

新材料与新技术

锂离子电池 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的制备及性能研究

陈 东 郑宝成 丘德立 谢建晖*

(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230000)

摘 要 以三氧化钼、草酸、盐酸多巴胺为原料,通过水热和高温煅烧的方法制备了碳化钼与氮掺杂碳纳米管($\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$)复合材料。采用 X 射线衍射仪、热重分析仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱等表征手段研究了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的化学组成、结构与形貌,并使用电池测试系统对材料进行了电化学性能测试。结果表明: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料具有棒状碳纳米管结构,长径比较大, Mo_2C 纳米微晶均匀分布在氮掺杂的碳基质中。 Mo_2C 的纳米微晶缩短了 Li^+ 离子的扩散路径,纵横比较大的棒状结构缩短了电解质中离子迁移路径,且氮掺杂的碳基质加速了电子转移并在放电/充电循环期间缓冲了 Mo_2C 的体积变化。用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 作为锂离子电池的负极材料,电流密度为 100mA/g 时,复合材料初始放电比容量为 1146.5mAh/g ,充电比容量为 855.2mAh/g ,库伦效率为 74.59% 。经过 100 次充放电循环后,复合材料放电比容量为 574.2mAh/g ,库伦效率为 98.08% ,表现出优异的电化学性能。

关键词 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料,锂离子电池,负极材料,电化学

Preparation and property of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ composite material for lithium-ion battery

Chen Dong Zheng Baocheng Qiu Deli Xie Jianhui

(College of Chemistry and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000)

Abstract $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ (molybdenum carbide and nitrogen doped carbon) nanotube composite cathode materials were prepared by simple hydrothermal and high temperature pyrolysis using molybdenum trioxide, oxalic acid and dopamine hydrochloride as raw materials. XRD, TG, SEM, TEM, Raman and other characterization methods were used to study the chemical composition, structure and morphology of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ samples, and the electrochemical performance of the samples was tested by the battery test system. The results shown that the material had a rod-like carbon nanotube structure with larger aspect ratio, and the Mo_2C nanocrystallite was uniformly distributed in the nitrogen-doped carbon matrix. The nanocrystallites of Mo_2C shortened the diffusion path of Li^+ , the rod-like structure with larger aspect ratio shortened the ion migration path in the electrolyte, and the nitrogen-doped carbon matrix accelerated electron transfer and buffered the volume change of Mo_2C during the discharge/charge cycle. Therefore, the prepared cathode exhibited excellent electrochemical performance; when the charge and discharge were performed at the current density of 100mA/g , the discharge specific capacity of the first cycle was 1146.5mAh/g , the charge specific capacity was 855.2mAh/g , and coulomb efficiency reached 74.59% . After 100 cycles, the discharge specific capacity was 574.2mAh/g , and the coulombic efficiency reached 98.08% .

Key words $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ composite material, lithium ion battery, cathode material, electrochemistry

锂离子电池具有高容量、高能量密度和使用寿命周期长等优点,是未来最有希望为电动汽车提供动力的电池^[1-3]。石墨因良好的导电性而备受关注,但传统的石墨负极材料已无法满足高性能锂离子电池的需求,石墨负极材料的理论容量由于插层机制

而被限制在 372mAh/g ,无法满足能量密度要求较高领域的需求^[4-5]。过渡金属氧化物,如二氧化钼(MoO_2)等在电化学性能方面表现出高容量的优势,被认为是可替代的负极材料^[6-7]。然而,许多金属氧化物的电化学性能受到脱嵌锂过程中体积膨胀

基金项目:国家青年科学基金(21801058)

