

微米尺寸二硫化钼层间化合物的电化学制备及其储镁性能

李金金 刘聪聪 郭敏 李时莹 吴子辰 赵晓莉* 杨晓伟
(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 采用一种简便的电化学方法制备了有机阳离子(1-丁基-3-甲基咪唑阳离子, BMIM⁺)插层的微米尺寸 MoS₂层间化合物, 并将其用作镁离子电池正极材料。所制备的 MoS₂层间化合物(MoS₂-BMIM⁺)具有扩大的层间距(0.98 nm), 能有效降低 Mg²⁺的嵌入/脱出势垒, 为存储 Mg²⁺提供了更多的活性位点, 从而表现出显著提高的充电比容量和良好的倍率性能。MoS₂-BMIM⁺在 20 mA·g⁻¹电流密度下的充电比容量可达 101.93 mAh·g⁻¹(约 4 倍于初始体相 MoS₂)。我们进一步证明了这一方法同样适用于插层 1-丁基-1-甲基吡咯烷双阳离子(Pyr₁₄⁺), 所得化合物的层间距为 1.04 nm。

关键词: 镁离子电池; 正极材料; 二硫化钼; 电化学插层; 层间距

中图分类号: O646.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)08-01543-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.173

Electrochemical Preparation of MoS₂ Intercalated Compound with Micron Size for Magnesium-Ion Storage

LI Jin-Jin LIU Cong-Cong GUO Min LI Shi-Ying WU Zi-Chen ZHAO Xiao-Li* YANG Xiao-Wei
(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The micro-sized MoS₂ intercalated compound with the intercalant of 1-butyl-3-methyl-imidazolium cation (BMIM⁺) was prepared by a simple electrochemical method and used as cathode material of magnesium ion batteries. The MoS₂ intercalated compound (denoted as MoS₂-BMIM⁺) has an expanded interlayer spacing of 0.98 nm, which effectively reduced the insertion/extraction barrier of Mg²⁺ and provided abundant active sites for Mg²⁺ intercalation. Therefore, the MoS₂-BMIM⁺ delivered a significantly improved charging capacity (101.93 mAh·g⁻¹ at 20 mA·g⁻¹, about 4 times as much as bulk MoS₂) and a good rate performance. We further show that this method can also be applied for the intercalation of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation (Pyr₁₄⁺), which showed an interlayer spacing of 1.04 nm.

Keywords: magnesium ion battery; cathode material; molybdenum disulfide; electrochemical intercalation; interlayer spacing

0 引言

开发高能量密度、低成本的可充电电池是电力运输和电网储能的核心要求^[1-2]。金属镁作为电池负极具有高的理论比容量(2 205 和 3 833 mAh·cm⁻³)、低的氧化还原电位(-2.36 V vs SHE)、均匀且非树枝状沉积、丰富的资源储量和无毒等特性^[3-5]。因

此, 镁离子电池在能量密度、成本、安全性和环境友好等方面具有显著优势^[6-7]。然而, 由于 Mg²⁺ 具有较小的离子半径和二价性质, 高极化的 Mg²⁺ 在正极材料中嵌入/脱出的动力学非常缓慢^[8-9], 因此开发先进的正极材料以实现快速可逆的 Mg²⁺ 嵌入/脱出是一个巨大的挑战。自 Aurbach 等^[3] 提出 Chevrel 相 Mg_xMo₆S₈(0<x≤2) 作为正极材料实现了良好的电化学

收稿日期: 2020-04-15。收修改稿日期: 2020-05-28。

国家自然科学基金(No.21938005, 21905206)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zxl36@tongji.edu.cn

镁离子存储以来,研究者致力于开发各种高性能的镁离子电池正极材料,包括过渡金属氧化物(V_2O_5 、 Mn_3O_4 、 WO_3)^[10-12]、聚阴离子化合物($Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ 、 $MgCoSiO_4$)^[13]和过渡金属硫族化合物(TiS_2 、 VS_2)^[14-15]。

