

# 金属相二硫化钼在能量储存与转化中的应用进展

Application progress of metallic phase of molybdenum disulfide for energy storage and conversion

徐晨曦, 胡安俊, 舒朝著, 龙剑平

(成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059)

XU Chen-xi, HU An-jun, SHU Chao-zhu, LONG Jian-ping

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**摘要:** 金属相二硫化钼具有较大的层间距、较高的导电率以及丰富的活性位点, 在能量储存与转化领域显示出广阔的应用前景。本文综述金属相二硫化钼在能量储存与转化中的研究进展。首先介绍金属相二硫化钼的晶体结构与电子结构, 概述金属相二硫化钼的制备方法, 即自上而下(锂插层剥离法)和自下而上(溶剂/水热法)等。然后总结金属相二硫化钼及其复合材料在能量储存与转化领域如氢析出反应、锂(钠)离子电池和超级电容器中的应用进展。最后指出目前金属相二硫化钼还存在合成工艺不可控和结构稳定性差等问题, 而对其结构和性质之间的深入研究有望从根本上改善金属相二硫化钼的性能及其在能量储存与转化领域中的实际应用价值。

**关键词:** 二硫化钼; 金属相; 结构; 制备; 应用

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000509

**中图分类号:** TB39; TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)09-0034-13

**Abstract:** The metallic molybdenum disulfide exhibits large interlayer spacing, high electrical conductivity and abundant active sites, which shows wild application prospects in the field of energy storage and conversion. The recent progress of metallic molybdenum disulfide in energy storage and conversion was reviewed. Firstly, the crystal and electronic structure of the metallic molybdenum disulfide were introduced, and the synthesis methods such as top-down (lithium intercalation stripping) and bottom-up (solvent/hydrothermal) were included. Then, the progress of metallic molybdenum disulfide and its composites in the fields such as hydrogen evolution reaction, lithium (sodium) ion batteries and supercapacitors were summarized. Finally, it is pointed out that the current challenges of metallic molybdenum disulfide are uncontrollable synthesis process and poor structural stability. The in-depth study on the structure and properties of metallic molybdenum disulfide is expected to fundamentally improve its performance and practical application in the field of energy storage and conversion.

**Key words:** molybdenum disulfide; metal phase; structure; preparation; application

传统化石能源的枯竭及其对环境的危害迫使人们将目光转向新型绿色能源<sup>[1-3]</sup>。然而, 这些能源(如太阳能、风能、水能和潮汐能等)不能被连续和稳定地利用。因此, 开发高效的能量转化与储存系统是实现能源的有效储存与利用的解决办法, 储能材料的设计与开发推动着能量转化与储存系统的前进<sup>[4-7]</sup>。众所周知, 石墨烯是具有蜂窝状晶体结构的二维层状碳材料, 其丰富的孔结构、良好的导电性和较高的化学稳定性

等优点掀起了人们对石墨烯及其相关领域研究的新高潮<sup>[8-12]</sup>。最近, 类石墨烯结构的层状二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )以其独特的晶体结构和材料特性受到了人们的广泛关注<sup>[13-18]</sup>。 $\text{MoS}_2$  主要包括金属相二硫化钼(1T- $\text{MoS}_2$ )和半导体相二硫化钼(2H- $\text{MoS}_2$ )两种结构。其中, 1T- $\text{MoS}_2$  为亚稳态, 2H- $\text{MoS}_2$  为稳态。2H- $\text{MoS}_2$  具有独特的光电性质和催化活性, 已被广泛地应用于氢析出反应、可充电电池和超级电容器等领域中<sup>[19]</sup>。然

而,  $2H-MoS_2$  通常具有较大的带隙宽度(1.9 eV)及较低的导电率,这限制了其在能量储存与转化领域的进一步发展<sup>[20]</sup>。相比之下,  $1T-MoS_2$  具有较高的导电率(约是  $2H-MoS_2$  的  $10^7$  倍)和更大的层间距(约 1 nm)。此外,与  $2H-MoS_2$  的惰性催化基面相比,  $1T-MoS_2$  在基面和边缘处均富含活性位点,这有利于活性位点上的电子和质子间的反应动力学,使得  $1T-MoS_2$  成为能量转化与储存领域十分有希望的候选材料<sup>[21-23]</sup>。

本文首先介绍了  $1T-MoS_2$  的晶体结构和能带结构,然后归纳了  $1T-MoS_2$  材料的制备方法,最后总结了  $1T-MoS_2$  在氢析出反应、锂(钠)离子电池和超级电容器等能量储存与转化领域中的最新应用进展。

## 1 晶体结构与电子结构

如图 1(a)所示,  $MoS_2$  为类石墨烯层状结构,一

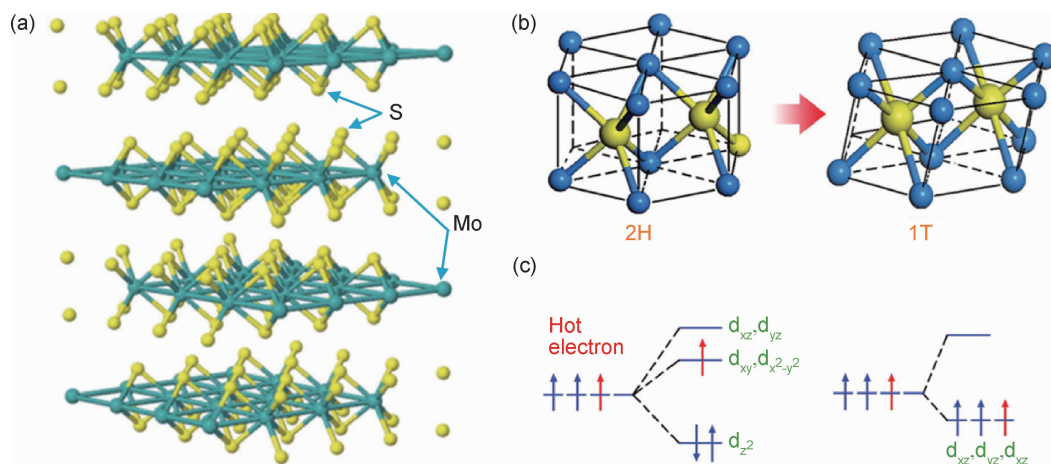


图 1  $MoS_2$  的晶体结构与电子结构

(a)  $MoS_2$  的分子结构示意图<sup>[28]</sup>; (b)  $2H-MoS_2$  和  $1T-MoS_2$  的晶格结构<sup>[38]</sup>; (c) 在晶体场理论中  $2H$  相和  $1T$  相的  $Mo$  4d 轨道<sup>[38]</sup>

Fig. 1 Crystal and electronic structure of  $MoS_2$

(a) scheme of  $MoS_2$  molecular structure<sup>[28]</sup>; (b) schematic diagram of  $2H-MoS_2$  and  $1T-MoS_2$  lattice structures<sup>[38]</sup>;

(c)  $Mo$  4d-orbitals in  $2H$  in  $1T$  phase within crystal field theory<sup>[38]</sup>

4d 轨道分裂为 3 组,分别为  $d_{xz,yz}$ ,  $d_{xy,x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$ <sup>[38]</sup>。后两组轨道间具有较大的带隙( $\approx 1$  eV),其中  $Mo$  的两个 d 电子位于  $d_z^2$  轨道上,使其具有半导体特性<sup>[39]</sup>,半导体  $MoS_2$  的间接带隙约为 1.9 eV<sup>[40]</sup>,且  $2H$  结构在室温下具有很高的稳定性<sup>[38]</sup>。 $1T-MoS_2$  的  $Mo$  4d 轨道分裂成两组,分别为  $d_{xy,xz,yz}$  ( $t_{2g}$ ) 和  $d_z^2, x^2-y^2$ 。处于低位的  $t_{2g}$  轨道不完全占据使得  $1T-MoS_2$  具有金属电子特性,同时也降低了其晶格的稳定性<sup>[38,41]</sup>,因此,  $1T-MoS_2$  具有金属性和顺磁性。在碱金属插层过程中,碱金属的电荷转移到  $MoS_2$  纳米片上,这些电荷将转移到低位轨道上,使  $2H-MoS_2$  不稳定而使  $1T-MoS_2$

层  $Mo$  原子夹在两层  $S$  原子间,形成独特的“三明治”结构<sup>[24-25]</sup>。 $2H-MoS_2$  是六方结构,  $1T-MoS_2$  为三方结构<sup>[26-28]</sup>(图 1(b));对于  $2H$  相,其结构的重复性单元有两层,而对于  $1T$  相,重复性单元只有一层。每层的厚度通常为 0.6~0.7 nm,层与层间通过范德瓦尔斯力相结合。两种相的晶格常数  $a$  约为 0.32 nm<sup>[29-33]</sup>,在每一层中,每个  $Mo$  原子都被 6 个  $S$  原子包围。不同的是,  $2H-MoS_2$  中的 6 个  $S$  原子是上下对称的,构成一个三棱柱,具有六方对称性,  $Mo$  原子在此三棱柱体心处;  $1T-MoS_2$  中 6 个  $S$  原子则是构成了一个八面体空隙,而  $Mo$  原子占据由  $S$  原子形成的八面体空隙,因此,  $1T-MoS_2$  具有  $Mo-S$  八面体配位结构<sup>[34-37]</sup>。

$1T$  和  $2H-MoS_2$  的电子结构在很大程度上取决于  $Mo$  的协同作用环境及  $Mo$  的 4d 电子数,表现出不同的电子特性和磁性<sup>[29,38]</sup>(图 1(c))。 $2H-MoS_2$  中  $Mo$

