

二硫化钼纳米粒子作为锂离子电池负极的电化学行为研究

黄 亮 黄 昊* 靳晓哲 吴爱民 刘 佳 邱治文

(大连理工大学材料科学与工程学院能源材料及器件实验室,大连 116024)

摘 要 采用两步法制备了类石墨烯层片状结构二硫化钼纳米粒子(MoS_2),通过对其进行 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等结构表征,表明此法制得的 MoS_2 纳米粒子层间距远远大于块体 MoS_2 材料(0.62nm),达到了 0.70nm。以 MoS_2 纳米粒子作为负极材料的锂离子电池表现出优良的电化学性能,100mA/g 电流密度下首次放电比容量达到 1439mAh/g,120 次循环后依然保持可逆放电比容量约 860mAh/g。

关键词 锂离子电池,二硫化钼,负极,纳米材料

Electrochemical behavior of MoS_2 nanoparticle as cathode for lithium-ion battery

Huang Liang Huang Hao Jin Xiaozhe Wu Aimin Liu Jia Qiu Zhiwen

(Energy Materials & Devices Laboratory, School of Materials Science and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract A facile 2-step method was realized to synthesize graphene-like layered structure MoS_2 nanoparticles: producing Mo nanoparticles by the DC arc-discharge method and then reacting with S to obtain MoS_2 nanoparticles. Various analytical methods including XRD, TEM and etc. were carried out to ascertain the morphology and microstructure of MoS_2 nanoparticles, and the results shown that the MoS_2 interlayer distance reached 0.70 nm which was much larger than its bulk counterpart of 0.62nm. MoS_2 nanoparticles exhibited excellent electrochemical performance as cathode materials for lithium-ion batteries. The first discharge capacity reached 1439mAh/g at the current density of 100mA/g. After 120 cycles, the reversible discharge specific capacity still maintained about 860mAh/g.

Key words lithium-ion battery, MoS_2 , cathode, nanomaterial

由于高能量密度、长循环寿命、环境友好等优点,锂离子电池日益成为便携式电子设备和电动汽车的主要动力源^[1-3]。与此同时,锂离子电池也存在一些不足,限制了它的进一步推广应用,其中最关注的问题是比容量和循环稳定性不能满足市场需求^[4]。为了解决这些问题,研究者们提出了一系列不同的材料,由于独特的晶体结构,包括石墨烯在内的二维纳米结构材料受到了广泛关注^[5-6]。

在二维纳米材料中,过渡金属二卤化物如 MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{Ti}, \text{V}$ 和 W ; $\text{X}=\text{S}$ 或 Se) 由于具有独特的结构得到了广泛研究。这类材料有一个共同特点,就是外来原子或碱金属可以嵌入它们的层间。这类

化合物的层内原子靠强共价键结合,而相邻两层之间靠弱范德华力结合,形成类石墨烯层片状结构。这种独特的结构特征促进了不同阳离子的嵌入和脱出,使其在锂离子电池中表现出优良的电化学性能^[7]。在这类化合物中, MoS_2 由于具有较高的比容量备受关注。然而在锂离子循环嵌入/脱出的过程中, MoS_2 的层状堆叠结构容易产生体积变化,从而使得其电化学性能受到影响^[8]。

目前,提升 MoS_2 容量和循环稳定性的途径主要是扩张层间距以松弛充放电过程中产生的应力,并降低锂离子嵌入势垒^[8-9]。本实验通过直流电弧等离子体法制备 Mo 纳米粉体作为前驱体,随后在

基金项目:国家自然科学基金(51171033, 21233010);常州工业支撑计划(CE20160022);中央高校基本科研业务费重点实验室专项经费(DUT17ZD101)

作者简介:黄亮(1993-),男,硕士,主要研究方向为锂离子电池负极材料。

联系人:黄昊(1974-),男,教授,博士生导师,主要从事纳米材料制备与表征、纳米结构控制、电极高密度储能等方面的研究。

反应釜中进行硫化反应得到 MoS_2 纳米粒子,并对其各种性能进行了表征。结果表明,成功制备了高容量并拥有优良循环稳定性的 MoS_2 负极材料,由于此种方法的简单和低成本,其实际应用值得期待。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钼粉(微米,99.99%),北京有色金属研究总院;钨棒(99.90%),河北武昌县电碳厂;无水乙醇(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;氩气(99.99%),大连光明气体站;氢气(99.99%),大连光明气体站;超导电炭黑(分析纯),深圳市天成和科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF,化学纯),深圳市天成和科技有限公司;盐酸(分析纯),大连辽东化学试剂厂;六氟磷酸锂(99.90%),北京化学试剂研究所;N-甲基吡咯烷(NMP,分析纯),上海化学试剂研究所;多孔聚丙烯隔膜(电池级),美国 Celgard 公司;锂片(分析纯),上海顺友金属材料厂。