MoS_2 作为典型的过渡金属硫族化合物的代表具有类石墨层状结构,共价键结合的S-Mo-S层间存在范德华间隙,为存储离子提供了活性位点^[16-19]。因此, MoS_2 作为性能优异的电极材料成为近年来的研究热点^[20-22]。为实现 MoS_2 的高性能镁离子存储,研究者提出了各种各样的结构调控策略^[23-25]。Li等^[26]制备了多种 MoS_2 纳米结构,包括中空笼状富勒烯纳米颗粒、纤维絮凝体和球形纳米泡,缩短 Mg^{2+} 传输路径长度,实现了 Mg^{2+} 可逆的嵌入/脱出。Chen等^[27]报道了高度剥离类石墨烯状的 MoS_2 正极并用于可充电镁离子电池,结果表明单层 MoS_2 具有丰富的 Mg^{2+} 存储位点,这有利于获得优异的可逆放电容量。Jiao等^[28]合成了类石墨烯状的 MoS_2 /石墨烯复合材料且石墨烯的嵌入使得 MoS_2 的层间距从0.62 nm增加到0.98 nm,层间距的扩展和三维多孔结构为 Mg^{2+} 存储提供了丰富的活性位点和扩散通道,该复合材料表现出优异的电化学储镁性能。然而,目前用于提高 MoS_2 储镁性能的结构设计大多是基于纳米尺寸的 MoS_2 。这种结构设计使 Mg^{2+} 固相扩散距离最小化,并增加电极材料与电解液的接触面积。相比纳米材料,微米材料的合成制备过程成本较低,因此微米尺寸材料具有更高的实用价值^[29-30]。然而,离子在微米材料中的扩散路径长,难以实现 Mg^{2+} 的快速传输。在不减小颗粒尺寸或增加比表面积的情况下,层间扩展是一种有效降低 Mg^{2+} 在微米材料中嵌入/脱出和扩散势垒的策略^[31]。

在本工作中,我们采用一种简便的电化学手段插层有机阳离子(1-丁基-3-甲基咪唑阳离子, BMIM⁺)实现了微米尺寸的体相 MoS_2 层间距的扩展来研究其对镁离子存储的性能影响。通过多种测试表征手段对该插层材料进行系统的分析测试表明,相对于原始体相 MoS_2 , MoS_2 -BMIM⁺表现出显著提高的充电比容量(20 mA·g⁻¹电流密度下分别为25.29和101.93 mAh·g⁻¹)和良好的倍率性能。此外,本文还探讨分析了不同插层电位和插层时间下体相 MoS_2 的储镁电化学性能,较大的插层电位和较长的插层时间会破坏活性材料与导电剂、粘结剂的连接,影响部分电极材料的活性。

1 实验部分

1.1 材料的制备

商业购买的体相 MoS_2 (99.97%)湿法球磨后和粘结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)、导电剂(超导碳, Super-P)以8:1:1的质量比搅浆涂布至不锈钢箔上,在100 °C涂覆机上烘干。电极干燥之后,再利用冲片机将其冲压成圆形电极作为阴极,石墨电极(GE)作为阳极,银丝作为准参比电极,纯离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄, AR)用作电解液,如图1所示。在制备 MoS_2 层间化合物过程中,向体相 MoS_2 施加恒定的负压,外电路向体相 MoS_2 转移电子,同时相同物质的量的带正电的BMIM⁺插层进入 MoS_2 晶格中弱的范德华间隙:

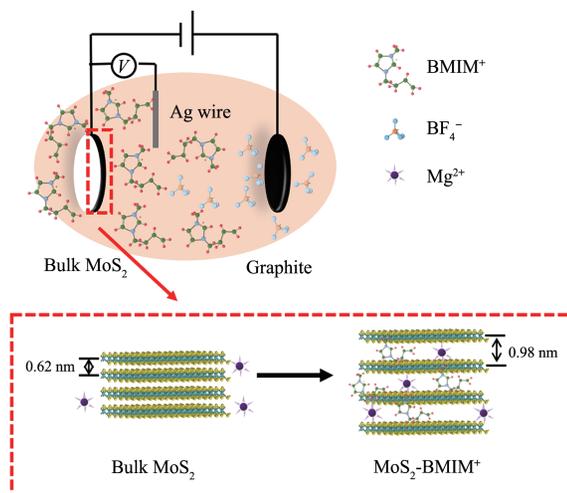
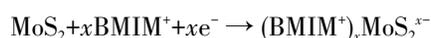


图1 MoS_2 -BMIM⁺的形成示意图

Fig.1 Schematic illustration of the formation process of MoS_2 -BMIM⁺

1.2 形貌结构表征

采用肖特基场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova NanoSEM 450, 工作电压10 kV)观察所制备样品的微观形貌。使用以Cu K α 为辐射源($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$)的X射线衍射仪(XRD, 浩元仪器DX-2700)表征晶体结构,工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,步进角度0.03°,扫描范围5°~40°。采用波长为532 nm的拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution)和X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)对样品晶型进行分析,其中XPS发射源为Al K α (1 486.6 eV)。