作者简介:陈东(1994-),男,硕士研究生,研究方向为储能材料。

联系人:谢建晖(1986-),男,博士,副教授,研究方向为电化学催化。

的限制,因而导致电化学性能下降^[8]。

2013 年,Gogotsi 等首次报道了插层型二维碳化物 Ti_2C 作为 Li^+ 离子储能材料的研究成果,过渡金属碳化物在锂离子电池中的应用引起了研究者极大的兴趣^[9]。Zhu 等^[10]制备了一种纳米片结构的钼碳杂化物,研究表明对纳米结构进行合理设计后可以提高过渡金属碳化物的比容量。过渡金属碳化物具有导电性强和化学稳定性好等特点,金属碳化物掺杂氮制备的复合材料既可以保持碳材料本身的特性,又可以利用碳材料表面的空隙和缺陷提高复合材料的导电性和化学活性^[11]。Chen 等^[12]对氮掺杂碳材料进行了深入研究,研究表明该材料表现出优异的电化学性能。纳米材料为 Li^+ 离子扩散提供了短路径,且由于纳米管容易互连,其微米级长度有利于电荷转移,因此利用纳米和微米材料的优势,进一步改善了材料的电化学性能^[13]。

本研究以三氧化钼(MoO_3)、草酸、盐酸多巴胺为原料,采用水热法和高温煅烧制备了碳化钼与氮掺杂碳纳米管($\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$)复合材料,并将其作为锂离子电池负极材料。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析等手段表征了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的结构与形貌特征,并研究了复合材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MoO_3 、草酸、异丙醇、盐酸多巴胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水;乙炔黑(电池级),广州松柏化工有限公司;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;六氟磷酸锂(LiPF_6)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC),均为电池级,张家港国荣华泰有限公司。

高温管式炉(GSL-1500X 型),合肥科晶材料技术有限公司;Land 电池测试系统(CT2001A 型),武汉蓝电电子股份有限公司;电化学工作站(CHI760D 型),上海辰华仪器公司;惰性气氛手套箱(Universl 型),米卡罗那有限公司;X 射线衍射仪(XRD,X'PertPRO MPD 型),荷兰帕纳科公司;透射电子显微镜(TEM,HT7700 型),日本 Hitachi 公司;扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Merlin 型),德国 Zeiss 公司;拉曼光谱仪(LABRAM-HR 型),日本

Horiba 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCAL-AB250Xi 型),美国 Thermo 公司;热重分析仪(TG,TG209F3 型),德国耐驰公司。

1.2 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的制备

称取 1.5g MoO_3 于锥形瓶中,然后加入 50mL 去离子水,超声分散 30min,再称取 2.762g 草酸加入锥形瓶中,油浴 80°C 搅拌至澄清。分别取 1mL 澄清液、27mL 异丙醇、9mL 去离子水加入烧杯中,继续搅拌得到混合液,将 250mg 盐酸多巴胺加入混合液,超声分散 30min,将溶液转移至 40mL 反应釜中,置于高温烘箱于 180°C 反应 24h。离心、真空干燥 24h 后将产物在氢气、氩气氛围下于 700°C 高温煅烧 2h,升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,自然冷却后,得到 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行测试,扫描速率为 $5(^\circ)/\text{min}$,扫描区间 $10\sim 90^\circ$;采用 X 射线光电子能谱仪检测样品元素组成;采用拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试;采用热重分析仪测试样品的热稳定性和抗氧化能力,空气气氛、温度为 $30\sim 700^\circ\text{C}$ 、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析样品的微观形貌。

1.4 电极的制备及电化学性能测试

将制备的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料与乙炔黑、PVDF 按照质量比 7:2:1 混合均匀并溶于 NMP 溶液中制成浆料,将浆料均匀地涂于铜箔集流体表面制成工作电极,于 80°C 真空干燥 24h 得到电极片。以聚丙烯薄膜为隔膜,电解液为含有 EC、DMC 和 DEC(体积比 3:4:3)的 LiPF_6 溶液(浓度 1mol/L),电解液的添加量为 $180\mu\text{L}$ 且含有质量分数 2%的碳酸亚乙烯酯(VC),VC 的作用是形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜。在充满氩气的手套箱中组装成 2032 型纽扣电池,静置 12h 后在电池测试系统上测试其循环性能和倍率性能,测试电压范围 0.01~3V。采用电化学工作站测定循环伏安(CV)曲线,扫描速率为 $0.1\text{mV}/\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 XRD 谱图。与标准 PDF 卡(PDF No.35-0787)进行对比,可以看出图中的衍射峰依次对应于六方 Mo_2C 的(100)、(002)、(101)、(100)、(102)、(110)、(200)和(112)晶

