

NH₄⁺ 扩层 MoS₂ 的制备及其储锌性能研究

李涛¹, 曹鹏飞¹, 胡力涛¹, 夏勇¹, 陈一¹, 刘跃军¹, 孙翱魁^{1,2}

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 株洲 412007; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 二硫化钼(MoS₂)作为水系锌离子电池的正极材料, 受到锌离子(Zn²⁺)与主体框架之间的强静电相互作用表现出缓慢的反应动力学。并且 MoS₂ 的层间距较窄难以嵌入大尺寸水合 Zn²⁺, 导致 MoS₂ 电极呈现出较低的放电比容量。本研究通过一种简单的氨水辅助水热法制备了 NH₄⁺ 扩层的二硫化钼(MoS₂-N)电极, 氨水分解产生的氨气在促进硫代乙酰胺水解和提供还原性 S²⁻ 的同时, 还会产生大量 NH₄⁺ 作为插层离子, 将 MoS₂ 的层间距由 0.62 nm 扩展至 0.92 nm, 进而大大降低了 Zn²⁺ 嵌入能垒(改性电极的电荷转移电阻 R_{ct} 低至 35 Ω)。当电流密度为 0.1 A·g⁻¹ 时, MoS₂-N 电极的初始放电比容量相比未扩层的 MoS₂ 电极提高了 1 倍, 高达 149.9 mAh·g⁻¹。同时在 1.0 A·g⁻¹ 电流密度下放电比容量稳定在 110 mAh·g⁻¹ 左右, 循环 200 圈后库仑效率将近 100%。本研究提出的氨水辅助扩层法, 丰富了提升 MoS₂ 电化学性能的改策策略, 为后续的正极材料开发提供了新的思路。

关键词: MoS₂; 氨水辅助扩层; 正极材料; 水系锌离子电池; 二维材料

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

NH₄⁺ Assisted Interlayer-expansion of MoS₂: Preparation and Its Zinc Storage Performance

LI Tao¹, CAO Pengfei¹, HU Litao¹, XIA Yong¹, CHEN Yi¹, LIU Yuejun¹, SUN Aokui^{1,2}

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Suffering from strong electrostatic interactions between divalent Zn²⁺ and host framework, molybdenum disulfide exhibits slow reaction kinetics as cathode for aqueous zinc-ion batteries. The narrow layer spacing of MoS₂ is difficulty in accommodating large size insertion of hydrated Zn²⁺, resulting in a lower discharge specific capacity. Here, NH₄⁺ expanded MoS₂-N was prepared by a simple ammonia-assisted hydrothermal. The result showed that the ammonia promoted hydrolysis of thioacetamide to provide reduced S²⁻ and generated a large amount of NH₄⁺ as intercalating particles. These particles expanded the layer spacing of pristine MoS₂ from 0.62 nm to 0.92 nm, greatly reducing the Zn²⁺ inserting energy barrier (with its charge transfer resistance of MoS₂-N only 35 Ω), and increased the discharge specific capacity to 149.9 mAh·g⁻¹ at the current density of 0.1 A·g⁻¹, 2 times that of MoS₂ electrode without NH₄⁺ expansion. Consequently, it exhibited a stable discharge capacity of about 110 mAh·g⁻¹ at the current density of 1.0 A·g⁻¹ with nearly 100% Coulombic efficiency after 200 cycles. The approach of ammonia-assisted layer

收稿日期: 2022-04-23; 收到修改稿日期: 2022-05-31; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 湖南省自然科学基金(2021JJ30215); 湖南省教育厅科学研究项目(21A0363)

Hunan Provincial Natural Science Foundation (2021JJ30215); Scientific Research Project of Hunan Provincial Department of Education (21A0363)

作者简介: 李涛(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 17404200515@stu.hut.edu.cn

LI Tao (1998-), male, Master candidate. E-mail: 17404200515@stu.hut.edu.cn

通信作者: 孙翱魁, 副教授. E-mail: aksun@hut.edu.cn

SUN Aokui, associate professor. E-mail: aksun@hut.edu.cn

expansion proposed in this study enriches the modification strategy to enhance the electrochemical performance of MoS₂ and provides a new idea for subsequent cathode development.

Key words: MoS₂; ammonia-assisted interlayer-expansion; cathode material; aqueous zinc ion battery; 2D material

水系锌离子电池具有氧化还原电位低, 离子电导率、工作电压/能量密度和理论比容量高, 安全稳定, 成本低廉和毒性低等优点, 引起了科研人员的广泛关注^[1-2]。但是与有机可充电电池相比, 水系锌离子电池仍然受到狭窄的电化学稳定势窗(ESPW)、有限的放电容量、复杂的副作用和低工作电压的影响^[3-4]。开发合适的正极材料是缓解上述问题的有效途径之一^[5-6]。二硫化钼(MoS₂)属于过渡金属二硫化物(TMDs), 其类石墨烯层状结构具有带隙及电子可调控性, 被广泛用作锂/钠离子电池和超级电容器等电化学储能领域^[7]。但稳态下 MoS₂ 一般为半导体 2H 相, 固有的低离子/电子电导率以及正二价 Zn²⁺ 与主体框架之间的强静电相互作用^[8], 共同导致了缓慢的 Zn²⁺ 嵌入动力学。且较窄的层间距难以容纳大尺寸水合 Zn²⁺, 活性位点利用不足, 导致放电比容量较低^[9-12]。

针对原始 MoS₂ 的缺陷, 研究人员采用多种策略对其进行改性: 1) 层间距工程^[13-15], 通过在 MoS₂ 层状结构之间嵌入客体粒子, 实现层间距扩展, 降低 Zn²⁺ 的插层位垒; 2) 复合相结构^[16-19], 通过引入导电金属 1T 相, 促进离子/电子快速传导; 3) 化学修饰^[20-23], 通过引入空位或者杂元素改变材料电子结构; 4) 与导电材料复合^[24-26], 提升材料整体导电性。其中层间距工程的操作简单灵活, 被研究人员广泛使用。一般情况下嵌入的客体粒子主要来源于钼酸盐原料(钼酸铵、钼酸钠等), 受水解程度的影响, 难以充分发挥扩层效果, 而本工作加入氨水作为插层剂, 液态的氨水能更充分地参与水热反应, 同时氨水分解产生的氨气具有一定推动作用, 促进 NH₄⁺ 的插层。本工作通过氨水辅助水热法成功合成了 NH₄⁺ 扩层 MoS₂(MoS₂-N), 并系统研究了 NH₄⁺ 插层对 MoS₂ 物相结构和电化学性能的影响以及改性电极的储能机理。