直流电弧等离子体微粉制备设备(NP-450 型),沈阳市北宇真空设备厂;电子天平(ME204E 型),梅特勒-托利多集团;超声波清洗器(KQ-100B 型),昆山市超声仪器有限公司;真空手套箱(Etelux Lab 2000 型),伊特克斯惰性气体系统;真空干燥箱(YZF-6050 型),上海姚氏仪器设备厂;电化学工作站(CHI 760E 型),上海辰华仪器有限公司;管式高压炉(OTF-1200X-HP-55 型),合肥科晶材料技术有限公司;手动粉末压片机(YLJ-24T 型),合肥科晶材料技术有限公司;电动辊压机(MSK-AFA-3 型),合肥科晶材料技术有限公司;扣式电池封装器(MSK-110 型),合肥科晶材料技术有限公司;蓝电电池测试系统(LAND CT2001A 型),武汉蓝电电子股份有限公司;透射电子显微镜(TEM, Tecnai220 S-TWIN 型),美国 FEI 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra 55 型),蔡司光学仪器厂;物理吸附仪(AUTO SORB-1-MP 型),QUANTOCHROME 拉曼光谱仪(Raman, invia 03030429),雷尼绍公共有限公司;X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型),日本岛津制作所。

1.2 直流电弧等离子体法制备 Mo 纳米粒子

在直流电弧纳米粉体制备设备内,使用纯度为 99.99% 的金属钼块和钨棒分别作为负极和正极;将腔体内真空抽至 0.01Pa 后,通入 0.01MPa 氩气和 0.25MPa 氢气作为工作气体;随后起弧使钼块在电流为 180A 状态下蒸发 45min,生成的 Mo 纳米粒子

在腔体内沉积 120min;最后通入 0.025MPa 空气钝化 12h,在水冷腔体壁上收集所得粉体,即 Mo 纳米粒子。

1.3 MoS_2 纳米片的制备

在手套箱中按照质量比 3:8 将升华硫与 Mo 纳米粒子前驱体混合,并置于密闭反应釜中;然后将反应釜置于真空管式炉恒温区,抽真空至约 0.1MPa,并通入 0.02MPa 氩气,按 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 400°C ,并保温 120min;待炉温降至室温后,将反应釜中粉体置于坩埚中,并再次放入真空管式炉恒温区;抽真空后通入氩气并使管气压保持在约 0.1MPa 下,按 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 200°C ,保温 120min,除去粉体中的过量硫;降至室温后,所得粉体即为 MoS_2 纳米粒子。

1.4 材料表征

采用透射电子显微镜和场发射扫描电子显微镜观察样品形貌;采用物理吸附仪(N_2 吸脱附)测试样品比表面积和孔径分布;采用激发波长为 632.8nm 的拉曼光谱仪和 $\text{CuK}\alpha$ 辐射、 $\lambda=0.154\text{nm}$ 的 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,XRD 扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,管压 50kV。

1.5 电池组装与电化学测试

将 MoS_2 纳米粒子与粘结剂 PVDF、科琴黑(EC-600JD)以质量比 8:1:1 均匀混合,加入适量 NMP 溶液,混合搅拌成浆状均匀涂覆于铜箔上;将其置于恒温真空干燥箱中于 120°C 下干燥 12h,待降至室温后取出,并裁成直径 14mm 电极片;在手套箱中,以锂片为对电极,以 $1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比为 1:1)为电解液,组装得到 CR2025 型纽扣电池;使用 LAND CT2001A 电池测试系统对电池进行恒流充放电测试和倍率性能测试,工作电压区间为 $0.01\sim 3.00\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$;采用 CHI760E 电化学工作站对电池进行循环伏安测试,工作电压区间为 $0.01\sim 3.00\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$,扫描速率为 0.1mV/s ;并对电池进行电化学阻抗测试,振幅为 5mV,扫描频率区间为 $0.01\text{k}\sim 100\text{kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

