

近球形 MoS₂ 负极材料的强化水热合成与电化学性能

吴 杨¹, 张亮亮², 王 伟¹, 范东昇¹, 杨慎慎¹, 白云豪¹, 李继文¹, 刘 伟^{1,3}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(2. 珠海冠宇电池股份有限公司, 广东 珠海 519580)

(3. 有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 分别以钼酸铵和硫脲为钼源和硫源, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)软模板作用下, 采用强化水热法在较短时间内制备出了近球形纯 MoS₂ 粉体材料。通过 X 射线衍射(XRD)、钨灯丝扫描电镜(SEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、高分辨透射电镜(HRTEM), X 射线光电子能谱(XPS)等表征方法, 研究了近球形纯 MoS₂ 材料的微观形貌、晶体结构、元素组成及表面价态。结果表明: 所制备得到的 MoS₂ 材料为由片状二硫化钼所构成的球体, 尺寸为 150 nm 左右, 经过 500 °C 加热处理 2 h 后, 微观形貌不变。经过恒流充放电测试, 其在 500 mA/g 的电流密度下, 加热处理前的 MoS₂ 材料首次放电比容量高达 874.7 mAh/g, 但存在较大的容量衰减, 其循环充放电 100 次后容量保持率仅为 53.3%, 并且其首次放电库伦效率仅为 68.88%, 直到第 47 次充放电时才稳定在 100%; 而经过 500 °C 加热处理 2 h 后的 MoS₂ 材料充放电的容量损失较小, 循环稳定性增强, 经过 100 次充放电后容量达 571.3 mAh/g, 容量保持率为 83.2%, 且库伦效率一直为 100% 稳定不衰减。加热处理后性能提升的原因一方面在于材料中残留氧化钼挥发, 材料内部出现部分空隙, 从而增大了活性物质与电解液的接触面积。另一方面加热处理提高了材料的结晶性, 可以稳定 MoS₂ 的晶体结构, 抑制嵌锂-脱嵌过程中的体积膨胀问题。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 强化水热法; 近球形 MoS₂

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2893-08

随着传统化石能源逐渐枯竭和污染问题日渐加重, 人们对于新型清洁能源的需求不断增加。太阳能、风能、潮汐能等新型能源技术得到了很大的发展, 但是因其能量源头不稳定性, 难以提供稳定的电力供应。因此, 研发出高效、大容量的储能装备至关重要。其中, 锂离子电池因其能量密度大、循环寿命长、污染小等优点备受人们的关注, 在储能领域具有很好的应用前景^[1]。负极材料作为锂离子电池的重要组成部分, 其特性很大程度上决定了锂离子电池的性能。

目前主流的商用锂离子电池负极材料为石墨, 然而由于其理论比容量较低 (372 mAh/g), 无法满足大型储能装置对于锂离子电池容量日渐增长的需求^[2]。近年来, 二硫化钼由于其类石墨的层状结构和其高理论比容量(约 670 mAh/g), 成为了研究的热点材料^[3-4], 二硫化钼有着比石墨更大的层间距 (0.62 nm), 这有利于充放电时锂离子的脱嵌。然而二硫化钼充放电时

体积容易膨胀, 较大的形变导致负极材料循环性能差^[5]。目前研究人员通过各种方式来改善其电化学性能, 如与二氧化硅复合^[6]、与石墨烯复合^[7-8]、增大层间距^[9-10]等等。但是目前的研究仍存在问题, 一是大多集中在石墨烯、碳纳米管等碳复合材料体系^[11-12], 成分复杂, 合成步骤繁琐, 成本高; 二是太过于精细的形貌导致稳定性差^[13-14]; 三是目前研究的水热或溶剂热体系多采用普通水热法^[15-16], 耗时较长 (通常在 12 h 以上)。本实验使用的强化水热法实现了在反应过程中实时搅拌, 这种反应方式使得相较于传统水热法, 能让产物产量增加、颗粒均匀、产物尺寸减小、反应结束后不易粘在反应内衬壁上、反应过程中浓度和温度更加均匀, 缩短了反应时间^[17-18], 本实验条件下, 反应 7 h 即可得到 MoS₂ 粉体材料。

