

分子工程策略协同提升 MoSe₂ 储锌性能研究

祝军¹, 汤宏伟²

(1.河南省新乡生态环境监测中心,河南 新乡 453000;2.河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要: MoSe₂ 凭借其良好的稳定性与结构可调性成为锌离子电池正极材料的有利候选之一,然而其较窄的层间距及相对较差的导电性限制了在锌离子电池中的进一步应用.通过简单的溶剂热法制备出了含有 1T 相的空心球状 MoSe₂ 正极材料.得益于相工程策略与结构工程策略等双重分子工程策略的协同运用,制备的 1T 空心 MoSe₂ 正极在 0.10 A · g⁻¹ 的电流密度下表现出 127.5 mAh · g⁻¹ 的比容量,循环 100 圈后仍能维持 90.5 mAh · g⁻¹ 的比容量.相比于未改性的 MoSe₂ 正极,1T 空心 MoSe₂ 正极表现出了显著提升的储锌性能与循环性能,为 MoSe₂ 基正极在锌离子电池中的进一步应用提供了可行策略.

关键词: 锌离子电池; MoSe₂; 储锌性能; 分子工程策略; 动力学提升

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2026)04-0024-08

以锂离子电池为代表的金属离子电池凭借其相对较高的能量密度与稳定性而被认为是最有前途的一类储能体系,并被广泛应用于电动汽车及便携式电子设备等领域^[1].然而,目前常用的锂离子电池体系仍受到安全性较差及成本较高等问题的挑战.相比之下,水系锌离子电池凭借其较低的成本及水系电解液良好的安全性而被认为是一种极具潜力的储能体系^[2].相较于锂离子电池,锌离子电池的能量密度仍然较低,无法满足实际的应用需求,因而开发高比容量的锌离子电池正极材料对提升锌离子电池的实际应用潜力至关重要.

目前研究的锌离子电池正极材料主要包括如下几类:钒基材料(如 V₂O₅、NH₄V₄O₁₀ 等)^[3-4]、锰基材料(如 MnO₂、金属锰酸盐等)^[5-6]、普鲁士蓝类似物^[7]及过渡金属硫属化合物(TMDs)^[8-9]等.其中,以 MoS₂ 为代表的二维 TMDs 材料凭借良好的稳定性及结构可调的特性而表现出较好的储锌潜力^[10].然而 TMDs 作为典型的半导体材料,其自身相对较低的电导率及较窄的层间距限制了储锌容量的提升.作为 TMDs 基电极电化学性能最为有效的改性策略之一,分子工程策略已经被广泛地用于提升 TMDs 基正极的储锌性能^[11].例如 Li 等^[12]采用结构工程制备了三明治结构的 MoS₂/石墨烯异质结正极,Liu 等^[13]采用相工程制备了 1T/2H 相共存的 MoS₂ 正极,Xu 等^[14]采用缺陷工程制备了含有 S 空缺的 MoS_{2-x} 正极.上述改性的 MoS₂ 基正极均表现出了显著提升的储锌容量与倍率性能.相比于单一的分子工程改性策略,多重分子工程策略的协同运用能够进一步提升 TMDs 基正极的电化学储锌能力^[8].MoSe₂ 作为另一种典型的 TMDs 材料,拥有比 MoS₂ 更高的本征电导率及层间距,因而表现出更高的电化学储锌潜力^[15].然而目前采用分子工程策略提升 MoSe₂ 储锌性能的相关报道仍然较少,多重分子工程的协同应用对其电化学储锌性能的提升机制仍缺乏相关研究,限制了其在锌离子电池中的进一步应用.

收稿日期: 2025-07-16; **修回日期:** 2025-10-20.

基金项目: 国家自然科学基金(52502245).

作者简介: 祝军(1974—),男,河南新乡人,河南省新乡生态环境监测中心高级工程师,研究方向为环境监测及绿色化学, E-mail: zhujunhoo@163.com.

通信作者: 汤宏伟(1974—),男,河南新乡人,河南师范大学教授,博士,研究方向为电化学储能, E-mail: chnthw@126.com.

引用本文: 祝军,汤宏伟.分子工程策略协同提升 MoSe₂ 储锌性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2026,54(4): 24-31.(Zhu Jun, Tang Hongwei. Synergistically boosting the zinc-ion storage capability of MoSe₂ via multiple molecular engineering strategies[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2026, 54(4): 24-31. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.07.16.0004.)

本文通过水热法制备了含有 1T 相的中空球形 MoSe₂ 材料,实现了相工程策略与结构工程策略两种分子工程策略的协同运用.相比于单一的分子工程改性策略,双重分子工程策略的协同运用能够同时实现 MoSe₂ 层间距的拓宽与电导率的提升,有效降低锌离子在电化学反应过程中的转运电阻,从而显著提升其电化学储锌性能.此外,这种多重分子工程策略的协同运用可以通过简单的一步水热法实现,有利于简化其工业化制备流程,为提升 TMDs 基正极在锌离子电池中的应用前景提供了一种可行的策略.

1 实验部分

1.1 材料制备

将 2 mmol 硒粉(Se)溶解于 10 mL 水合肼(N₂H₄ · H₂O)中,在剧烈搅拌下加入 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),继续搅拌 30 min 得到溶液 A.将 1 mmol 钼酸钠(Na₂MoO₄)溶解在 5 mL 聚乙二醇中,搅拌 30 min 得到溶液 B.将 A、B 溶液混合搅拌 1 h 后,转移至反应釜中,在 200 °C 下溶剂热反应 24 h.待体系自然冷却至室温后,通过离心分离出黑色产物,依次使用去离子水和无水乙醇进行多次清洗,最后将产物置于真空烘箱中,在 60 °C 真空环境下干燥 12 h,即得含有 1T 相的空心球形 MoSe₂ 粉末(记为 1T-H-MoSe₂).