1 实验方法

1.1 MoS₂-N 的制备

使用氨水辅助水热法制备了 NH₄⁺ 扩层 MoS₂(MoS₂-N), 分别采用(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(AMT) 作为 Mo 源, 硫代乙酰胺(TAA)作为 S 源, 氨水作为

插层剂提供 NH₄⁺。具体实验方案如下: 称取 1.76 g AMT 和 1.52 g TAA (*n*(Mo):*n*(S)=1:2), 加入到 5 mL 28% (质量分数)的氨水和 45 mL 去离子水的混合溶液中, 搅拌 30 min 后超声 20 min, 将混合溶液转移至 100 mL 反应釜中, 200 °C 保温 24 h。离心收集冷却后的样品, 分别使用 DI 和无水乙醇洗涤, 获得黑色沉淀, 真空环境下 80 °C 烘干 10 h, 得到 NH₄⁺ 扩层的 MoS₂-N, 其结构如图 S1 所示。使用同样的条件但不添加氨水制备 p-MoS₂。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射(XRD, Smartlab SE), 拉曼光谱(Raman, LabRam HR Evolution), X 射线光电子能谱(XPS, Thermo K-Alpha)分析合成材料的物相结构、价态分布及相位组成。采用扫描电镜(SEM, Zeiss Sigma 300)和透射电镜(TEM, Tecnai G2 F20)表征材料的微观形貌及晶格间距。

1.3 电池组装和电化学性能测试

将 MoS₂-N, 乙炔黑(导电剂)和聚偏氟乙烯 PVDF(黏结剂)以质量比 7:2:1 溶于 *N*-甲基吡咯烷酮中, 通过研磨法制成浆料并均匀涂覆于 38 μm (400 目)不锈钢网上, 60 °C 真空烘干, 制成正极极片。负极采用高纯 Zn 箔, 电解液采用 3 mol·L⁻¹ Zn(CF₃SO₃)₂ 水溶液, 组装 CR2016 型扣式电池。采用 LAND-CT3001A 型电池测试系统测试扣式电池的恒电流充/放电, 倍率性能和循环性能。采用 CHI-660D 电化学工作站测试循环伏安测试(CV)和交流阻抗(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1(a)为 MoS₂-N 和 p-MoS₂ 的 XRD 图谱。随着氨水加入, (002)晶面的特征峰发生了蓝移, 证明 MoS₂-N 的 MoS₂ 层间距发生扩展, 不仅在 2θ=14.4° 附近有 p-MoS₂ 的(002)晶面特征峰, 2θ=9.6° 附近同样有扩层后的特征峰。根据布拉格晶体公式的计算结果, 层间距由 0.62 nm 扩展至 0.92 nm, 层间距的扩展尺寸与 NH₄⁺(0.35 nm)相近。NH₄⁺ 不仅可以通过体积效应实现扩层, 同时还能与 MoS₂ 形成(NH₄⁺···S-Mo)氢键, 削弱层间范德瓦尔斯作用力, 降低

Zn^{2+} 的插层能量位垒^[27-29]。 $2\theta=18^\circ$ 附近的新峰可归因于水热反应中嵌入 MoS_2 的结晶水。 $2\theta=34^\circ$ 、 36° 和 58° 附近的衍射峰归属于 MoS_2 (100), (102) 和 (110) 晶面, 这些共同说明 NH_4^+ 成功完成对 MoS_2 的扩层^[30-32]。

采用拉曼光谱进一步对 NH_4^+ 扩层 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的化学组成进行分析, 如图 1(b) 所示。 位于 376 和 406 cm^{-1} 处的两个特征峰分别对应 2H-MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} , 前者代表 Mo-S-Mo 层的面内振动, 后者代表 Mo-S-Mo 的面外振动。 同时, 在光谱内可以观察到归属于 1T 相的 $\text{J}_1(150\text{ cm}^{-1})$, $\text{J}_2(216\text{ cm}^{-1})$, $\text{E}_{1g}(284\text{ cm}^{-1})$, $\text{J}_3(337\text{ cm}^{-1})$ 特征峰以及纵向声学声子模 $195, 238\text{ cm}^{-1}$, 证明 MoS_2 中 $1\text{T}/2\text{H}$ 相共存^[33]。 这可能是由嵌入 NH_4^+ 引发晶格畸变, 使得热力学稳

定的 2H 相开始向 1T 相转变所导致的。

通过 XPS 测试分析 NH_4^+ 扩层 MoS_2 物相组成和价态。 图 2(a) 为 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的 XPS 全谱图。 图 2(b) 的 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 高分辨率 $\text{Mo}3\text{d}$ 谱中, 两个结合能峰分别归属于 $\text{Mo}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{Mo}3\text{d}_{5/2}$ 轨道。 去卷积积分峰后可以看出, 它们分别归属于位于较低结合能处的 2H 相特征峰(232 和 229 eV) 和位于较高结合能处的 1T 相特征峰(231 和 228 eV), 说明 MoS_2 中 $1\text{T}/2\text{H}$ 相共存^[34]。 同时, $\text{MoS}_2\text{-N}$ 高分辨率 $\text{S}2\text{p}$ 谱(图 2(c)) 中有归属于 1T 相(160.8 和 162.3 eV) 和 2H 相(161.8 和 163.5 eV) 的峰, 也证明 NH_4^+ 扩层 MoS_2 中 $1\text{T}/2\text{H}$ 相的共存现象^[35]。 NH_4^+ 嵌入 MoS_2 晶格不仅能够扩大层间距, 还会导致稳定的 2H 相三方棱柱结构发生晶格畸变, 诱导 1T 相形成。 导电金属 1T 相及扩

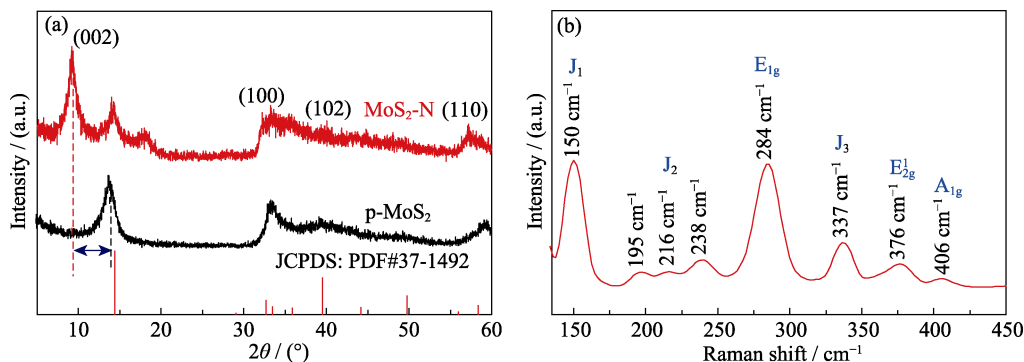


图 1 (a) $\text{MoS}_2\text{-N}$ 和 p-MoS_2 的 XRD 图谱和 (b) $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的拉曼光谱
Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{MoS}_2\text{-N}$ and p-MoS_2 and (b) Raman spectrum of $\text{MoS}_2\text{-N}$

