高分子直接插层构建纳米层状异质结构及高效储能应用

张帆

上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

E-mail: fan-zhang@sjtu.edu.cn

Polymer-direct-intercalation strategy for nanosheet heterostructure with high-performance energy storage

Fan Zhang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

E-mail: fan-zhang@sjtu.edu.cn

doi: 10.1360/N972019-00353

二维层状材料,如过渡金属硫化物(TMDs)、过渡金属碳化物或氮化物(MXenes)、六方氮化硼(h-BN)、石墨氮化碳(g-C₃N₄)、层状金属氧化物等,因具有优异的电学性质和易于加工等特点,在能量转化和存储方面有着广泛的应用前景.然而,体相二维层状材料一般多以层间范德华力作用形成堆叠结构,极大妨碍了材料活性位点的充分暴露和物质/电子在层间的快速传输/传递,严重降低了其性能/功能的释放.为了解决上述问题,需对二维层状材料进行插层剥离,并引入其他活性组分,如导电碳材料等,进行复合处理.通常情况下,插层剂以无机离子和有机小分子为主,插层反应条件相对苛刻且操作过程复杂^[1].此外,这类插层剂在洗涤或高温处理时,易于溶解或蒸发脱除,导致插层失效,不利于后续的功能化加工.

针对上述问题,同济大学杨金虎教授课题组^[2]提出了一种高分子直接插层二维层状材料(以二硫化钼为例)的新方法,不同于传统二维层状材料与高分子复合时采用的先剥离再复合的“自上而下”策略和基于表面修饰的“自下而上”策略(图1(a)~(c)).这种高分子直接插层二硫化钼复合物,经退火碳化处理即可以获得单层碳插入二硫化钼层间的异质结构气凝胶(图1(d)~(g)).他们以不同分子量聚乙烯

亚胺(PEI,分子量600~70000)或聚乙烯醇(PEG,分子量400~20000)作为高分子插层剂,均实现了对二硫化钼的有效插层,显著增加了二硫化钼层间距(10.8~15.6 nm).通过高分子插层结构建模、高分子插层动力学模拟和插层能垒计算,从理论上证明了高分子直接插层二硫化钼机制.在高温条件下,层间高分子经原位碳化生成单原子碳层,形成“MoS₂-C-MoS₂”三明治异质结构(层间距9.8 nm),而碳化层对二硫化钼片间的连接和支撑作用,构建了复合物的气凝胶宏观体.这种异质结构气凝胶充分暴露了更多的活性位点,并为离子传输和电子传递提供了快捷通道,而所产生的碳与二硫化钼强相互作用,增加了气凝胶的结构稳定性.以该异质结构气凝胶为超级电容器电极材料显示了超高的电容量、优良的倍率和长循环性能.

同济大学杨金虎教授课题组^[2]发展的这种高分子直接插层二硫化钼新方法具有简单、温和、高效的优点,且插层后经过原位碳化获得了独特的“MoS₂-C-MoS₂”三明治异质结构复合材料.该研究不仅为二维层状材料提供了一个新的插层方法,也为二维材料与其他功能性组分的复合提供了一个直接、简便的途径,将极大拓展并丰富二维层间异质结构复合物种类,促进此类材料在能源、环境等领域的应用开发.

图 1 (网络版彩色)传统高分子复合法(a, b)与高分子直接插层法(c); (d) 高分子直接插层气凝胶制备路线; (e)~(g) 高分子直接插层复合物(MoS₂-PEI)冷冻干燥和碳化气凝胶样品的光学照片和扫描电子显微镜图^[2]. 标尺: 100 nm

Figure 1 (Color online) Conventional intercalation (a, b) and polymer-direct-intercalation strategies (c); (d) formation of the MoS₂/NC heteroagel through the polymer-directed intercalation; (e)–(g) optical photographs and SEM images (scale bars: 100 nm) of the as-synthesized composites upon freeze-drying treatment and carbonization, respectively^[2]

参考文献

- 1 Zheng J, Zhang H, Dong S, et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nat Commun*, 2014, 5: 2995
- 2 Feng N, Meng R J, Zu L H, et al. A polymer-direct-intercalation strategy for MoS₂/carbon-derived heteroagels with ultrahigh pseudo-capacitance. *Nat Commun*, 2019, 10: 1372