图 1 和图 2 分别为 Mo 和 MoS_2 纳米粒子的 TEM 和 SEM 图。在 Mo 纳米粒子的 TEM 图[图 1(a)]中可观察到,直流电弧等离子体法所制备的 Mo 纳米粒子呈直径 $10\sim 25\text{nm}$ 的球状颗粒,且分散均匀。从 MoS_2 纳米粒子的 TEM 图[图 1(b)]中可

以看出,使用此小粒径 Mo 纳米粒子作为前驱体,硫化产物受到了极大限制,MoS₂ 纳米粒子晶粒细小,分布均匀,并且呈现无序生长。其形成的疏松多孔结构不仅促进了活性物质和电解液的充分接触,大大增加了活性位点,而且在充放电过程中释放了应力,对体积膨胀起到了良好的缓冲作用。MoS₂ 纳米粒子的(002)晶面间距达到了 0.70nm,远远大于块体的 0.62nm,扩大的晶面间距使得锂离子扩散更为迅速,加快了化学反应的速度。如图 2 所示,在加热过程中 MoS₂ 纳米粒子发生团聚现象,形成 5~20 μ m 的团聚体,这种微观形貌极大地增加了其表面积,促进了活性物质和导电剂的均匀结合,改善了 MoS₂ 导电性不良的问题。

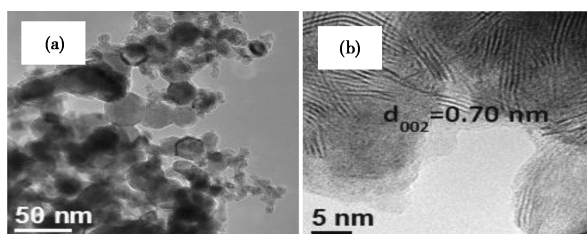


图 1 Mo 纳米粒子(a)和 MoS₂ 纳米粒子(b)的 TEM 图

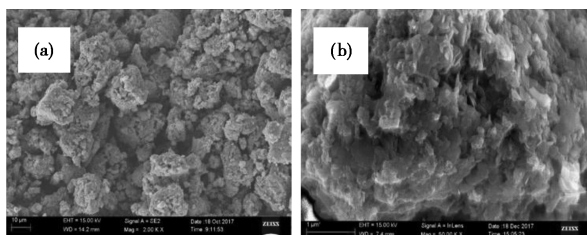


图 2 Mo 纳米粒子(a)和 MoS₂ 纳米粒子(b)的 SEM 图

MoS₂ 纳米粒子的 BET 图和孔径分布图如图 3 所示,其展现出了典型的 Langmuir IV 型吸附等温线,在相对分压 $P/P_0 = 0.4 \sim 1.0$ 范围内有明显起伏,表现出介孔材料的特征吸附,证明样品中存在大量均匀分布的孔洞结构^[9]。样品比表面积达到了 80.42m²/g,其孔径分布图显示,孔径分布范围为 3~160nm。丰富的孔洞和高比表面积有利于电解

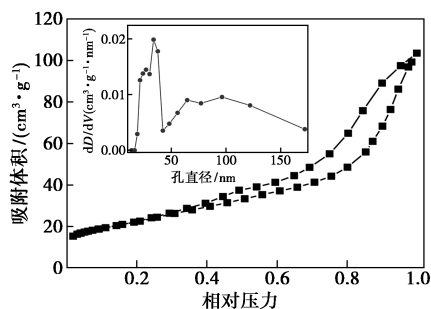


图 3 MoS₂ 纳米粒子的 BET 图及孔径分布图(插图)

液充分浸润电极材料,缩短了锂离子扩散路径,加速了锂离子扩散。

图 4(a)为所制备 Mo 和 MoS₂ 纳米粒子的 XRD 谱图,由图可见,Mo 和 MoS₂ 的所有衍射峰均与 Mo(JCPDS No.089-4896)和 2H-MoS₂(JCPDS No.037-1492)的标准衍射图谱相吻合,证明成功制备了无杂相 Mo 纳米粒子及 MoS₂ 纳米粒子,且硫化反应温度和硫钼比例适宜,硫化完全,去硫工艺进行彻底。MoS₂ 的 XRD 图中 14.2°对应(002)晶面的强峰表明 S-Mo-S 层堆叠良好,并且可以发现此峰相较于块体 MoS₂(14.378°)移动到了更小的角度,证实了 MoS₂ 层间距发生了扩展^[10-11]。图 4(b)为所制备 MoS₂ 纳米片的拉曼谱图。图中在 ~375cm⁻¹和~402cm⁻¹处可以观察到两个明显的 MoS₂ 特征峰,分别对应于六方 MoS₂ 晶体的 E_{2g}和 A_{1g} 振动模式。其中 E_{2g} 振动模式是层内 Mo 和 S 原子位移造成的,A_{1g} 振动模式则对应于层外 S 原子对称位移。E_{2g} 峰低于 A_{1g} 峰,说明晶体结构中存在一定数量的晶体缺陷^[9]。

