



MoS₂ 纳米片@碳纳米管中管复合材料的制备及其锂离子电池性能

张天宇, 袁永锋, 郭邵义, 尹思敏
(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 为了改善二硫化钼(MoS₂)材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能, 对其进行复合改性, 通过二氧化硅和碳前驱体在碳纳米管上的连续沉积, 结合碳化、刻蚀和水热法合成二硫化铜@碳纳米管中管(MoS₂@CTTs)复合材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射式电子显微镜(TEM)分析 MoS₂@CTTs 复合材料的物相组成及微观形貌; 通过恒流充放电测试、倍率性能测试和循环伏安测试研究该材料的电化学性能。结果表明: 在 150 mA/g 的电流密度时, 该材料首次放电比容量达到 1057 mAh/g; 经过 175 次循环后, 其放电容量为 856 mAh/g, 容量保持率为 81%。这说明制备所得复合材料具有较高的比容量和优异的循环性能。

关键词: 二硫化钼; 碳纳米管中管; 锂离子电池; 水热法

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0440-07

Preparation of MoS₂ nanosheets-wrapped carbon nanotube-in-nanotube and performance of lithium ion batteries

ZHANG Tianyu, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin
(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical properties of MoS₂ as the cathode material of Li-ion battery, it was improved. The MoS₂@CTTs composite was synthesized by continuous deposition of silicon dioxide and carbon precursor on carbon nanotubes and combination of carbonization, etching and hydrothermal methods. The phase composition and morphology of the composite were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the material were studied through constant current charge-discharge test, multiplier performance test and cyclic voltammetry test. The results show that at the current density of 150 mA/g, the discharge capacity of the material reaches 1057 mAh/g for the first time, while after 175 cycles, the discharge capacity is 856 mAh/g with the capacity retention rate of 81%. This indicates that the prepared composite has high specific capacity and excellent cyclic performance.

Key words: MoS₂; carbon nanotube-in-nanotube; Li-ion batteries; hydrothermal method

0 引言

锂离子电池已经广泛应用于便携式电子产品、

电动汽车和固定储能系统。然而商用石墨作为负极材料的理论容量有限, 已经不能够满足人们的应用需求, 开发新型高性能负极材料来替代商用石墨电

收稿日期: 2018-10-26 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286)

作者简介: 张天宇(1992-), 男, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池材料方面的研究。

通信作者: 袁永锋, E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn

极成为了当下的研究热点。近年来的研究发现,过渡族金属硫化物具有较高的理论容量和能量密度^[1-2],将其作为锂离子电池的负极材料有非常好的发展前景。其中,MoS₂的理论容量高达670 mAh/g,同时具有独特的层状结构,层间距较大(0.615 nm),层间范德华力较弱,这有利于初始Li⁺嵌入/脱嵌^[3-4]。但是,由于MoS₂电导率较差,在Li⁺嵌入/脱嵌的过程中,体积膨胀较为明显,从而导致MoS₂循环稳定性变差。这些因素都大大限制了MoS₂在锂离子电池领域中的应用^[5-6]。

针对MoS₂电导率差,体积膨胀明显的问题,现阶段有效的应对方案之一是制备MoS₂纳米材料,然后与碳基体(如多孔碳、碳纳米管、石墨烯等)进行复合^[7-9]。例如,可控尺寸MoS₂/石墨烯复合材料^[10]和泡沫状MoS₂/还原氧化石墨烯三维结构^[11]已被报道用于高性能锂离子电池。碳纳米管(CNTs)具有良好的导电性、优异的机械性能和极高的比表面积,应用于锂离子电池能够充当优良导电基体并且提供足够的结构支撑。然而,半导体MoS₂壳层会增加CNTs之间的接触电阻,同时CNTs对于MoS₂体积变化的调节作用有限。因此,本文提出了以碳纳米管中管(Carbon nanotube-in-tube,CTT)为基体,合成由CTTs负载MoS₂纳米片的复合纳米材料作为LIBs负极的构思。CTTs中的内芯CNT为复合纳米结构提供了新的导电路径,能够改善复合材料之间的接触电阻。同时,CTTs的空心结构可以很好地适应循环过程中MoS₂的体积变化。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳纳米管(分析纯,国药集团化学试剂公司),正硅酸乙酯(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),间苯二酚(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),甲醛(分析纯,浓度37%~40%,杭州高晶精细化工有限公司),氟化氢铵(分析纯,浓度98.5%,上海阿拉丁生化科技控股有限公司),钼酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫代乙酰胺(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 CNTs表面功能化处理

