

溶剂热法制备球形 MoS_2 材料及其电化学性能研究

武宏大 杨占旭 邵军桥

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113006)

摘 要 以四硫代钼酸铵为原料、在甲酰胺-乙醇体系中,使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂,通过溶剂热法成功制备出了球状 MoS_2 ,并对其进行 SEM、TEM、XRD 表征。结果表明,所制备样品为具有球状形貌、纯相的 MoS_2 。同时将样品作为负极材料组装成扣式电池,并对其进行电化学性能测试。所制备的材料在 0.28A/g 的电流密度下首次充放电容量分别达到 997.9mA·h/g、1179.1mA·h/g,库伦效率达到 84.6%。经过 100 周恒流充放电循环后,材料的放电容量仍能保持 740.8mA·h/g,样品表现出了良好的循环稳定性。

关键词 MoS_2 , 四硫代钼酸铵, 负极材料, 锂离子电池, 溶剂热法

Synthesis and electrochemical performance of spherical MoS_2 by solvothermal method

Wu Hongda Yang Zhanxu Shao Junqiao

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113006)

Abstract The spherical molybdenum disulfide was synthesized by solvothermal method used formamide-ethanol as solvent system, ammonium tetrathiomolybdate as raw material and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as surfactant. The sample was characterized by XRD, SEM and TEM. The results showed that the prepared sample was pure MoS_2 with spherical morphology. The sample was used as the cathode material assembled into a button cell and characterized by electrochemical performance test. The first charge/discharge capacity of material reached 997.9mA·h/g and 1179.1mA·h/g respectively under a current density of 0.28A/g and the coulombic efficiency reached 84.6%. After 100 cycles, the material retained the capacity of 740.8mA·h/g under the current density of 100 mA/g, the sample showed good cycling stability.

Key words MoS_2 , ammonium tetrathiomolybdate, cathode material, lithium ionic battery, solvothermal method

目前,碳以其结构稳定、循环性能稳定、储量丰富、价格低廉等优点成为了当前商业化应用锂离子电池的标准负极材料。然而碳材料较小的理论容量(372mA·h/g)^[1]已经难以满足各类电子产品、电动汽车对高容量电池的要求。因此开发具有比容量高、充放电效率高、循环稳定性好的新型负极材料已经迫在眉睫^[2-3]。近期,金属氧化物及过渡金属硫化物等新型负极材料相继涌现,其中二硫化钼(MoS_2)凭借其石墨类似的独特的二维层状结构成为了当前研究的热点。

MoS_2 分子通过两个硫层夹一个金属钼层(S-Mo-S)的形式形成具有类似三明治的层状结构。

Mo 与 S 原子之间通过较强共价键连接形成二维层,再通过弱范德华力的作用使各个二维层堆叠在一起^[4-5]。这种强内层作用力、低外层作用力可以允许 Li^+ 的嵌入和脱出过程不发生明显的体积膨胀,使得其成为最理想的高比容量锂离子电池负极材料^[6-7]。

然而, MoS_2 在 Li^+ 嵌入与脱出过程中表现出较差的离子导电性,导致其在锂离子电池应用中表现出较差的循环稳定性。为了解决这些问题,目前有两种主要策略:(1)制备具有特殊形貌的 MoS_2 并减小其尺寸(如纳米花、纳米片等);(2)制备碳复合材料,使 MoS_2 嵌入到碳层中^[8]。前者只能有限的提

基金项目:国家自然科学基金(21671092)

作者简介:武宏大(1993-),男,硕士研究生,研究方向为储能材料。

联系人:杨占旭(1982-),男,博士,教授,研究方向为储能材料和新型催化材料。

升 MoS₂ 的导电性,后者由于碳的引入虽然明显的改善了导电性,但却由于简单的复合极易引起材料的体积膨胀,导致材料的容量下降。本研究以四硫代钼酸铵为原料,借助表面活性剂通过溶剂热法成功的制备出了球状 MoS₂,并对其电化学性能进行了分析。四硫代钼酸铵的使用简化了实验步骤,实现了一步合成,球状 MoS₂ 有效的抑制了体积膨胀等问题,使材料表现出了良好的电化学稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四硫代钼酸铵[(NH₄)₂MoS₄],自制;甲酰胺(CH₃NO,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH,分析纯),辽宁新兴试剂有限公司;氮甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF,分析纯),东莞市聚氟新材料有限公司;铜箔(工业纯),南京海容箔业有限公司;电解液(TC-E201,分析纯),广州天赐高新材料有限公司;锂片(工业纯),无锡新能锂业有限公司;高纯氩气(高纯)、氮气(高纯),抚顺气体厂;去离子水,自制。

