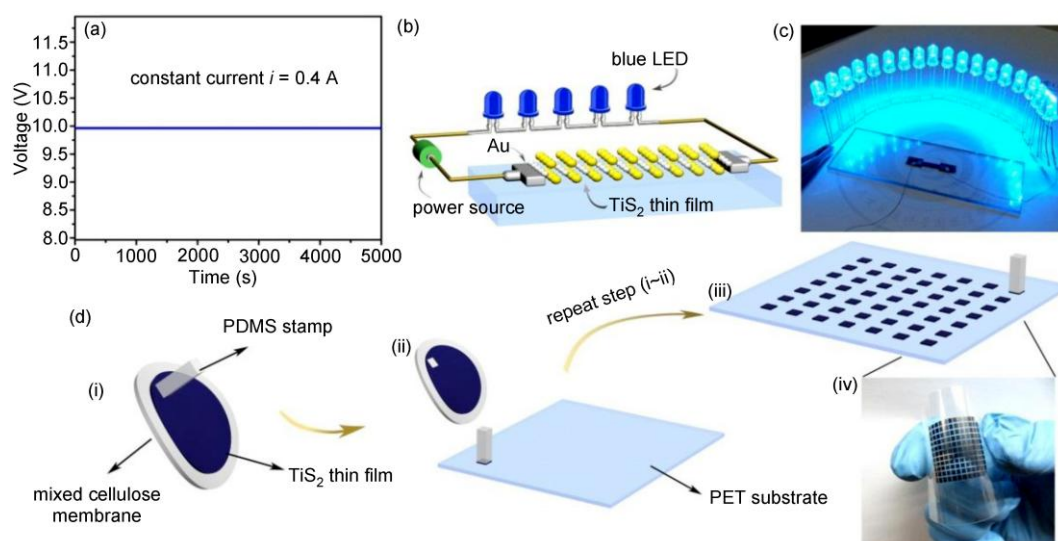


图 8 (a) 超薄氢化 TiS_2 纳米片组装薄膜的电压-时间曲线, 表明组装膜具有高导电性及高稳定性; (b) 组装膜电极测试示意图; (c) 电极稳定性测试示意图; (d) 电极转移过程示意图(i, ii)及电极阵列模型(iii, iv)^[42]

度分别为 0.30 mW h/cm^3 (59 W h/kg)和 0.23 W/cm^3 (45 kW/kg). 这种优异的电容行为主要受益于氢化作用带来的高 TiO_2 导电性. Shen 等^[32]通过气相氢化的方法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线阵列中引入 Ti^{3+} , 实现了对其性质的优化, 获得了高的导电性纳米材料. 以此为电极材料组装的锂离子电池具有高容量(0.2 C 时容量为 173 mA h/g)和优异的倍率性能(30 C 时容量为 121 mA h/g)以及良好的循环性(5 C 时循环 100 次后容量损失仅 5%). 这种氢化电极材料在电容器、电池等能量储存与转化器件中的优良性能, 进一步拓展了氢化材料的应用体系, 也为设计实现更高效率的能源器件奠定了坚实的基础.

4 总结与展望

作为一种新颖的性质调控手段, 运用氢化方法处理低维无机固体材料, 能够在原子尺度上实现对材料的电子结构和本征物理性质的优化, 提高材料的载流子浓度、迁移率等物理性质, 从而使其在纳米器件构筑、能源存储与转化以及催化等领域有着更加

广阔的应用前景. 探索合适的方法以实现对不同类型的低维无机材料的氢化调控已成为当前研究的热点. 本文综述了近年来发展的氢化调控方法, 包括直接气相氢化法、剥离取代氢化法、原位分解氢化法和电场调控氢化法, 并对氢化后材料在热电、催化、能源存储等方面的应用进行了概述.