面。根据特征峰可以推断出制备的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料在 Mo_2C 理想晶体特征峰位置出峰明显,衍射峰尖锐,属于六方 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 晶系(JCPDS 35-0787),证明制备的复合材料结晶性能良好。这是因为 Mo_2C 掺杂氮后,经过高温煅烧处理提高了材料的结晶度。氮主要为金属元素(钼)或特殊的碳材料(碳纳米管)提供保护,从而改善了复合材料的结构稳定性和电化学性能^[14]。

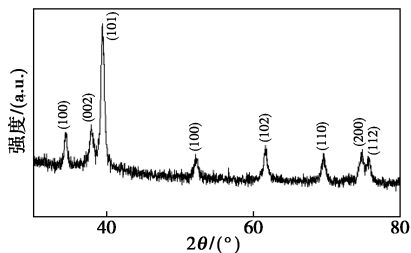


图1 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 XRD 谱图

2.1.2 XPS 分析

为进一步确认元素组成及价态,对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料进行了 XPS 分析。图 2 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 XPS 谱图。由图看出:复合材料中除含有 Mo, C 和 O 元素外还存在 N 元素;结合能为 232.4eV、285.3eV、416.1eV、530.9eV、397.9eV 的 5 个峰,分别代表 Mo 3d, C 1s, Mo 3p, O 1s 和 N 1s。

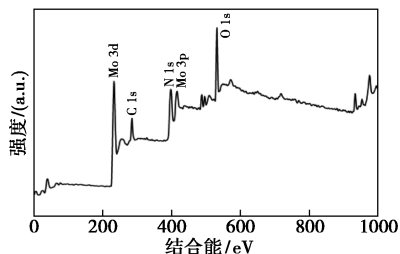


图2 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 XPS 谱图

2.1.3 TG 分析

图 3 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 TG 曲线图。由图看出:在 250~550℃ 之间曲线先上升后下降,原因是在该温度区间先后发生了 Mo 的氧化和碳的燃烧反应。在 250~380℃ 温度区间,Mo 氧化生成了 MoO_3 , 反应式为 $\text{Mo}_2\text{C} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + \text{CO}_2$, 该反应为增重过程^[15], 这也说明 Mo_2C 与空气的反应温度在 250℃ 左右。在 380~550℃ 温度区间,复合材料的质量迅速减少,此时复合材料中的碳组分燃烧生成 CO_2 , 该反应过程是失重过程。在 550~700℃ 温度区间复合材料质量保持不变,此时 Mo 和 C 被完全氧化后不再发生反应,质量分数恒定,为 92.4%。

由上述反应方程式可知 1mol 的 Mo_2C 完全氧化生成 2mol 的 MoO_3 和 1mol 的 CO_2 , 并消耗 4mol 的氧气。假设 100g 复合材料中 Mo_2C 的质量为 x , Mo_2C 完全氧化时质量增加 $0.412x$, 根据质量守恒定律可列出方程 $x + 0.412x = 92.4$ 。得出复合材料中 Mo_2C 的质量分数约为 65.4%, 碳的质量分数约为 34.6%。