氩气手套箱(MB200B型),布劳恩惰性气体系统有限公司;电化学工作站(CHI660E型),上海辰华仪器公司;X射线衍射仪(XRD,D8 Advance,Cu靶,K α 射线,工作电压40kV,工作电流40mA),德国Bruker公司;扫描电子显微镜(SEM,SU8010型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F型),日本电子株式会社。

1.2 实验方法

首先取0.26g (NH₄)₂MoS₄与0.75g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于10mL甲酰胺中,待其完全溶解后加入20mL无水乙醇,将混合后的液体在室温下持续搅拌30min再转移至100mL聚四氟反应釜内,升温至200℃,保持20h后自然冷却至室温,抽滤、水洗若干次,得到产物在60℃烘箱内干燥。得到前体产物标记为F-200。将干燥后产物置于管式炉内进行高温活化,在N₂气氛保护下以2℃/min升温至800℃并保持2h。自然降至室温后得到最终目标产物,标记为F-800。

1.3 电化学性能测试

用质量比为8:1:1的材料、导电炭黑、PVDF粘结剂,连续搅拌混合均匀,使其形成浆料,将混合均匀的浆料涂在铜片上,在烘箱内120℃干燥2h,将干燥后的铜片在对辊机压片,置于冲片机上得到直径

为12mm的电极片。称量后将电极片在100℃真空干燥箱内干燥12h。干燥后的电极片在氩气手套箱内以金属锂为对电极,1mol/L LiPF₆/EC+DMC+DEC(体积比1:1:1)为电解液组装成扣式电池。组装好的电池在电化学工作站进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

2.1.1 XRD分析

首先对材料的晶体结构与组成进行表征,图1是F-200与F-800的XRD图谱。由图中可以看出,对于F-800在14.125°、33°、39.511°、58.763°出现MoS₂的特征衍射峰分别对应于(002)、(100)、(103)、(110)晶面,与MoS₂标准图谱(JCPDS 37-1492)相吻合,说明产物的结晶度良好。与F-200相比,峰强度明显提升,说明材料中MoS₂的结晶度得到提升。

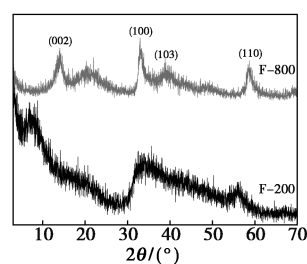


图1 F-200、F-800的XRD图谱

2.1.2 电镜分析

对材料进行SEM与TEM表征来进一步验证材料的形貌与结构,结果如图2所示。图2(a)和图2(b)为通过溶剂热法制备F-200样品的SEM图,

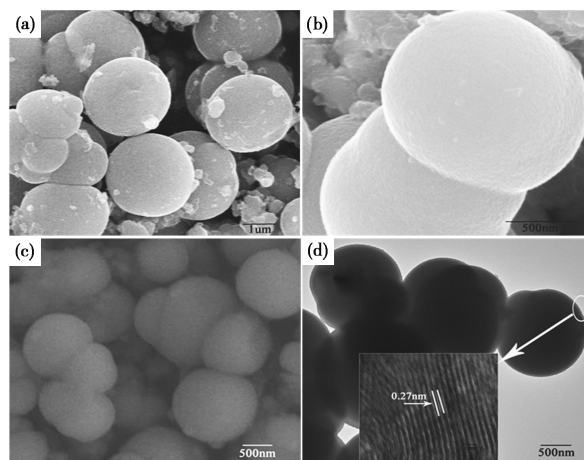


图2 F-200、F-800的SEM和TEM图
[(a)、(b)F-200的SEM图;(c)F-800的SEM图;
(d)F-800的HRTEM图]

可以清楚的看出所制备的材料具有球状形貌,直径大小约为 $1.2\mu\text{m}$ 。图 2(c)为通过高温处理后 F-800 样品的 SEM 图,说明样品在经过高温处理后仍能保持住原有球状形貌。图 2(d)为 F-800 的 TEM 图片以及高分辨率下的透射电镜照片。图中晶格条纹间距为 0.27nm ,与 XRD 中(100)峰相对应^[8]。