稳定,实现  $2H$  相到  $1T$  相的转变<sup>[42]</sup>。

## 2 $1T-MoS_2$ 的制备方法

$1T-MoS_2$  比  $2H-MoS_2$  具有更优异的性能,因此,制备出高纯度的  $1T-MoS_2$  是将其作为能量储存和转换载体的前提。目前,  $1T-MoS_2$  的制备方法可以大致分为两类:自上而下法(如块状  $MoS_2$  剥离)<sup>[42-45]</sup> 和自下而上法(如溶剂热和水热合成)<sup>[46-49]</sup>。

### 2.1 锂插层剥离法

块体  $MoS_2$  的化学嵌入和剥离是制造  $1T-MoS_2$

的最传统方法<sup>[29]</sup>。该方法的机理:在某些种类的有机溶剂中,通过将块体  $\text{MoS}_2$  和强还原剂(如正丁基锂)混合在一起,形成不稳定的锂嵌入  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ),以使锂离子嵌入。随后,通过超声可以很容易从  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  中获得分散的 2D  $\text{MoS}_2$ 。再通过进一步过滤和分散,这些 2D  $\text{MoS}_2$  可以重新堆积,从而实现 2H 到 1T- $\text{MoS}_2$  的转变。在此方法的基础上,可以很容易地生产出大尺寸、高质量和单层的纯相 1T- $\text{MoS}_2$  纳米片。Eda 等<sup>[40]</sup>通过将  $\text{MoS}_2$  与丁基锂一起溶解在己烷中并使反应在氩气环境中进行 2 d 来获得 1T- $\text{MoS}_2$ 。Acerce 等<sup>[21]</sup>通过有机锂嵌入剥离体  $\text{MoS}_2$  成功地获得了 1T- $\text{MoS}_2$  单层纳米片。Voiry 等<sup>[50]</sup>通过使正丁基锂与  $\text{MoS}_2$  反应,用类似方法成功制备了单层 1T- $\text{MoS}_2$  纳米片。此外,研究人员使用电化学嵌锂也能获得 1T- $\text{MoS}_2$ 。Cui 等<sup>[51]</sup>将 2H- $\text{MoS}_2$  膜作为阳极组装成锂离子半电池,并将电池充电至一定电压来获得 1T- $\text{MoS}_2$ 。该方法的主要优点之一是通过控制在不同电压下插入  $\text{MoS}_2$  层中的 Li 嵌入量,可以精确地控制  $\text{MoS}_2$  的层间距。然而,该过程不可能产生大量的 1T- $\text{MoS}_2$ ,目前的研究表明其产量只能达到 10%~20%。因此,提高 1T- $\text{MoS}_2$  的产量仍然是一个巨大的挑战。此外,还应考虑产物的亚稳特性,意味着 1T- $\text{MoS}_2$  易于转变回 2H- $\text{MoS}_2$ 。最后,尺寸和形态的不均匀性也是一个需要解决的问题。

## 2.2 溶剂热和水热法

溶剂热/水热法是自下而上法中合成 1T- $\text{MoS}_2$  的典型方法。研究人员采用不同的 Mo 源和 S 源,在水或其他化学溶剂中控制反应条件来制备 1T- $\text{MoS}_2$ 。N, N-二甲基甲酰胺(DMF)是溶剂热/水热法中制备大层间距的 1T- $\text{MoS}_2$  的优良溶剂。通过精选前驱体和模板,可以在溶剂热/水热法过程中获得 1T/2H 杂化或纯 1T 的  $\text{MoS}_2$ 。大多数情况下,溶剂热/水热法获得的 1T- $\text{MoS}_2$  样品是纳米片的自组装。对于水或 DMF 中常见的 Mo 和 S 前驱体,通常制备由  $\text{MoS}_2$  纳米片组装的纳米花<sup>[52-53]</sup>。当使用  $\text{MoO}_3$  纳米带作为 Mo 前驱体时,可以获得由 1T- $\text{MoS}_2$  纳米片组成的分级纳米管  $\text{MoS}_2$ <sup>[54]</sup>。水热法的另一个优点是能够将官能基团原位附着在 1T- $\text{MoS}_2$  上<sup>[55]</sup>。此外,水热法能够在各种基质上原位生长 1T 或 1T/2H 杂化  $\text{MoS}_2$ ,从而形成异质结构<sup>[23,48]</sup>。因此,溶剂热/水热法的多功能性能够以不同的形式获得 1T- $\text{MoS}_2$ 。获得的 1T- $\text{MoS}_2$  的产量与自上而下的方法相当,但过程更容易控制。然而,几乎很难获得稳定的纯的(或浓度高于 90%的)1T- $\text{MoS}_2$ 。尽管该方法对于许多参数是可控的,但是 1T- $\text{MoS}_2$  的形成

过程尚不清楚。只有通过精心控制水热过程,才能进一步提高 1T- $\text{MoS}_2$  的纯度和产量。

## 3 1T- $\text{MoS}_2$ 在能量储存与转化中的应用

1T- $\text{MoS}_2$  比 2H- $\text{MoS}_2$  具有更高的导电性、更大的层间距和更多的催化活性位点,这大大优化了  $\text{MoS}_2$  基电极材料的电化学性能,使得 1T- $\text{MoS}_2$  广泛地应用在各种能量转换和电子器件中<sup>[21-22]</sup>。在本节中,总结了用于氢析出反应、锂(钠)离子电池和超级电容器等领域中 1T- $\text{MoS}_2$  的最新研究进展。

### 3.1 氢析出反应(HER)

自首次通过  $\text{TiO}_2$  光电极分解水产生氢气以来,从水中获取大规模和低能耗的绿色能源,这引起了越来越多的关注<sup>[56]</sup>。要使氢能源成为未来的主要能源,必须降低制氢成本并提高制氢效率。铂等贵金属是目前性能最佳的 HER 催化剂,但其高昂的成本阻碍了其大规模制氢<sup>[57]</sup>。前期大量的研究证明 2H- $\text{MoS}_2$  对 HER 具有优异的电催化性能<sup>[58]</sup>。然而,2H- $\text{MoS}_2$  的基面具有催化惰性,并且其较差的导电性限制了催化 HER 的效率。相反,1T- $\text{MoS}_2$  的基面活性位点的增殖对催化 HER 极其有利,并且其电子导电性是 2H- $\text{MoS}_2$  的  $10^7$  倍,成为目前的研究热点<sup>[57-58]</sup>。

将 2H- $\text{MoS}_2$  转变为 1T- $\text{MoS}_2$  是解决 2H- $\text{MoS}_2$  基面催化惰性的一个有效方法。近几年,化学剥离的单层 1T- $\text{MoS}_2$  已被证明是非常有效的 HER 催化剂<sup>[36]</sup>。Lukowski 等<sup>[57]</sup>首次通过化学插层剥离法制备出了单层 1T- $\text{MoS}_2$ ,电化学结果表明,在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下,其过电位为  $-187 \text{ mV}$ (相对于可逆氢电极),Tafel 斜率为  $43 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。相比之下,未剥离的  $\text{MoS}_2$  表现出较大的过电位( $-320 \text{ mV}$ )和塔菲斜率( $110 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )。这种单层 1T- $\text{MoS}_2$  纳米片具有更高的导电性、更快的动力学及更多的活性位点。

在制备出 1T- $\text{MoS}_2$  的基础上,再对其加以控制,可以获得活性位点暴露更充分的 1T- $\text{MoS}_2$ <sup>[59]</sup>。Xie 等<sup>[30]</sup>通过控制 1T- $\text{MoS}_2$  的无序程度,产生不同数量的不饱和硫(S)原子,提供不同数量的活性位点;同时通过氧的掺入,减小其带隙提高电导率,导致 HER 活性的显著增强。Yin 等<sup>[60]</sup>采用液氮辅助锂化路线合成了多孔  $\text{MoS}_2$  纳米片(P-1T- $\text{MoS}_2$ )(图 2(a)),系统地研究了晶相、边缘和 S 空位对 5 种典型的  $\text{MoS}_2$  纳米片的 HER 催化活性的影响。研究表明,不仅晶相对  $\text{MoS}_2$  的电催化起着作用,边缘和 S 空位也对其有显著贡献。P-1T- $\text{MoS}_2$  实现了优异的 HER 催化活

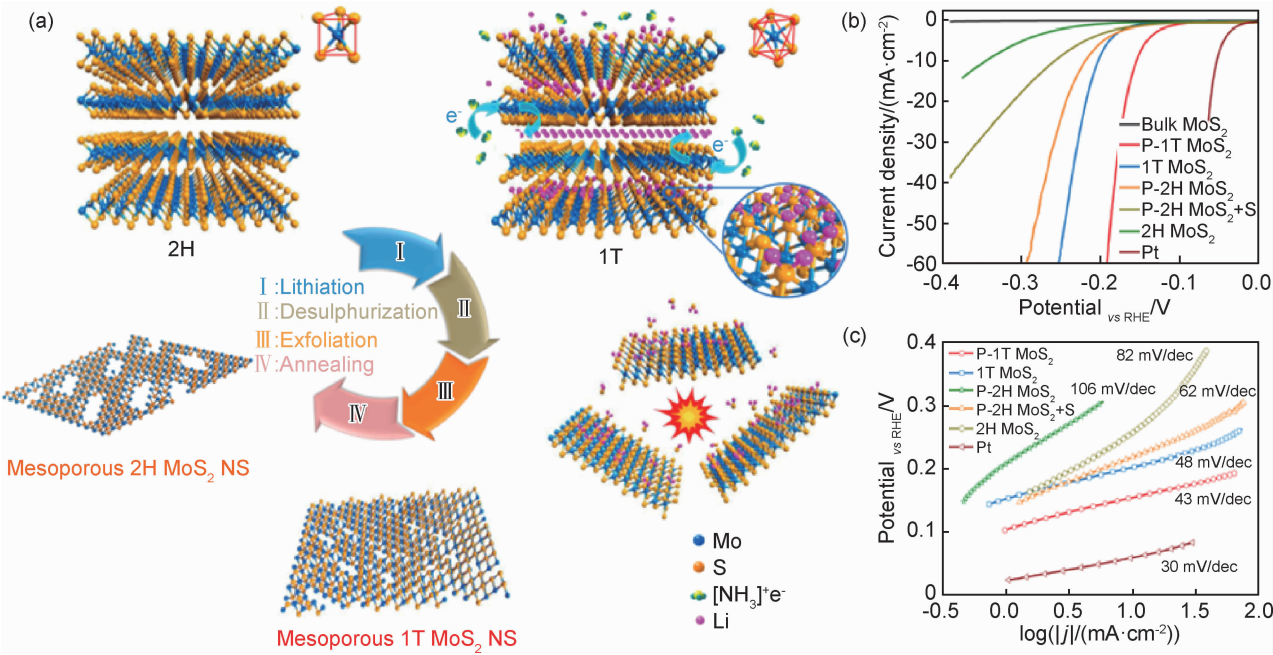


图 2 P-1T-MoS<sub>2</sub> 的制备示意图和 HER 的电化学性能<sup>[60]</sup>

(a)P-1T-MoS<sub>2</sub> 的制备示意图;(b)iR 校正后的 J-V 曲线;(c)图(b)获得的 Tafel 图

Fig. 2 Schematic diagram of the preparation of P-1T-MoS<sub>2</sub> and electrochemical characterization for HER<sup>[60]</sup>