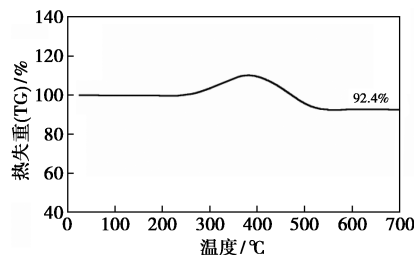


图3 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 TG 曲线图

2.1.4 拉曼光谱分析

图 4 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的拉曼光谱图。由图可以看出: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的拉曼光谱图出现了 5 个拉曼特征峰。拉曼位移为 664cm^{-1} 、 818cm^{-1} 和 993cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应 MoO_x 的拉曼特征峰, MoO_x 特征峰的出现是因为复合材料在高强度的激光照射下发生了氧化反应。拉曼位移 1357cm^{-1} 处的 D 特征峰代表碳原子晶体的缺陷, 表示碳材料的内部无序化程度。拉曼位移 1604cm^{-1} 处的 G 峰是由碳原子的振动引起的, 表示碳材料的石墨化程度。2 种峰强度 I_D 与 I_G 的比值 (I_D/I_G) 可以衡量碳材料的无序程度^[16]。通过计算得出 $I_D/I_G = 1.08$, 说明复合材料中碳材料含有大量的缺陷位, 这是因为氮原子的掺杂增加了碳材料内部结构的无序性。高比率缺陷位材料用作锂离子电池电极材料时, 进一步提高了 Li^+ 离子的存储能力。

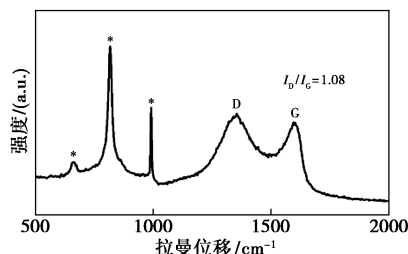


图4 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的拉曼光谱图

2.1.5 微观形貌分析

材料的形貌和组成在一定程度上对电极材料的电化学性产生影响^[17]。图 5(a) 和图 5(b) 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料高温煅烧之前的 SEM 图和 TEM 图, 图 5(c) 和图 5(d) 为高温煅烧之后复合材料的 SEM

图和 TEM 图。由图 5(c)和图 5(d)可以清楚地看出,经过高温煅烧后复合材料仍能保持原有的棒状形貌,且形貌均一。纳米管直径为 120~200nm,管壁厚度 10~20nm,长度为几微米,分散均匀。复合材料的纳米结构可以有效缩短 Li^+ 离子的扩散路径,提高 Li^+ 离子的传输效率。复合材料的表面有一些小而均匀的纳米颗粒,使得材料具有较大的比表面积,从而提高了电荷转移效率,改善了材料的电化学性能。

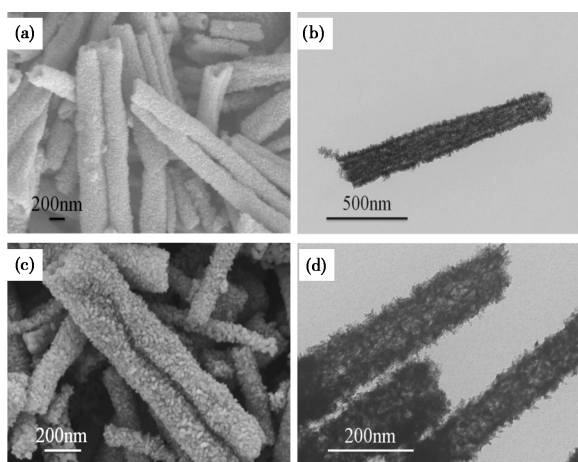


图 5 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料高温煅烧前后的 SEM 图和 TEM 图

[(a)煅烧前 SEM 图;(b)煅烧前 TEM 图;(c)煅烧后 SEM 图;
(d)煅烧后 TEM 图]

2.2 电化学性能分析

2.2.1 CV 测试

在电压 0.01~3V、扫描速率 0.1mV/s 条件下,对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料进行 CV 测试,结果见图 6。由图看出:在第 1 圈放电过程中,0.7V 和 0.4V 附近出现明显的还原峰,主要归因于电解质的分解和 SEI 膜的形成。0.7V 处的还原峰是 Li^+ 离子嵌入 Mo_2C 的晶格中形成的。0.4V 附近的还原峰是由于发生了以下转换反应: $\text{Mo}_2\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C} + 2\text{Mo}$ (x 代表单位摩尔 Mo_2C 嵌锂的摩尔量),以及在电极表面形成了 SEI 膜,发生了不可逆反应。在第 1 圈充电过程中,1.3V 附近出现了较强的氧化峰,表示 Li_xC 脱锂的过程。在 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 的 CV 曲线上,有 1 对氧化还原峰位于 1.31V/1.4V,对应于 Mo_2C 与 Li^+ 离子的可逆转化反应。对比循环 5 次后复合材料的 CV 曲线发现,随着扫描次数的增加,还原峰、氧化峰的位置基本不变,这是由于复合材料较大的比表面积以及氮掺杂的碳基质在放电/充电循环期间缓冲了 Mo_2C 体积的变化,