本研究以钼酸铵和硫脲分别作为钼源和硫源, 辅以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为表面活性剂, 在温度和压力

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (U1704152); 河南省高等学校重点科研项目 (20A430011); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划 (2019GGJS073); 河南科技大学大学生研究训练计划 (2022033)

作者简介: 吴 杨, 男, 1997 年生, 硕士生, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, E-mail: wy13458379289@163.com

实时显示的水热釜中进行搅拌强化一步法水热合成, 研究了近球形纯 MoS_2 材料的微观形貌、晶体结构、元素组成、价态分布和电化学性能, 并考察了后续加热处理对粉体性能的影响, 期望能为大容量锂电池负极材料的合成提供借鉴。

1 实验

本实验所选用的试剂均为分析纯。钼源为钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 硫源为硫脲 $(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$, 表面活性剂为 PVP。实验中, 称取 0.66 g 钼酸铵, 与 1.42 g 硫脲, 在搅拌中溶解于 80 mL 去离子水中。待完全溶解后称取 0.18 g PVP 加入其中并搅拌至完全溶解。然后将溶液转移至 180 mL 聚乙烯四氟内衬的不锈钢高压釜中于一定温度下反应 7 h。待试验结束自然冷却至室温后收集产物, 并用去离子水与无水乙醇交替离心洗涤 6 次, 后在鼓风干燥箱中 70 °C 干燥 12 h, 得到近球形纯 MoS_2 , 并将产物于氮气气氛下 500 °C 加热处理 2 h。

使用 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析、使用 VEGA-SBH 型钨灯丝扫描电子显微镜、JSM-IT800 型场发射扫描电镜、JEM-2100 型透射电子显微镜对样品进行微观形貌、内部结构分析; 使用 K-ALPH+A 型 X 射线光电子能谱仪对样品的元素组成以及元素价态进行分析。

将材料于氩气气氛手套箱(MIKROUNA-SUPER)内组装为扣式电池后, 于 CHI660E 型电化学工作站对其进行循环伏安(CV)测试和交流阻抗(EIS)测试; 于 CT2001A 型扣式电池测试系统上测试其充放电循环性能以及倍率性能。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构成分与形貌

采用 XRD 图谱对水热法直接得到的 MoS_2 材料以及加热处理后的 MoS_2 材料进行物相分析。图 1 为 MoS_2 材料加热处理前后的 XRD 图谱。加热处理前在 $2\theta=11.7^\circ, 32.5^\circ, 57.2^\circ$ 出现 3 个衍射峰, 分别对应 2H- MoS_2 的(002)、(100)、和(110)晶面(JCPDF 37-1492)。衍射峰出现明显的宽化现象, 表明产物尺寸较小, 结晶程度较低。加热处理前 MoS_2 的相较于标准卡片有所左移, 一方面是层间距略有增加, 另一方面推测为反应过程进行不完全残留的 MoO_3 的(020)峰影响导致(JCPDS 35-0609), 且 MoS_2 的(002)衍射峰的强度较低, 说明晶体沿着(002)的生长受到抑制^[19], 根据布拉格方程计算, 加热处理前的(002)晶面间距为 0.7 nm, 大于普通层状 MoS_2 理论值 0.65 nm, 这种扩大的(002)晶面层间距有利于充放电过程中锂离子的脱嵌, 为其

提供理想通道, 有利于其循环稳定性^[2]。加热处理后的(100)和(110)峰值强度增大, 且于约 41 °处出现新峰, 对应 2H- MoS_2 的(103)衍射峰, 表明加热处理提高了 MoS_2 的结晶性。同时加热处理后(002)峰消失, 说明所合成的材料为少层结构, 另外在高温下, 可能残留的 MoO_3 升华消失。