本文制备的复合材料是基于CNTs的包覆以及刻蚀等后续处理进行复合的,所以必须对CNTs预先进行表面功能化处理,以除去CNTs表面的杂质,并使其表面出现部分含氧官能团(如

—COOH),由此来改变其亲水性,为后续的包覆及生长提供基础^[12]。具体的处理方法如下:配置6 mol/L的稀硝酸溶液,取50.00 mL于锥形瓶中,向其中加入0.5 g CNTs,同时进行磁力搅拌,将锥形瓶移入70 °C水浴条件下,冷凝回流2.5 h,然后将沉淀物与液体离心分离,分别用无水乙醇和去离子水洗涤多次。将产物置于恒温烘箱中60 °C干燥12.0 h,得到的表面功能化处理后的CNTs。

1.3 MoS₂@CTTs复合材料的制备

将110 mg表面功能化处理后的CNTs分散在130.00 mL无水乙醇和16.00 mL去离子水中,超声分散0.5 h。然后向溶液中加入2.00 mL氨水同时进行搅拌。接下来将1.50 mL正硅酸乙酯分散在30.00 mL无水乙醇中,一起加入到黑色溶液中,在室温下持续搅拌24.0 h。将产物离心分离,得到的CNTs@SiO₂沉淀用去离子水洗涤三次,置于烘箱中70 °C下干燥12.0 h。再将300 mg CNTs@SiO₂分散在110.00 mL去离子水和48.00 mL乙醇溶液中,依次加入0.32 g间苯二酚,0.45 mL甲醛和1.00 mL氨水,在30 °C水浴条件下反应16.0 h。将产物离心分离,用无水乙醇洗涤3次,烘干。将干燥后的产物置于管式炉中进行碳化,在氩气氛围保护下,以2 °C/min的升温速率升温至800 °C保温2.0 h,得到产物CNT@SiO₂@C。取50 mg氟化氢铵分散在200.00 mL去离子水中,置于80 °C水浴条件下使氟化氢铵充分溶解,加入200 mg CNTs@SiO₂@C在80 °C水浴下搅拌3.0 h,去除二氧化硅,将产物离心分离并用去离子水洗涤5次,70 °C干燥12.0 h。将40 mg Na₂MoO₄和80 mg硫代乙酰胺溶于20.00 mL去离子水中,取20 mg去除二氧化硅后的产物添加到溶液中搅拌2.0 h。然后将混合物转移到水热反应釜中,200 °C下保温24.0 h,将产物离心分离并洗涤烘干,即得到产物MoS₂@CTTs。

1.4 仪器与设备

利用D8 discover型X射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司)对MoS₂@CTTs复合材料的晶体结构进行表征。利用Ultra 55型场发射扫描电镜(SEM,德国Carl Zeiss公司)和JEM-2100型透射式电子显微镜(TEM,日本电子株式会社)对复合材料的形貌及显微结构进行表征。使用PARSTAT2273型普林斯顿电化学工作站和CT-2001 A型新威电池测试仪对锂离子电池进行电化学性能测试。

1.5 锂离子电池的组装

将活性物质,导电剂乙炔黑,粘结剂 PVDF 按 8:1:1 的质量比,溶解于溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮中制成浆料,充分研磨,混合均匀。将配好的浆料均匀的涂抹在预处理过的铜片上,烘干之后作为测试电池的负极,金属锂片为对电极,聚乙烯复合膜为隔膜,1 mol/L LiPF_6 溶液为电解液,在高纯氩气手套箱(MB-10-G)中组装成 CR2025 型纽扣电池。将封装好的电池静置 24.0 h 后进行电化学性能测试。恒流充放电测试条件:电流密度 0.2 C,工作电压范围 0.01~3.00 V;循环伏安测试条件:扫描电位窗口 0.0~3.0 V,扫描速率 0.2 mV/s。