从而改善了电极结构的稳定性,表明该复合材料具有良好的循环稳定性^[18]。

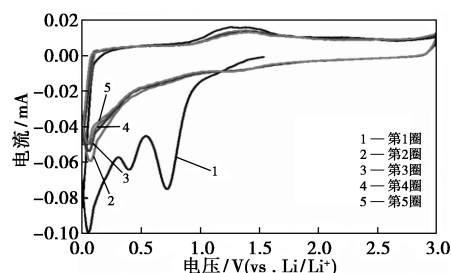


图 6 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 CV 曲线图

2.2.2 恒流充放电测试

在电压 0.01~3V、电流密度 100mA/g 条件下进行恒流充放电测试, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的恒流充放电曲线图见图 7。由图看出:复合材料的初始(第 1 次循环)放电比容量为 1146.5mAh/g;经过 2 次、5 次、10 次循环后,材料的放电比容量分别为 1002.1mAh/g、825.4mAh/g 和 728.9mAh/g;经过 50 次循环后复合材料的放电容量仍保持在 575.4mAh/g,表现出良好的循环性能。 Mo_2C 的纳米微晶和纵横比较大的棒状结构缩短了 Li^+ 离子及电解质中离子迁移路径,从而提高了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的利用率,并且延长了循环周期。

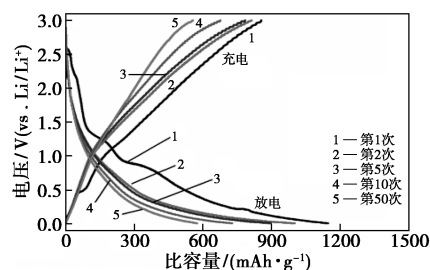


图 7 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的恒流充放电曲线图

2.2.3 循环性能测试

在电流密度 100mA/g 条件下,对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的循环性能进行测试,结果见图 8。从图可以看出, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料初始放电比容量为 1146.5mAh/g,充电比容量为 855.2mAh/g,库伦效率为 74.59%。循环初期复合材料容量损失主要

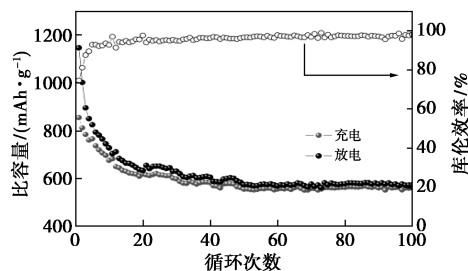


图 8 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的循环性能

归因于充放电过程中的一些不可逆反应,如 Mo_2C 中残留了一些 Li^+ 离子及 SEI 膜的形成。复合材料比容量从第 15 个循环周期开始稳定,循环 100 次后放电比容量为 574.2mAh/g ,库仑效率为 98.08% ,说明该复合材料具有良好的容量保持率。这是由于氮元素的掺杂有利于提高复合材料的导电性,从而改善了其电化学性能。

2.2.4 倍率性能测试

电流密度不同条件下 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的倍率性能见图 9。由图看出:电流密度为 50mA/g 时, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的放电比容量在 621.6mAh/g 左右;随着电流密度的增加,复合材料在 100mA/g 、 200mA/g 、 300mA/g 和 500mA/g 时的放电比容量分别约为 566.3mAh/g 、 522.5mAh/g 、 506.5mAh/g 和 464.9mAh/g 。此外,当电流密度再次循环到 50mA/g 时,复合材料放电比容量可恢复到初始值 650.6mAh/g 。