使用光电子能谱(XPS)分析了 MoS_2 材料加热处理前后的元素组成及化学价态, 如图 2 所示。从图 2a 与 2e 的总谱可以看出, 样品中主要含有 Mo、S、C、O 4 种元素。其中 C 和 O 主要来自吸附氧、制样引入或 PVP 热分解后残留的官能团。图 2b 为 MoS_2 材料加热处理前的 Mo 3d 谱, 在 227.83 和 231.04 eV 的峰分别对应 $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$, 在 232.18 和 235.01 eV 的峰对应于 $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$, 位于 225.21 eV 的峰对应于 S 2s。图 2f 为 MoS_2 材料加热处理后的 Mo 3d 谱在 228.8 和 231.9 eV 的峰分别对应于 $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$, 在 235.3 eV 的峰对应于 $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ 。位于 226.0 eV 的峰对应于 S 2s^[20]。图 2c 为 MoS_2 材料加热处理前的 S 2p 谱图, 在 160.6 和 161.8 eV 的峰分别对应于 $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ 。图 2g 为 MoS_2 材料加热处理后的 S 2p 谱图, 在 163.5 和 164.8 eV 的峰分别对应于 $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ 。图 2d 和 2h 分别为 MoS_2 材料加热处理前后的 C 1s 谱图, 在 284.64、286.77 和 283.99、285.77 eV 的峰分别对应于加热处理前后材料的 C-C 和 C-N^[21], 推测为材料中的 PVP 残留。根据 XPS 的分析结果可知产物为 MoS_2 , Mo^{6+} 的杂质元素可能来源于反应过程中的中间产物 MoO_3 , 加热处理之前在 232.18 eV 出现的 $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ 峰于加热处理之后消失与 235.01 eV 处的 $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ 峰强度的减小, 说明 MoO_3 于加热处理过程中升华, $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ 峰没有完全消失说明加热处理后仍然有少量的 MoO_3 残留, 或者是表面吸附氧在加热处理过程中使钼发生了氧化。

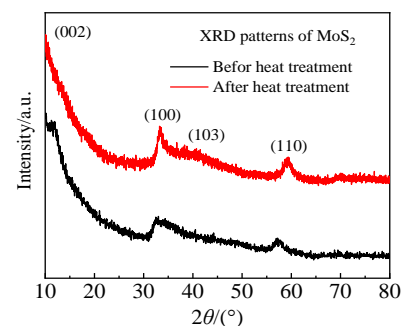


图 1 加热处理前后的 MoS_2 材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MoS_2 material before and after heat treatment