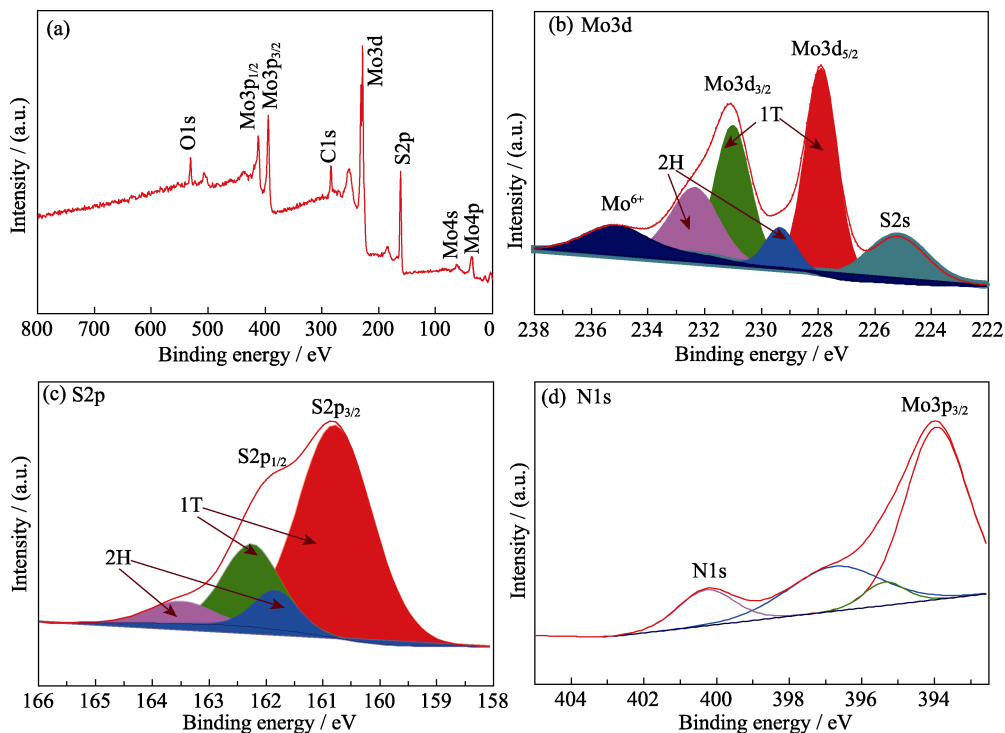


图 2 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的 (a) XPS 总谱, (b) 高分辨率 $\text{Mo}3\text{d}$, (c) $\text{S}2\text{p}$ 和 (d) $\text{N}1\text{s}$ XPS 谱
Fig. 2 (a) Total survey, (b) $\text{Mo}3\text{d}$, (c) $\text{S}2\text{p}$ and (d) $\text{N}1\text{s}$ high resolution XPS spectra of $\text{MoS}_2\text{-N}$

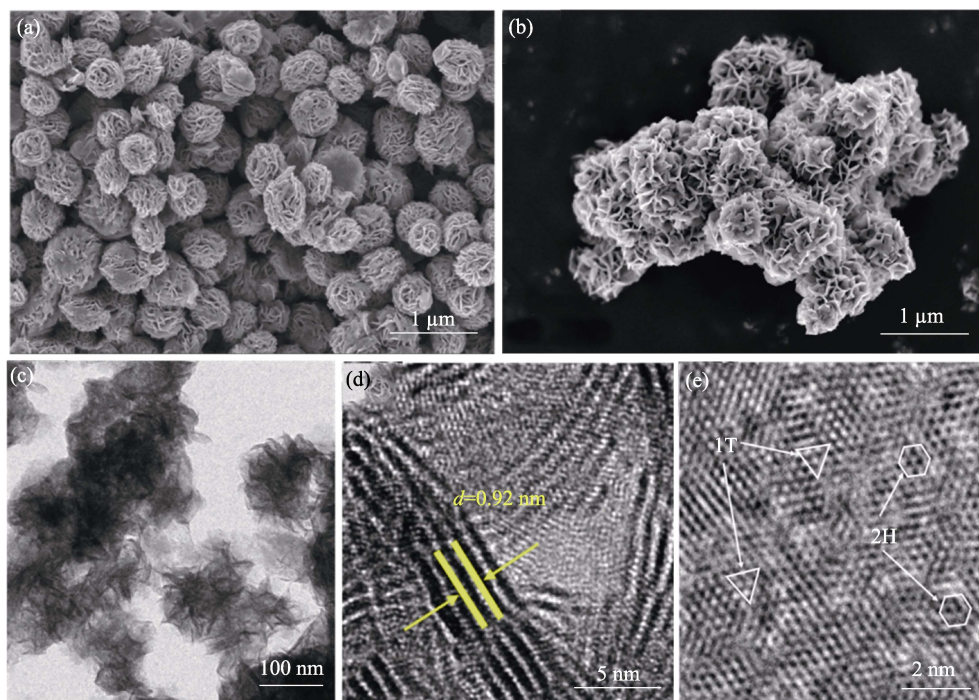


图 3 (a)p-MoS₂ 的 SEM 照片, MoS₂-N 的 (b)SEM、(c, d)TEM 和 (e)HRTEM 照片
Fig. 3 (a) SEM image of p-MoS₂; (b) SEM, (c, d) TEM and (e) HRTEM images of MoS₂-N

展的层间距为离子的快速转移和氧化还原反应提供更多暴露的活性中心, 从而提升电化学性能。同时, 在图 2(d)的 MoS₂-N 高分辨率 N1s 谱的~400 eV 处有一个明显的特征峰, 归属于 N1s, 这说明 NH₃ 和 NH₄⁺ 成功插入 MoS₂-N 的层中。

通过 SEM 和 TEM 进一步观察 p-MoS₂ 和 MoS₂-N 的微观形貌。图 3(a)中 p-MoS₂ 由大小均匀的纳米片组成的球状结构团聚而成, 纳米片生长紧密, 空隙较小。而图 3(b)中 MoS₂-N 的纳米片之间空隙较大且团聚程度较低, 这可能是由氨气的推动作用所导致的。从图 3(c, d)的 TEM 照片中可以看出成功合成了由大小均匀的纳米片组成的球状结构, 且经过 NH₄⁺ 扩层的(002)晶面层间距变为 0.92 nm, 与 XRD 的结果相吻合。1T/2H 相的共存现象同样可以在图 3(e)的 HRTEM 照片中看到, 代表 1T 相的三角单元晶胞和代表 2H 相的蜂窝单元晶胞均匀分布在 MoS₂-N 晶面上, 且两者的界面没有明显缺陷, 体现了它们之间较好的相容性。