(a)schematic of the preparation process of P-1T-MoS<sub>2</sub>; (b)J-V curves after iR correction; (c)Tafel plots presented in fig. (b)

性,其比普通 1T-MoS<sub>2</sub> 具有更多的边缘和 S 空位。在 10 mA · cm<sup>-2</sup> 的电流密度下,具有 153 mV 的极低过电位,以及 43 mV · dec<sup>-1</sup> 的低 Tafel 斜率,如图 2(b) 和 2(c)所示。此项工作揭示了影响 MoS<sub>2</sub> 催化活性的关键因素,为以后的研究提供了方向。

最近,在三维电极上原位生长电催化剂,这种一体

化电极具有强大的化学相互作用,使界面接触和长期稳定性优于粉末状电催化剂。Zhu 等<sup>[58]</sup> 采用溶剂热法在石墨烯保护的 Ni 泡沫上原位生长花状 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片(1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF)(图 3(a)),通过化学气相沉积(CVD)在 Ni 泡沫上的石墨烯不仅增强了其在酸中的稳定性,还促进了从催化材料到 3D 支撑骨架的快

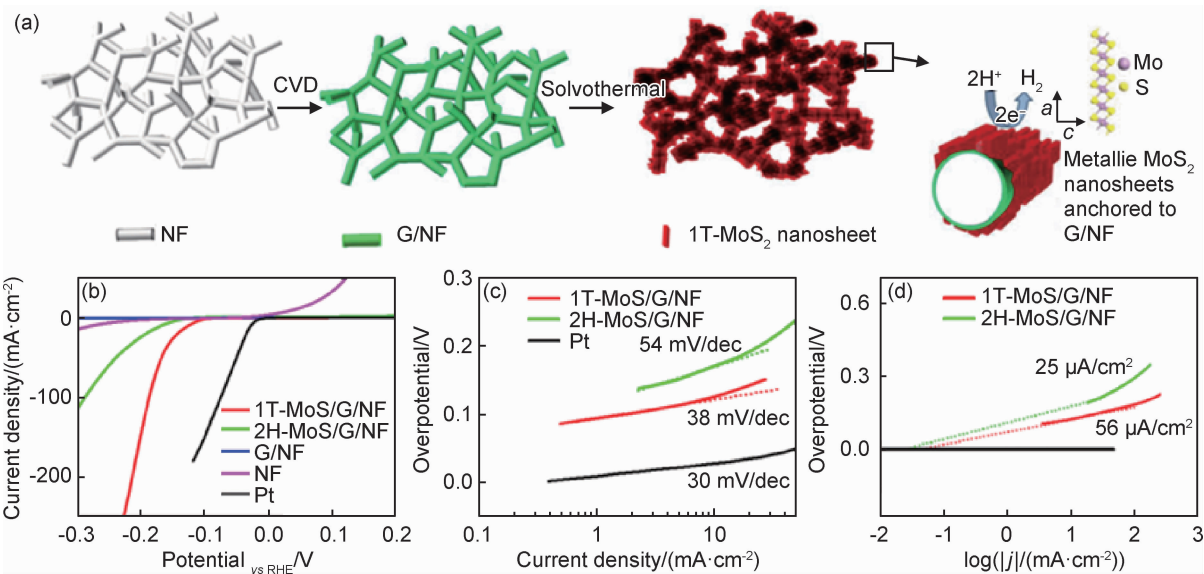


图 3 1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF 的制备示意图和 HER 的电化学性能<sup>[58]</sup>

(a)1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF 的制备示意图;(b)iR 校正后的极化曲线;(c) Tafel 图;(d)交换电流密度

Fig. 3 Schematic diagram of the preparation of 1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF and electrochemical characterization for HER<sup>[58]</sup>

(a)schematic diagram of the preparation process of 1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF;(b)polarization curves with iR correction;(c) Tafel plots;(d)exchange current densities



速电荷转移。1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片电极仍保持了大孔特征, 这有利于连续的气体释放和更多活性位点的暴露。电化学性能表明, 在 10 mA · cm<sup>-2</sup> 的电流密度下, 1T-MoS<sub>2</sub>/G/NF 电极具有 117 mV 的过电位、38 mV · dec<sup>-1</sup> 的低 Tafel 斜率和 56 μA · cm<sup>-2</sup> 的大交换电流密度(图 3 (b)~(d))。

以上研究表明, 1T-MoS<sub>2</sub> 是一种优异的 HER 活性催化剂, 然而, 仍然需要进一步研究以提高其稳定性并进一步改善其催化性能, 以便在未来成为代替 Pt 等贵金属的合适替代者。

3.2 锂离子电池 (LIBs)

根据第一原理计算, 锂 (Li) 原子倾向于吸附在 1T-MoS<sub>2</sub> 层的两侧, 并且在 1T-MoS<sub>2</sub> 单层上不容易聚集<sup>[41]</sup>。同时, 1T-MoS<sub>2</sub> 还具有较大的层间距 (0.9 nm) 以及较大的比表面积, Li<sup>+</sup> 能够以较短的途径嵌入与脱嵌, 且体积变化较小, 因而表现出高可逆容量和优异的倍率性能<sup>[49]</sup>。目前, 1T-MoS<sub>2</sub> 在锂离子电池 (LIBs) 引起了极大的关注<sup>[46, 55]</sup>。

在 1T-MoS<sub>2</sub> 的早期研究中, 研究者们首先对比了 1T-MoS<sub>2</sub> 与 2H-MoS<sub>2</sub> 在 LIBs 中的电化学性能差异。Xiao 等<sup>[61]</sup> 比较了聚环氧乙烷/剥离的 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米复合材料与块体 2H-MoS<sub>2</sub> 的电化学性能。结果表明, 2H-MoS<sub>2</sub> 电极的首次放电容量为 600 mAh · g<sup>-1</sup>,

在第 2 次循环后降至 200 mAh · g<sup>-1</sup>, 而 1T-MoS<sub>2</sub> 电极首次放电容量为 1000 mAh · g<sup>-1</sup>, 50 次循环后其仍然能获得高于 500 mAh · g<sup>-1</sup> 的放电容量。剥离的 1T-MoS<sub>2</sub> 更适合在 LIBs 中应用, 其高导电性和扩大的层间距能够加速 Li<sup>+</sup> 和 MoS<sub>2</sub> 之间的反应动力学。然而, 1T-MoS<sub>2</sub> 电极的循环稳定性还有待提高。

近年来, 通过使用导电碳材料进行修饰, 可以改善 1T-MoS<sub>2</sub> 电极的循环可逆性<sup>[15, 41]</sup>。众所周知, 二维层状结构的石墨烯具有高导电性、大比表面积和高载流子迁移率, 被公认为是优良的 LIBs 材料<sup>[62]</sup>。因此, 石墨烯掺入 1T-MoS<sub>2</sub> 能够扩大 MoS<sub>2</sub> 的层间距, 有效地防止 MoS<sub>2</sub> 聚集, 从而形成更稳定的垂直结构的 1T-MoS<sub>2</sub>。Xiang 等<sup>[49]</sup> 采用溶剂热法在石墨烯表面上垂直生长了 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片(图 4 (a)), 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片大约由 10 层组成, 具有 0.98 nm 的大层间距。这种杂化结构通过 C—O—Mo 键合在垂直纳米片和石墨烯层之间提供了强电化学耦合, 该 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯电极在 3500 mA · g<sup>-1</sup> 的高电流密度下比容量为 666 mAh · g<sup>-1</sup>, 表现出优良的倍率性能(图 4 (b)), 此外, 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯电极具有更低的界面阻抗(图 4 (c))。最近, Zhou 等<sup>[63]</sup> 将 1T/2H 杂化的 MoS<sub>2</sub> 纳米片与石墨烯导电剂相结合, 但由于杂化物中 1T 相含量较低, 它们的可逆容量仍相当低。