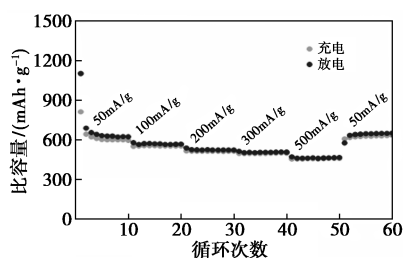


图9 电流密度不同条件下 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的倍率性能

2.2.5 交流阻抗测试

电化学阻抗(EIS)谱图用于研究材料的独特结构对电荷转移的影响。图 10 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 EIS 谱图。等效电路图(见插图)中 R_Ω 表示内阻,包括电解液和电极的欧姆电阻。CPE 为包括双电层电容的恒定相角元件。曲线在高频处显示半圆,对应于 Li^+ 离子的电荷分离,反映了 SEI 阻抗和电荷转移阻抗,半圆直径代表的是电极的电荷转移电阻 R_{ct} ,半圆的半径越小,电荷转移电阻越小^[19]。在低频区域对应于半无限沃伯格扩散过程的直线,

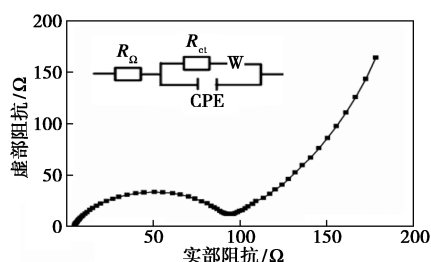


图10 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料的 EIS 谱图

代表的是韦伯(Warburg)阻抗 W ,为 Li^+ 离子向电极材料的扩散过程,直线斜率越大,表示 Li^+ 离子扩散速度越快^[20]。从图可以清楚地看出复合材料的电荷转移电阻较小,说明其导电性良好。

3 结论

(1)采用水热和高温煅烧法成功制备了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{N-C}$ 复合材料。该材料具有棒状碳纳米管结构,形貌均一, Mo_2C 纳米微晶均匀分布在氮掺杂的碳基质中。

(2)在电流密度为 100mA/g 条件下循环 100 次后,复合材料的放电比容量为 574.2mAh/g ,库仑效率为 98.08% 。在该电流密度下充放电,复合材料初始库仑效率为 74.59% 。独特的结构赋予复合材料良好的电化学性能,纳米微晶、纵横比较大的棒状结构和连续氮掺杂碳基质等结构特征增强了 Li^+ 离子扩散和电荷转移的动力学。

参考文献

- [1] Bruno Scrosati, Jurgen Garche. Lithium batteries: status, prospects and future[J]. Power Sources, 2010, 195(9): 2419-2430.
- [2] Jia Puqi, Shao Zhongbao, Liu Kuiren. Pretreatments-assisted high temperature ball milling route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical performance[J]. Journal of Power Sources, 2014, 266: 114-120.
- [3] Akira Izumi, Masakazu Sanada, Koji Furuichi, et al. Development of high capacity lithium-ion battery applying three-dimensionally patterned electro[J]. Electrochimica Acta, 2012, 79: 218-222.
- [4] 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.
- [5] 李健, 官亦标, 傅凯, 等. 碳纳米管与石墨烯在储能电池中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(7): 1233-1243.
- [6] 向银域, 陈婵, 肖天赐, 等. 过渡金属氧化物在锂离子电池中的应用[J]. 电源技术, 2017, 41(12): 1782-1784.
- [7] Yang L, Liu L, Zhu Y, et al. Preparation of carbon coated MoO_2 nanobelts and their high performance as anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13148-13152.
- [8] 马晓轩, 郝健, 李垚, 等. 类石墨烯二硫化钼在锂离子电池负极材料中的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2014, 28(6): 1-9.
- [9] Naguib M, Jeremy Come, Dyatkin B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 16(1): 61-64.
- [10] Zhu J, Sakaushi K, Clavel G, et al. A general salt-templating method to fabricate vertically aligned graphitic carbon nanosheets and their metal carbide hybrids for superior lithium ion batteries and water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(16): 5480-5485.

(下转第 76 页)