

二硫化钼/石墨烯复合电极的制备及其电化学储钠性能研究

王彩虹¹, 张永锋^{2*}

(1. 河套学院生态与资源工程系, 内蒙古 巴彦淖尔 015000;
2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010000)

摘要:二硫化钼(MoS₂)是一种稳定、安全、廉价的钠离子电池负极材料,但是二硫化钼的本征电导率较低,限制了钠离子电池的比容量和倍率性能。利用一步水热法制备了二硫化钼和还原石墨烯(MoS₂/RGO)复合体系,并用于钠离子电池负极材料中。还原石墨烯不仅能增强复合材料的导电性,而且能够提高MoS₂的结构稳定性,从而提升钠离子电池的比容量和循环稳定性。电化学测试结果表明,在1 A/g的电流密度下循环250次后,MoS₂/RGO复合电极的比容量仍然高达509 mA·h/g。

关键词:二硫化钼;石墨烯;电化学;储钠;负极材料

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0158-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.034

Synthesis of MoS₂/RGO composite electrode and study on its electrochemical performance for sodium storage

WANG Cai-hong¹, ZHANG Yong-feng^{2*}

(1. Department of Ecology and Resources Engineering, Hetao College, Bayannur 015000, China;

2. Institute of Chemical Technology, Inner Mongolia University of Technology, Huhehaote 010000, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) represents a stable, safe, and low-cost anode material for sodium-ion batteries (SIBs), which has great application prospects. However, the specific capacity and rate capability of SIBs are limited due to low intrinsic electrical conductivity of molybdenum disulfide. MoS₂/RGO composite is synthesized by a novel one-step hydrothermal method and is used as anode material for SIBs. Furthermore, RGO can enhance the electrical conductivity of the composite and improve the structural stability of MoS₂, thus improving specific capacity and cycle stability of SIBs. Electrochemical tests suggest that the specific capacity of MoS₂/RGO composite electrode has maintained as high as 509 mA·h·g⁻¹ after 250 cycles at 1 A·g⁻¹.

Key words: molybdenum disulfide; graphene; electrochemistry; sodium storage; anode material

锂离子电池凭借其高的能量密度、长的循环寿命和环境友好等优点,广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机等各类电子设备上,并且在电动汽车领域具有广阔的应用前景^[1-2]。但是金属锂资源的稀缺性、高成本性以及不安全性等因素导致其难以满足日益增长的大规模市场需求^[3-4]。钠和锂属于同一主族元素,拥有和锂类似的理化性质,此外,钠储量丰富、价格低廉,为此,钠离子电池有望成为极具潜力的下一代大规模储能设备^[5]。近年来随着对钠离子电池的深入研究,人们发现钠离子电池普遍存在倍率性能低、循环寿命短等问题,最主要的原因在于钠具有很大的离子半径(0.097 nm,锂离子半径为0.068 nm),使得钠离子在脱出和嵌入电极材料时需要承受更大的阻力,且对电极材料有着更严

重的结构破坏性^[6]。所以迫切希望能够设计和研制出优异的钠离子电池电极材料来提升其综合性能。

与钠离子电池的正极材料相比,有关负极材料的研究则相对较少,这成为限制钠电池发展和应用的关键因素。负极材料主要包括碳材料^[7]、过渡金属氧化物^[8]、硒化物^[9]、硫化物^[10]等。其中,二硫化钼(MoS₂)具有理论容量高(670 mA·h/g)、化学性质稳定且和石墨烯相近的层状结构等特点,成为钠离子电池负极材料的研究热点^[11]。二硫化钼层间距较大(0.62 nm),层与层之间的范德华作用力比较弱,能够加速钠离子在电极材料中的可逆嵌入与脱出动力学过程^[12]。但是二硫化钼材料的本征电率低,这会严重影响其储能性能。为了解决这个问题,

收稿日期:2019-06-20;修回日期:2020-02-06

基金项目:河套学院自然科学青年项目(HYZQ201721)