1.2 结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-Advance)对材料物相结构进行表征分析,采用比表面分析仪(BET, Autosorb iQ Station 2)对材料的比表面积进行分析,采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher Escalab 250Xi)对材料表面元素价态进行分析,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8010)与透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN)对材料的形貌结构进行相应表征分析.

1.3 电极制备及电化学性能测试

电化学性能测试均采用 CR2032 型号纽扣式电池进行测试. MoSe₂ 电极的制备采用调浆涂覆法.将活性材料、Super P、聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比 7 : 2 : 1 混合研磨,在研磨过程中加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨 1 h 后得到电极浆料.将浆料均匀涂覆在不锈钢网集流体上,于 80 °C 下真空干燥 12 h.用切片机将其裁剪成直径 12 mm 的圆片并作为正极使用.负极采用经超声清洗干净的锌片.隔膜采用玻璃纤维隔膜(GF/A, Whatman),电解液采用 3 mol/L Zn(CF₃SO₃)₂ 溶液.采用辰华电化学工作站(CHI660E)进行相应的循环伏安(CV)测试(0.2~1.4 V)及交流阻抗(EIS)测试(0.01~100 kHz).采用 LANHE 电化学测试系统(CT2001A)进行电化学性能测试.电池的比容量按照活性物质 MoSe₂ 的质量来计算.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

为了验证所制备材料的物相结构,首先对其进行相应的结构表征.图 1(a)为制备的 1T-H-MoSe₂ 与商业 MoSe₂ 样品的 XRD 图谱.可看出商业 MoSe₂ 表现出与 MoSe₂ 标准卡片(PDF # 29-0914)相一致的特征峰,表现出典型的六方相 2H 相结构.相比之下,制备的 1T-H-MoSe₂ 材料的(002)峰从 13.7°向低角度移动至 8.8°,根据布拉格方程计算可得其层间距从初始的 0.65 nm 扩大到了 1.02 nm.一般而言,采用水热/溶剂热法制备含有 1T 相 MoSe₂ 时通常会伴随着层间距的扩大,而扩大的层间距有利于降低锌离子在层间的迁移能垒,进而显著提升电化学储锌性能^[16].此外一些位于 15°~25°的杂峰也被观测到,这可能来源于未完全反应的钼酸钠(PDF # 39-1089),类似情况也在其他采用钼酸钠作为钼源的 MoSe₂ 的合成反应中出现^[17].图 1(b)与 1(c)分别为商业 MoSe₂ 与 1T-H-MoSe₂ 样品的 BET 吸附曲线图.由于商业 MoSe₂ 具有典型的层状结构且较易堆叠,仅具有 3.919 m² · g⁻¹ 的比表面积.相比之下,所制备的 1T-H-MoSe₂ 具有良好的空心球形结构,表现出了 18.695 m² · g⁻¹ 的比表面积,远高于商业 MoSe₂ 样品.电极材料较大的比表面积不但能为锌离子转运提供更多的通道,还有利于电解液在电极中的浸润,因此能进一步减少锌离子脱嵌过程中的能垒,加速锌离子的转运.图 1(d)为制备的 1T-H-MoSe₂ 的热重图,其热解温度大致可分为 3 个阶段:第一个失重阶段可能是由于表面残余的水与其他小分子的蒸发所导致.位于 200~300 °C 的质量变化阶段可能是由于 MoSe₂ 逐步氧化成 MoO₃ 与 SeO₂(固态)所导致的质量上升,而在 300~600 °C 范围内的显著失重阶段是由

于 MoSe_2 彻底氧化成 MoO_3 以及 SeO_2 的升华所导致的^[18], 剩余的 MoO_3 在约 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后的质量变化不大, 直至在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进一步升华, 导致质量的进一步下降.