利用上述合成方法, 已实现了对诸多低维无机功能材料体系的氢化调控, 如二维石墨烯、一维半导体金属氧化物纳米阵列和纳米颗粒, 以及一些强关联化合物 VO_2 、 TiS_2 等. 这些材料在氢化后表现出明显的电子结构改善, 如较高的热电优值、高导电性和载流子浓度以及明显增强的光捕获能力. 但是, 目前这些氢化处理方法通常对氢化前驱物的晶体结构具有选择性, 因此, 在应用中依然存在局限性. 此外, 对氢化材料的功能与其微观结构的关联规律还需进一步深入探索, 特别是建立清晰的氢化处理低维无机结构的作用机制模型依然有待完善. 这需要不断探索新的更具普适性的氢化调控方法并深入研究其微观原子尺度反应机制, 从而为低维无机功能材料的实际应用奠定理论基础.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划项目(973 项目, 2009CB939901)、国家自然科学基金项目(11074229, 11079004, 11132009, J1030412)、教育部新世纪优秀人才支持计划, 以及中央高校基本科研业务费专项资金(WK2340000035, WK2310000024)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Jang HW, Felker DA, Bark CW, Wang Y, Niranjana MK, Nelson CT, Zhang Y, Su D, Folkman CM, Baek SH, Lee S, Janicka K, Zhu Y, Pan XQ, Fong DD, Tsymbal EY, Rzechowski MS, Eom CB. Metallic and insulating oxide interfaces controlled by electronic correlations. *Science*, 2011, 331: 886–889
- 2 Malvankar NS, Vargas M, Nevin KP, Franks AE, Leang C, Kim BC, Inoue K, Mester T, Covalla SF, Johnson JP, Rotello VM, Tuominen MT, Lovley DR. Tunable metallic-like conductivity in microbial nanowire networks. *Nat Nano*, 2011, 6: 573–579
- 3 Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281: 951–956
- 4 Kim J, Wong CY, Scholes GD. Exciton fine structure and spin relaxation in semiconductor colloidal quantum dots. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1037–1046
- 5 Tokura T. Correlated-electron physics in transition-metal oxides. *Phys Today*, 2003, 56: 50 – 55
- 6 Pernot G, Stoffel M, Savic I, Pezzoli F, Chen P, Savelli G, Jacquot A, Schumann J, Denker U, Mönch I, Deneke C, Schmidt OG, Rampoux JM, Wang S, Plissonnier M, Rastelli A, Dilhaire S, Mingo N. Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers. *Nat Mater*, 2010, 9: 491–495
- 7 Qu L, Liu Y, Baek JB, Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 1321–1326
- 8 Wang Y, Shao Y, Matson DW, Li J, Lin Y. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS Nano*, 2010, 4: 1790–1798
- 9 Jeon IY, Choi HJ, Jung SM, Seo JM, Kim MJ, Dai L, Baek JB. Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2012, 135: 1386–1393
- 10 Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem Rev*, 2012, 112: 6027–6053
- 11 Yoo E, Nakamura J, Zhou H. N-doped graphene nanosheets for Li-air fuel cells under acidic conditions. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6928–6932
- 12 Some S, Kim J, Lee K, Kulkarni A, Yoon Y, Lee S, Kim T, Lee H. Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors. *Adv Mater*, 2012, 24: 5481–5486
- 13 Chang DW, Lee EK, Park EY, Yu H, Choi HJ, Jeon IY, Sohn GJ, Shin D, Park N, Oh JH, Dai L, Baek JB. Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8981–8988
- 14 Eda G, Fujita T, Yamaguchi H, Vohry D, Chen M, Chhowalla M. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. *ACS Nano*, 2012, 6: 7311–7317
- 15 Zak A, Feldman Y, Lyakhovitskaya V, Leitus G, Popovitz-Biro R, Wachtel E, Cohen H, Reich S, Tenne R. Alkali metal intercalated fullerene-like MS₂ (M = W, Mo) nanoparticles and their properties. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4747–4758
- 16 Mattheiss LF. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys Rev B*, 1973, 8: 3719–3740
- 17 Lee S, Cheng C, Guo H, Hippalgaonkar K, Wang K, Suh J, Liu K, Wu JQ. Axially engineered metal-insulator phase transition by graded doping VO₂ nanowires. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4850–4855
- 18 Gu Q, Falk A, Wu JQ, Ouyang L, Park H. Current-driven phase oscillation and domain-wall propagation in W_xV_{1-x}O₂ nanobeams. *Nano Letters*, 2007, 7: 363–366
- 19 Strelcov E, Tselev A, Ivanov I, Budai JD, Zhang J, Tischler JZ, Kravchenko I, Kalinin SV, Kolmakov A. Doping-based stabilization of the M2 phase in free-standing VO₂ nanostructures at room temperature. *Nano Letter*, 2012, 12: 6198–6205
- 20 Xia T, Chen XB. Revealing the structural properties of hydrogenated black TiO₂ nanocrystals. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2983–2989
- 21 Tang Q, Li YF, Zhou Z, Chen YS, Chen ZF. Tuning electronic and magnetic properties of Wurtzite ZnO nanosheets by surface hydrogenation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 2442–2447
- 22 Li FY, Chen ZF. Tuning electronic and magnetic properties of MoO₃ sheets by cutting, hydrogenation, and external strain: A computational investigation. *Nanoscale*, 2013, 5: 5321–5333
- 23 Pumera M, Wong CHA. Graphane and hydrogenated graphene. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5987–5995
- 24 Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen XS, Kawazoe Y, Jena P. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet. *Nano Lett*, 2009, 9: 3867–3870
- 25 Shkrebtii AI, Heritage E, McNelles P, Cabellos JL, Mendoza BS. Graphene and graphane functionalization with hydrogen: Electronic and optical signatures. *Phys Status Solidi C*, 2012, 9: 1378–1383
- 26 Shin JY, Joo JH, Samuelis D, Maier J. Oxygen-deficient TiO_{2-δ} nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium

- batteries. *Chem Mater*, 2011, 24: 543–551
- 27 Jiang XD, Zhang YP, Jiang J, Rong YS, Wang YC, Wu YC, Pan CX. Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO₂: A positron annihilation study. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 22619–22624
- 28 Hong WK, Park JB, Yoon J, Kim BJ, Sohn JI, Lee YB, Bae TS, Chang SJ, Huh YS, Son B, Stach EA, Lee T, Welland ME. Hydrogen-induced morphotropic phase transformation of single-crystalline vanadium dioxide nanobeams. *Nano Lett*, 2013, 13: 1822–1828
- 29 Zheng ZK, Huang BB, Lu JB, Wang ZY, Qin XY, Zhang XY, Dai Y, Whangbo MH. Hydrogenated titania: Synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun*, 2012, 48: 5733–5735
- 30 Li GC, Zhang ZH, Peng HR, Chen KZ. Mesoporous hydrogenated TiO₂ microspheres for high rate capability lithium ion batteries. *RSC Adv*, 2013, 3: 11507–11510
- 31 Pan X, Zhao Y, Ren GF, Fan ZY. Highly conductive VO₂ treated with hydrogen for supercapacitors. *Chem Commun*, 2013, 49: 3943–3945
- 32 Shen LF, Uchaker E, Zhang XG, Cao GZ. Hydrogenated Li₄Ti₅O₁₂ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24: 6502–6506
- 33 Wang GM, Ling YC, Wang HY, Yang XY, Wang CC, Zhang JZ, Li Y. Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6180–6187
- 34 Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, Morozov SV, Blake P, Halsall MP, Ferrari AC, Boukhvalov DW, Katsnelson MI, Geim AK, Novoselov KS. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 2009, 323: 610–613
- 35 Matis BR, Burgess JS, Bulat FA, Friedman AL, Houston BH, Baldwin JW. Surface doping and band gap tunability in hydrogenated graphene. *ACS Nano*, 2011, 6: 17–22
- 36 Khare BN, Meyyappan M, Cassell AM, Nguyen CV, Han J. Functionalization of carbon nanotubes using atomic hydrogen from a glow discharge. *Nano Lett*, 2001, 2: 73–77
- 37 Chen XB, Liu L, Yu PY, Mao SS. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, 331: 746–750
- 38 Lu XH, Wang GM, Zhai T, Yu MH, Gan JY, Tong YX, Li Y. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Lett*, 2012, 12: 1690–1696
- 39 Wang GM, Wang HY, Ling YC, Tang YC, Yang XY, Fitzmorris RC, Wang CC, Zhang JZ, Li Y. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett*, 2011, 11: 3026–3033
- 40 Yang PH, Xiao X, Li YZ, Ding Y, Qiang PF, Tan XH, Mai WJ, Lin ZY, Wu WZ, Li TQ, Jin HY, Liu PY, Zhou J, Wong CP, Wang ZL. Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems. *ACS Nano*, 2013, 7: 2617–2626
- 41 Lu XH, Wang GM, Xie SL, Shi JY, Li W, Tong YX, Li Y. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over hydrogenated ZnO nanorod arrays. *Chem Commun*, 2012, 48: 7717–7719
- 42 Lin CW, Zhu XJ, Feng J, Wu CZ, Hu SL, Peng J, Guo YQ, Peng LL, Zhao JY, Huang JL, Yang JL, Xie Y. Hydrogen-incorporated TiS₂ ultrathin nanosheets with ultrahigh conductivity for stamp-transferrable electrodes. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5144–5151