作者简介:王彩虹(1983-),女,硕士,讲师,主要从事腐植酸肥料的研制及盐碱地改良方面的研究,xiaopeng771121@163.com;张永锋(1974-),男,博士,教授,主要从事褐煤富氧燃烧理论与污染控制技术方面的研究,通讯联系人,environzyf@sina.com。

人们开始将二硫化钼与各种导电碳材料如碳纳米管^[13]、多孔碳^[14]、石墨烯^[15]等进行复合。因此对二硫化钼和碳材料复合体系作为钠离子电池负极材料的深入研究至关重要。

笔者利用一步绿色、新颖的水热法制备了 MoS₂/RGO 复合体系用于钠离子电池负极材料。反应过程中,三羟甲基氨基甲烷通过氢键作用力修饰氧化石墨烯,MoO₄²⁻通过静电作用被吸附在其表面,然后被还原获得 MoS₂/RGO。其中,还原石墨烯不仅能增强复合材料的导电性,而且能够提高 MoS₂的结构稳定性,从而提升钠离子电池的存储容量和循环稳定性,在 1 A/g 的电流密度下循环 250 次后,比容量仍然高达 509 mA·h/g。

1 实验部分

1.1 试剂

三羟甲基氨基甲烷(质量分数为 99%)、硫脲(质量分数为 99%)、乙醇(质量分数为分析纯)、氢氧化钾(质量分数为 99%)、聚偏氟乙烯(分析纯)、*N*-甲基吡咯烷酮(分析纯)、NaClO₄(质量分数为 99%)、钼酸钠(Na₂MoO₄·H₂O,质量分数为 99%)、北京化工厂生产;二氰二胺(质量分数为 99%)、商业 20% Pt/C 电极、天然石墨粉、钠箔、铜箔及乙炔黑,阿拉丁试剂上海有限公司生产;实验用水均为去离子水。

1.2 材料制备

首先利用改进的 Hummers 方法由天然石墨粉制备氧化石墨烯^[16]。然后通过水热法来合成 MoS₂/RGO 复合材料,具体实验步骤如下:将 30 mg 氧化石墨烯粉末分散于 20 mL 去离子水中,超声并搅拌 30 min。随后向上述溶液中依次加入 0.302 g 钼酸钠、0.946 g 硫脲和 0.5 g 三羟甲基氨基甲烷,继续搅拌 30 min。接着将该混合体系转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜内,在 200℃ 下反应 24 h。待反应结束后,收集前驱体样品并用水和乙醇各洗 3 次。将干燥后得到的固体粉末样品在 Ar 气氛中于 800℃ 下退火 1 h 获得 MoS₂/RGO 产物。作为对照试验,如果不加入氧化石墨烯,在同样的条件下可以得到 MoS₂。

1.3 材料表征

利用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对样品进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析;通过 RENISHAW inVia 型拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析;利用扫描电

子显微镜(FE-SEM, ZEISS, SIGMA)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)表征样品形貌;通过 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析;在液氮温度(77 K)下通过氮气吸附法测定样品的比表面积;电化学测试在上海辰华 760E 型电化学工作站上进行。

1.4 储钠性能测试

将合成的 MoS₂/RGO 复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 7:2:1 的质量比混合,以适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂研磨成均匀的浆料。将上述浆液涂敷在平铺的铜箔上,随后置于 100℃ 真空干燥箱里保温 12 h,干燥后用压片机获得直径为 11 mm 的电极片。在充满氩气的手套箱(氧气与水的体积分数均小于 0.5 μL/L)中对 CR2032 型电池进行组装。以玻璃纤维和金属钠箔分别作为隔膜和对电极,电解液为 1 mol/L 的 NaClO₄ 溶液,以弹片和垫片作为填充物。测试之前电池需陈化 24 h。组装好的钠离子电池测试电压区间为 0.01 ~ 3 V。利用 Neware 电池测试仪进行恒流充放电及倍率性能测试。利用上海辰华工作站(CHI 760E)进行循环伏安(CV)测试,扫速为 0.3 mV/s。交流阻抗测试的测试振幅为 5 mV,测试频率范围为 0.1 Hz ~ 100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 MoS₂/RGO 复合电极材料的微观形貌与结构表征