2.2 电化学性能分析

图 4(a, b)分别为 MoS₂-N 和 p-MoS₂ 在不同电流密度下的恒电流充放电(Galvanostatic charge/discharge, GCD)曲线。当电流密度为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 A·g⁻¹ 时, p-MoS₂ 电极的初始放电比容量分别为 78.9、67.9、57.5、49.3 和 42 mAh·g⁻¹, 而 MoS₂-N 电极的初始放电比容量高达 149.9、136.9、123.0、112.2 和 102 mAh·g⁻¹, 约为 p-MoS₂ 初始放电比容量

的 2 倍。

图 4(c)为 MoS₂-N 和 p-MoS₂ 在不同电流密度下的倍率性能, 可以看出随着 MoS₂-N 电极的电流密度从 0.1 A·g⁻¹ 逐渐增加至 2.0 A·g⁻¹, 最后再回到 0.1 A·g⁻¹, 其放电比容量从 152.4 下降到 90, 又恢复到 150.1 mAh·g⁻¹, 比容量保持率高达 98.4%, 表现出优异的倍率性能。

图 4(d)为 1.0 A·g⁻¹ 电流密度下 MoS₂-N 与 p-MoS₂ 的循环性能对比。MoS₂-N 电极的初始放电比容量高达 112.6 mAh·g⁻¹, 在 200 次循环后几乎没有容量损耗, 放电比容量稳定在~110 mAh·g⁻¹, 且整个测试过程中库仑效率(CE)始终维持在接近 100%, 呈现出优异的循环稳定性。相反, p-MoS₂ 电极的初始放电比容量要小得多, 只有 48.7 mAh·g⁻¹, 且在 120 次循环后容量开始逐步下降。这可能是由于 NH₄⁺ 既可以扩展层间距, 提升材料容量, 又可以“支撑”MoS₂ 的层间距, 在 Zn²⁺ 的嵌入/脱附过程中起到稳定材料整体框架的作用。

为了进一步评估 NH₄⁺ 插层对 MoS₂ 电化学性能的提升作用, 将 MoS₂-N 以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 500 °C, 除去 MoS₂ 层间的客体粒子, 然后退火除去 NH₄⁺, 样品记为 A-MoS₂-N。以此为活性物质制备正极片进行电化学测试。从图 S2 可以看出, A-MoS₂-N 在 0.1 A·g⁻¹ 下的放电比容量仅有 27.5 mAh·g⁻¹。在 1.0 A·g⁻¹ 电流密度下的循环性能测试中, 虽然随着循环圈数增加, 比容量出现缓慢

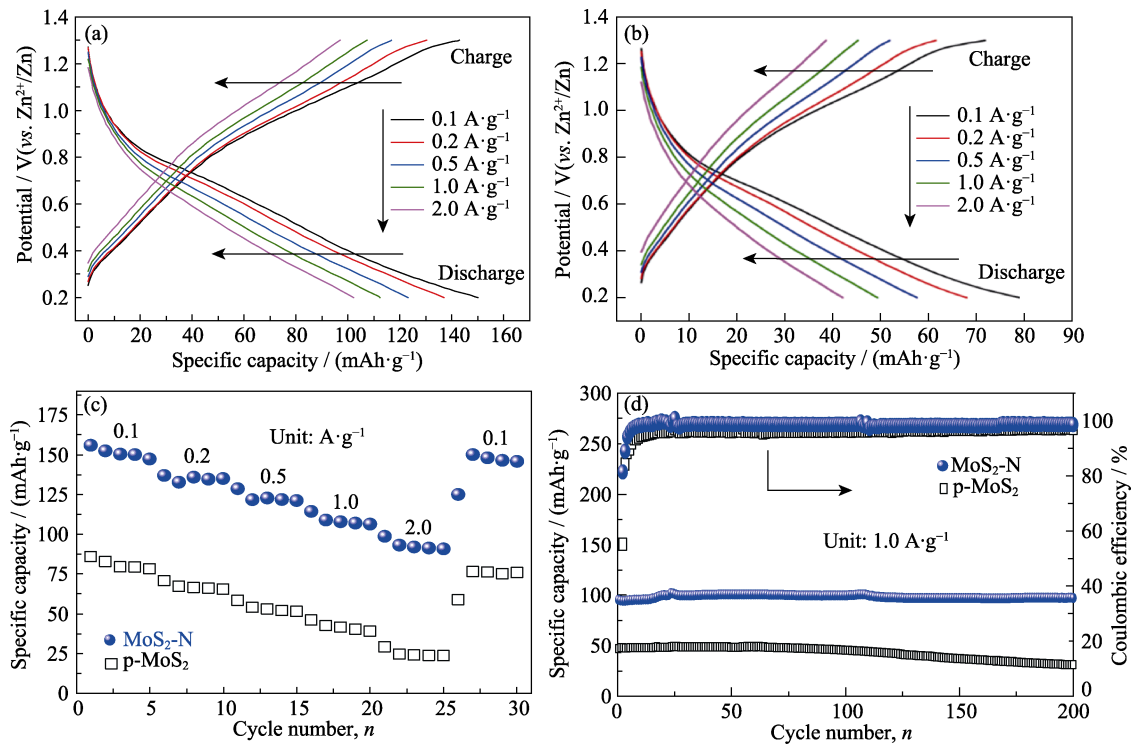
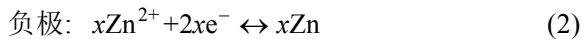
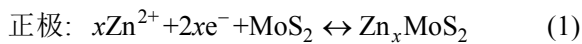


图 4 (a) $\text{MoS}_2\text{-N}$ 和 (b) p-MoS_2 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线, (c) $\text{MoS}_2\text{-N}$ 和 p-MoS_2 在不同电流密度下的倍率性能和 (d) 在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能

Fig. 4 GCD curves under different current densities of (a) $\text{MoS}_2\text{-N}$ and (b) p-MoS_2 , (c) rate capabilities under different current densities and (d) cyclic performance at $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\text{MoS}_2\text{-N}$ and p-MoS_2
Colorful figures are available on website

地活化提升, 但始终没有超过 $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。去除 NH_4^+ 前后电化学性能差异如此之大, 说明 NH_4^+ 对扩展层间距, 提升 MoS_2 容量有着至关重要的作用。