1.3 电化学测试

电化学测试使用的是CR2025扣式电池,在充

满氩气的手套箱内进行电池组装,保证水和氧的体积分数小于 5×10^{-6} 。砂纸打磨后的镁片作对电极,电解液选用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{PhMgCl})_2$ - AlCl_3/THF ,隔膜采用玻璃纤维。在新威电池测试系统(Neware)上进行电化学测试,选用 $0.01 \sim 2.0 \text{ V}$ (vs Mg^{2+}/Mg)为工作电压区间。在电化学工作站(Bio-logic VMP-3)上进行循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗图(EIS)测试,频率范围设置在 100 kHz 到 10 mHz 之间。

2 结果与讨论

为了探究插层时间对体相 MoS_2 结构产生的影响,我们测试了在恒定的 -1.8 V (vs Ag wire)插层电位和不同插层时间下体相 MoS_2 的XRD图,如图2所示。原始体相 MoS_2 在衍射角 14.45° 出现强衍射峰对应于 MoS_2 的(002)衍射峰,对应层间距为 0.62 nm ,在衍射角 29.3° 出现的衍射峰对应于 MoS_2 的(004)衍射峰。插层 2 h 的体相 MoS_2 在衍射角 8.81° 和 17.64° 出现了2个新的衍射峰,分别对应于阳离子插层后新的(002)*和(004)*衍射峰,对应层间距为 0.98 nm ,同时, 14.45° 和 29.3° 衍射峰依旧存在^[32]。随着插层时间的增加, 14.45° 和 29.3° 衍射峰逐渐减弱,插层 24 h 后 14.45° 和 29.3° 衍射峰几乎完全消失。可以看出这是一种逐步插层反应,当插层时间较短时,只

有部分体相 MoS_2 被插层进入的阳离子打开了层间距,随着插层时间的增加,越来越多的阳离子插层进入体相 MoS_2 层间,逐渐生成少层插层复合物,直至完全扩展其层间距。

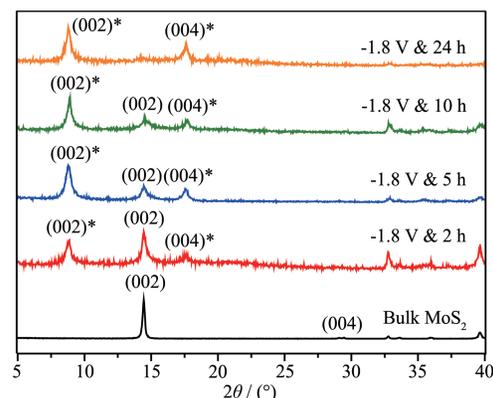


图2 在 -1.8 V (vs Ag wire)插层电位和不同插层时间下体相 MoS_2 对应的XRD图

Fig.2 XRD patterns of bulk MoS_2 under different intercalation durations and at -1.8 V (vs Ag wire)

图3是体相 MoS_2 电化学插层前后的SEM图。如图3(a, b)所示,原始体相 MoS_2 由较薄的片状体相 MoS_2 和球状颗粒的导电剂等成分均匀分布,其中原始微米尺寸的体相 MoS_2 颗粒示于图S2(Supporting information)中。图3(c, d)为在 -1.8 V (vs Ag wire)插层