- 43 Wu CZ, Feng F, Feng J, Dai J, Peng LL, Zhao JY, Yang JL, Si C, Wu ZY, Xie Y. Hydrogen-incorporation stabilization of metallic VO₂(R) phase to room temperature, displaying promising low-temperature thermoelectric effect. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13798–13801
- 44 Ji H, Wei J, Natelson D. Modulation of the electrical properties of VO₂ nanobeams using an ionic liquid as a gating medium. *Nano Lett*, 2012, 12: 2988–2992
- 45 Yuan H, Shimotani H, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M, Iwasa Y. Hydrogenation-induced surface polarity recognition and proton memory behavior at protic-ionic-liquid/oxide electric-double-layer interfaces. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6672–6678
- 46 Ye XC, Chen J, Murray CB. Polymorphism in self-assembled AB₆ binary nanocrystal superlattices. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2613–2620
- 47 Zhao YX, Dyck JS, Hernandez BM, Burda C. Enhancing thermoelectric performance of ternary nanocrystals through adjusting carrier concentration. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4982–4983
- 48 Goodenough JB, Hong HYP. Structures and a Two-band model for the system V_{1-x}Cr_xO₂. *Phys Rev B*, 1973, 8: 1323–1331
- 49 Mitsumata T, Sakai K, Takimoto J. Giant reduction in dynamic modulus of κ -carrageenan magnetic gels. *J Phys Chem C*, 2006, 110: 20217–20223
- 50 Lu XH, Yu MH, Wang GM, Zhai T, Xie SL, Ling YC, Tong YX, Li Y. H-TiO₂@MnO₂/H-TiO₂@C core-shell nanowires for high performance and flexible asymmetric supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 267–272

Hydrogenation and modulation of the low dimensional inorganic functional materials

SUN Xu, GUO YuQiao, PENG Xu, WU ChangZheng^{*}, XIE Yi

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale; University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^{*}Corresponding author (email: czwu@ustc.edu.cn)

Abstract: The modulation of the intrinsic properties of the low dimensional functional materials is mainly relied on the heteroatom doping. However, the distortion and even destruction of the pristine structure is inevitable due to the crystal symmetry changes caused by the embedded heterogeneous atoms. And it is still challenging to modulate the functionality of inorganic materials upon the pristine stable structure. The incorporation of hydrogen, which is the lightest atom, can bring about the fine modulated intrinsic properties within the pristine stable structure, such as higher carrier concentration as well as high conductivity, paving the new way for the regulation of the low dimensional inorganic materials. We put forward the effective hydrogenation strategies and its modulation effect for the pristine electronic structure, which makes it possible for the wide application of function materials in energy, electronic devices and catalysis.

Keywords: hydrogenation, functional material, low-dimensional, property modulation