MoS₂/RGO 复合电极材料电镜及元素分布图如图 1 所示。

由图 1(a)、图 1(b)可以看出,由于石墨烯的存在,MoS₂/RGO 复合结构呈现出了褶皱的片状形貌。MoS₂ 纳米片沿着石墨烯片的方向平行生长,没有观察到明显的团聚,表明石墨烯纳米片能够很好地稳定且分散 MoS₂ 纳米片。高度分散的 MoS₂ 纳米片有助于更充分地接触电解液离子,而且能为钠离子提供更多的反应活性位点。石墨烯不仅能增强复合材料的导电性,而且能够提高 MoS₂ 的结构稳定性,从而提升钠离子电池的存储容量和循环稳定性。从图 1(c)~图 1(f)中可以看出,C、S 以及 Mo 元素均匀地分布在电极材料中,说明 MoS₂ 和 RGO 很好地复合在一起。由图 1(g)、图 1(h)可以看出,MoS₂ 纳米片非常薄,只有 2~6 层,层与层之间的间距主要为 0.67 nm,对应着(0 0 2)晶面。

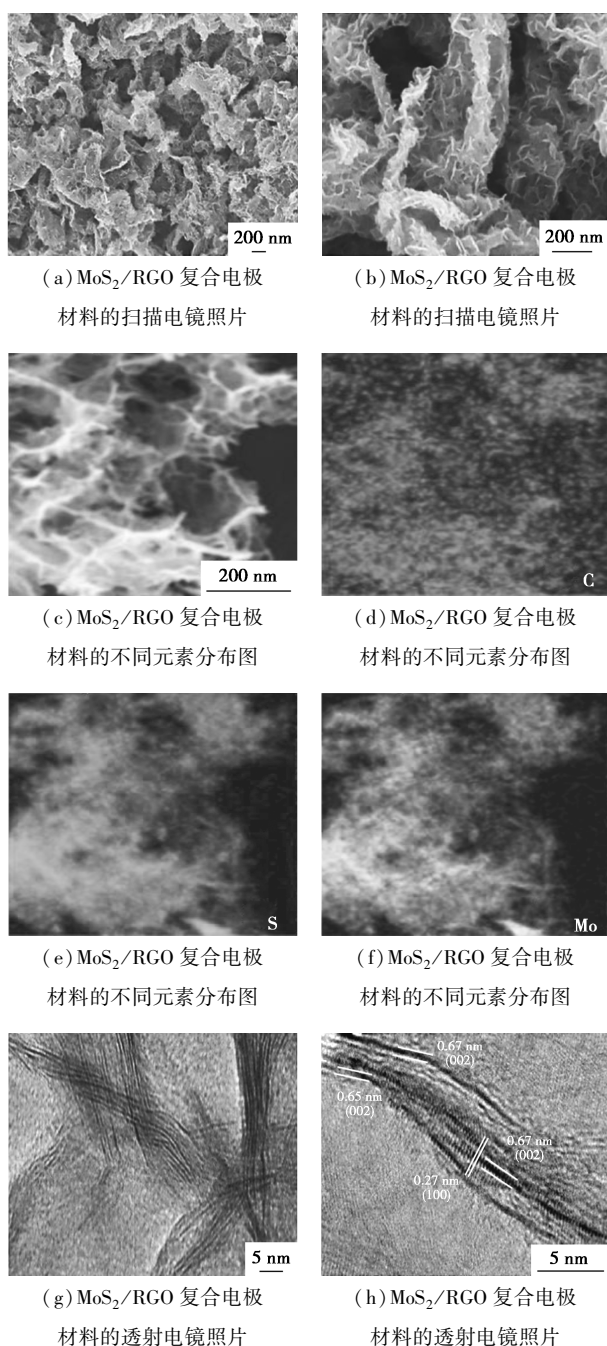


图 1 MoS₂/RGO 复合电极材料电镜及元素分布图

MoS₂ 和 MoS₂/RGO 复合电极材料的分析与表征如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, MoS₂ 和 MoS₂/RGO 复合电极材料中均能观察到六方晶系 2H 型 MoS₂(*P63/mmc* 空间群, JCPDS 37-1492) 的衍射峰: 13. 8°(0 0 2)、33. 5°(1 0 0)、39. 