2 结果与分析

2.1 物相表征

图 1 是 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的 XRD 和 EDS

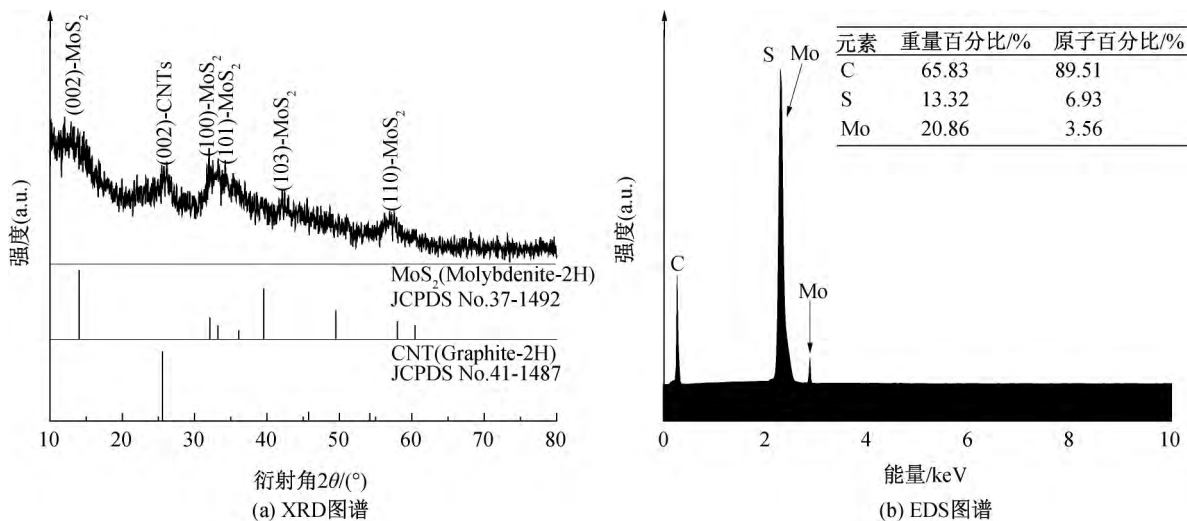


图 1 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的 XRD 图谱和 EDS 能谱图

2.2 形貌表征

图 2 为 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 样品在制备各阶段的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片。其中,图 2(a)为表面功能化处理后的 CNTs 的扫描电镜照片,照片中 CNTs 的直径约 20~40 nm,长度可达几微米。图 2(b)为制备的 CTTs 的扫描电镜照片,可以看出其外观形貌与 CNTs 相似,但直径增大到 100~150 nm,并且可以清楚地观察到内层 CNTs 和外层的非晶碳层,说明 CNTs 在 CTTs 内部受到很好的约束,复合材料结构强度高,外层碳壳未出现坍塌破损的情况。图 2(c)为 CTTs 的透射电镜照片,可以观察到一个或两个碳纳米管被封装在一个更大的碳管中,外层碳管为非晶碳质,壳体厚度约 10 nm,

结果。图 1(a)为 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的 XRD 图谱,在 26° 处的衍射峰对应于内芯 CNTs,相应的 PDF 卡片为 JCPDS No. 41-1487。在 14.4° 、 32.7° 、 33.5° 、 39.5° 和 58.3° 的衍射峰分别对应于 MoS_2 纳米片的 (002)、(100)、(101)、(103)、(110) 晶面,相应的 PDF 卡片为 JCPDS No. 37-1492。在 10° 左右的位置还观察到了一个较宽的馒头峰,证明了材料中有非晶碳存在,对应于 CTTs 外层的碳壳。通过上述 XRD 的测试结果可以初步确定,该材料的物相组成为 CNTs,非晶碳和 MoS_2 纳米片。图 1(b)为 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的 EDS 图谱,其中 S 和 Mo 元素在 2.3 keV 处的峰位重合,通过 EDS 的结果可以确定复合材料中只含有 C、S、Mo 三种元素,证明了该材料中不存在其他杂质元素,其中 C 元素质量占比为 65.83%,S 元素和 Mo 元素分别为 13.32% 和 20.86%。

内外层碳管之间空心层厚度 10~20 nm 左右。同时也能观察到 CTTs 之间的连接,这种连接有利于降低 CTTs 之间的接触电阻,改善复合材料的电导率。图 2(d)为 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的扫描电镜照片,与 CTTs 的扫描电镜照片对比来看, $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的表面形貌略显粗糙,经过水热反应在 CTTs 表面生长了 MoS_2 之后,CTTs 被许多片状材料均匀包裹,形成了 MoS_2 纳米片层,同时 MoS_2 纳米片相互搭接,这也达到了缩短 Li^+ 扩散路径的目的。图 2(e)为 $\text{MoS}_2@\text{CTTs}$ 复合材料的透射电镜照片,卷曲的 MoS_2 纳米片均匀包覆在 CTTs 表面。CTTs 和 MoS_2 纳米片之间有足够的结合强度,这改善了材料整体的电导率和电化学反应