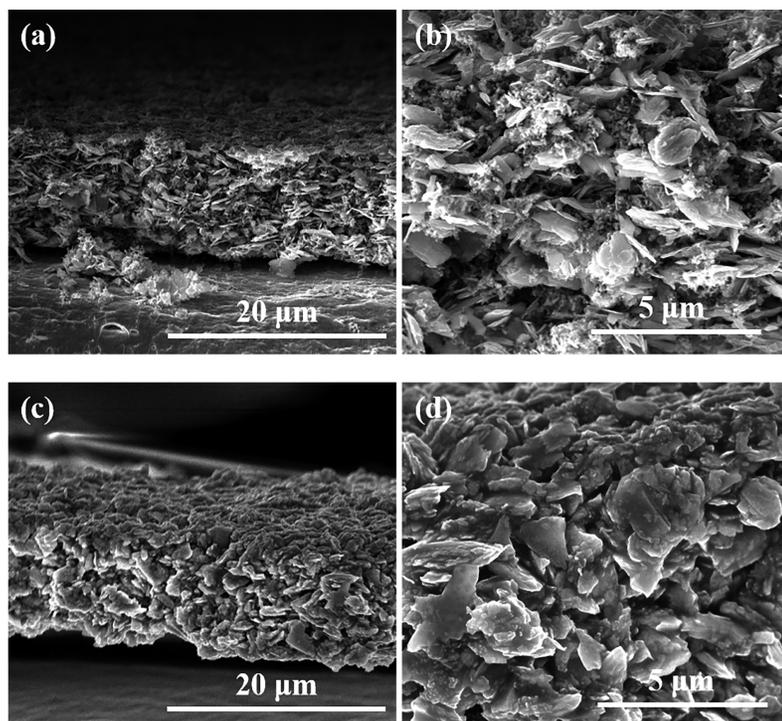


图3 原始体相 MoS_2 (a, b)和 MoS_2 -BMIM⁺ (c, d)的SEM图

Fig.3 SEM images of bulk MoS_2 (a, b) and MoS_2 -BMIM⁺ (c, d)

电位下电化学插层 24 h 后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的 SEM 图, 其中微米尺寸的片状 MoS_2 出现明显膨胀。另外, 体相 MoS_2 的膨胀填充了接触导电剂的孔隙, 没有导致电极整体厚度明显增加。

使用 XPS 对 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的表面组成和晶相做进一步表征。图 4a 的高分辨 $\text{Mo}3d$ 图谱表明 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 均存在位于 229.9 和 233.1 eV 处的峰, 分别对应于 2H 相 MoS_2 的 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 。由图 4b 可知, MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 中存在 2 个峰, 分别位于 163.4 和 162.4 eV 处, 对应于 2H 相 MoS_2 的 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ ^[33]。这表明插层 BMIM^+ 没有引起体相 MoS_2 的晶相变化; 另外, 根据 $\text{N}1s$ 高分辨 XPS 图谱还估算出 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的化学式大致为 $\text{MoS}_2\text{-(BMIM}^+)_{0.105}$, 如图 S3 所示。图 4c 中的 Raman 图谱再次验证了 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的晶型变化。 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 存在 2 个 Raman 振动特征峰, 分别位于 383 和 408 cm^{-1} , 对应着 2H 相 MoS_2 的 E_{2g}^1 振动(S-Mo 的面内相反振动)和 A_{1g} 振动(S-Mo-S 原子层中, 两边 S 原子的相反振动)^[34], 没有出现 1T 相 MoS_2 对应的特征振动。这证明插层离子液体阳离

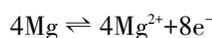
子伴随的电子转移没有引起 MoS_2 结构相变, 保持其晶型稳定。与文献报道一致, 大尺寸的插层离子限制插层进入主晶格离子的数量, 从而限制转移的电子数^[35]。

为了研究电化学插层体相 MoS_2 微米材料的电化学性能, 对所制备的电极组装成扣式镁离子电池进行表征与测试, 电位工作窗口为 0.01~2.0 V(vs Mg^{2+}/Mg)。图 5a 为在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下体相 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的 CV 比较, $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 表现为一步可逆的 Mg^{2+} 插层和脱出反应, 分别对应于 1.1 V 左右的还原峰和 1.3 V 左右的氧化峰^[28]。理想条件下的 MoS_2 储镁反应描述如下^[27]:

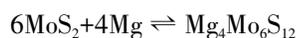
正极反应:



负极反应:



总反应:



Mg^{2+} 在体相 MoS_2 中的嵌入脱出相对于 Li^+ 或 Na^+ 的嵌入脱出表现出的氧化还原峰较弱, 这主要是由

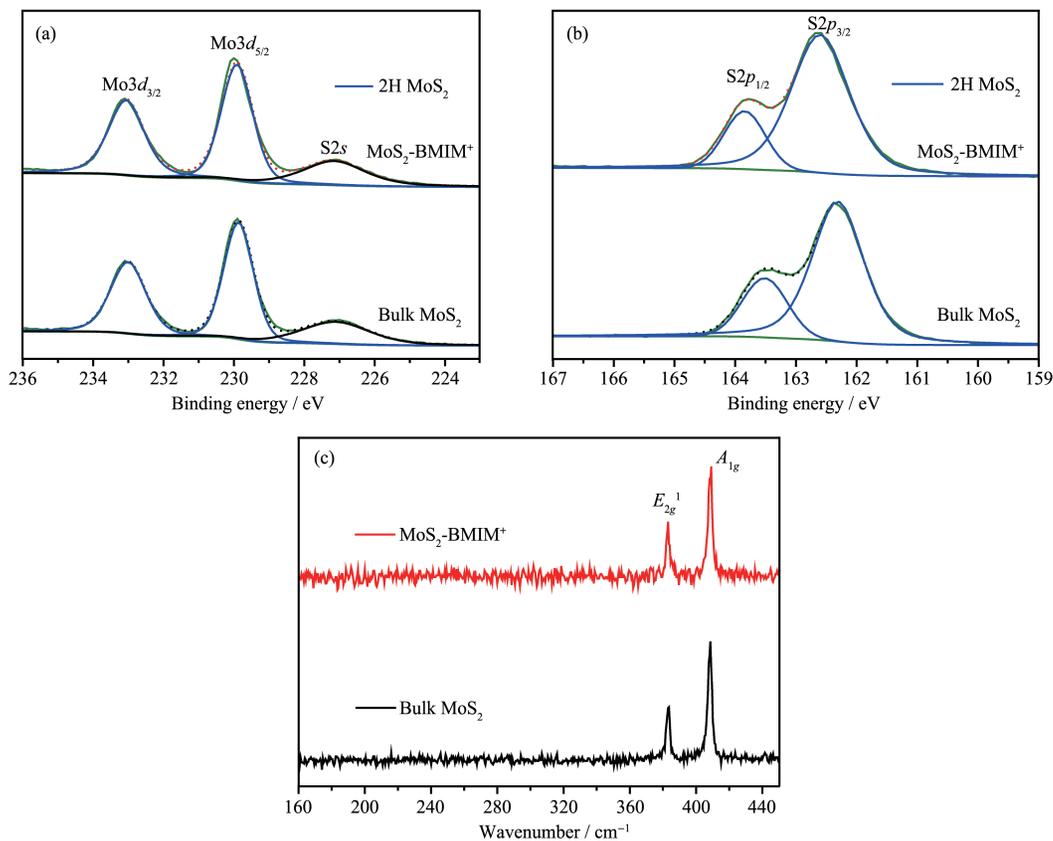


图 4 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 和 MoS_2 的 (a) $\text{Mo}3d$ 、(b) $\text{S}2p$ 高分辨 XPS 图谱及 (c) Raman 图谱

Fig. 4 High resolution XPS spectra of (a) $\text{Mo}3d$ and (b) $\text{S}2p$, and (c) Raman spectra of $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) and MoS_2

于 Mg^{2+} 的二价性质和缓慢的扩散动力学^[28]。相比于原始体相 MoS_2 , 在 -1.8 V (vs Ag wire) 插层电位下插层 5 h 后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的 CV 曲线所围成的面积更大, 证明电化学插层阳离子打开了 MoS_2 的层间距, 这有效降低了 Mg^{2+} 的嵌入势垒并为 Mg^{2+} 的存储提供了更多的活性位点, 有利于 Mg^{2+} 的电化学存储^[31,36]。图 5b 是原始体相 MoS_2 和电化学插层后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下第 5 圈的充放电曲线。电化学插层后 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的充电比容量为 $110.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 原始体相 MoS_2 的充电比容量仅为 $26.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 证明了电化学插层阳离子引起的层间扩展很大程度上提高了储镁能力。图 5c 比较了在 -1.8 V (vs Ag wire) 下插层 5 h 前后体相 MoS_2 的倍率性能, 在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 原始体相 MoS_2 所获得的平均充电比容量仅为 $25.29 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 即 Mg^{2+} 难以嵌入未修饰的体相 MoS_2 。而电化学插层后 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的平均充电比容量提高到了 $101.93 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比容量约是原始体相 MoS_2 的 4.0 倍。在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下, 电化学插层后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 仍然保留 $48.82 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充电比容量, 是初始容量的