8°(1 0 3) 和 58. 6°(1 1 0)^[17]。与单独的 MoS₂ 样品衍射结果不同的是, 在 MoS₂/RGO 复合材料中可以看到还原石墨烯位于 25. 7° 的衍射峰, 层间距为 0. 35 nm, 对应于石墨的(0 0 2) 晶面。由图 2(b) 中可以看出, 2 个样品都展示了 2 个

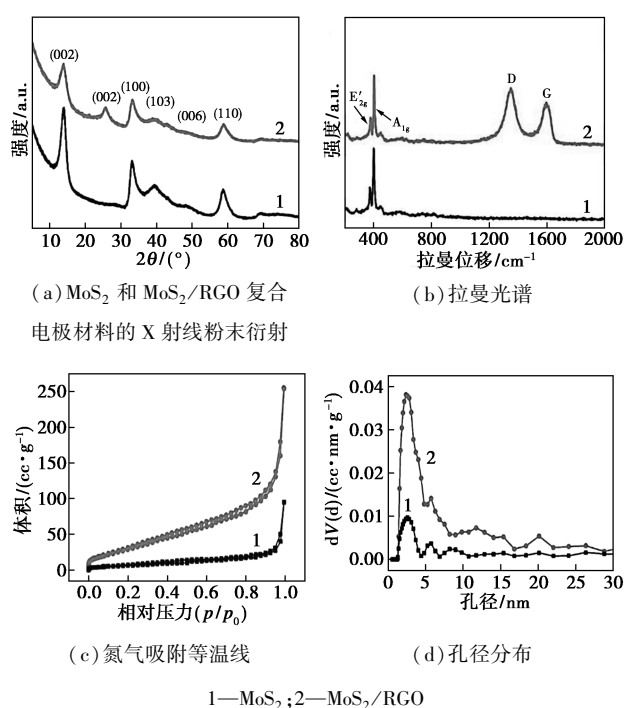


图 2 MoS₂ 和 MoS₂/RGO 复合电极材料的分析与表征

明显的峰(377 cm⁻¹和 403 cm⁻¹), 分别代表着 MoS₂ 中 Mo 原子和 2 个 S 原子的 E_{2g}' 振动模式以及平面内 S 原子沿着 c 轴方向的 A_{1g} 振动模式^[18], 对于 MoS₂/RGO 样品, 2 个位于 1 342 cm⁻¹ 和 1 580 cm⁻¹ 典型的振动峰则归属于还原石墨烯的 D 峰和 G 峰。从图 2(c) 中可以看到, MoS₂ 和 MoS₂/RGO 样品的氮气吸附等温线中, MoS₂/RGO 的比表面积达到了 128 m²/g, 远远高于单独的 MoS₂(17 m²/g)。此外, 从图 2(d) 中能够观察到 MoS₂/RGO 样品有 2 个主要的介孔孔径分布(2. 4 nm 和 5. 8 nm), 比单独的 MoS₂ 样品分布要更加集中。大的比表面积和丰富的介孔非常有利于电解液离子更加充分地接触电极材料, 并且为钠离子和电极材料的法拉第反应提供大量的活性位点, 进而提升钠离子电池的电化学性能。