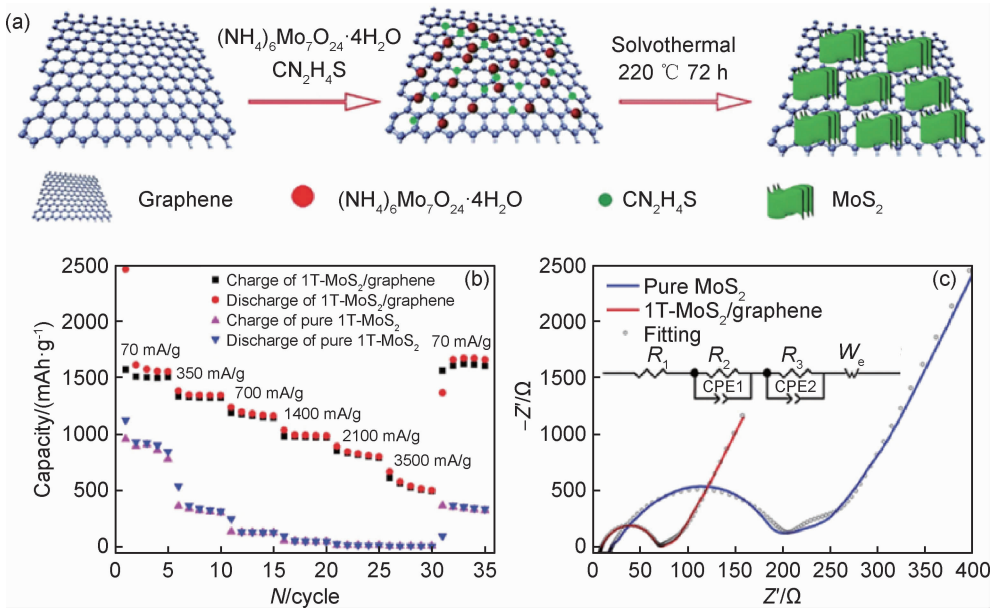


图 4 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯的制备示意图和电化学性能<sup>[49]</sup>

(a) 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯的制备示意图; (b) 倍率性能; (c) 电化学阻抗谱图

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of 1T-MoS<sub>2</sub>/graphene and electrochemical performance<sup>[49]</sup>

(a) schematic diagram of the preparation process of 1T-MoS<sub>2</sub>/graphene; (b) rate performance; (c) electrochemical impedance

迄今为止, 在不引入任何额外导电剂的情况下, 1T 相是否可以提高储锂性能仍然是未知的。对此,

Jiao 等<sup>[20]</sup> 通过乙醇溶剂热法合成了垂直排列的 1T-MoS<sub>2</sub> 多孔纳米管(图 5(a))。该材料未引入额外导电

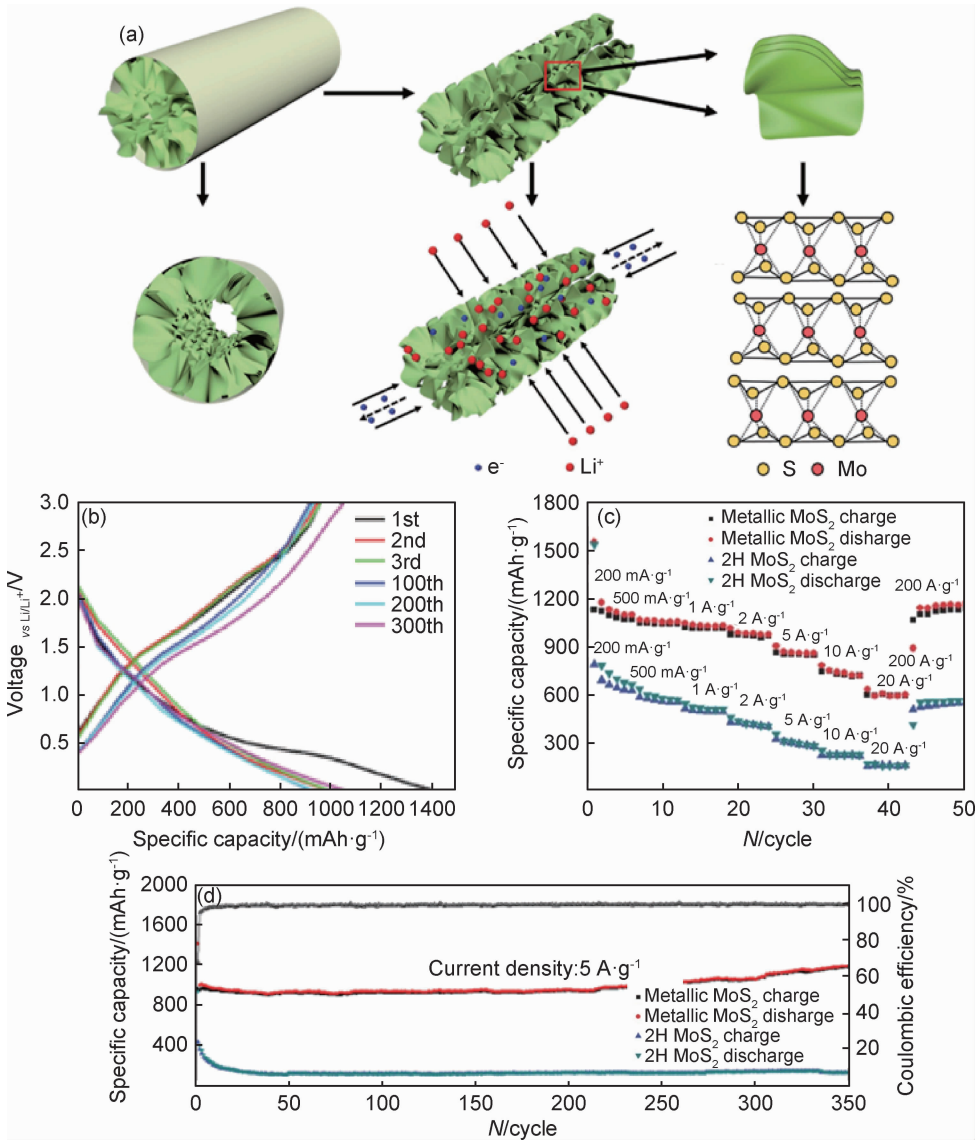


图 5 1T-MoS<sub>2</sub> 多孔纳米管结构示意图和电化学性能<sup>[20]</sup>

(a) 1T-MoS<sub>2</sub> 多孔纳米管结构示意图; (b) 充放电曲线; (c) 倍率性能; (d) 循环性能

Fig. 5 Schematic representation of 1T-MoS<sub>2</sub> nanotube structure and electrochemical performance<sup>[20]</sup>

(a) schematic diagram of 1T-MoS<sub>2</sub> porous nanotube structure; (b) charge/discharge profiles; (c) rate performance; (d) cycling performance

剂且具有许多适用于 LIBs 的优点。(1)内在的高导电性:促进电池的速率性能,并减少导电添加剂的使用;(2)分层多孔的中空结构:促进电解质的输送和扩散;(3)管状结构:避免 2D 纳米片的重新堆叠,保持了电化学循环稳定性;(4)纳米管和基底的直接接触:缩短离子扩散的路径,改善了速率性能。电化学结果表明,该 1T-MoS<sub>2</sub> 多孔纳米管电极的初始放电容量为 1414 mAh · g<sup>-1</sup>(图 5(b));并且具有出色的倍率性能,在 20 A · g<sup>-1</sup> 的电流密度下比容量为 589 mAh · g<sup>-1</sup>(图 5(c));在 5 A · g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 350 次后的比容量为 1100 mAh · g<sup>-1</sup>(图 5(d))。

受多孔和中空结构改善材料循环稳定性的方

法<sup>[64-65]</sup>和 Jiao 等<sup>[20]</sup>的前期工作的启发,最近研究者将 1T-MoS<sub>2</sub> 和金属硫化物材料复合作为 LIBs 的电极材料,并获得了很好的电化学性能。SnS<sub>2</sub> 作为 LIBs 常用的电极材料,其较大的层间距有利于 Li<sup>+</sup> 的嵌入<sup>[66]</sup>。Lin 等<sup>[46]</sup>采用水热法在碳纤维布(CFC)上生长了 1T/2H-MoS<sub>2</sub> 纳米片,随后将 SnS<sub>2</sub> 纳米粒子均匀地锚定在 MoS<sub>2</sub> 纳米片表面(SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC)(图 6(a))。SnS<sub>2</sub> 纳米颗粒可用作间隔物以阻止相邻 MoS<sub>2</sub> 纳米片的重新堆叠,并且 MoS<sub>2</sub> 纳米片用作基底以保护 SnS<sub>2</sub> 纳米颗粒的聚集,MoS<sub>2</sub> 纳米片和超小 SnS<sub>2</sub> 纳米粒子之间的协同效应将为电子和锂离子以及结构稳定性提供快速传输路径。此外,SnS<sub>2</sub> 纳米颗

粒在 MoS<sub>2</sub> 纳米片上的分布可以增加与电解质的接触面积,从而加速电荷转移动力学。电化学结果表明,该 SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC 电极在 2 A · g<sup>-1</sup> 电流密度下,比容量为 821 mAh · g<sup>-1</sup> (图 6(b))。当电流密度为 100 mA · g<sup>-1</sup> 时,SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC 电极在 120 次循环后仍能保持 1294 mAh · g<sup>-1</sup> 的高容量(图 6(c))。此外, Lu 等<sup>[48]</sup>应用金属有机框架(MOF)衍生的自模板法制

备了空心硫化钴多面体,然后利用溶剂热法将 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片垂直负载到其表面(CoS@1T-MoS<sub>2</sub>)。1T-MoS<sub>2</sub> 的高固有电导率以及复合材料本身的分级空心骨架使得 CoS@1T-MoS<sub>2</sub> 电极表现出优异的电化学性能,其初始放电容量为 1960 mAh · g<sup>-1</sup>;在 100 次循环后,电极仍然表现出 1269 mAh · g<sup>-1</sup> 的高可逆容量,具有约 100% 的库仑效率和接近 100% 的容量保持率。