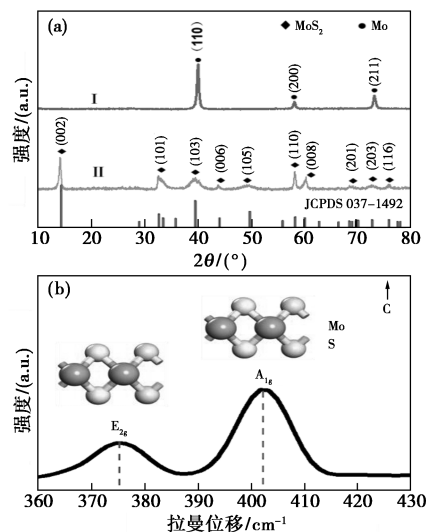


图 4 Mo、MoS₂ 纳米粒子的 XRD 谱图(a)和 MoS₂ 纳米粒子的拉曼谱图(b)

2.2 MoS₂ 电极的电化学性能研究

CR2025 型纽扣电池被用来测试 MoS₂ 电极的电化学性能。图 5(a)为 MoS₂ 电极在 0.1mV/S 扫描速率下前 3 次充放电循环的循环伏安曲线,扫描范围为 0.01~3.00V。由图可见,在首次循环中,位于 A 点 1.10V 处的还原峰对应于锂离子嵌入导致的 MoS₂ 由三棱柱结构 2H 相到八面体结构 1T 相的相变过程,如反应式(1)所示^[12-14]。位于 B 点 0.70V 处的不可逆还原峰对应于固体电解质界面膜

(SEI 膜) 的形成。位于 C 点 0.43V 处的还原峰对应于 Li_xMoS_2 分解为 Mo 和 Li_2S 的过程, 如反应式 (2) 所示^[15-16]。在首次阳极扫描过程中, MoS_2 电极展现出 3 个氧化峰分别位于 H 点 1.42V、G 点 1.71V 和 D' 点 2.30V 处。其中位于 1.42V 和 1.71V 处的弱峰表明锂离子从剩余的 MoS_2 层间脱出; 2.30V 处出现的显著的氧化峰对应 Li_2S 的氧化过程, 如反应式 (3) 所示^[17]。在第二和第三圈阴极扫描过程中, 位于 1.10V 和 0.70V 处的还原峰消失, 在 D 点 2.00V 和 E 点 1.28V 出现了新的还原峰, 这两个新的还原峰对应 S 的多步锂化过程^[18-19]。而对应剩余的 MoS_2 分解过程的还原峰由首次的 C 点 0.43V 转移到了 F 点 0.36V, 并且可以观察到其强度越来越弱, 证明 MoS_2 的分解是不可逆的^[20]。第二、三圈阳极扫描过程与第一次高度吻合, 表明发生了同样的氧化反应过程。

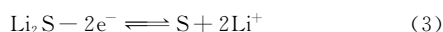
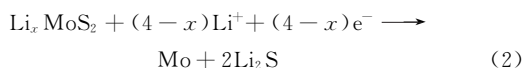
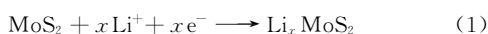


图 5(b) 为 MoS_2 电极在 100mA/g 电流密度下的充放电曲线图, 在首次放电曲线中可以看到 3 个明显的放电平台, 其中位于 1.10V 处的放电平台对应于反应式 (1), 锂离子嵌入导致 MoS_2 发生了由三棱柱结构 2H 相到八面体结构 1T 相的相变。位于 0.70V 处的放电平台在随后的放电过程中不再出现, 这是由于 SEI 膜的不可逆形成造成。0.50V 对应的放电平台是由于反应式 (2) MoS_2 的分解造成的, 而且可以观察到此放电平台逐渐减弱, 这说明 MoS_2 的分解是不可逆的, 且其分解过程是在约