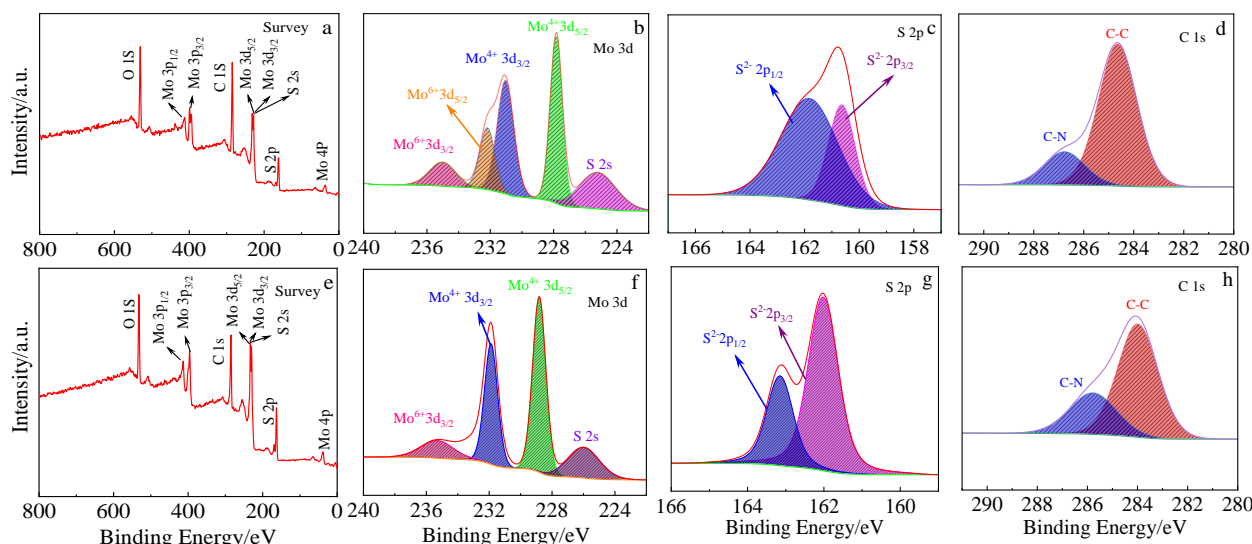


图 2 加热处理前后 MoS₂ 材料的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of MoS₂ (a, e), Mo (b, f), S (c, g), and C (d, h) in spherical MoS₂ materials before (a-d) and after (e-h) heat treatment

图 3 为 MoS₂ 材料热处理前后 SEM 与 FESEM 形貌。由 SEM 观察可以看出，加热处理前后的形貌并未发生改变，均为近球形颗粒，本实验中 MoS₂ 形貌完全不同于以往文献中的花瓣状等复杂精细结构，未发现明显片状组织，与 XRD 结果吻合。当使用更高倍数的 FESEM 观测时，可以看到加热处理前后 MoS₂ 的尺寸均在 150 nm 左右，颗粒未出现明显长大。颗粒较均匀，但团聚程度较大。这是由于纳米尺度的样品具有较大的比表面能，倾向于团聚生长。

图 4 为 MoS₂ 材料加热处理后的 EDS 能谱，可以看出主要由 Mo、S、C、O 4 种元素构成，其中 Mo 和 S 占大部分，并且 Mo 与 S 的原子比接近 1:2 (10.57%:20.44%)，充分证实此材料为 MoS₂。

同时，研究了在其他条件不变的情况下反应温度对于产物形貌的影响。图 5 为其余条件相同的情况下温度为 200 °C (图 5a 与 5b)、240 °C (图 5c 与 5d)、300 °C (图 5e 与 5f) 下的 SEM 与 FESEM 形貌，由图可以看出

随着温度的增加，反应所得到的粉末的微观尺寸逐渐增大。如图 5a 和 5b 所示，当反应温度为 200 °C 时得到均匀分散，平均尺寸为 100~200 nm 的实心小球，随着反应温度增加到 240 °C，如图 5c 和 5d 所示，反应产物尺寸增大到 1.5 μm 左右，并且能观察到产物是由片状结构构成的球形，当反应温度继续上升到 300 °C，如图 5e 和 5f 所示，球形界限变得模糊，产物变为了颗粒严重团聚的不规则形状。可以得出结论：当反应温度为 200 °C，得到最均匀分散的小球，随着温度的升高，球形被破坏，颗粒聚集严重，并且形状趋于不规则。

图 6 为不同温度下所合成 MoS₂ 材料的 XRD 图谱。由图可看出，各衍射峰可以很好地对应于 2H-MoS₂ (JCPDF 37-1492)，随着反应温度的升高，反应所得到的 MoS₂ 的结晶性明显提高，并且 (002) 峰在变得尖锐的同时右移，说明反应温度的升高，使得反应进行得更加彻底，作为中间产物 MoO₃ 减少。