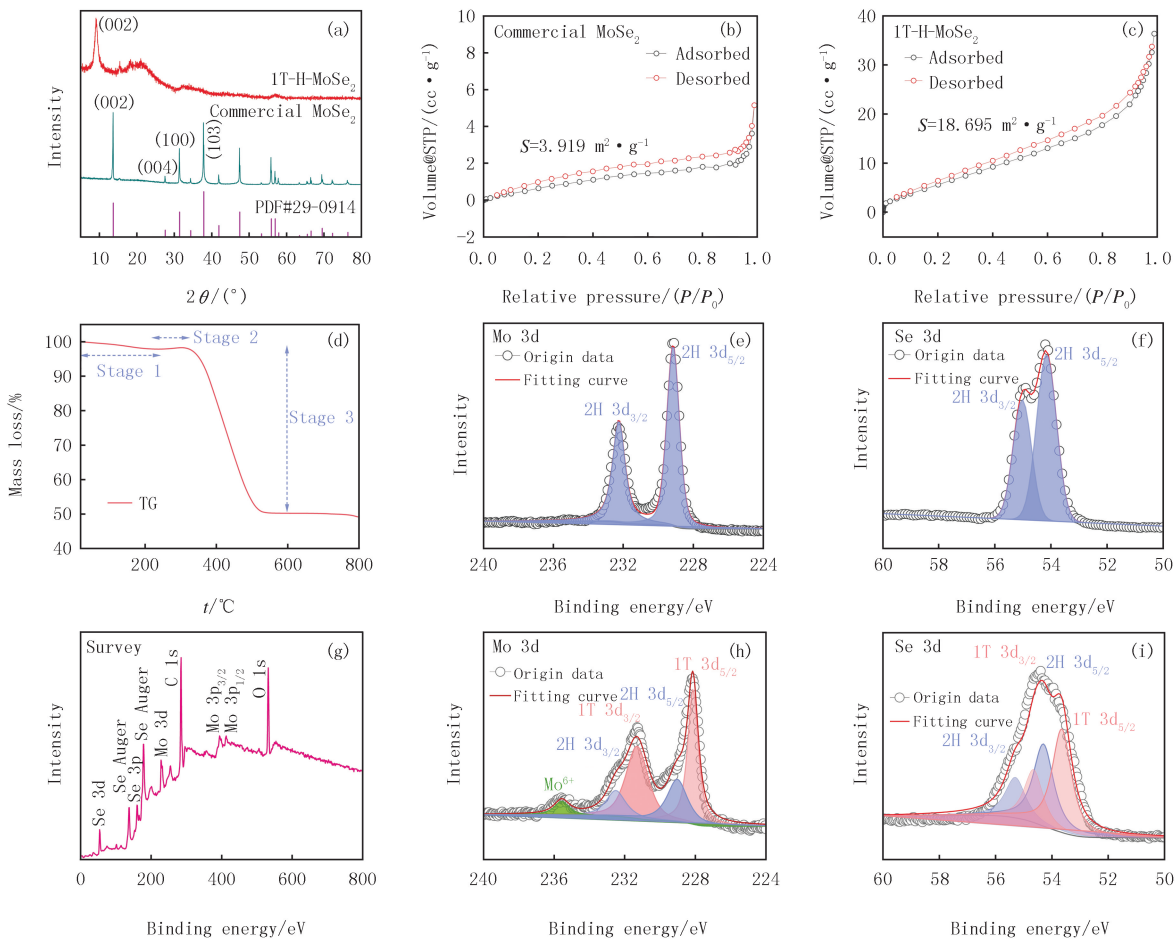


图1 制备的1T-H-MoSe₂与商业MoSe₂的XRD图谱(a)和BET吸附曲线图(b-c); 1T-H-MoSe₂的热重曲线(d);商业MoSe₂的Mo 3d谱(e)与Se 3d谱(f); 制备的1T-H-MoSe₂的XPS全谱图(g), Mo 3d谱(h)与Se 3d谱(i)

Fig.1 The XRD spectra(a) and the BET spectra(b-c) of 1T-H-MoSe₂ and commercial MoSe₂; the TGA spectrum of 1T-H-MoSe₂(d); the Mo 3d spectrum(e) and Se 3d spectrum(f) of commercial MoSe₂; the full XPS spectrum(g), Mo 3d spectrum(h) and Se 3d spectrum(i) of 1T-H-MoSe₂

为了解两种 MoSe_2 的表面价态差异, 对其进行了 XPS 测试. 图 1(e) 与 1(f) 分别为商业 MoSe_2 的 Mo 3d 与 Se 3d 图谱. 位于 232.4 与 229.1 eV 的峰分别对应于商业 MoSe_2 的 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 与 $\text{Mo } 3d_{5/2}$. 类似地, 其 Se 3d 图谱中也出现了 $\text{Se } 3d_{3/2}$ 与 $\text{Se } 3d_{5/2}$ 的峰, 表明商业 MoSe_2 为典型的 2H 相结构. 图 1(g) 为 1T-H-MoSe₂ 的 XPS 全谱图, 可同时观测到 Mo 元素与 Se 元素的图谱, 表明 MoSe_2 材料的成功制备. 图 1(h) 与 1(i) 分别为 1T-H-MoSe₂ 的 Mo 3d 与 Se 3d 图谱. 其 Mo 3d 图谱可被分为 5 个峰, 位于 235.5 eV 的峰归结于 Mo^{6+} 的存在, 这可能是由于 1T-H-MoSe₂ 样品表面部分氧化导致的. 除了隶属于 2H 相 MoSe_2 的位于 232.5 与 229.1 eV 的伴峰外, 位于 231.4 与 228.1 eV 的隶属于 1T 相 MoSe_2 的伴峰也被观测到^[19], 表明所制备的 1T-H-MoSe₂ 材料中同时包含了 2H 相与 1T 相的 MoSe_2 , 相应的伴峰也在其 Se 3d 图谱中观测到. 通过计算 1T 与 2H 相的峰面积, 所制备的 1T-H-MoSe₂ 中 1T 相的占比约为 64.3%. 相比于具有半导体特性的 2H 相, 1T 相的 MoSe_2 具有类似金属特性的更高的电导率, 且其表面的活性位点也更加丰富^[20], 因而较高的 1T 相含量有利提升电极整体的电子导电率与锌离子存储能力, 进一步提升其储锌性能.

为了解所制备 1T-H-MoSe₂ 的形貌结构, 对其进行了 SEM 与 TEM 表征测试. 图 2(a) 为商业 MoSe_2 的 SEM 图, 其具有典型的片状结构, 这种片状结构在制备电极的过程中易发生团聚与堆叠, 从而降低活性比表面积并阻碍锌离子的转运, 降低锌离子存储能力. 相比之下, 如图 2(b) 所示, 所制备的 1T-H-MoSe₂ 表现出

了典型的球状结构,这种结构不但能够增大活性材料的比表面积并促进电解液的浸润外,还能够有效减少在电极制备过程中的重堆叠,保留更多的活性储锌位点.图 2(c)与 2(d)为所制备的 1T-H-MoSe₂ 的 TEM 图,证实其为球状的空心结构.图 2(e)为 1T-H-MoSe₂ 的元素能量色散 X 射线(EDS)谱,表明 MoSe₂ 成功制备的同时进一步验证了其空心的球形结构.图 2(f)为 1T-H-MoSe₂ 的高分辨率 TEM(HRTEM)图,1.03 nm 的晶格条纹对应其(002)晶面,表明层间距的有效扩大,与图 1(a)中 XRD 图谱的结果相吻合.