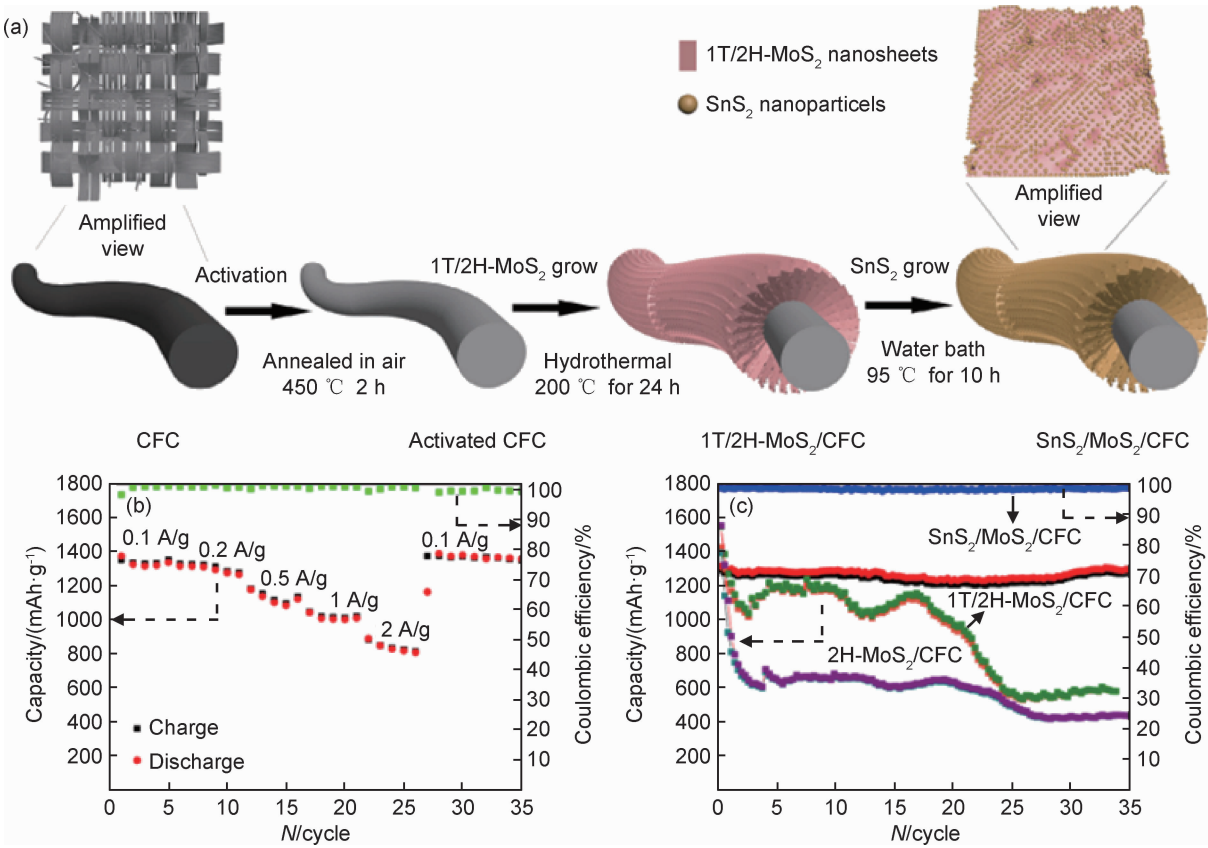


图 6 SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC 的制备示意图和电化学性能<sup>[46]</sup>

(a) SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC 的制备示意图; (b) SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC 电极的倍率性能; (c) 循环性能

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC and electrochemical performance<sup>[46]</sup>

(a) schematic diagram of the preparation process of SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC; (b) rate capabilities of SnS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/CFC electrode; (c) cycling performance

3.3 钠离子电池(SIBs)

钠离子电池(SIBs)是另一种有前景的能量储存选择,具有成本低、毒性小、易于获取和含量丰富等特点<sup>[47]</sup>。然而,钠离子半径(0. 106 nm)远大于锂(0. 076 nm),这会导致缓慢的动力学、大的体积变化和快速的容量衰减,限制了 SIBs 的进一步发展<sup>[55]</sup>。为了实现可逆和快速的钠储存,需要在电化学反应期间具有小尺寸、大扩散通道、高电导率和无相变的材料,因此,层状 MoS<sub>2</sub> 也在 SIBs 电池中有一定的报道,并显示出一定的应用前景<sup>[55,67]</sup>。

较大的层间距能够减少 MoS<sub>2</sub> 的结构变化并促进 Na<sup>+</sup> 的扩散,因此对 SIBs 维持良好的循环性能有着至

关重要的作用。Geng 等<sup>[68]</sup>首次证明了使用金属 1T-MoS<sub>2</sub> 作为 SIBs 的插层阳极。1T-MoS<sub>2</sub> 垂直生长在中空结构的石墨烯管的内外壁上,形成 MoS<sub>2</sub>-石墨烯-MoS<sub>2</sub> 夹层电极(图 7(a))。电极的多孔中空结构允许电解质的渗透,并且石墨烯骨架提供优异的导电性。电化学结果表明,1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯电极在高电流密度(2 A · g<sup>-1</sup>)下获得 175 mAh · g<sup>-1</sup> 的高容量(图 7(b)),并且当电流密度降低到 50 mA · g<sup>-1</sup> 时,该结构能够恢复容量约为 313 mAh · g<sup>-1</sup>。此外,该电极在 50 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下能够维持 200 次循环(图 7(c))。Huang 等<sup>[55]</sup>通过两步溶剂热法合成了甲基官能化的 MoS<sub>2</sub> 纳米片(M-MoS<sub>2</sub>)。该 M-MoS<sub>2</sub> 具有



0.8 nm 的大层间距,易于钠离子的嵌入与脱嵌,而不发生体积的巨大变化。因此,该 M-MoS<sub>2</sub> 电极在 5000

次循环后能够保留 50% 的初始容量,而纯 MoS<sub>2</sub> 在 500 次循环后仅保持初始容量的约 17%。

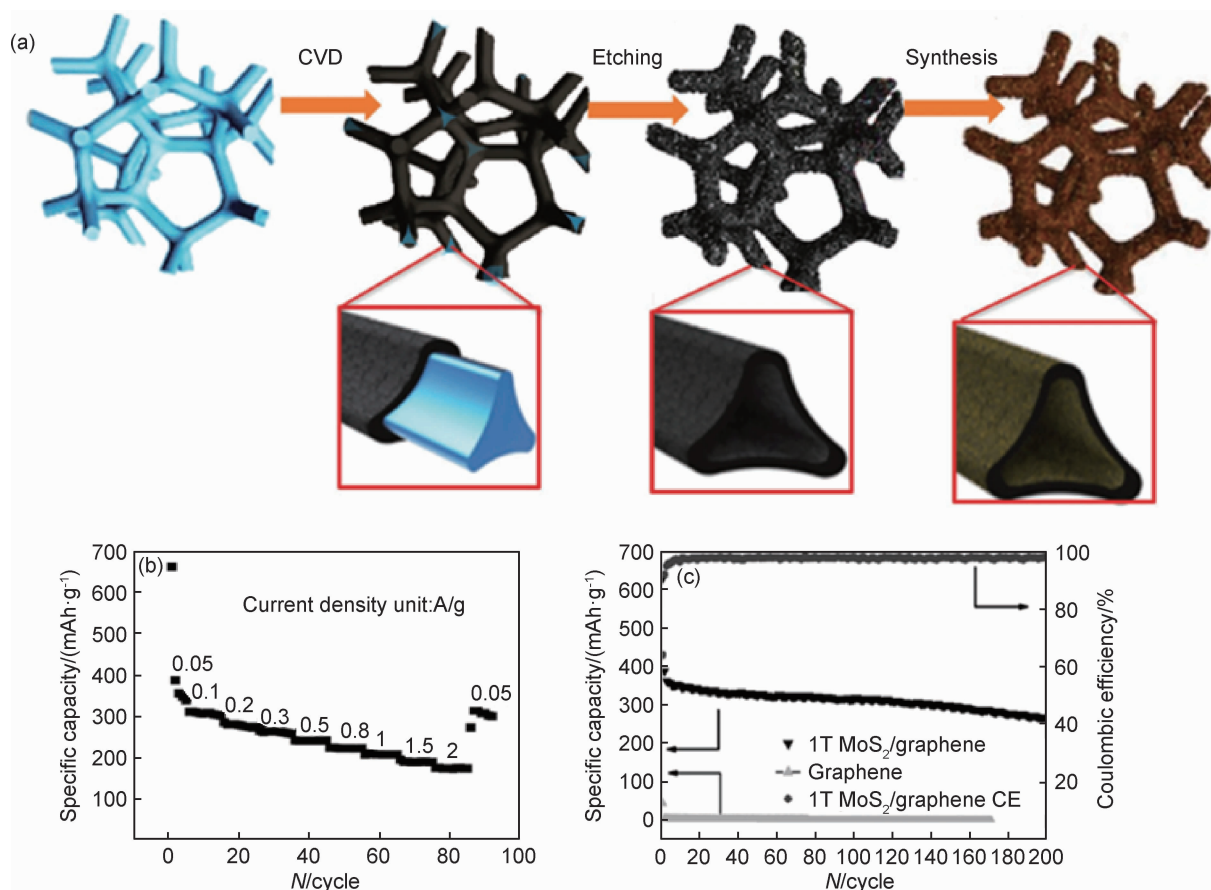


图 7 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯的制备示意图和电化学性能<sup>[68]</sup>

(a) 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯的制备示意图; (b) 1T-MoS<sub>2</sub>/石墨烯电极的倍率性能; (c) 电流密度为 50 mA·g<sup>-1</sup> 时的比容量和库伦效率

Fig. 7 Schematic diagram of preparation and electrochemical performance of 1T-MoS<sub>2</sub>/graphene<sup>[68]</sup>

(a) schematic diagram of the preparation process of 1T-MoS<sub>2</sub>/graphene; (b) rate performance of the 1T-MoS<sub>2</sub>/graphene electrode; (c) specific capacity and coulombic efficiency at a current density of 50 mA·g<sup>-1</sup>