当 MoS_2 用于单电子作为载流子的电池体系时, 理论容量约为 $670 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电下的放电比容量为 $149.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据电化学反应式(1)和式(2)可以计算得出, 在 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极体系中, 每个 MoS_2 分子中可以嵌入 0.44 个 Zn^{2+} 。



2.3 储能机理分析

为了探究 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极电化学性能提升的原因, 进一步测试、分析其储能机理。对 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 在不同扫描频率 ($0.2\sim 1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下进行循环伏安测试 (CV) 及后续的计算验证。如图 5(a) 所示, 不同扫速下的 CV 曲线在 $0.7/1.0 \text{ V}$ 电位处都有一对明显的氧化还原特征峰, 这对应 Zn^{2+} 的嵌入/脱附。随着扫速递增, CV 曲线仍保持稳定的形状, 且还原峰 (Peak 2) 轻微蓝移, 氧化峰 (Peak 1) 轻微红移, 这是由于扩散阻抗增大所造成的。偏移程度较小, 也体现了 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极较低的极化程度。 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极的

电化学行为可以通过不同扫速下峰值电流 (i) 和扫描速度 (v) 代入幂律公式进行定性分析。幂律公式如式 (3) 和式 (4) 所示:

$$i = av^b \quad (3)$$

$$\lg i = \lg a + b \lg v \quad (4)$$

其中, a 和 b 为可调节参数^[36]。 b 是判断电化学行为是扩散行为主导还是赝电容行为主导的标准。通常 b 在 $0.5\sim 1.0$ 之间。在扩散行为主导的体系中, b 接近 0.5 , 而在赝电容行为主导的体系中, b 接近 1.0 ^[37]。 b 可以通过 $\lg i$ 和 $\lg v$ 之间的斜率来计算。如图 5(b) 所示, 本体系中氧化峰 (Peak 1) 和还原峰 (Peak 2) 处的 b 分别为 0.86 和 0.85 , 说明 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极的电化学动力学行为主要是由表面赝电容主导控制。

除此之外, 扩散主导和赝电容主导占整个电化学过程的贡献比例可以通过幂律公式的另一种形式进行定量计算, 如式 (5) 所示:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (5)$$

其中, k_1 和 k_2 是随峰值电流 (i) 变化的参数, 如图 5(c) 所示。 $k_1 v$ 代表赝电容控制主导部分, $k_2 v^{1/2}$ 代表扩散控制主导部分^[38]。如图 5(d) 所示, 通过计算, 随着扫描速度从 0.2 增加至 $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 表面赝电容主

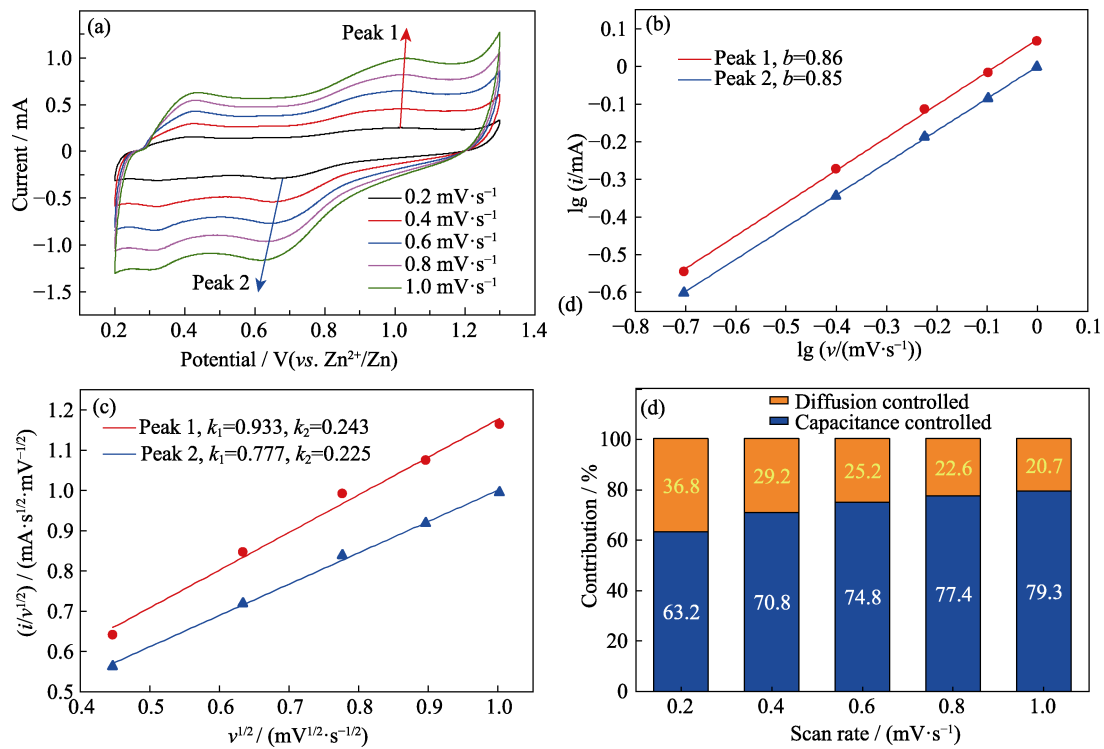


图 5 储能机理分析

Fig. 5 Analysis of energy storage mechanism

(a) CV curves at different scan rates from 0.2 to 1.0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) Fitting lines of $\lg i$ vs. $\lg v$; (c) Fitting lines of $v^{1/2}$ vs. $i/v^{1/2}$; (d) Histogram of capacitive-controlled (blue) and diffusion-controlled (orange) distributions at different scan rates for of $\text{MoS}_2\text{-N}$ electrode
Colorful figures are available on website

导行为的贡献率由 63.2% 提升至 79.3%。赝电容主导行为的高贡献率来源于载流子在 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 片层结构与电解液之间的高效传质, 同时嵌入 NH_4^+ , 使晶格发生畸变, 纳米片表面的活性位点显著增多, 进一步促进了赝电容对电化学行为的控制。