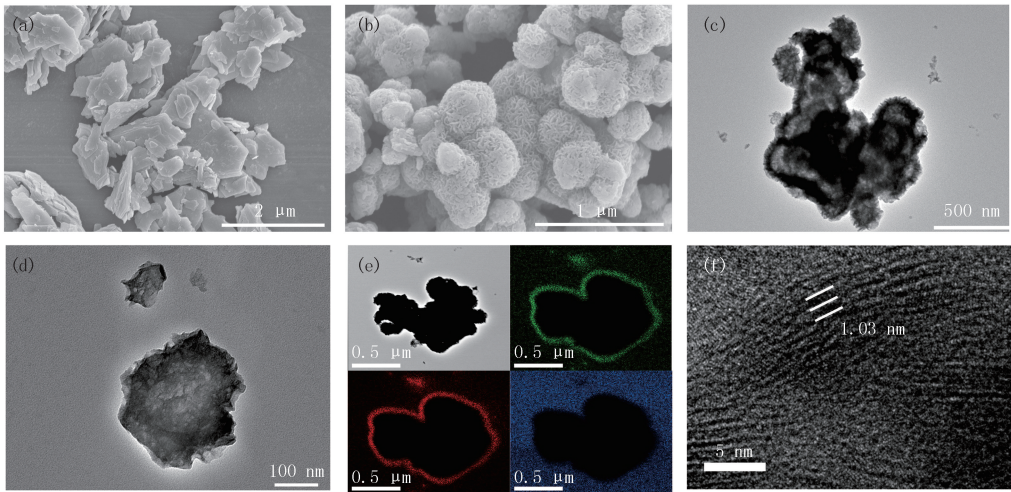


图2 商业MoSe₂ (a)与1T-H-MoSe₂ (b)的SEM图;1T-H-MoSe₂的TEM图(c, d),EDS元素图(e)与HRTEM图(f)
Fig.2 The SEM images of commercial MoSe₂ (a) and 1T-H-MoSe₂ (b);the TEM image(c, d),EDS mapping images(e) and HRTEM image(f) of 1T-H-MoSe₂

2.2 电化学性能测试

为了验证所制备的 1T-H-MoSe₂ 材料的电化学储锌能力,对其进行了相应电化学性能测试.图 3(a)与 3(b)分别为 1T-H-MoSe₂ 正极与商业 MoSe₂ 正极在 0.1 mV · s⁻¹下的前 3 圈 CV 曲线.1T-H-MoSe₂ 的 CV 曲线上观测到了 4 个较为明显的氧化还原峰,其中位于 1.10/0.65 V 的一对氧化还原峰对应了锌离子在 MoSe₂ 层间的脱嵌行为^[15],而位于 1.25/0.30 V 的氧化还原峰可能对应着 Mo⁴⁺与 Mo⁶⁺之间的氧化还原过程^[21].此外,其第 2 圈与第 3 圈 CV 曲线表现出较好的重合度,表明其良好的可逆性能.相比之下,商业 MoSe₂ 正极未表现出明显的氧化还原峰,表明锌离子在商业 MoSe₂ 正极的存储主要来源于类似电容的表面吸附行为,而非锌离子在其层间的脱嵌行为.图 3(c)为两种材料的 CV 对比图,相比于商业 MoSe₂, 1T-H-MoSe₂ 正极表现出了显著增大的 CV 峰面积,表明分子工程策略的协同运用有效提升了 MoSe₂ 的电化学储锌能力.图 3(d)为 1T-H-MoSe₂ 正极在不同电流密度下的首圈充放电曲线,可以看出充电平台主要位于 1.10 V 附近,而放电平台位于 0.65 V 附近,这与 CV 曲线的结果相吻合.在不同的电流密度下,均表现出相似的充放电平台,表明其结构具有稳定性.图 3(e)与 3(f)分别为两种电极的倍率与长循环性能测试对比图.1T-H-MoSe₂ 正极在 0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 A · g⁻¹ 的电流密度下分别表现出 133.9、120.6、107.6、85.0 和 58.3 mAh · g⁻¹ 的较高比容量,而当电流密度返回到 0.05 A · g⁻¹ 时,其比容量又恢复至了 129.6 mAh · g⁻¹,比容量回复率达到了 96.8%,表明其具有良好的倍率性能.相比之下,商业 MoSe₂ 在 0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 A · g⁻¹ 的电流密度下仅能表现出 18.2、11.5、7.5、4.1 和 1.1 mAh · g⁻¹ 的较低比容量,这可能是其较窄的层间距导致锌离子难以嵌入层间.而由于其较低的比容量,不同倍率下的比容量回复率已无实际意义.此外,在 0.10 A · g⁻¹ 的电流密度下,1T-H-MoSe₂ 正极在循环 100 圈后仍能保持 90.5 mAh · g⁻¹ 的比容量,容量保持率达到了 71.1%,表现出良好的循环性能.相比之下,商业 MoSe₂ 在 0.10 A · g⁻¹ 的电流密度下仅能维持约 7.2 mAh · g⁻¹ 的较差比容量.电性能测试结果表明所制备的 1T-H-MoSe₂ 拥有显著提升电化学储锌的性能,这可能是因为以下几个方面:(1)商业 MoSe₂ 仅拥有 0.65 nm 的层间距,不利于锌离子在其层间的脱嵌,而制备的 1T-H-MoSe₂ 将层间距拓宽至了 1 nm 左右,使得更多的锌

离子能够在其层间进行脱嵌,显著降低锌离子在层间的转运能垒;(2)较高的 1T 相含量不但能够提升材料整体的导电性,还能够提供更多的活性位点供锌离子存储,进一步提升储锌比容量;(3)空心球状的结构能够避免 MoSe₂ 的团聚和重堆叠,暴露更多的位点供锌离子存储,且拥有较高的结构稳定性,利于提升 1T-H-MoSe₂ 的长循环性能.