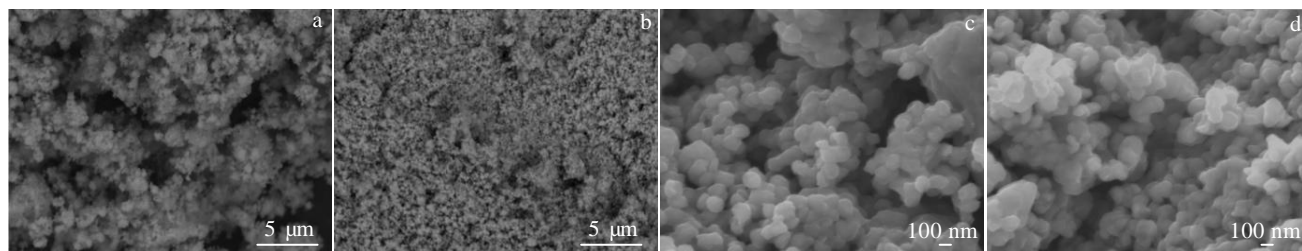


图 3 加热处理前后球状 MoS₂ 材料的 SEM 和 FESEM 形貌

Fig.3 SEM and FESEM morphologies of spherical MoS₂ material before (a, c) and after (b, d) heat treatment

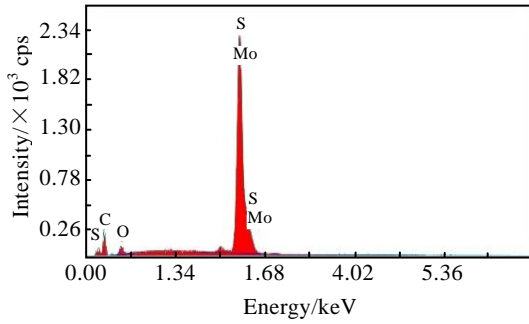


图 4 加热处理后近球状 MoS₂ 材料的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectrum of spherical MoS₂ material after heat treatment

图 7a 为近球状 MoS₂ 材料的 TEM 像，可以看出，MoS₂ 材料呈现出微球形，直径约为 150 nm，边缘较为规则，未发现明显片状结构聚集生长，由图 7b 的 HRTEM 像可以看出，球状 MoS₂ 的内部部分区域存在层状结构，说明球状 MoS₂ 的内部仍然由片状构成，但颗粒内部无明显的周期性晶体结构，说明所制备的样品接近非晶态结构。

2.2 水热合成机理分析

根据以上的材料表征结果，推测了可能的反应水热合成机理如图 8 所示。化学反应过程共分为两步，七钼酸铵的分解反应式(1)与二硫化钼的合成反应式(2)，七钼酸铵先反应生成 MoO₃，在强化水热法的环境下施加的搅拌使得生成的 MoO₃ 在反应的整个过程