MoS₂/RGO 复合电极材料的 X 射线光电子能谱图如图 3 所示。

X 射线光电子能谱测试证实了 MoS₂/RGO 复合电极材料含有 S、Mo 和 C 元素。从图 3(a) 中可以看出, 左侧中位于 161. 8 eV 和 162. 8 eV 的 2 个峰分别对应 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 的键能, 来源于 MoS₂ 中的 S²⁻; 右侧中位于 228. 8 eV 和 231. 9 eV 的 2 个峰则属于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 归因于 MoS₂ 中的

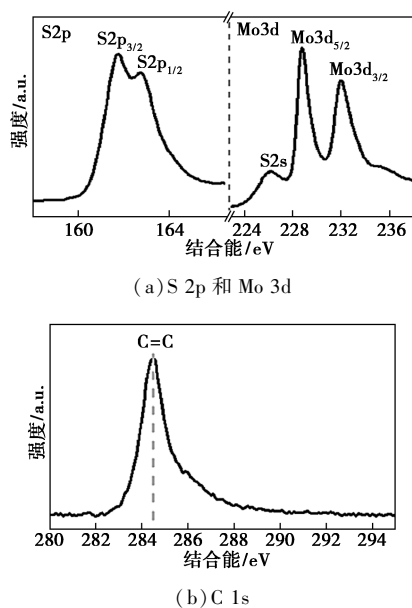
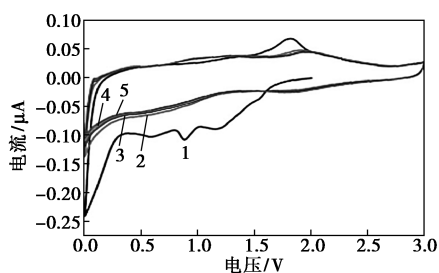


图3 MoS₂/RGO 复合电极材料的 X 射线光电子能谱图

Mo⁴⁺[19]。从图 3(b) 中可以观察到 1 个很尖锐的峰,位于 284.5 eV,这是 C 1s 的键能,表明水热复合了 MoS₂ 以后,石墨烯仍然保留着很高的质量。

2.2 MoS₂/RGO 复合电极材料的储钠性能

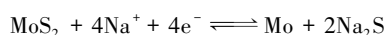
循环伏安测试用于研究 MoS₂/RGO 复合体系中钠离子电池负极材料的电化学性能。其开始 5 圈的循环伏安曲线如图 4 所示。



1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈;4—第 4 圈;5—第 5 圈

图 4 MoS₂/RGO 复合电极开始 5 圈的循环伏安曲线

由图 4 中可以看出,在第 1 圈的放电过程中出现了 3 个明显的还原峰(分别位于 1.18、0.89 V 和 0.59 V),对应于钠离子嵌入 MoS₂ 层间的两步过程以及固体电解质界面膜的形成。在第 1 圈的充电过程中,位于 1.81 V 的峰来源于 Mo 到 MoS₂ 的氧化过程。在接下来的循环中,可逆的 2 个还原峰和 1 个氧化峰(位于 1.9 V)。由此可以推测固体电解质界面膜内的 MoS₂ 的电极反应机理为^[20]:



MoS₂ 和 MoS₂/RGO 复合电极用 ZView 软件进行拟合后得到的交流阻抗谱图如图 5 所示。其中, R_e 表示溶液电阻, R_f 代表通过固体电解质界面膜的迁移阻抗, R_{ct} 则为传质阻抗,可以通过高频区半圆的半径来衡量。

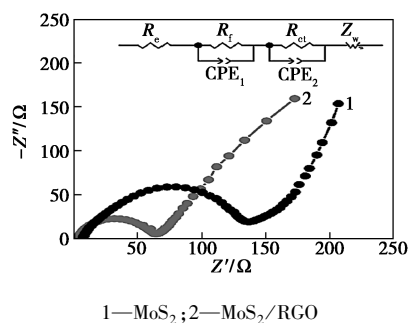
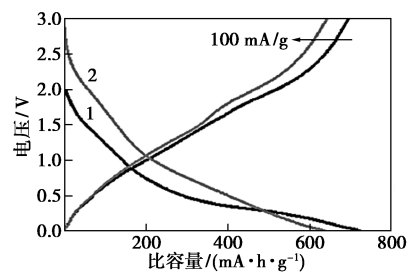