应动力。大多数 MoS_2 纳米片向外裸露,这有利于 MoS_2 与电解质的接触以及 Li^+ 存储。在对应的高分辨透射电镜照片图 2(f) 中,可以清晰的观察到

MoS_2 的层状结构,晶面间距为 0.65 nm,对应于 MoS_2 的(002)晶面,证明 MoS_2 的结晶度很高,结构很完整。

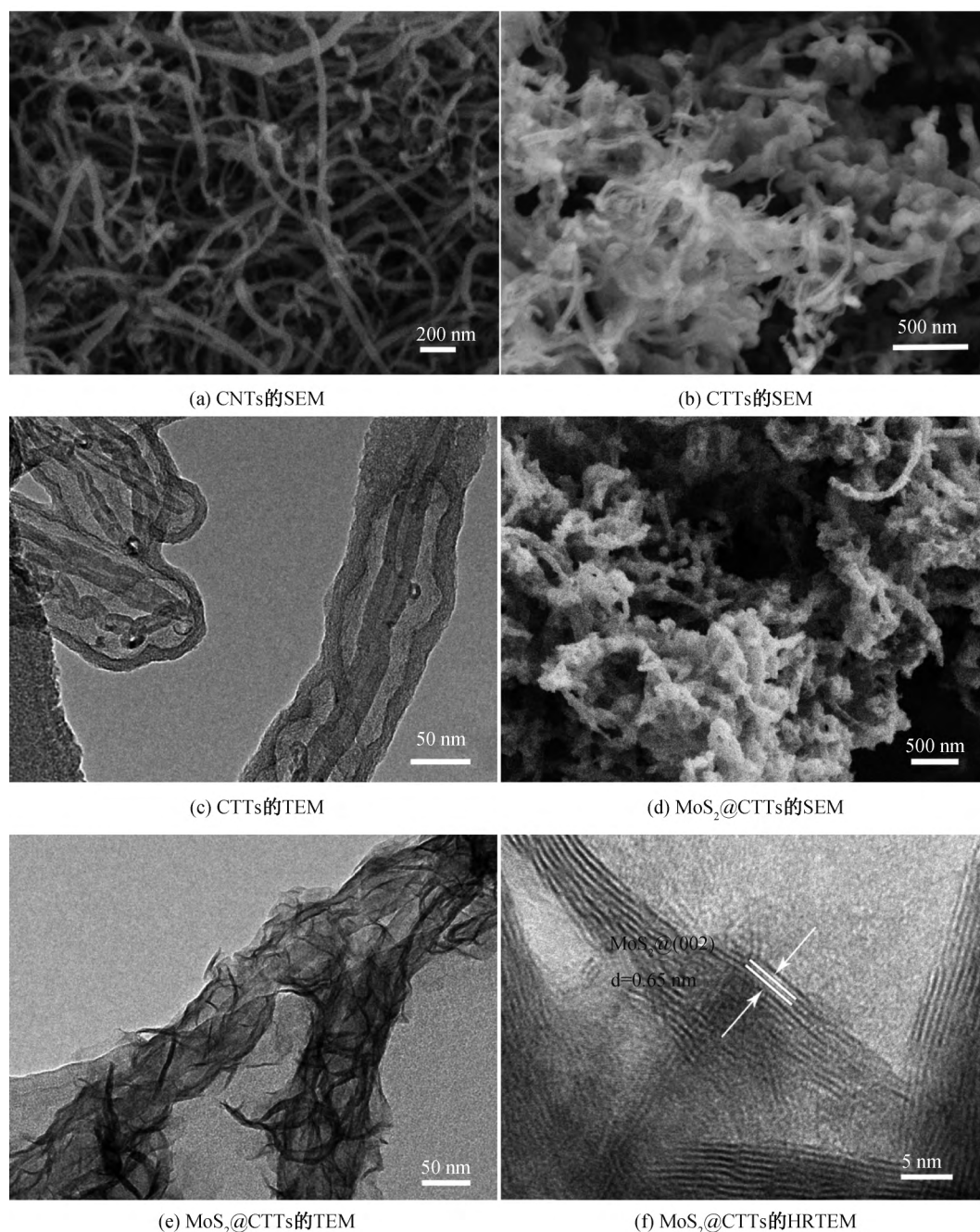


图2 MoS_2 @CTTs 样品制备各阶段的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片

2.3 电化学性能测试

图3为 MoS_2 @CTTs 复合材料的电化学性能测试图。图3(a)为该材料在电流密度为 150 mA/g 时前三个循环的充放电曲线,电压范围为 0.01~3.00 V。首次放电曲线在 1.56 V 和 0.65 V 左右出现了两个电压平台区,分别对应于 Li^+ 嵌入 MoS_2 和 MoS_2 转化为金属 Mo 颗粒嵌入到 Li_2S 基体中