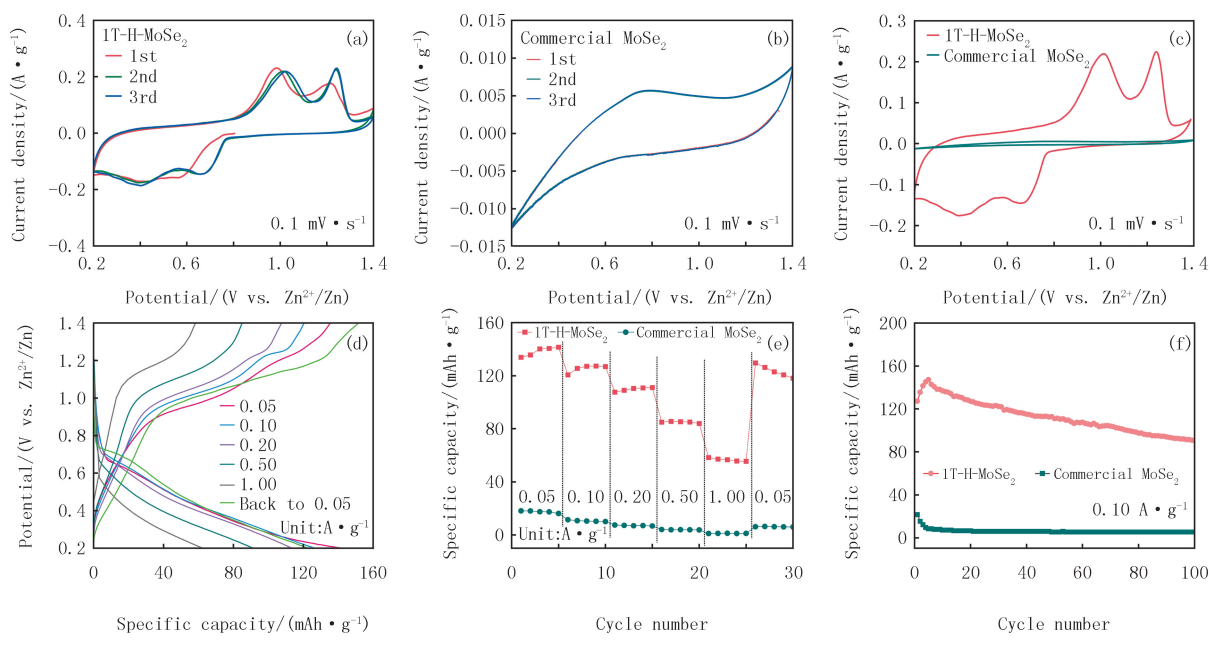


图3 制备的1T-H-MoSe₂(a)与商业MoSe₂正极(b)的前三圈CV曲线图及其对比(c), 1T-H-MoSe₂正极在不同电流密度下的充放电曲线(d), 1T-H-MoSe₂与商业MoSe₂正极的倍率性能(e)与长循环性能对比图(f)

Fig.3 The first three CV curves of the proposed 1T-H-MoSe₂(a), the commercial MoSe₂(b) and their comparison(c), the discharge-charge curves of 1T-H-MoSe₂ cathode at various current densities(d), the rate performances(e) and long-term cycling performances(f) of 1T-H-MoSe₂ and commercial MoSe₂

为了探究电化学储锌机理,进行了相应的动力学分析.图 4(a)为 1T-H-MoSe₂ 与商业 MoSe₂ 正极的 EIS 图谱.两种正极材料的 EIS 图谱都由一个位于高频区的半圆和一个低频区的斜线组成,分别对应着离子在电解液-电极界面处的电荷转移阻抗(R_{ct})与 Warburg 阻抗(Z_w).将 EIS 图谱代入等效电路拟合后可得 1T-H-MoSe₂ 仅表现出 15.2 Ω 的 R_{ct} 值,远小于商业 MoSe₂ 的 R_{ct} 值(272.5 Ω),表明了 1T-H-MoSe₂ 正极具有更快的锌离子转运动力学.由于低频区的 Z_w 斜率(即 Warburg 系数 σ)与锌离子扩散系数直接相关,进一步将 Z' 与 $\omega^{-0.5}$ 拟合得到了两种电极的 Warburg 系数.如图 4(b)所示,相比于商业 MoSe₂ 正极(584.76), 1T-H-MoSe₂ 拥有更低的 Warburg 系数(84.72),表明其拥有显著增强的锌离子扩散速率,有利于倍率性能的提升.为了进一步验证 1T-H-MoSe₂ 正极中锌离子扩散速率的提升,对其进行了恒电流间歇滴定技术(GITT)测试.如图 4(c)所示,1T-H-MoSe₂ 在充放电过程中的锌离子扩散速率在 $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 区间内,高于所报道的商业 2H 相 MoSe₂ 的锌离子扩散速率(约 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[15].为了进一步阐明 1T-H-MoSe₂ 储锌机制,根据公式 $i = av^b$ 对其进行了 b 值的计算,其中 i 为峰电流(mA), v 为相应的 CV 扫描速率($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), b 为介于 0.5~1 之间的常数,分别对应着完全的控制扩散过程与赝电容控制的行为过程^[17].图 4(d)与 4(e)分别为 1T-H-MoSe₂ 正极在不同扫速下的 CV 曲线及其拟合的 b 值.可以看出拟合的 b 值介于 0.5~1 之间,表明所制备的 1T-H-MoSe₂ 正极的储锌过程同时包含了这两种过程.由于 b 值更接近 1,说明赝电容行为在其储锌过程中占据主要地位.为了进一步量化这两种过程对容量的贡献,将上述公式变形为 $i = k_1 v^{1/2} + k_2 v$,其中 $k_1 v^{1/2}$ 与 $k_2 v$ 分别代表扩散控制过程与赝电容过程.图 4(f)为拟合过后的赝电容过程在不同扫速下的容量贡献率,随着扫描速率从 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大至 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,1T-H-MoSe₂ 的赝电容容量贡献从 75%上升至 95%,进一步表明了赝电容行为在其储锌过程中的主导作用,这可能是其空心结构