同 LIBs 一样,中空结构的 1T-MoS<sub>2</sub> 能够提供更多的电化学活性位点和大的电解质电极区域用于离子/电子传输,还能缩短电子路径并改善体系电化学性能。Tang 等<sup>[67]</sup>通过无模板溶剂热法在碳布上生长了直径为 400~500 nm 的空心 1T-MoS<sub>2</sub> 阵列 (1T-MoS<sub>2</sub>/CC) (图 8(a))。该 1T-MoS<sub>2</sub>/CC 电极提供优异的循环稳定性,在 200 次循环后仍能获得 576 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量 (图 8(b))。此外,在 2 A·g<sup>-1</sup> 的高电流密度下也能够提供 276 mAh·g<sup>-1</sup> 的容量,表现出良好的倍率性能 (图 8(c))。

### 3.4 超级电容器 (SCs)

超级电容器 (SCs) 是用于通过电双层形成和/或快速表面氧化还原反应来存储电能的高功率能量存储装置<sup>[69]</sup>。SCs 具有超高功率密度、长循环寿命、低维护成本和安全操作等优点,具有比传统电容器更高的

能量密度<sup>[70]</sup>。根据电荷存储机制可分为双层电容器和赝电容器两类<sup>[71-72]</sup>。分层结构的 MoS<sub>2</sub> 能够提供大的表面积,这导致每单位电压存储更多的双层电容和赝电容,并且 Mo 离子能够形成一系列从 +2 到 +6 的氧化态,这导致更多的赝电容器行为,并因此导致更高的比容量<sup>[73]</sup>。1T-MoS<sub>2</sub> 具有亲水性 and 高的导电性,并且剥离层能够动态扩散以嵌入各种离子,使得其在 SCs 领域有着巨大的潜力。目前,对 1T-MoS<sub>2</sub> 的研究主要集中于 1T-MoS<sub>2</sub> 与导电聚合物相结合,或对 1T-MoS<sub>2</sub> 的浓度进行调控,以改善其电化学性能<sup>[74-75]</sup>。

导电聚合物比碳基电极有更高的理论比容量<sup>[76]</sup>。然而,实现高比电容和良好的循环稳定性对于大多数导电聚合物基 SCs 仍然是一个挑战。这主要是由于充放电期间导电聚合物的固有体积膨胀。另一方面,它还与聚合物纳米结构的电荷转移效率降低有关<sup>[77]</sup>。



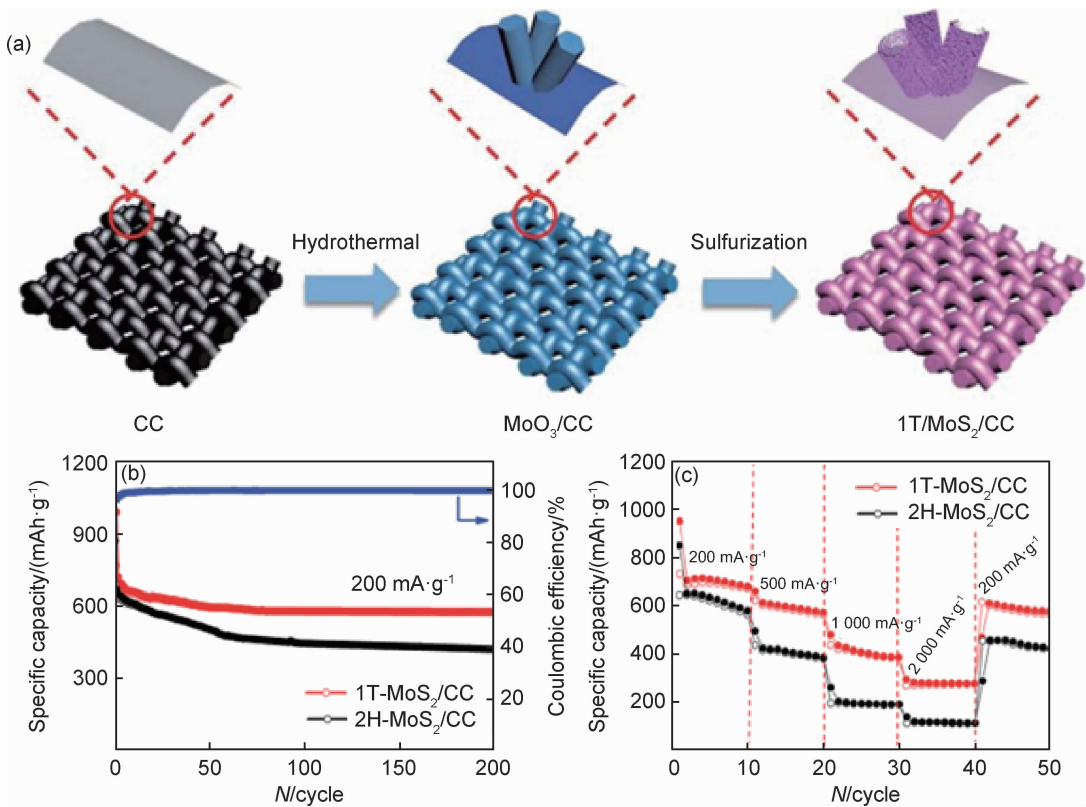


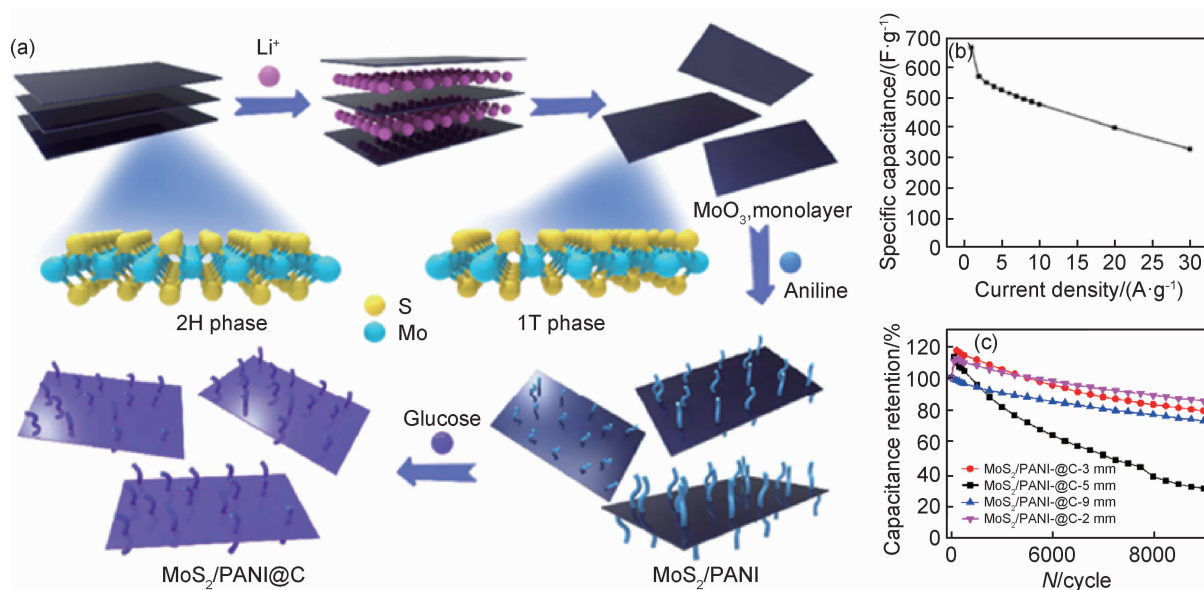
图 8 1T-MoS<sub>2</sub>/CC 的制备示意图和电化学性能<sup>[67]</sup>

(a)1T-MoS<sub>2</sub>/CC 的制备示意图;(b)1T-MoS<sub>2</sub>/CC 和 2H-MoS<sub>2</sub>/CC 电极的循环性能;(c)1T-MoS<sub>2</sub>/CC 和 2H-MoS<sub>2</sub>/CC 的倍率性能  
Fig. 8 Schematic diagram of preparation and electrochemical performance of 1T-MoS<sub>2</sub>/CC<sup>[67]</sup>  
(a)schematic diagram of the preparation process of 1T-MoS<sub>2</sub>/CC;(b)cycling performance of 1T-MoS<sub>2</sub>/CC and 2H-MoS<sub>2</sub>/CC electrodes;(c)rate performance of 1T-MoS<sub>2</sub>/CC and 2H-MoS<sub>2</sub>/CC electrodes

最近,Acerce 等<sup>[21]</sup>采用有机锂化学法将块状 MoS<sub>2</sub> 剥离成 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片。即使其 1T 相浓度仅约为 70%,该电极也能够实现约 700 F·cm<sup>-3</sup> 的电容。此外,单层 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米片与聚合物纳米结构之间的强相互作用有助于提高聚合物复合电极的电容性能<sup>[75]</sup>。Yang 等<sup>[78]</sup>证明了化学剥离法制备的 1T-MoS<sub>2</sub> 对导电聚合物具有积极作用。他们通过将单层 1T-MoS<sub>2</sub> 生长在碳壳包覆的聚苯胺(PANI)上(图 9(a))。MoS<sub>2</sub>/PANI@C 电极在 1 A·g<sup>-1</sup> 和 10 A·g<sup>-1</sup> 下分别表现出高达 668 F·g<sup>-1</sup> 和 479 F·g<sup>-1</sup> 的比电容,并且在 10000 次循环后保持了 80% 高容量保留率。由于 PANI 纳米结构和 1T-MoS<sub>2</sub> 基底间的协同作用以及均匀的薄碳壳保护,MoS<sub>2</sub>/PANI@C 电极的性能足以媲美迄今为止报道的导电聚合物基 SCs 电极。除此之外,Tang 等<sup>[75]</sup>将用化学剥离法制备的 1T-MoS<sub>2</sub> 与导电聚合物(PPy)结合,合成的 MoS<sub>2</sub>/PPy-2(2 代表吡咯单体含量 200 μL)纳米复合材料具有极其优异的电化学性能,1T-MoS<sub>2</sub> 增强了导电聚合物 PPy 在 SCs 中的循环稳定性,在 0.5 A·g<sup>-1</sup> 和 10 A·g<sup>-1</sup> 下分别表现出高达 695 F·g<sup>-1</sup> 和 500 F·g<sup>-1</sup> 的比电容