25 次循环中完成的, 这一点可以在随后的电化学性能分析中证实。在随后的放电过程中, 位于 1.10V 和 0.70V 处的放电平台消失, 同时在 2.00V 和 1.28V 出现了新的放电平台, 对应于反应式 (3) S 的多步还原过程。由于放电过程中活性物质由 MoS_2 转变为 Mo 和 Li_2S , 因此充电过程中位于 2.2V 处的充电平台对应于 Li_2S 的氧化过程。

MoS_2 电极的循环性能和库伦效率如图 6(a) 所示, 其首次充放电比容量分别为 970mAh/g 和 1439mAh/g, 库伦效率为 67%。在第 2~25 次循环过程中, 容量逐步上升至 1151mAh/g, 随后在第 25~70 次循环过程中容量呈现衰减的趋势, 70 次循环后容量趋于稳定。首次循环过程中的容量衰减是由 SEI 膜的不可逆造成。第 2~25 次循环对应的第二阶段的容量上升是由于 MoS_2 逐渐分解, 越来越多的 S 参与贡献容量。在 MoS_2 分解为 Mo 和 Li_2S 的过程中, Mo 分布于 Li_2S 的矩阵中, 均匀分布的 Mo 原子不仅提高了活性物质的导电性, 作为吸引位点它也极大地限制了 S 和聚硫化物的活动, 减轻了穿梭效应造成的容量衰减^[20]。在第 25~70 次循环对应的第三阶段容量衰减, 是由于 MoS_2 分解初期 S 原子分布不均匀, 并且与 Mo 原子吸引作用不强烈, 使一部分 S 发生了穿梭效应导致了容量的不可逆衰减。在随后的循环过程中, 活性物质 S 被紧密地限制在 Mo 原子周围, 容量逐渐趋于稳定, 放电容量保持在 860mAh/g 左右, 库伦效率保持在 100% 上下, 展现出优良的循环稳定性。在容量趋于稳定并保持一段时间后, 课题组于第 120 次循环后

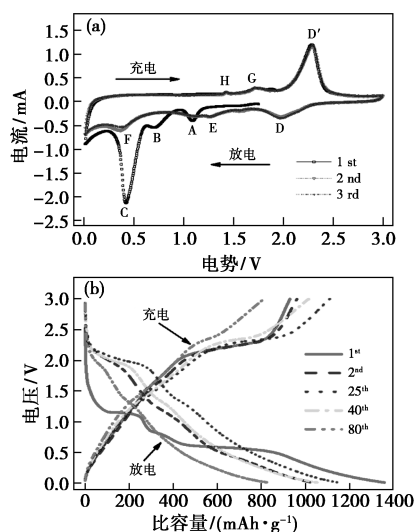


图 5 MoS_2 电极的循环伏安曲线(a)和充放电曲线(b)

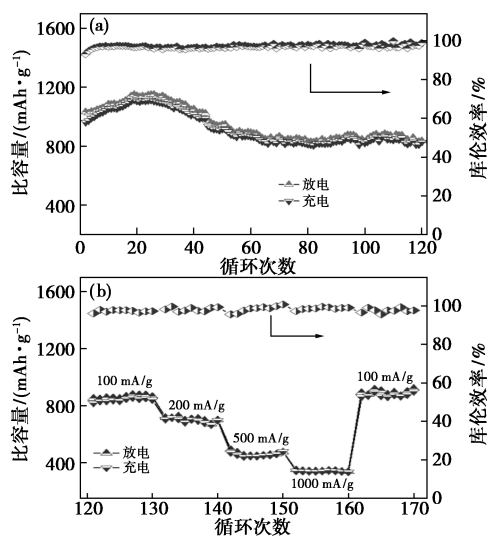


图 6 MoS_2 电极在 100mA/g 电流密度下的循环性能(a)和倍率性能曲线(b)

对电池进行了不同倍率充放电性能测试,结果如图6(b)所示。由图可见,在100、200、500、1000mA/g的电流密度下,放电比容量分别为860、700、450、350mAh/g。在高电流密度下循环后,当电流密度恢复到100mA/g时,放电比容量又重新稳定在了860mAh/g左右,整个倍率测试过程中库伦效率保持在100%上下,展现出了优异的倍率性能及循环稳定性。