导致的比表面的提升以及表面活性位点的增多,从而提升了表面赝电容行为在电极整体储锌容量中的贡献占比^[8],这与文献报道的具有较多表面活性位点的 MoSe₂ 正极的拟合结果相吻合^[15].

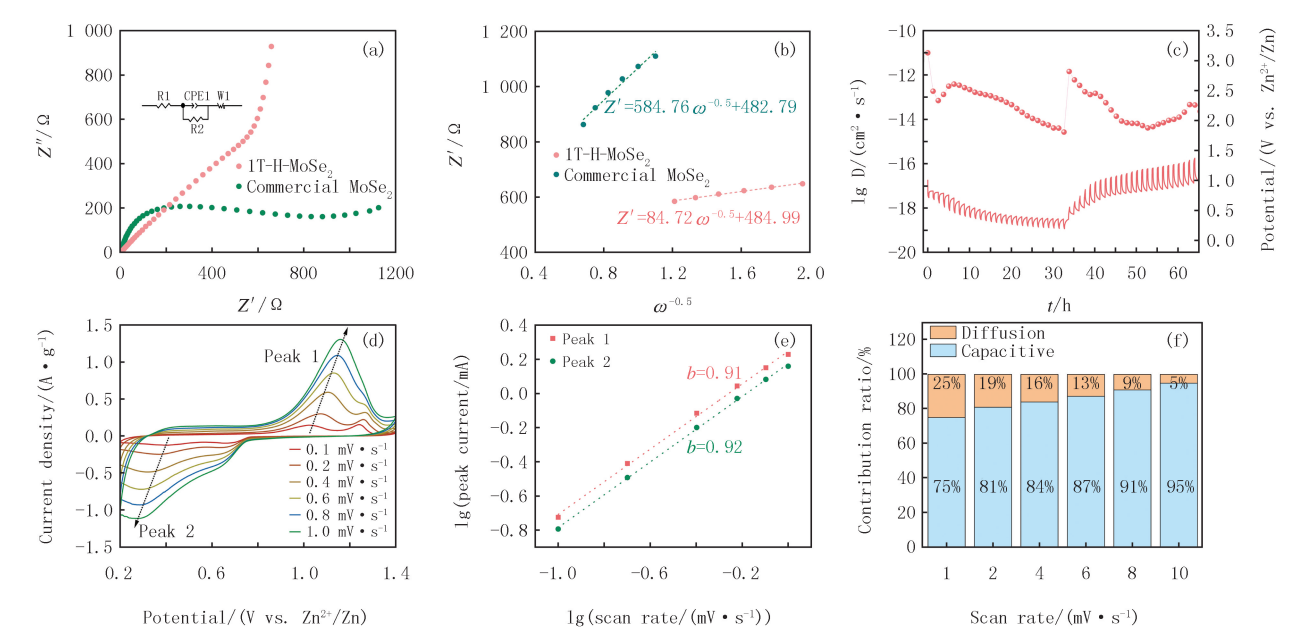


图4 制备的1T-H-MoSe₂与商业MoSe₂正极两种电极的EIS图(a)与Warburg系数拟合(b);1T-H-MoSe₂正极的GITT测试(c),不同扫速下的CV曲线(d),b值拟合(e)及不同扫速下的赝电容贡献率(f)

Fig.4 The EIS curves of the proposed 1T-H-MoSe₂ and commercial MoSe₂(a) and the fitted Warburg coefficients(b);the GITT curve(c),CV curves at various scan rates(d),fitted b values(e) and its specific ratios of pseudocapacitive contributions at various scan rates(f) of 1T-H-MoSe₂

为了进一步阐明所制备的 1T-H-MoSe₂ 正极的储锌机理,进行了相应的原位表征测试.图 5(a)为其相应的原位 XRD 图谱,从初始状态放电至 0.2 V 的过程中,其(002)峰逐渐向低角度处移动,表明其层间距随着锌离子插层而增大.在随后的充电过程中,(002)峰逐渐向高角度处移动并最终回到其初始位置,表明其良好的可逆性.图 5(b)为其 Mo 3d 与 Zn 2p 的原位 XPS 图谱.当放电至 0.2 V 时,其 Mo 3d 谱图向低结合能处偏移,表明了 Mo 化合价的降低,而这一现象可能是由于锌离子的嵌入导致的^[22].当充电至 1.4 V 时,Mo 3d 谱图又返回至高结合能处,表明 Mo 化合价变化随着锌离子的脱嵌而可逆的变化.在 Zn 2p 图谱中,初始状态没有 Zn 的信号出现,当放电至 0.2 V 时,一对明显的 Zn 2p 伴峰被观测到,表明了锌离子的成功嵌入.而当充电至 1.4 V 时,Zn 2p 的峰强度明显下降,表明锌离子的脱出.然而 1.4 V 时仍能检测到部分的 Zn 信号残留,这可能是由于一部分残余的锌离子被吸附至 MoSe₂ 的表面所引起的^[23].为了验证所制备的 1T-H-MoSe₂ 的结构稳定性,对循环后的 1T-H-MoSe₂ 正极进行了 XRD 测试与 TEM 测试.图 5(c)为其循环 100 圈后的 XRD 图谱,除了属于 Ti 集流体的峰外,其仍表现出与初始状态相类似的特征峰(图 1a).此外,在循环 100 圈后其仍能表现出空心球状的形貌,如图 5(d)所示.上述表征进一步表明了所制备的 1T-H-MoSe₂ 良好的结构稳定性.