(图 9(b)),在电流密度为 1 A·g<sup>-1</sup> 下,连续 4000 次循环后的 MoS<sub>2</sub>/PPy-2 纳米复合材料的电容仍然保持其初始值的 85%,而纯 PPy 和 石墨烯/PPy 仅保留其初始电容的 50%(图 9(c))。

最近,研究者发现纯 MoS<sub>2</sub> 也可作为 SCs 的电极。Xuyen 等<sup>[25]</sup>首次采用微波辅助水热技术,通过控制不同的 Mo/S 比例,合成了具有不同 1T 相浓度(40%~73%)的 1T/2H-MoS<sub>2</sub>,验证了 1T 相浓度对 SCs 的性能起着决定性作用。其中,具有最高浓度(73%)的 1T-MoS<sub>2</sub> 具有 0.69 nm 的层间距,由其组成的 SCs 具有最好的性能。然而,当 MoS<sub>2</sub> 中 2H 与 1T 相共存时,水系电解质中的杂质很有可能触发 MoS<sub>2</sub> 的 1T 向 2H 的相变,降低电化学储存容量和稳定性<sup>[21]</sup>。Geng 等<sup>[70]</sup>首次通过水热法合成了横向尺寸在 100 nm 左右的多层 1T-MoS<sub>2</sub> (M-MoS<sub>2</sub>) (层间距 0.65 nm),并研究了其电化学储存性能。在 5 mV·s<sup>-1</sup> 的扫描速率下,水耦合的 M-MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 在 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解质中的比容量为 380 F·g<sup>-1</sup>,扫描速率为 10 V·s<sup>-1</sup> 时仍保持 105 F·g<sup>-1</sup>。水耦合的 M-MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 电极在三电极系统和对称双电极电容器中均具有很高的电容性和良

图 9 MoS<sub>2</sub>/PANI@C 的制备示意图和电化学性能<sup>[78]</sup>(a) MoS<sub>2</sub>/PANI@C 的制备示意图; (b) MoS<sub>2</sub>/PANI@C 在各种电流密度下的比电容; (c) 循环性能Fig. 9 Schematic diagram of preparation and electrochemical performance of MoS<sub>2</sub>/PANI@C<sup>[78]</sup>(a) schematic diagram of the preparation process of MoS<sub>2</sub>/PANI@C; (b) specific capacitance at various current densities; (c) cycling performance

好的倍率性能。多层 1T-MoS<sub>2</sub> 中还存在很大部分的约 2 nm 的孔隙,这些孔隙有利于离子的迁移,能够提高电化学性能。同时, M-MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的层间距约为 1.18 nm,并且其纳米通道有利于增加离子扩散的比空间和扩大离子吸附的表面积。多层 1T-MoS<sub>2</sub> 具有离子可及的大通道、活性位点多、离子/电子传输速率高等优点,在充放电过程中会产生法拉第和非法拉第过程,从而产生高比容量。此外, M-MoS<sub>2</sub> 的稳定性与纳米片两侧的单层水分子的吸附相关,这能够减少纳米片的重新堆叠,即使在相对高的扫描速率下也能获得优异的循环性能。

#### 4 结束语

本文综述了 2H-MoS<sub>2</sub> 和 1T-MoS<sub>2</sub> 的晶体结构和电子结构的差异、1T-MoS<sub>2</sub> 的制备方法、1T-MoS<sub>2</sub> 在氢析出反应、锂(钠)离子电池和超级电容器领域中的最新研究进展。本文的重点是强调 1T-MoS<sub>2</sub> 的固有电导率和大量活性位点的重要性,并展示了 1T-MoS<sub>2</sub> 对高性能能量储存与转换的优越性。然而,目前对 1T-MoS<sub>2</sub> 的研究应该注意以下几个方面:(1)需要可控的合成工艺和高效地合成 1T-MoS<sub>2</sub> 仍然是亟待解决的;(2)应开发更多的方法来提高 1T-MoS<sub>2</sub> 的稳定性,并且应进一步研究影响金属结构稳定性的参数;(3)1T-MoS<sub>2</sub> 的结构与基本性质之间的关系研究仍不深入,其潜在的功能机制仍有待阐明;(4)除能量存储

与转化领域外,还需探索其他更多的领域如传感器、电子或生物医学等。

虽然对于 1T-MoS<sub>2</sub> 在能量储存与转化中的应用研究仅仅是起步阶段,然而,在相关领域的研究人员的共同努力下,在不久的将来可以实现对 1T-MoS<sub>2</sub> 更好的合成、稳定化和应用。并可能将其扩展到其他 2D 过渡金属硫化物材料,如金属 MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 或 CoS<sub>2</sub> 等,从而加速推动其他材料在能量存储和转换领域的前进。

#### 参考文献

- [1] CHEN G, WANG X, LI J, et al. Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: a case study in China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 1433-1443.
- [2] KHAN M A M, REHMAN S, AL-SULAIMAN F A. A hybrid renewable energy system as a potential energy source for water desalination using reverse osmosis: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 97: 456-477.
- [3] O'MAHONY T, ESCARDÓ-SERRA P, DUFOUR J. Revisiting ISEW valuation approaches: the case of Spain including the costs of energy depletion and of climate change[J]. Ecological Economics, 2018, 144: 292-303.
- [4] WANG Q, LIU Z, JIN R, et al. SILAR preparation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient solar cells and photocatalysts[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 798-803.
- [5] NIU Y, QIAN X, XU C, et al. Cu-Ni-CoSe<sub>x</sub> quaternary porous nanocubes as enhanced Pt-free electrocatalysts for highly efficient dye-sensitized solar cells and hydrogen evolution in alkaline medi-

- um[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 11-20.
- [6] TIAN X, WANG Q, ZHAO Q, et al. SILAR deposition of CuO nanosheets on the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for the high performance solar cells and photocatalysts[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 368-374.
  - [7] ZHONG M, CHAI L, WANG Y. Core-shell structure of ZnO@TiO<sub>2</sub> nanorod arrays as electron transport layer for perovskite solar cell with enhanced efficiency and stability[J]. Applied Surface Science, 2019, 464: 301-310.
  - [8] ZOU Z, ZHOU W, ZHANG Y, et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor constructed by free-standing cellulose/reduced graphene oxide/silver nanoparticles composite film[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 45-55.
  - [9] 梁彤祥, 刘娟, 王晨. 石墨烯的电子结构及其应用进展[J]. 材料工程, 2014(6): 89-96.
  - LIANG T X, LIU J, WANG C. Progress in electronic structure of graphene and its application [J]. Journal of Materials Engineering, 2014(6): 89-96.
  - [10] AMBRUSI R E, PRONSATO M E. DFT study of Rh and Ti dimers decorating N-doped pyridinic and pyrrolic graphene for molecular and dissociative hydrogen adsorption[J]. Applied Surface Science, 2019, 464: 243-254.
  - [11] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟, 等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(3): 91-97.
  - YANG W B, ZHANG L, LIU J W, et al. Progress in preparation and application of graphene composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(3): 91-97.
  - [12] YANG J, WANG L, MA Z, et al. *In situ* synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Ni foam/graphene substrate as a newly self-supported electrode for high supercapacitive performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 665-671.
  - [13] ZHENG F, ZHONG W, DENG Q, et al. Three-dimensional (3D) flower-like MoSe<sub>2</sub>/N-doped carbon composite as a long-life and high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 226-236.
  - [14] 朱刚兵, 张得鹏, 钱俊娟. 二硫化钼基纳米材料在电化学传感/析氢领域的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(6): 20-33.
  - ZHU G B, ZHANG D P, QIAN J J. Research progress of molybdenum disulfide-based nanomaterials in the field of electrochemical sensing/hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(6): 20-33.
  - [15] SHI S, SUN Z, HU Y H. Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS<sub>2</sub>[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(47): 23932-23977.
  - [16] KIRUBASANKAR B, PALANISAMY P, ARUNACHALAM S, et al. 2D MoSe<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> nanohybrid as an efficient electrode material with high rate capability for asymmetric supercapacitor applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 881-890.
  - [17] LV Y, LIU Y, LIU Y, et al. CoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> hybrid nanowires on carbon cloth for efficient hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 889-895.
  - [18] 刘洋洋, 陈晓冬, 王现英, 等. 类石墨烯过渡金属二硫化物的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 23-27.
  - LIU Y Y, CHEN X D, WANG X Y, et al. Research progress of graphene-like transition metal disulfides [J]. Materials Review, 2014, 28(3): 23-27.
  - [19] SHIQUAN W, GUOHUA L I, GUODONG D U, et al. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery applications[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(6): 910-913.
  - [20] JIAO Y, MUKHOPADHYAY A, MA Y, et al. Ion transport nanotube assembled with vertically aligned metallic MoS<sub>2</sub> for high rate lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(15): 1702779.
  - [21] ACERCE M, VOIRY D, CHHOWALLA M. Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(4): 313-318.
  - [22] BEBSON E E, ZHANG H, SCHUMAN S A, et al. Balancing the hydrogen evolution reaction, surface energetics, and stability of metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets *via* covalent functionalization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 140(1): 441-450.
  - [23] LIU Q, SHANG Q, KHALIL A, et al. *In situ* integration of a metallic 1T-MoS<sub>2</sub>/CdS heterostructure as a means to promote visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chem Cat Chem, 2016, 8(16): 2614-2619.
  - [24] HUANG Q, LI X, SUN M, et al. The mechanistic insights into the 2H-1T phase transition of MoS<sub>2</sub> upon alkali metal intercalation: from the study of dynamic sodiation processes of MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(15): 1700171.
  - [25] XUYEN N T, TING J M. Hybridized 1T/2H MoS<sub>2</sub> having controlled 1T concentrations and its use in supercapacitors [J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23(68): 17348-17355.
  - [26] HU T, LI R, DONG J. A new (2×1) dimerized structure of monolayer 1T-molybdenum disulfide, studied from first principles calculations[J]. Journal of Chemical Physics, 2013, 139(17): 174702.
  - [27] ENYASHIN A N, YADGAROV L, HOUBEN L, et al. New route for stabilization of 1T-WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> phases[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(50): 24586-24591.
  - [28] WANG T, CHEN S, PANG H, et al. MoS<sub>2</sub>-based nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. Advanced Science, 2016, 4(2): 1600289.
  - [29] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nature Chemistry, 2013, 5(4): 263-275.
  - [30] XIE J, ZHANG J, LIS, et al. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(47): 17881-17888.
  - [31] ZHAO W, DING F. Energetics and kinetics of phase transition between a 2H and a 1T MoS<sub>2</sub> monolayer—a theoretical study [J]. Nanoscale, 2017, 9(6): 2301-2309.