两个过程。首次充电曲线在 1.79 V 和 2.22 V 处显示出两个不同的电压平台。前者是由 Mo 到 Mo^{4+} 再到 Mo^{6+} 的多步氧化反应引起的。后者则对应于 Li_2S 中 S^{2-} 氧化为单质 S 的过程,同样的电极反应也发生在其他以 MoS_2 为基础的电极材料中。在第2个循环中,放电曲线在 2.12 V 和 1.46 V 处出现了两个新的电压平台。前者归因于单质 S 重新转化

为 Li_2S , 后者是 Mo^{6+} 发生还原反应的结果。它们分别与 2.22 V 和 1.79 V 的电压平台配对, 形成了两对可逆氧化还原反应 $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}$ 、 Mo/Mo^{6+} 。接下来两个循环的充放电曲线高度重合, 表明 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 电极材料具有很好的可逆性。

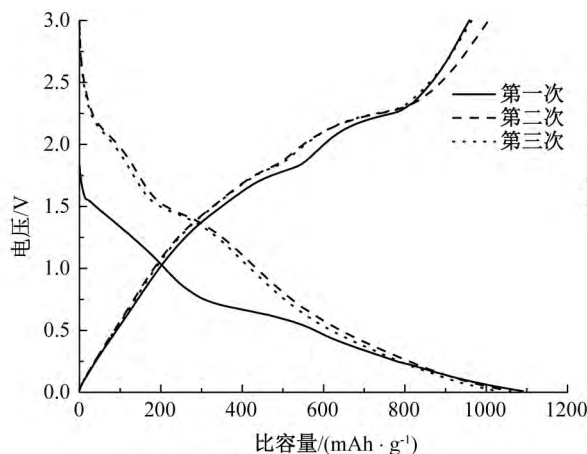
图 3(b) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的循环伏安(CV)曲线。该过程在 0.01~3.00 V 的电压区间进行测试。在第一个循环中, 两个还原峰分别位于 1.35 V 和 2.00 V, 其中 1.35 V 处的峰对应于 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 还原为金属 Mo 的过程, 而 2.00 V 的峰则对应于 S 单质还原为 Li_2S 。在第二个循环出现两个氧化峰分别在 1.90 V 和 2.33 V, 位于 1.89 V 处的氧化峰对应于金属 Mo 氧化为 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$, 同时, 出现在 2.33 V 处的峰则对应于 Li_2S 中 S^{2-} 氧化为 S 单质的过程。两对氧化还原峰表明了 MoS_2 的分步锂化过程, 与充放电曲线的结果相匹配。后续循环的氧化还原峰基本重合, 这说明了该材料具有较好的电化学可逆性, 但氧化还原峰位置出现轻微的偏移且渐趋稳定, 峰间距缩小, 这说明碳纳米管中管的负载减小了该复合材料电极的极化, 这是因为碳纳米管中管改善了材料的电导率, 缩短了离子扩散路径, 提高了电子传输效率。

图 3(c) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料在 150 mA/g 的电流密度下, 175 次恒流充放电循环性能及库伦效率图。首次循环的放电容量为 1057 mAh/g, 充电容量为 1042 mAh/g, 库伦效率高达 98.6%。由于 Li^+ 的嵌入扩大了 MoS_2 的层间距, 同时也促进了更多的 Li^+ 嵌入到在 MoS_2 中, 所以在初始的 10 个循环中, 放电容量逐渐增加到 1102 mAh/g。随后放电容量开始下降, 在第 67 个循环