3 结论

通过简单的溶剂热法制备出了具有空心结构的高 1T 相含量的 MoSe₂ (1T-H-MoSe₂)作为锌离子电池正极材料.通过协同运用相工程策略与结构工程策略,所制备的 1T-H-MoSe₂ 表现出更大的层间距、更高的比表面积及导电性,有效加速了锌离子在层间的转运,进而显著提升了储锌性能.制备的 1T-H-MoSe₂ 正极在 0.10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下首圈能够表现出 122.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,而在循环 100 圈后仍能维持 90.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,表现出较好的循环性能与结构稳定性.本文通过协同运用双重分子工程策略,有效提升了 MoSe₂ 正极的电化学储锌能力,为开发 TMD 基高性能锌离子电池正极材料提供了相应的理论指导与数据支撑.

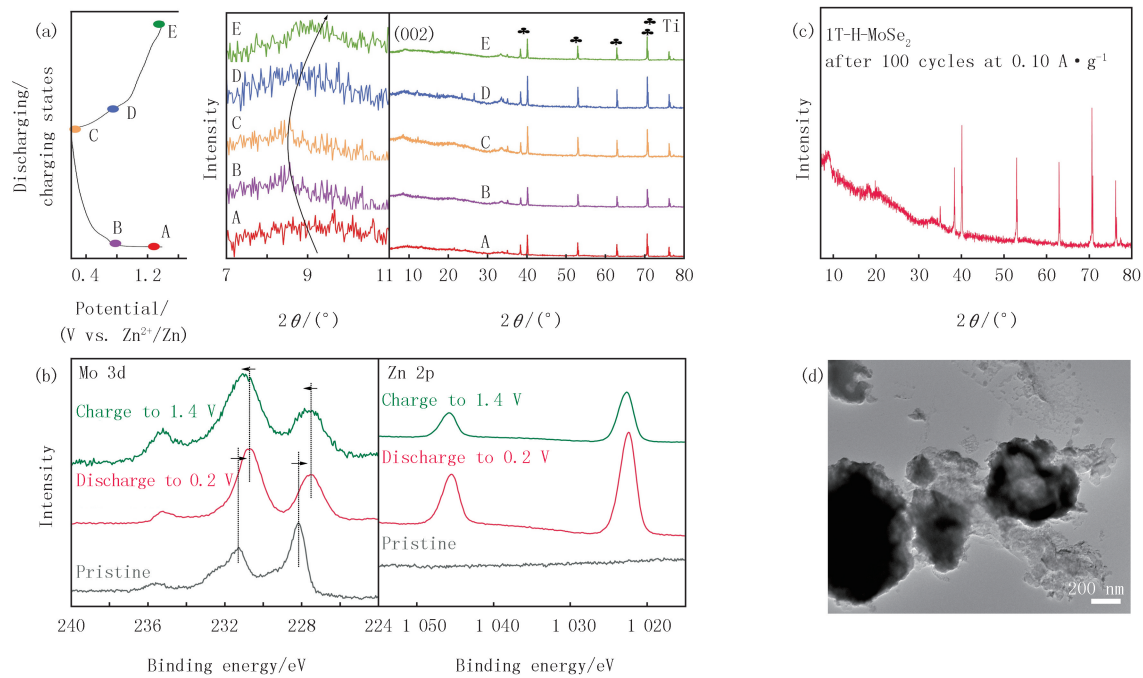


图5 制备的1T-H-MoSe₂的间位XRD图谱(a), 间位Mo 3d与Zn 2p XPS图谱(b), 1T-H-MoSe₂正极在0.10 A·g⁻¹下循环100圈后的XRD图(c)与TEM图片(d)
Fig.5 The ex-situ XRD spectra(a), ex-situ Mo 3d and Zn 2p XPS spectra of 1T-H-MoSe₂(b), the XRD spectrum(c) and TEM image(d) of 1T-H-MoSe₂ cathode after 100 cycles at 0.10 A·g⁻¹

参 考 文 献

[1] 杨震宇,魏海燕.三维 SnO₂/C/rGO 复合纤维膜电极制备及储锂性能[J].河南师范大学学报(自然科学版),2019,47(4):56-63.
Yang Z Y,Wei H Y.Preparation and Lithium storage of SnO₂/C/rGO nanofiber composite film electrode of 3D grid structure[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2019,47(4):56-63.

[2] Li C,Jin S,Archer L A,et al.Toward practical aqueous zinc-ion batteries for electrochemical energy storage[J].Joule,2022,6(8):1733-1738.

[3] Wang T H,Li S W,Weng X E,et al.Ultrafast 3D hybrid-ion transport in porous V₂O₅ cathodes for superior-rate rechargeable aqueous zinc batteries[J].Advanced Energy Materials,2023,13(18):2204358.