- [32] WANG X, SHEN X, WANG Z, et al. Atomic-scale clarification of structural transition of MoS<sub>2</sub> upon sodium intercalation[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11394-11400.
- [33] DING Q, CZECH K J, ZHAO Y, et al. Basal-plane ligand functionalization on semiconducting 2H-MoS<sub>2</sub> monolayers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12734-12742.
- [34] VOIRY D, SALEHI M, SILVA R, et al. Conducting MoS<sub>2</sub> nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. Nano Letters, 2013, 13(12): 6222-6227.
- [35] LIU Q, FANG Q, CHU W, et al. Electron-doped 1T-MoS<sub>2</sub> via interface engineering for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(11): 4738-4744.
- [36] LIU Q, LI X, HE Q, et al. Gram-scale aqueous synthesis of stable few-layered 1T-MoS<sub>2</sub>: applications for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. Small, 2015, 11(41): 5556-5564.
- [37] TANG Q, JIANG D. Mechanism of hydrogen evolution reaction on 1T-MoS<sub>2</sub> from first principles[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8): 4953-4961.
- [38] KANG Y, NAJMAEI S, LIU Z, et al. Plasmonic hot electron induced structural phase transition in a MoS<sub>2</sub> monolayer[J]. Advanced Materials, 2014, 26(37): 6467-6471.
- [39] ZHANG G, LIU H, QU J, et al. Two-dimensional layered MoS<sub>2</sub>: rational design, properties and electrochemical applications[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1190-1209.
- [40] EDA G, YAMAGUCHI H, VOIRY D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [41] LEI Z, ZHAN J, TANG L, et al. Recent development of metallic (1T) phase of molybdenum disulfide for energy conversion and storage[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(19): 1703482.
- [42] CHHOWALLA M, VOIRY D, YANG J, et al. Phase-engineered transition-metal dichalcogenides for energy and electronics [J]. Mrs Bulletin, 2015, 40(7): 585-591.
- [43] ZHENG J, ZHANG H, DONG S, et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide [J]. Nature Communications, 2014, 5: 2995-3001.
- [44] ACRIVOS J V, LIANG W Y, WILSON J A, et al. Optical studies of metal-semiconductor transmutations produced by intercalation[J]. Journal of Physics C, 1971, 4(1): 1789-1796.
- [45] RAO G V S, SHAFER M W, KAWARAZAKI S, et al. Superconductivity in alkaline earth metal and Yb intercalated group VI layered dichalcogenides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1974, 9(4): 323-329.
- [46] LIN X, XUE D, ZHAO L, et al. *In-situ* growth of 1T/2H-MoS<sub>2</sub> on carbon fiber cloth and the modification of SnS<sub>2</sub> nanoparticles: a three-dimensional heterostructure for high-performance flexible lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 483-491.
- [47] ZHOU H, XIA X, LV P, et al. C@TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> composite nanofibers with 1T-Phase MoS<sub>2</sub> nanograin dopant and stabilized interfaces as anodes for Li- and Na-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(23): 4060-4070.
- [48] LU J, XIA G, GONG S, et al. Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets decorated hollow cobalt sulfide polyhedra for high-performance lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(26): 12613-12622.
- [49] XIANG T, FANG Q, XIE H, et al. Vertical 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheets with expanded interlayer spacing edged on a graphene frame for high rate lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2017, 9(21): 6975-6983.
- [50] VOIRY D, GOSWAMI A, KAPPERA R, et al. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 45-49.
- [51] WANG H, LU Z, XU S, et al. Electrochemical tuning of vertically aligned MoS<sub>2</sub> nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(49): 19701-19706.
- [52] LIU Y, XIE Y, LIU L, et al. Sulfur vacancy induced high performance for photocatalytic H<sub>2</sub> production over 1T@ 2H phase MoS<sub>2</sub> nanolayers[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(23): 5635-5643.
- [53] ATTANAYAKE N H, THENUWARA A C, PATRA A, et al. Effect of intercalated metals on the electrocatalytic activity of 1T-MoS<sub>2</sub> for the hydrogen evolution reaction[J]. ACS Energy Letters, 2017, 3(1): 7-13.
- [54] YANG S, ZHANG K, WANG C, et al. Hierarchical 1T-MoS<sub>2</sub> nanotubular structures for enhanced supercapacitive performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45): 23704-23711.
- [55] HUANG L, WEI Q, XU X, et al. Methyl-functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheets with reduced lattice breathing for enhanced pseudocapacitive sodium storage[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(21): 13696-13702.
- [56] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [57] LUKOWSKI M A, DANIELI A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10274-10277.
- [58] ZHU P, CHEN Y, ZHOU Y, et al. A metallic MoS<sub>2</sub> nanosheet array on graphene-protected Ni foam as a highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16458-16464.
- [59] LI Y, WANG L, ZHANG S, et al. Cracked monolayer 1T MoS<sub>2</sub> with abundant active sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(3): 718-724.
- [60] YIN Y, HAN J, ZHANG Y, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7965-7972.



- [61] XIAO J, CHOI D, COSIMBESCU L, et al. Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(16): 4522-4524.
- [62] QIU B, XING M, ZHANG J. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(6): 2165-2216.
- [63] ZHOU Y, LIU Y, ZHAO W, et al. Rational design and synthesis of 3D MoS<sub>2</sub> hierarchy with tunable nanosheets and 2H/1T phase within graphene for superior lithium storage[J]. Electrochimica Acta, 2016, 211: 1048-1055.
- [64] YU L, WU H B, LOU X W D. Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(2): 293-301.
- [65] YU L, YANG J F, LOU X W. Formation of CoS<sub>2</sub> nanobubble hollow prisms for highly reversible lithium storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(43): 13422-13426.
- [66] SATHISH M, MITANI S, TOMAI T, et al. Ultrathin SnS<sub>2</sub> nanoparticles on graphene nanosheets: synthesis, characterization, and Li-ion storage applications[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(23): 12475-12481.
- [67] TANG W, WANG X, XIE D, et al. Hollow metallic 1T MoS<sub>2</sub> arrays grown on carbon cloth: a freestanding electrode for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(37): 18318-18324.
- [68] GENG X, JIAO Y, HAN Y, et al. Freestanding metallic 1T MoS<sub>2</sub> with dual ion diffusion paths as high rate anode for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(40): 1702998.
- [69] KE Q, WANG J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes-a review[J]. Journal of Materiomics, 2016, 2(1): 37-54.
- [70] GENG X, ZHANG Y, HAN Y, et al. Two-dimensional water-coupled metallic MoS<sub>2</sub> with nanochannels for ultrafast supercapacitors[J]. Nano Letters, 2017, 17(3): 1825-1832.
- [71] CAO X, TAN C, ZHANG X, et al. Solution-processed two-dimensional metal dichalcogenide-based nanomaterials for energy storage and conversion[J]. Advanced Materials, 2016, 28(29): 6167-6196.
- [72] ZHANG X, LAI Z, TAN C, et al. Solution-processed two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets: preparation, hybridization, and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(31): 8816-8838.
- [73] FENG J, SUN X, WU C, et al. Metallic few-layered VS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(44): 17832-17838.
- [74] JOSEPH N, SHAFI P M, BOSE A C. Metallic 1T-MoS<sub>2</sub> with defect induced additional active edges for high performance supercapacitor application[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(14): 12082-12090.
- [75] TANG H, WANG J, YIN H, et al. Growth of polypyrrole ultrathin films on MoS<sub>2</sub> monolayers as high-performance supercapacitor electrodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(6): 1117-1123.
- [76] XU J, WANG K, ZU S Z, et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage[J]. ACS Nano, 2010, 4(9): 5019-5026.
- [77] CHEN D, TANG L, LI J. Graphene-based materials in electrochemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(8): 3157-3180.
- [78] YANG C, CHEN Z, SHAKIR I, et al. Rational synthesis of carbon shell coated polyaniline/MoS<sub>2</sub> monolayer composites for high-performance supercapacitors[J]. Nano Research, 2016, 9(4): 951-962.

**基金项目:**超纯碲攻关项目(SHC128);新材料研究项目(AHX002);发光材料项目(SHF026);攀西碲铋项目(SHP021);铝合金建筑项目(SZL045)

**收稿日期:**2019-05-29;**修订日期:**2020-02-19

**通讯作者:**龙剑平(1973—),男,教授,博士,主要从事新能源材料研究,联系地址:四川省成都市成华区二仙桥东三路1号成都理工大学材料与化学化工学院测试楼509室(610059),E-mail:longjianping@cdu.cn

(本文责编:高磊)