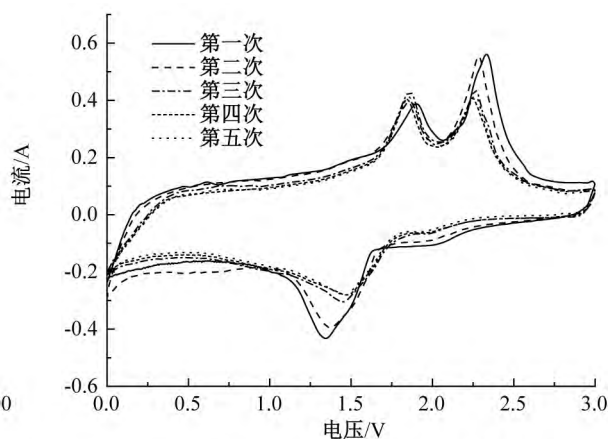
处, 放电容量达到最低值的 486 mAh/g。随后放电容量开始逐渐升高, 这是由于凝胶状聚合物层的形成引起的, 还可能与锂离子的界面存储和电化学活化有关, 类似的现象已在其他文献中有过报道^[13-14]。在第 175 次循环时, 充放电容量分别增加到 895 mAh/g 和 856 mAh/g, 库伦效率为 101.5%, 容量保持率为 81%。在已有报道的类似材料中, 石墨烯@CNT@ MoS_2 泡沫材料在 200 次循环后放电容量为 600 mAh/g^[15], MoS_2 /石墨烯纳米胶囊在 200 次循环后放电容量为 706 mAh/g^[16], MoS_2 /碳纳米片在 220 次循环后容量为 831 mAh/g^[17], 而 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料优于上面已报道过的几种材料, 展现出了 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 作为 LIBs 负极材料的潜力。

图 3(d) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的倍率性能及库伦效率图。在 0.075、0.150、0.375、0.750 A/g 和 1.500 A/g 的电流密度下, 平均放电比容量分别为 1209、1117、876、583 mAh/g 和 343 mAh/g。当电流密度重新降至 0.075 A/g 时, 放电容量达到 1091 mAh/g, 恢复到初始 0.075 A/g 电流密度下比容量的 90.3%, 这表明了 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料具有良好的可逆性和非常优良的倍率性能。

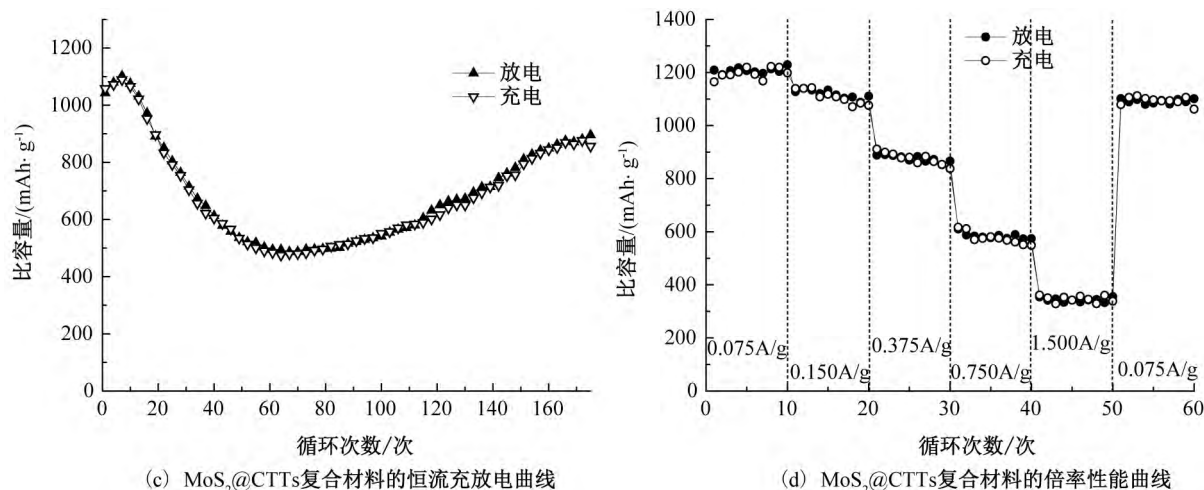
$\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 良好的储锂性能归因于合理的结构设计。 MoS_2 的二维纳米片状结构促进了电解液的渗透, MoS_2 充分的接触, MoS_2 纳米片相互交织搭接在一起, 这缩短了 Li^+ 扩散路径, 形成了丰富的锂化位点。 MoS_2 纳米片与碳基体之间紧密结合, 提高了 MoS_2 的导电性。CTTs 的空心结构使碳基体对 MoS_2 的体积变化有更强的适应能力, 也增强了 MoS_2 的循环稳定性和倍率性能。