[4] Liu C F,Zhang Y,Cheng H H,et al."Dual-engineering" strategy to regulate NH₄V₄O₁₀ as cathodes for high-performance aqueous zinc ion batteries[J].Small,2023,19(39):2301870.

[5] Wang D H,Wang L F,Liang G J,et al.A superior δ-MnO₂ cathode and a self-healing Zn-δ-MnO₂ battery[J].ACS Nano,2019,13(9):10643-10652.

[6] Cui G D,Zeng Y X,Wu J F,et al.Synthesis of nitrogen-doped KMn₈O₁₆ with oxygen vacancy for stable zinc-ion batteries[J].Advanced Science,2022,9(10):2106067.

[7] Wang L B,Liu N B,Li Q Q,et al.Dual redox reactions of silver hexacyanoferrate Prussian blue analogue enable superior electrochemical performance for zinc-ion storage[J].Angewandte Chemie International Edition,2025,64(4):e202416392.

[8] Li S W,Liu Y C,Zhao X D,et al.Molecular engineering on MoS₂ enables large interlayers and unlocked basal planes for high-performance aqueous Zn-ion storage[J].Angewandte Chemie International Edition,2021,60(37):20286-20293.

[9] Lee W S V,Xiong T,Wang X P,et al.Unraveling MoS₂ and transition metal dichalcogenides as functional zinc-ion battery cathode:a perspective[J].Small Methods,2021,5:2000815.

[10] Liu H Y,Wang J G,Hua W,et al.Boosting zinc-ion intercalation in hydrated MoS₂ nanosheets toward substantially improved performance [J].Energy Storage Materials,2021,35:731-738.

[11] Li Y H,Wang M L,Sun J Y.Molecular engineering strategies toward molybdenum diselenide design for energy storage and conversion[J].Advanced Energy Materials,2022,12(45):2202600.

[12] Li S W,Liu Y C,Zhao X D,et al.Sandwich-like heterostructures of MoS₂/graphene with enlarged interlayer spacing and enhanced hydrophilicity as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J].Advanced Materials,2021,33(12):2007480.

- [13] Liu J P, Xu P T, Liang J M, et al. Boosting aqueous zinc-ion storage in MoS₂ via controllable phase[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124405.
- [14] Xu W W, Sun C L, Zhao K N, et al. Defect engineering activating (Boosting) zinc storage capacity of MoS₂[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 527-534.
- [15] Li Y H, Dong X F, Xu Z W, et al. Piezoelectric 1T phase MoSe₂ nanoflowers and crystallographically textured electrodes for enhanced low-temperature zinc-ion storage[J]. Advanced Materials, 2023, 35(6): e2208615.
- [16] Tang H W, Wan K X, Zhang K, et al. Realizing dual-mode zinc-ion storage of generic vanadium-based cathodes via organic molecule intercalation[J]. ACS Nano, 2024, 18(44): 30896-30909.
- [17] Niu F E, Yang J, Wang N N, et al. MoSe₂-covered N, P-doped carbon nanosheets as a long-life and high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(23): 1700522.
- [18] Li C J, Zhang Y C, Yuan J X, et al. Ultra-small few-layered MoSe₂ nanosheets encapsulated in nitrogen-doped porous carbon nanofibers to create large heterointerfaces for enhanced potassium-ion storage[J]. Applied Surface Science, 2022, 601: 154196.
- [19] Mao Z Y, Wang C, Lu H L, et al. Boron-modified electron transfer in metallic 1T MoSe₂ for enhanced inherent activity on per-catalytic site toward hydrogen evolution[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7: 1901560.
- [20] Xiang T, Tao S, Xu W Y, et al. Stable 1T-MoSe₂ and carbon nanotube hybridized flexible film: binder-free and high-performance Li-ion anode[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 6483-6491.
- [21] Liang H F, Cao Z, Ming F W, et al. Aqueous zinc-ion storage in MoS₂ by tuning the intercalation energy[J]. Nano Letters, 2019, 19(5): 3199-3206.
- [22] Xie X C, Wang N, Sun B L, et al. MoSe₂ hollow nanospheres with expanded selenide interlayers for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 650: 456-465.
- [23] Yang J N, Tian H, Li S Q, et al. MoSe₂ hybrid superlattice with expanded interlayer spacing and enriched 1T phase for aqueous zinc ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 516: 164105.

Synergistically boosting the zinc-ion storage capability of MoSe₂ via multiple molecular engineering strategies

Zhu Jun¹, Tang Hongwei²

(1. Henan Xinxiang Ecological Environment Monitoring Center, Xinxiang 453000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: MoSe₂ possesses great potential in serving as cathode material for zinc-ion batteries owing to its favorable stability and structural tunability, while its comparatively narrow interlayer distance and poor conductivity limit its further applications. Herein, the hollow spherical MoSe₂ with high ratio of 1T phase was fabricated via a facile solvothermal method. By virtue of the synergistic effect of phase engineering and structural engineering strategies, the proposed 1T hollow MoSe₂ nanosphere delivers a high capacity of 127.5 mAh · g⁻¹ at 0.10 A · g⁻¹, and maintains a favorable capacity of 90.5 mAh · g⁻¹ after 100 cycles. Compared to the pristine MoSe₂, the proposed 1T hollow MoSe₂ nanosphere presents the significantly improved zinc-ion storage capability and cycling performance, thus providing an effective way to promote the potentials of MoSe₂-based cathodes in zinc-ion batteries.

Keywords: zinc-ion batteries; MoSe₂; zinc-ion storage capability; molecular engineering strategies; enhanced kinetics

[责任编辑 赵晓华 刘洋]