图 S3(a) 为 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 在经历不同循环次数后的电化学阻抗测试 Nyquist 图。图中的 Nyquist 曲线均由两部分组成, 其中高频率半圆部分代表电极与电解液之间的电荷转移电阻 R_{ct} , 低频率斜线部分代表载流子在电极内部扩散的 Warburg 阻抗 W_1 ^[39-40], 两者通过图中等效电路所示方式进行组合。通过 ZView 软件拟合计算, NH_4^+ 扩层改性电极 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 和 p-MoS_2 在首次循环时的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 35 和 145 Ω 。在开始的几个循环中电极发生活化, 循环 10 圈后电极的电荷转移电阻均显著降低, $\text{MoS}_2\text{-N}$ 降至 11 Ω , p-MoS_2 降至 86 Ω 。相比 p-MoS_2 , $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极的电荷转移电阻更低, 这可能是由于嵌入 NH_4^+ 使电子结构发生改变, 1T 相含量更高, 具有高离子/电子电导率的导电金属 1T 相能够有效促进电子和电荷转移, 同时扩展的层间距降低了 Zn^{2+} 插层的能量位垒, 缩短了 Zn^{2+} 的扩散路程, 使改性 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极具有快速反应动力学。随着循环次数进一步增加至 200 圈, $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的 R_{ct} 继续增大至 120 Ω , 但仍然小于 p-MoS_2 ,

这可能是由于随着循环次数增加, 电解液中产生的 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ZHS) 沉积于正极材料表面, 使得电荷转移电阻缓慢增大所导致的^[41-42]。

为了探究 NH_4^+ 扩层 MoS_2 电极体系中 Zn^{2+} 的储存机理, 对 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极进行了异位 XRD 和 XPS 测试。图 S3(b) 为 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极在不同放电深度的异位 XRD 图谱。在放电过程中 (A 至 C), $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极的 (002) 晶面特征峰从初始的 9.66° 左移至 8.5° , 且峰型变宽, 说明 Zn^{2+} 嵌入主体框架形成 Zn_xMoS_2 , 层间距从初始的 0.92 nm 扩展至 1.04 nm。在接下来的充电过程中 (C 至 E), (002) 晶面衍射峰从 8.5° 回到 9.06° , 对应 Zn^{2+} 从 Zn_xMoS_2 脱出, (002) 晶面衍射峰并没有恢复初始位置, 说明有部分 Zn^{2+} 没有从电极材料中脱出。

从图 S3(c) 高分辨率 Zn2p 轨道的异位 XPS 谱图中同样可以观察到 Zn^{2+} 的可逆嵌入/脱附行为, 初始状态的 NH_4^+ 扩层 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 电极没有与 Zn 相关的特征峰。当放电到 0.2 V 时, 在 1045 和 1022 eV 处出现归属于 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 轨道的两个特征峰。经过去卷积化分峰后, 这两个峰均可分为两部分, 一是嵌入主体的 Zn^{2+} , 另一部分是电解液中因赝电容作用吸附于表面的 Zn^{2+} 。当完全充电至 1.3 V 时, 代表嵌入主体的 Zn^{2+} 部分的特征峰消失, 仅留下的特

征峰对应表面赝电容吸附的 Zn^{2+} 部分, 这也体现了 Zn^{2+} 的可逆嵌入脱附。而由于嵌入 Zn^{2+} , MoS_2 主体发生了元素价态变化, 该变化可以在高分辨率 Mo3d 的异位 XPS 谱图(图 S3(d))中观测到。当完全放电至 0.2 V, 随着 Zn^{2+} 嵌入, 主体的电子结构发生变化, 2H 相向 1T 相转移(2H 相含量由 25.6% 降至 10.4%), 但 1T 相含量并没有增加, 反而由 65.6% 降至 25.9%, 这是因为暴露在电极表面的 1T 相不稳定, 极易被氧化为 Mo^{6+} , 所以代表 Mo^{6+} 的特征峰显著增强。但完全充电至 1.3 V, 1T 相含量与初始态相比从 65.6% 降至 59.3%, 这说明 1T 随着 Zn^{2+} 脱出转变为 2H 相, 且 Mo^{6+} 的含量上升为 9.1%(初始状态为 8.8%), 这说明仅有少量被氧化的 1T 相在充电后没有恢复, 证明电极充放电行为具有高度可逆性。

3 结论

为了改善 Zn^{2+} 与框架之间较强的静电相互作用和半导体 2H- MoS_2 固有的低电导率导致的缓慢的反应动力学, 较低的放电比容量和较差的循环性能, 本研究通过简单的氨水辅助水热法将 NH_4^+ 嵌入 MoS_2 , 使 MoS_2 的层间距从 0.62 nm 提升至 0.92 nm。制备的 MoS_2 -N 电极在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电比容量约 $149.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (p- MoS_2 电极的 2 倍)。同时, 在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下放电比容量稳定在 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 循环 200 圈后库仑效率将近 100%, 比容量几乎没有损耗。 NH_4^+ 插层有效扩展了层间距, 降低了 Zn^{2+} 插层的能量位垒, 氨水分解产生的氨气推动作用能有效降低 MoS_2 的自聚集现象, 同时 NH_4^+ 插层会引发晶格畸变, 促进 2H 相向 1T 相转变, 实现快速的电化学反应动力学。这种插层策略也为其他 TMDs 系列材料用作水系锌离子电池正极材料的研究拓宽了思路, 有效利用 NH_4^+ 的插层作用来增强其他 TMDs 材料的锌离子存储能力有广阔的研究前景。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220242> 查看。

参考文献:

- [1] LIU J, ZUO S Y, XU X J, *et al.* Cathodes for aqueous Zn-ion batteries: materials, mechanisms, and kinetics. *Chem. Eur. J.*, 2020, **27**(3): 830.
- [2] WANG X, ZHANG Z C Y, XI B J, *et al.* Advances and perspectives of cathode storage chemistry in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, **15**(6): 9244.
- [3] LIU Z X, QIN L P, LU B G, *et al.* Issues and opportunities facing aqueous $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ based batteries. *ChemSusChem*, 2022, **15**(10): e202200348.
- [4] LIU Z X, YANG Y Q, LIANG S Q, *et al.* pH-buffer contained electrolyte for self-adjusted cathode-free Zn- MnO_2 batteries with coexistence of dual mechanisms. *Small Struct.*, 2021, **2**(11): 2100119.
- [5] ZHANG K, LI P, GUO S Y, *et al.* An angstrom-level d-spacing controlling synthetic route for MoS_2 towards stable intercalation of sodium ions. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(45): 22513.
- [6] ZHANG B Y, QIN L P, FANG Y, *et al.* Tuning Zn^{2+} coordination tunnel by hierarchical gel electrolyte for dendrite-free zinc anode. *Science Bulletin*, 2022, **67**(9): 955.
- [7] LI P, JEONG J Y, JIN B J, *et al.* Vertically oriented MoS_2 with spatially controlled geometry on nitrogenous graphene sheets for high-performance sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(19): 1703300.
- [8] RUAN P C, LIANG S Q, LU B G, *et al.* Design strategies for high-energy-density aqueous zinc batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**(17): e202200598.
- [9] LEE W S V, XIONG T, WANG X P, *et al.* Unraveling MoS_2 and transition metal dichalcogenides as functional zinc-ion battery cathode: a perspective. *Small Methods*, 2020, **5**(1): 20008115.
- [10] XIE J, ZHANG H, LIU Q, *et al.* Recent progress of molybdenum-based materials in aqueous rechargeable batteries. *Mater. Today Adv.*, 2020, **8**: 100100.
- [11] LI T, LI H X, YUAN J C, *et al.* Recent advance and modification strategies of transition metal dichalcogenides (TMDs) in aqueous zinc ion batteries. *Mater.*, 2022, **15**(7): 2654.
- [12] LIU W B, HAO J W, XU C J, *et al.* Investigation of zinc ion storage of transition metal oxides, sulfides, and borides in zinc ion batteries system. *Chem. Commun.*, 2017, **53**(51): 6872.
- [13] LI S W, LIU Y C, ZHAO X D, *et al.* Sandwich-like heterostructures of MoS_2 /graphene with enlarged interlayer spacing and enhanced hydrophilicity as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2021, **33**(12): 2007480.
- [14] HUANG M H, MAI Y J, ZHAO L J, *et al.* Hierarchical MoS_2 @CNTs hybrid as a long-life and high-rate cathode for aqueous rechargeable Zn-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2020, **7**(20): 4218.
- [15] ZHANG Z C, LI W, WANG R X, *et al.* Crystal water assisting MoS_2 nanoflowers for reversible zinc storage. *J. Alloys. Compd.*, 2021, **872**: 159599.
- [16] LIU J P, XU P T, LIANG J M, *et al.* Boosting aqueous zinc-ion storage in MoS_2 via controllable phase. *Chem. Eng. J.*, 2020, **389**: 124405.
- [17] HUANG M H, MAI Y J, FAN G W, *et al.* Toward fast zinc-ion storage of MoS_2 by tunable pseudocapacitance. *J. Alloys Compd.*, 2021, **871**: 159541.
- [18] LIU J P, GONG N, PENG W C, *et al.* Vertically aligned 1T phase MoS_2 nanosheet array for high-performance rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2022, **428**: 130981.
- [19] CAI C Y, TAO Z R, ZHU Y F, *et al.* A nano interlayer spacing and rich defect 1T- MoS_2 as cathode for superior performance aqueous zinc-ion batteries. *Nanoscale Adv.*, 2021, **3**(13): 3780.
- [20] LIANG H F, CAO Z, MING F W, *et al.* Aqueous zinc-ion storage in MoS_2 by tuning the intercalation energy. *Nano Lett.*, 2019, **19**(5): 3199.
- [21] XU W W, SUN C L, ZHAO K N, *et al.* Defect engineering activating (Boosting) zinc storage capacity of MoS_2 . *Energy Storage Mater.*, 2019, **16**: 527.
- [22] JIA H, QIU M H, TAWIAH B, *et al.* Interlayer-expanded MoS_2 hybrid nanospheres with superior zinc storage behavior. *Compos. Commun.*, 2021, **27**: 100841.

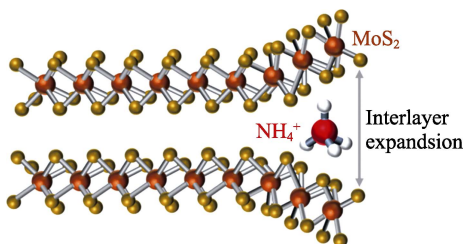
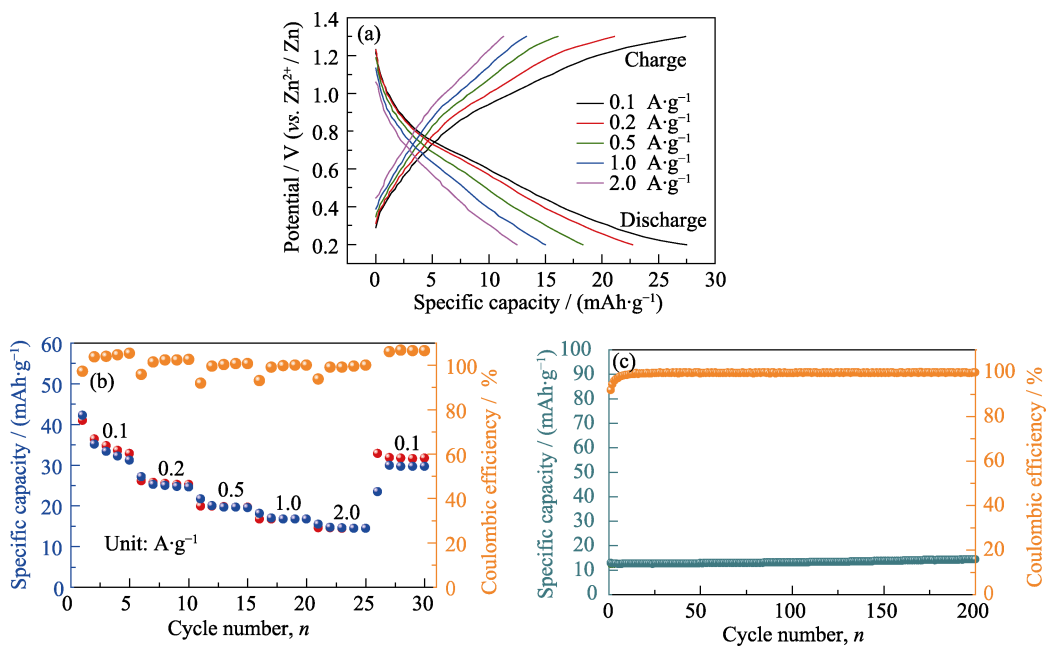
- [23] CAO P F, CHEN N, TANG W J, *et al.* Template-assisted hydrothermal synthesized hydrophilic spherical 1T-MoS₂ with excellent zinc storage performance. *J. Alloys. Compd.*, 2022, **898**: 162854.
- [24] LIU H Y, WANG J G, HUA W, *et al.* Boosting zinc-ion intercalation in hydrated MoS₂ nanosheets toward substantially improved performance. *Energy Storage Mater.*, 2021, **35**: 731.
- [25] LI H F, YANG Q, MO F N, *et al.* MoS₂ nanosheets with expanded interlayer spacing for rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, **19**: 94.
- [26] HUANG M H, MAI Y J, ZHAO L J, *et al.* Tuning the kinetics of zinc ion in MoS₂ by polyaniline intercalation. *Electrochim. Acta.*, 2021, **388**: 138624.
- [27] WANG D Z, ZHANG X Y, BAO S Y, *et al.* Phase engineering of a multiphase 1T/2H MoS₂ catalyst for highly efficient hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(6)**: 2681.
- [28] WANG D Z, XIAO Y Y, LUO X N, *et al.* Swollen ammoniated MoS₂ with 1T/2H hybrid phases for high-rate electrochemical energy storage. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5(3)**: 2509.
- [29] WU Z Z, YU K, XIE L, *et al.* Dual-ion intercalated 1T/2H MoS₂ with expanded interlayers as supercapacitor electrode materials. *Mater. Res. Express*, 2019, **6(8)**: 085534.
- [30] GENG X M, SUN W W, WU W, *et al.* Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.*, 2016, **7**: 10672.
- [31] ZHENG J, ZHANG H, DONG S H, *et al.* High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 2995.
- [32] LIN Y C, DUMCENCO D O, HUANG Y S, *et al.* Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9(5)**: 391.
- [33] VENKATESHWARAN S, JOSLINE M J, SENTHIL K S M. Fine-tuning interlayer spacing in MoS₂ for enriching 1T phase via alkylated ammonium ions for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46(12)**: 8377.
- [34] XIE J F, ZHANG H, LI S, *et al.* Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 2013, **25(40)**: 5807.
- [35] CHANG K, HAI X, PANG H, *et al.* Targeted synthesis of 2H-and 1T-phase MoS₂ monolayers for catalytic hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 2016, **28(45)**: 10033.
- [36] 黄美红. 水系锌离子电池扩层二硫化钼正极材料的可控制备及性能研究. 广州: 广东工业大学博士论文, 2021.
- [37] CHAO D L, LIANG P, CHEN Z, *et al.* Pseudocapacitive Na-ion storage boosts high rate and areal capacity of self-branched 2D layered metal chalcogenide nanoarrays. *ACS Nano*, 2016, **10(11)**: 10211.
- [38] KIM H S, COOK J B, LIN H, *et al.* Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x}. *Nat. Mater.*, 2017, **16(4)**: 454.
- [39] CHE Z Z, LI Y F, CHEN K X, *et al.* Hierarchical MoS₂@RGO nanosheets for high performance sodium storage. *J. Power Sources*, 2016, **331**: 50.
- [40] MAJUMDER S, SHAO M H, DENG Y F, *et al.* Ultrathin sheets of MoS₂/g-C₃N₄ composite as a good hosting material of sulfur for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources*, 2019, **431**: 93.
- [41] WANG J J, WANG J G, LIU H Y, *et al.* Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries. *J. Power Sources*, 2019, **438**: 226951.
- [42] CHEN L L, YANG Z H, QIN H G, *et al.* Advanced electrochemical performance of ZnMn₂O₄/N-doped graphene hybrid as cathode material for zinc ion battery. *J. Power Sources*, 2019, **425**: 162.