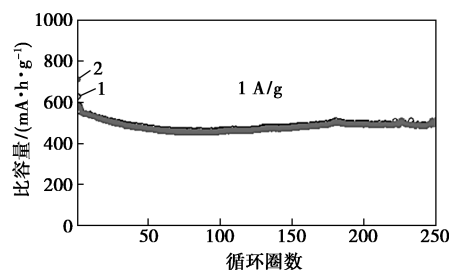
图 5 MoS₂ 和 MoS₂/RGO 复合电极的交流阻抗谱图

由图 5 可以看出, MoS₂/RGO 复合电极的传质阻抗为 28.6 Ω,远小于单独 MoS₂ 电极(80.2 Ω),表明还原石墨烯的复合能够极大地促进电化学反应过程中的电荷传递过程,进而带来更加优异的电化学性能。

100 mA/g 电流密度下 MoS₂/RGO 电极的充放电曲线及 1 A/g 电流密度下 MoS₂/RGO 电极的循环稳定性如图 6 所示。



(a) 充放电曲线



(b) 循环稳定性

1—1st;2—2nd

图 6 MoS₂/RGO 电极的充放电曲线及循环稳定性

由图 6(a) 可以看出, MoS₂/RGO 复合电极材料展示了非常高的初始放电比容量(716 mA·h/g)和

充电比容量 ($692 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 该数值比文献[21]中报道的要高, 更加接近于实际应用的需求。由图 6(b) 中可以看出, MoS_2/RGO 复合电极材料表现出了极其优异的循环稳定性能, 在 1 A/g 的电流密度下循环 250 次后, 比容量仍然高达 $509 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 充分表明该复合电极材料有望成为钠离子电池负极材料。

倍率特性是衡量钠离子电池实际应用性能的重要指标之一, MoS_2/RGO 作为钠离子电池负极材料的充放电曲线及倍率特性如图 7 所示。

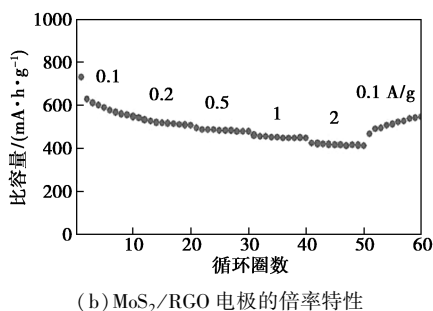
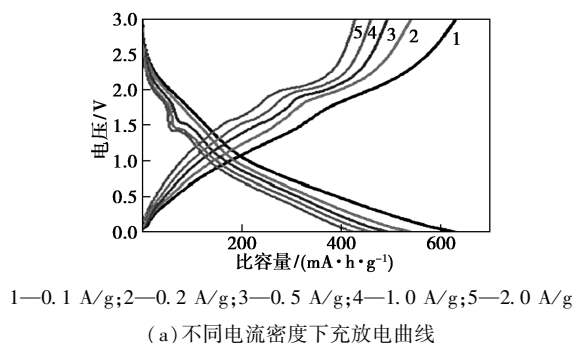


图 7 MoS_2/RGO 电极的充放电曲线及倍率特性

由图 7 中可以看出, 当电流密度分别为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 A/g 和 2 A/g 时, MoS_2/RGO 复合电极的可逆比容量分别为 575 、 519 、 480 、 $450 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $420 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。此时将电流密度重新设置为 0.1 A/g , 比容量仍然可以高达 $545 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 与最初的 $575 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 相比, 容量保留率达到 94.8% 。