对 MoS_2 电极进行了电化学交流阻抗测试来进一步探究其电化学性能,结果如图7所示。阻抗谱图中半圆部分曲线表示高频区,直线部分对应低频区。直线部分的阻抗是由于锂离子在电极中的扩散造成的,直线斜率越大所对应的锂离子扩散电阻越小。半圆区对应于电解液和电极界面电荷传递作用所引起的阻抗,半圆半径越小,对应电解液与电极界面的接触电阻越小^[21]。从图中可以看出, MoS_2 电极的初始界面接触电阻远远大于循环后的界面接触电阻,这是因为2H相的 MoS_2 是半导体,导电性较差,循环后形成的1T相 MoS_2 具有金属性,并且 MoS_2 分解后形成的Mo金属极大地提升了电极的导电性。从第2次循环到第25次循环,接触电阻逐渐增大,是因为 MoS_2 分解产生了S,而S的导电性较差。25次循环后,Mo和S逐渐分布均匀并且结合紧密,接触电阻又逐渐减小。从图中还可以明显观察到,循环后 MoS_2 电极界面处的锂离子迁移速率变大,这是由于循环过程中 MoS_2 逐渐分解,电极与电解液浸润程度逐渐增大,锂离子扩散距离缩短造成的。

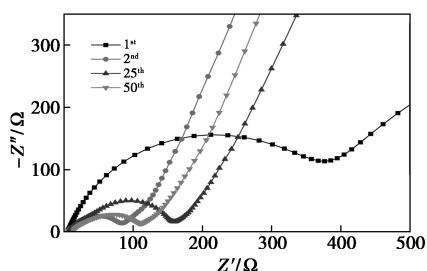


图7 MoS_2 电极的电化学阻抗谱图

3 结论

本研究使用直流电弧等离子体法制备了均匀细小的Mo纳米粒子,以此纳米粒子为前驱体进行硫化反应极大地限制了产物 MoS_2 纳米粒子的尺寸,获得了更大的层间距,产物蓬松多孔并且拥有较大的比表面积。由于所制备 MoS_2 纳米粒子独特的晶体结构和形貌,在用作锂离子电池负极时表现出了

优良的电化学性能,首次充放电库伦效率达67%,120次循环后依然保持~860mAh/g的可逆放电比容量。由于前驱体Mo纳米粒子颗粒细小的限制, MoS_2 纳米粒子尺寸较小,在循环过程中Mo原子得以均匀地分布于活性物质中,极大地提高了材料的导电性,并且限制了聚硫化物的穿梭效应,保证了材料的循环稳定性。由于制备工艺简易且成本低廉, MoS_2 纳米粒子作为锂离子电池负极材料具有良好的应用潜力。

参考文献

- [1] Tavassol H, Jones E M C, Sottos N R, et al. Electrochemical stiffness in lithium-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(11):1182-1187.
- [2] Kang K, Meng Y S, Bréger J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Chem-inform*, 2006, 37(20):977-980.
- [3] X P, Prof G B, Prof B S, et al. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(16):2930-2946.
- [4] Bresser D, Passerini S, Scrosati B. Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(11):3348-3367.
- [5] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. 2D materials. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. *Science*, 2015, 347(6217):1246501.
- [6] Palummo M, Bernardi M, Grossman J C. Exciton radiative lifetimes in two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5):2794.
- [7] Matkasyanova A, Omurzak E, Sulaimankulova S. Nanorods of metallic bismuth and antimony by the impulse plasma in liquid[J]. *Journal of Cluster Science*, 2009, 20(1):153-158.
- [8] Wang B, Zhang Y, Zhang J, et al. Facile synthesis of a MoS_2 and functionalized graphene heterostructure for enhanced lithium-storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15):12907-12913.
- [9] Kumar K S, Li W, Choi M, et al. Synthesis and lithium storage properties of MoS_2 nanoparticles prepared using supercritical ethanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285:517-527.
- [10] Huang H, Gao S, Wu A, et al. Fe_3N constrained inside C nanocages as an anode for Li-ion batteries through post-synthesis nitridation[J]. *Nano Energy*, 2017, 31:74-83.
- [11] Lu Y, Yao X, Yin J, et al. MoS_2 nanoflowers consisting of nanosheets with a controllable interlayer distance as high-performance lithium ion battery anodes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(11):7938-7943.

(下转第111页)