47.9%, 说明其具有良好的倍率性能。另外, 容量在前 10 个周期内略有增加, 这可能是 Mg^{2+} 嵌入引起了部分表现为本征层间距 (0.62 nm) 的 MoS_2 层间扩展, 从而导致暴露更多的储镁位点^[28]。图 5d 表明在 20 、 50 、 100 、 200 和 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下电化学插层后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 表现出稳定的充放电曲线, 随着电流密度的增加没有明显的极化产生, 证明层间扩展的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 具有良好的倍率性能。图 S4 为 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的循环性能和库仑效率, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下经过 70 次循环后, $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 能稳定达到 $73.36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充电比容量, 与第 1 次循环相比, 容量保持率高达 82.48% 。由于镁离子的存储容量和 MoS_2 的层间距密切相关, 高的容量保持率反映了 Mg^{2+} 的脱嵌过程中材料具有良好的结构稳定性^[31]。

为了进一步探究 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的反应动力学, 我们进行了 EIS 测试。图 6 示出了第 3 圈循环后在 2.0 V (vs Mg^{2+}/Mg) 电位下的 EIS 曲线和对应的等效电路图, 其中, R_e 表示电解液、电极和二者之间的界面电阻, R_{ct} 和常相位角元件 CPE 与电荷转移相关, Z_w 是

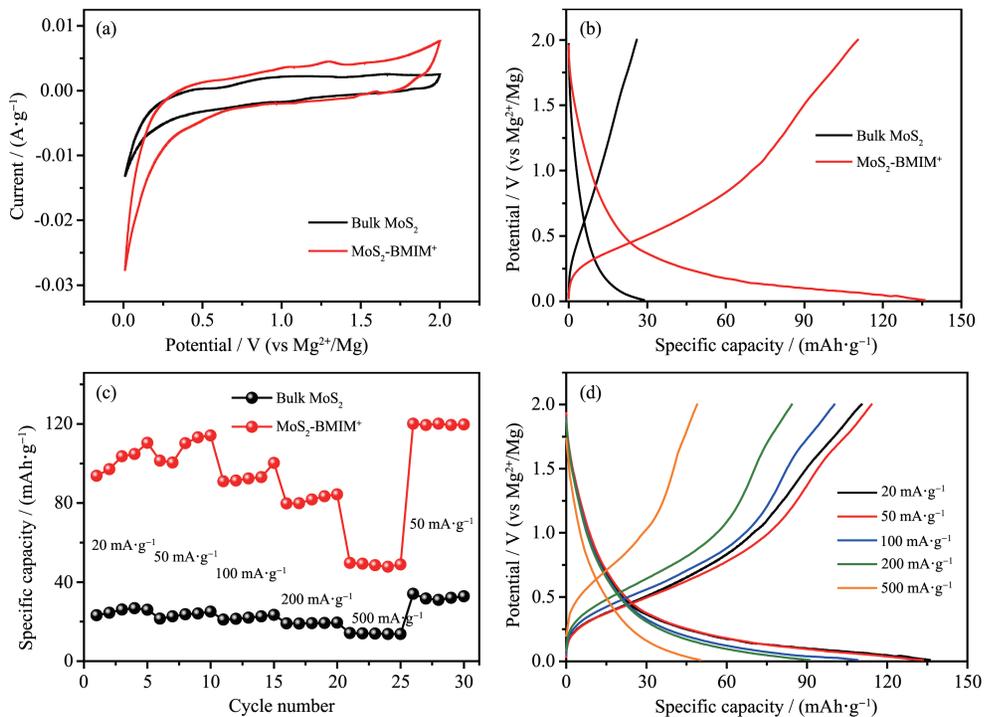


图 5 原始体相 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 在 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线 (a)、在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线 (b) 和不同电流密度下的倍率性能对比 (c); $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的充放电曲线 (d)

Fig.5 (a) CV curves at a sweep rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) charge/discharge curves at a current density of $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and (c) rate performance at various current densities from 20 to $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ of bulk MoS_2 and $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$; (d) Charge/discharge curves of $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ at various current densities from 20 to $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

Warburg 阻抗^[37]。对于 -1.8 V (vs Ag wire)下插层 5 h 的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$, 其 R_e 和 R_{ct} 电阻分别为 24.20 和 $1\ 123\ \Omega$, 远低于原始体相 MoS_2 的电阻(25.66 和 $4\ 729\ \Omega$), 表明电化学插层阳离子形成的层间距增加的结构有效地提高了 Mg^{2+} 的传输动力学性能, 因而显著地改善了电极材料的电化学性能。