3 结论

利用一步绿色、新颖的水热法制备了 MoS_2/RGO 复合体系并用于钠离子电池负极材料。其中, MoS_2 层间距达到了 0.67 nm , 层与层之间的范德华作用力比较弱, 能够加速钠离子在电极材料中的可逆嵌入与脱出。还原石墨烯不仅能增强复合材料的导电性, 而且能够提高 MoS_2 的结构稳定性, 从而提升钠离子电池的存储容量和循环稳定性。电化学测试结果表明, 在 1 A/g 的电流密度下循环 250 次后,

MoS_2/RGO 复合电极的比容量仍然高达 $509 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

参考文献

- [1] Huang S, Li Z, Wang B, *et al.* N-doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706294.
- [2] Deng X, Wei Z, Cui C, *et al.* Oxygen-deficient anatase TiO_2 @C nanospindles with pseudocapacitive contribution for enhancing lithium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4013–4022.
- [3] Chen C, Wen Y, Hu X, *et al.* Na^+ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6929.
- [4] Luo Y, Huang D, Liang C, *et al.* Fe_2VO_4 Hierarchical porous micro-particles prepared via a facile surface solvation treatment for high-performance lithium and sodium storage [J]. *Small*, 2019, 15: 1804706.
- [5] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al.* Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636–11682.
- [6] Ge P, Foulletier M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28: 1172–1175.
- [7] Liu X, Shu T, Zhang L, *et al.* Mo-catalysis-assisted expeditious synthesis of N-doped erythrocyte-like hollow porous carbons for sodium storage[J]. *Carbon*, 2019, 143: 240–246.
- [8] An Y, Feng J, Ci L, *et al.* MnO_2 nanotubes with a water soluble binder as high performance sodium storage materials[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 103579–103584.
- [9] Tang Y, Zhao Z, Hao X, *et al.* Cellular carbon-wrapped FeSe_2 nanocavities with ultrathin walls and multiple rooms for ion diffusion-confined ultrafast sodium storage [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4469–4479.
- [10] Hu Z, Tai Z, Liu Q, *et al.* Ultrathin 2D TiS_2 nanosheets for high capacity and long-life sodium ion batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803210.
- [11] Cui C, Wei Z, Xu J, *et al.* Three-dimensional carbon frameworks enabling MoS_2 as anode for dual ion batteries with superior sodium storage properties[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 22–30.
- [12] Shi Z T, Kang W, Xu J, *et al.* Hierarchical nanotubes assembled from MoS_2 -carbon monolayer sandwiched superstructure nanosheets for high-performance sodium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 27–37.
- [13] Wu T, Jing M, Liu Y, *et al.* Binding low crystalline MoS_2 nanoflakes on nitrogen-doped carbon nanotube: Towards high-rate lithium and sodium storage [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 6439–6449.
- [14] Tang Y, Zhao Z, Wang Y, *et al.* Ultrasmall MoS_2 nanosheets mosaiced into nitrogen-doped hierarchical porous carbon matrix for enhanced sodium storage performance [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 225: 369–377.

(下转第 166 页)

2% 的产氢速率分别为 64.979、112.30、68.719、8、14.251 4 mL/(g·h)。对比产氢速率可以发现,随着石墨烯的质量分数的增加,产氢速率逐渐呈上升趋势,当质量分数为 1% 时,产氢速率最高,最优掺杂量的产氢速率是纯二氧化钛纳米管产氢速率的 2.9 倍。质量分数达到 1% 以后,产氢量及产氢速率发生下降趋势,当质量分数为 2% 时,产氢速率反而比纯二氧化钛纳米管还要低,主要是由于催化剂在石墨烯的掺杂下,颜色逐渐变深,吸光度的增强阻碍了光强对二氧化钛的光生电子的激发作用。因此,石墨烯与二氧化钛的结合确实会提高催化剂的光解水产氢性能,石墨烯在其中起到了分散纳米管,提供导电性的作用。二者形成协同效应,从而进一步提高产氢活性。