2.2 材料电化学性能分析

2.2.1 循环伏安测试

F-800 样品在 $0.01\sim 3\text{V}$ 电压范围内, 0.3mV/s 扫速下的前三周循环伏安测试如图 3 所示。在第一循环周期阴极扫描过程中可以观察到,在 1.1V 与 0.5V 处出现两个明显的还原峰。 1.1V 处的还原峰归因于 Li^+ 嵌入到 MoS_2 的晶格中形成 Li_xMoS_2 , 0.5V 处的还原峰则为 Li_xMoS_2 分解为金属 Mo 与 Li_2S ,以及在电极表面形成了 SEI 膜,发生了不可逆反应。

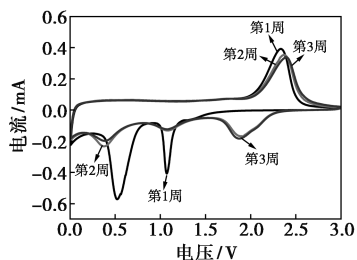


图 3 F-800 的循环伏安图

在第一周期阳极扫描过程中,只有 2.3V 处出现唯一的氧化峰,对应 LiS_2 被氧化成 S 单质。第二循环周期阴极扫描过程中在 0.4V 、 1.1V 、 1.9V 处出现 3 个还原峰,其中 1.9V 处出现的峰对应着 LiS_2 的形成,而 1.1V 与 0.4V 处的两个还原峰则对应于 Li 与 Mo 的相互作用^[9]。

2.2.2 恒流充放电循环测试

图 4 为 F-800 样品在 0.28A/g 电流密度下进行 100 周恒流充放电循环测试图,可以清楚的看出材料首次放电、充电分别达到 $997.9\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $1179.1\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率达到 84.6% 。前 30 周比容量开始下降之后趋于稳定,经过 100 周循环后放电容量仍能达到 $740.8\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

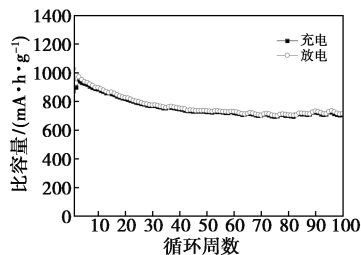


图 4 F-800 恒流充放电循环图

2.2.3 交流阻抗测试

图 5 为 F-800 样品在 $100\sim 0.01\text{Hz}$ 频率范围内循环之前的交流阻抗谱图(EIS),其等效电路模型也表示在图 4 中。

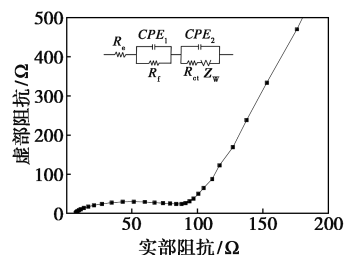


图 5 F-800 样品 EIS 谱图

图 5 中, R_e 为测试电池的内阻; R_f 和 CPE_1 为 SEI 膜的电阻; R_{ct} 和 CPE_2 为电极、电解质界面的电荷转移电阻; Z_w 为 Li^+ 扩散过程。EIS 图谱由高频区的半圆图形和低频区的一条斜线组成。半圆通常为电极材料与电解质界面 Li^+ 迁移电阻的总和。斜线为 Li^+ 向电极材料的扩散过程,且斜线倾斜度的大小直接影响着 Li^+ 扩散的快慢^[10]。图 5 中可以清楚看出 F-800 样品在高频区半圆部分具有较小的半径,在低频区具有较大的斜率。说明球状形貌的 F-800 样品具有良好的导电性与较低的电荷转移电阻。

3 结论

使用前体材料四硫代钼酸铵简化了传统反应的步骤,借助溶剂热法原位合成制备出球状结构的 MoS_2 ,同时考察了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。以此方法合成的 MoS_2 属于六方晶形,利用表面活性剂制备出的球状结构有利于 Li^+ 的嵌入与脱出,同时有效地抑制了充放电过程中产生的体积膨胀。在 0.28A/g 的电流密度下,所制备的球状 MoS_2 材料首次充放电容量分别达到 $997.9\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $1179.1\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率达到 84.6% ,经过 100 周充放电循环后,材料的放电容量仍能达到 $740.8\text{mA}\cdot\text{h/g}$,表现出了良好的循环稳定性。

参考文献

- [1] Sharon M, Hsu W K, Kroto H W, et al. Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 148-153.
- [2] Jung D S, You N K, Kang Y C, et al. Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries[J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(1): 18-31.

(下转第 186 页)