补充材料:

NH_4^+ 扩层 MoS_2 的制备及其储锌性能研究

李 涛¹, 曹鹏飞¹, 胡力涛¹, 夏 勇¹, 陈 一¹, 刘跃军¹, 孙翱魁^{1,2}

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 株洲 412007; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

图 S1 NH_4^+ 扩层的 $\text{MoS}_2\text{-N}$ 结构图Fig. S1 Structure diagram of $\text{MoS}_2\text{-N}$ with NH_4^+ expanded layer图 S2 (a) A- $\text{MoS}_2\text{-N}$ 的恒电流充放电曲线, (b) 倍率性能和 (c) 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能Fig. S2 (a) GCD curves, (b) rate capability under different current densities and (c) cyclic performance at $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of A- $\text{MoS}_2\text{-N}$

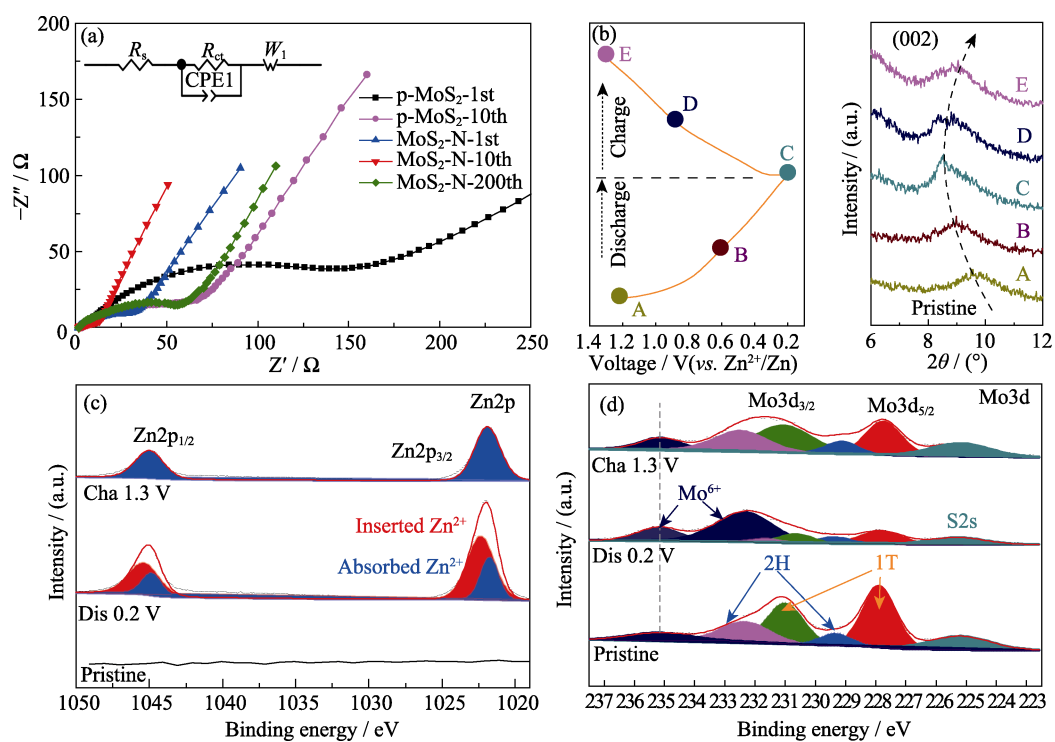


图 S3 (a) MoS₂-N 和 p-MoS₂ 在不同循环圈数下的 Nyquist 图谱; MoS₂-N 在不同放电深度的

(b) 异位 XRD 图谱, 以及 (c) Zn2p 和 (d) Mo3d 异位 XPS 高分辨率谱图

Fig. S3 (a) Nyquist plots of MoS₂-N and p-MoS₂ under different cycles, (b) *ex-situ* XRD patterns and *ex-situ* XPS high resolution spectra of (c) Zn2p, (d) Mo3d of MoS₂-N electrode collected at different charge/discharge depths