图 7 为不同插层电位和插层时间下制备的 MoS_2

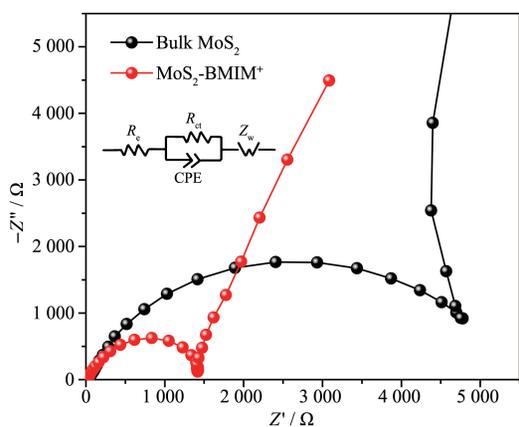


图 6 在 2.0 V (vs Mg^{2+}/Mg) 下原始体相 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) 的 EIS

Fig.6 EIS of bulk MoS_2 and $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ (-1.8 V & 5 h) at the potential of 2.0 V (vs Mg^{2+}/Mg)

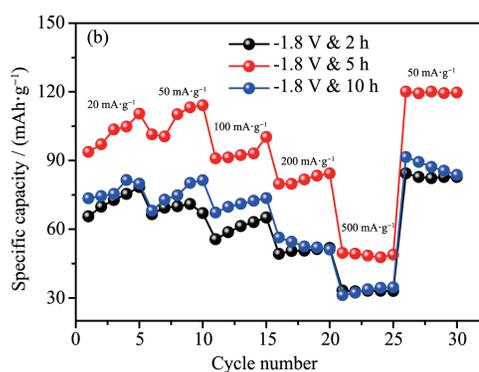
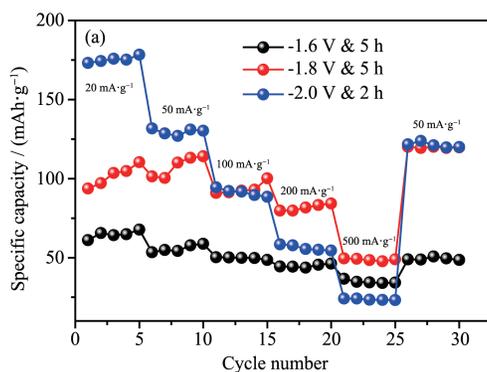


图 7 (a) 不同插层电位下制备的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的倍率性能对比; (b) 不同插层时间下制备的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的倍率性能对比

Fig.7 (a) Rate performance of $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ obtained under different intercalation potentials; (b) Rate performance of $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ obtained under different intercalation durations

3 结论

本文首次提出了微米尺寸体相材料层间扩展用于镁离子存储的策略, 阳离子在库仑力驱动下插层进入微米尺寸的体相 MoS_2 层间, 有效将体相 MoS_2 层间距从 0.62 nm 扩展到 0.98 nm , 避免了繁琐且危险的剥离过程, 探索了层间扩展这一结构调控策略

- BMIM^+ 的镁离子存储电化学性能。如图 7a 所示, 在 -1.8 V (vs Ag wire)插层电位下插层 5 h 制备的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的电化学储镁性能明显优于在 -1.6 V (vs Ag wire)插层电位下相应的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 电极。在 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 其平均充电比容量分别为 101.93 和 $64.72\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 证明在大的电场驱动力下, 更多的阳离子插层进入体相 MoS_2 将其层间距从 0.62 nm 扩展至 0.98 nm , 为 Mg^{2+} 提供更多的嵌入位点, 表现出更高的充电比容量。在 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 在 -2 V (vs Ag wire)的电压下插层 2.0 h 制备的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的平均充电比容量为 $175.41\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, 在 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下, 其平均充电比容量仅为 $23.71\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为较大的电场驱动力会破坏活性材料与导电剂、粘结剂的连接, 进而影响部分电极材料的活性。另外, 在 -1.8 V (vs Ag wire)下插层不同时间对提高体相 MoS_2 存储镁离子的电化学性能也呈先增加后降低的趋势, 插层时间较长也会造成部分电极材料的失活(-2.0 V & 2 h 和 1.8 V & 10 h 插层后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 照片示于图 S5)。在 -2.2 V (vs Ag wire)插层电位下电化学插层 1-丁基-1-甲基吡咯烷双阳离子(Pyr_{14}^+)3.5 h 制备的 $\text{MoS}_2\text{-Pyr}_{14}^+$ 的 XRD 图和电化学性能示于图 S6。