3 结论

制备了二氧化钛纳米管催化剂,并在此基础上掺杂石墨烯,考察了其对于光解水制氢性能的影响,主要得出以下结论:石墨烯-二氧化钛纳米管具有优异的产氢性能,适量的石墨烯掺杂对产氢活性有利,其中掺杂量为 1% 的光解水产氢效率最高,产氢速率达到 112.30 mL/(g·h)。通过一系列的表征发现,石墨烯成功复合到二氧化钛上,石墨烯的加入改善了催化剂的 BET 比表面积,促进了活性组分在催化剂表面的高度分散,扩大了催化剂在可见光区的感光范围,从而提高了光解水产氢的活性。

参考文献

- [1] Manovah David T, Wilson P. Photocatalytic water splitting of TiO₂ nanotubes powders prepared via rapid breakdown anodization sensitized with Pt, Pd and Ni nanoparticles [J]. *Materials Technology*, 2018, 222: 288-300.
- [2] 徐斌海. 光催化纳米二氧化钛材料及其应用的探讨 [J]. *科学技术创新*, 2019, 16(12): 55-56.
- [3] 靳政, 刘博, 段武彪. 纳米二氧化钛光催化材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 36-40, 42.
- [4] 张建斌, 查飞, 左国防, 等. 太阳能光解水制氢催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2011, 38(10): 67-68.
- [5] Monteagudo J M. Effect of sodium persulfate as electron acceptor on antipyrine degradation by solar TiO₂ or TiO₂/rGO photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 257-268.
- [6] 郭芳林, 黄俊华, 郭瑛, 等. 新型光解水制氢催化剂及研究进展概述 [J]. *化学工程与装备*, 2018, 6(11): 206-207.
- [7] Álvaro Tolosana-Moranchel, Agustina Manassero. Influence of TiO₂-rGO optical properties on the photocatalytic activity and efficiency to photodegrade an emerging pollutant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 1-11.
- [8] Andrés Castro-Beltrán, Clemente Guadalupe Alvarado-Beltrán. Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO₂-RGO nanocomposite [J]. *Chemical Physics*, 2019, 521: 35-43.
- [9] Xu Difa, Li Lingling. Noble metal-free RGO/TiO₂ composite nanofiber with enhanced photocatalytic H₂-production performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 620-625.
- [10] Li N, Liu G, Zhen C, et al. Battery performance and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanospheres/graphene composites by template-free self-assembly [J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(9): 1717-1722.
- [11] Sui Yulei, Liu Subiao, et al. Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 353: 250-255.
- [12] Siboni S M, Samarghandi M, Yang K J, et al. Photocatalytic removal of reactive black-5 dye from aqueous solution by UV irradiation in aqueous TiO₂: Equilibrium and kinetics study [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, 14(2): 302-307.
- [13] 谢怡婷. 以介孔前驱体合成二氧化钛及其光催化水解制氢的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [14] 李倩, 窦玉香, 杜耀邦, 等. 石墨烯——二氧化钛复合材料光催化材料的研究进展 [J]. *科技展望*, 2016, 26(34): 97. ■
- [15] Xiong P, Ma R, Sakai N, et al. Unilamellar metallic MoS₂/graphene superlattice for efficient sodium storage and hydrogen evolution [J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 997-1005.
- [16] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [17] Liu C, Wang L, Tang Y, et al. Vertical single or few-layer MoS₂ nanosheets rooting into TiO₂ nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 164: 1-9.
- [18] Chakraborty B, Matte H S S R, Sood A K, et al. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂ [J]. *J Raman Spectroscopy*, 2013, 44: 92-96.
- [19] Lin H, Chen X, Li H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods [J]. *Mater Lett*, 2010, 64: 1748-1750.
- [20] Teng Y, Zhao H, Zhang Z, et al. MoS₂ nanosheets vertically grown on reduced graphene oxide via oxygen bonds with carbon coating as ultrafast sodium ion batteries anodes [J]. *Carbon*, 2017, 119: 91-100.
- [21] Che Z, Li Y, Chen K, et al. Hierarchical MoS₂@RGO nanosheets for high performance sodium storage [J]. *J Power Sources*, 2016, 331: 50-57. ■

(上接第 162 页)