(a) $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料前三个循环的充放电曲线



(b) $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的循环伏安曲线

图3 MoS₂@CTTs 复合材料的电化学性能测试图

3 结 论

本文采用了 CTTs 作为基底,通过二氧化硅和碳前驱体的连续沉积,配合刻蚀法、水热法制备出了均匀包覆的 MoS₂@CTTs 复合材料,并将其作为锂离子电池的负极。在电化学性能测试中,该复合材料经过 175 次循环,依旧保有 856 mAh/g 的放电比容量,库伦效率达 101.5%,容量保持率 81%,表现出了优良的循环稳定性和较高的比容量;在 MoS₂@CTTs 复合材料中,碳纳米管中管交织成网,为整个结构提供导电基础,同时也为表面负载的 MoS₂ 提供了足够的强度支撑,而其中的空心结构又为 MoS₂ 的体积效应提供了足够的适应空间,改善了 MoS₂@CTTs 材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Ye L W, Yuan Y F, Wang L N, et al. NiCo₂S₄/Co₃S₄ heterogeneous double-shelled nanocages for high-performance electrochemical energy storage[J]. Material Letter, 2018,229:152-155.
- [2] 阎鑫, 闫从祥, 赵鹏, 等. 类石墨烯结构二硫化钼纳米片的研究进展[J]. 中国铝业, 2015(5):48-53.
- [3] Ding Y, Huang N, Yan S, et al. A MoS₂/sulfur-doped carbon sphere nanohybrid catalyst with high-efficiency electrocatalysis for flexible counter electrodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,767:848-855.
- [4] 王谭源, 申兰耀, 左自成, 等. 二硫化钼二维材料的研究与应用进展[J]. 新材料产业, 2016(2):54-57.
- [5] Yang Y, Cheng D, Chen S, et al. Construction of hierarchical NiCo₂S₄@Ni(OH)₂ core-shell hybrid nanosheet arrays on Ni foam for high-performance aqueous hybrid supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2016,193:116-127.
- [6] Ding P, Sun Y, Li X, et al. MoS₂ nanosheets on B, N co-doped graphene nanosheets for active lithium storage [J]. Material Letters, 2018,213:162-165.
- [7] Zhou J, Qin J, Zhang X, et al. 2D space-confined synthesis of few-layer MoS₂ anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery Anode[J]. Acs Nano, 2015, 9(4):3837-3848.
- [8] Li J, Hou Y, Gao X, et al. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube/layered MoS₂, nanohybrid network for lithium ion battery anode with superior rate capacity and long-cycle-life [J]. Nano Energy, 2015, 16:10-18.
- [9] Wang G, Zhang J, Yang S, et al. Vertically aligned MoS₂ nanosheets patterned on electrochemically exfoliated graphene for high-performance lithium and sodium storage[J]. Advanced Energy Materials, 2018,8(8):1702254.
- [10] He P, Zhao K, Huang B, et al. Mechanically robust and size-controlled MoS₂/graphene hybrid aerogels as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(6):4482-4493.
- [11] You Y, Ye Y, Wei M, et al. Three-dimensional MoS₂/rGO foams as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,355:671-678.
- [12] 李东泽, 卢秀萍, 胡静雯, 等. 多壁碳纳米管的表面功能化及分散性研究[J]. 功能材料, 2015, 46(11):11051-11055.
- [13] Zhou X, Wan L J, Guo Y G. Synthesis of MoS₂ nanosheet-graphene nanosheet hybrid materials for stable lithium storage[J]. Chemical Communications, 2013, 49(18):1838-1840.
- [14] Li S, Tang H, Ge P, et al. Electrochemical

- investigation of natural ore molybdenite (MoS_2) as a first-hand anode for lithium storages[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7):6378-6389.
- [15] Ren J, Ren R, Lv Y, et al. A flexible 3D graphene@CNT@ MoS_2 hybrid foam anode for high-performance lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 419-424.
- [16] Dong Y, Jiang H, Deng Z, et al. Synthesis and assembly of three-dimensional MoS_2/rGO nanovesicles for high-performance lithium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:1066-1072.
- [17] Chen B, Lu H, Zhao N, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of continuous porous spheres assembled from defect-rich, interlayer-expanded, and few-layered MoS_2/C nanosheets for reversible lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 387: 16-23.

(责任编辑:刘国金)