对体相 MoS_2 储镁性能的影响。在 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 层间扩展后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 的充电比容量达到 $101.93\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下, 电化学插层后的 $\text{MoS}_2\text{-BMIM}^+$ 仍然保留 $48.82\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 对比原始层间距的微米尺寸体相 MoS_2 具有很大的改善。这一方法可以扩展至各种各样的层状体相材料来储存多价离子, 为开发高效的多价

离子电池创造了新的机会。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M, et al. *Science*, **2011**, **334** (6058):928-935
- [2] JIANG Ju-Hui(姜聚惠), LI Pei-Pei(李培培), LIU Sheng-Nan(刘胜男), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2020**, **35**(12):2217-2225
- [3] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. *Nature*, **2000**, **407** (6805):724-727
- [4] Yoo H D, Shterenberg I, Gofer Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**(8):2265-2279
- [5] Sun X Q, Bonnick P, Duffort V, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, **9**(7):2273-2277
- [6] Canepa P, Gautam G S, Hannah D C, et al. *Chem. Rev.*, **2017**, **117**(5):4287-4341
- [7] Muldoon J, Bucur C B, Gregory T. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(23):11683-11720
- [8] Levi E, Gofer Y, Aurbach D. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(3):860-868
- [9] Aurbach D, Suresh G S, Levi E, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19** (23):4260-4267
- [10] Cheng Y W, Shao Y Y, Raju V, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(20):3446-3453
- [11] Wang L, Asheim K, Vullum P E, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(18):6459-6470
- [12] Wang R C, Chung C C, Liu Y, et al. *Langmuir*, **2017**, **33**(37):9314-9323
- [13] Wang F X, Wu X W, Li C Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, **9**(12):3570-3611
- [14] Tao Z L, Xu L N, Gou X L, et al. *Chem. Commun.*, **2004**(18):2080-2081
- [15] Xue X L, Chen R P, Yan C Z, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, **9**(22):1900145(11 pages)
- [16] Xie X Q, Makaryan T, Zhao M Q, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, **6**(5):1502161(7 pages)
- [17] Cook J B, Kim H S, Yan Y, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, **6** (9):1501937(12 pages)
- [18] Zhang H X, Liu Y, Jiang H, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2019**, **207**:611-618
- [19] LI Mei-Juan(李美娟), SHEN Shu-Yi(沈舒宜), LUO Guo-Qiang(罗国强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2017**, **33**(9):1521-1526
- [20] Xiong P, Ma R, Sakai N, et al. *ACS Energy Lett.*, **2018**, **3**(4):997-1005
- [21] Xiao Y, Lee S H, Sun Y K. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**(3):1601329(20 pages)
- [22] Hu Z, Wang L, Zhang K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **126**(47):13008-13012
- [23] Xu K, Liao N B, Zhang M, et al. *Nanoscale*, **2020**, **12**(13):7098-7108
- [24] Yang S Q, Li D X, Zhang T R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(1):1307-1312
- [25] Tan Y H, Zhou F, Huang Z H, et al. *ChemElectroChem*, **2018**, **5**(7):996-1001
- [26] Li X L, Li Y D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(37):13893-13900
- [27] Liang Y L, Feng R J, Yang S Q, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23** (5):640-643
- [28] Liu Y C, Fan L Z, Jiao L F. *J. Power Sources*, **2017**, **340**:104-110
- [29] Griffith K J, Wiaderek K M, Cibin G, et al. *Nature*, **2018**, **559** (7715):556-563
- [30] Lu Z D, Liu N, Lee H W, et al. *ACS Nano*, **2015**, **9**(3):2540-2547
- [31] Liang Y L, Yoo H D, Li Y F, et al. *Nano Lett.*, **2015**, **15**(3):2194-2202
- [32] Wang C, He Q Y, Halim U, et al. *Nature*, **2018**, **555**(7695):231-236
- [33] Li Y, Liang Y, Hernandez F C, et al. *Nano Energy*, **2015**, **15**:453-461
- [34] Shi Z T, Kang W, Xu J, et al. *Nano Energy*, **2016**, **22**:27-37
- [35] Lin Z, Liu Y, Halim U, et al. *Nature*, **2018**, **562**(7726):254-258
- [36] Xu M, Lei S L, Qi J, et al. *ACS Nano*, **2018**, **12**(4):3733-3740
- [37] Liu Y C, Jiao L F, Wu Q, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(20):9562-9567