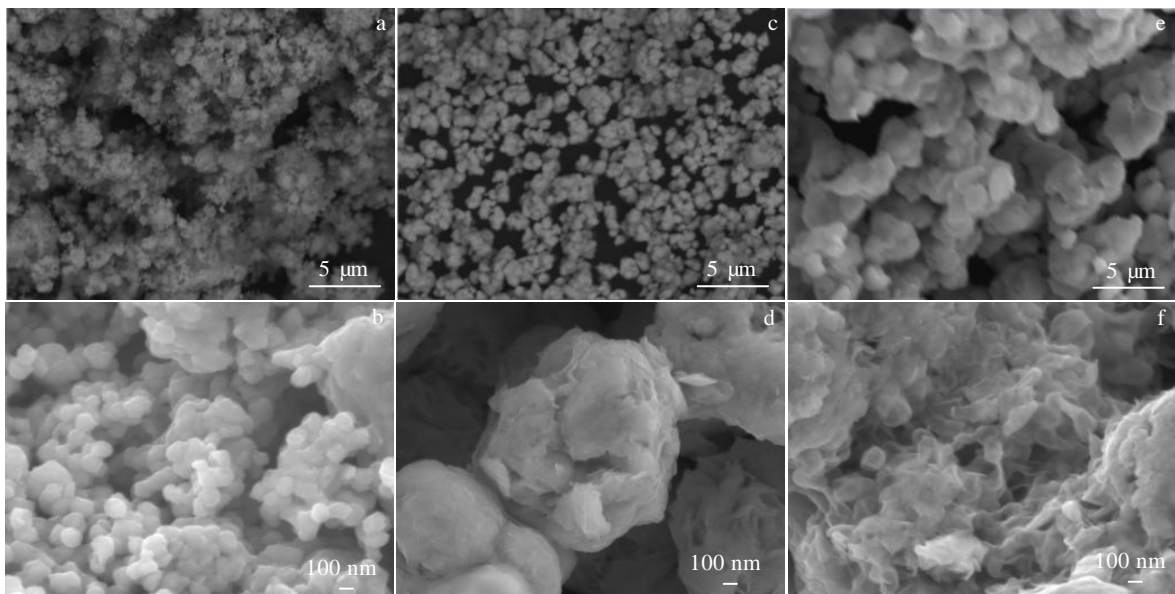


图 5 不同反应温度下产物的 SEM 与 FESEM 形貌

Fig.5 SEM and FESEM morphologies of the products at different reaction temperatures: (a, b) 200 °C, (c, d) 240 °C, and (e, f) 300 °C

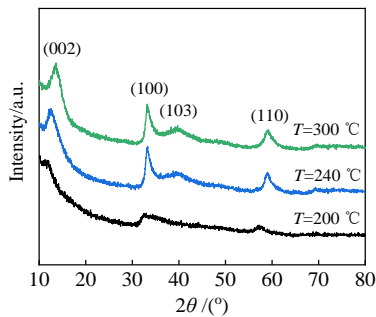


图 6 不同反应温度下合成 MoS₂ 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the produced MoS₂ at different reaction temperatures

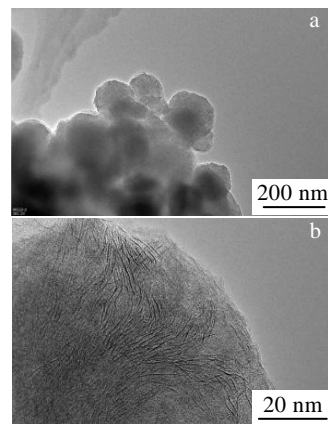
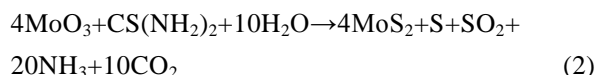


图 7 球状 MoS₂ 材料的 TEM-HRTEM 照片

Fig.7 TEM (a) and HRTEM (b) images of spherical MoS₂ material

中始终均匀分散在水溶液体系中，增加其生长速率，减小反应产物的初始晶粒尺寸^[17-18]，然后由 PVP 具有亲水性强的官能团包裹在 MoO₃ 的表面形成一个个纳米级的微型反应器，使得 MoS₂ 在其中如“包菜”结构般层层生长，最终形成实心小球结构，但是由于反应温度较低，第二步反应进行不完全，因此在实心球体的中心仍残留着一些 MoO₃，其在高温下易升华，根据公式(3)计算可知 500 °C 热处理下，MoO₃ 的蒸气

压为 0.19 Pa^[22]，残留下一小部分 MoO₃，因此在 XPS 图谱中正六价的钼仍有残留。



$$\lg p = -15230/T - 4.02 \lg T + 26.28 \quad (298 \sim 795^\circ\text{C}) \quad (3)$$

其中 p 为蒸气压(kPa)， T 为绝对温度(K)。

2.3 电化学性能

图 9a 显示了加热处理后的球形 MoS₂ 材料以 0.2 mV/s 的扫描速率下在 0.01~3 V 的电压范围的前 3 次 CV 曲线。在首次阴极扫描中，于 1.33 和 0.51 V 处出现 2 个还原峰，其中 1.33 V 处的还原峰较弱，对应锂离子嵌入二硫化钼晶格形成 Li_xMoS₂，此时的二硫化钼由 2H 型转变为 1T 型，对应方程式 $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{MoS}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{MoS}_2$ ；0.51 V 处的还原峰较强，对应 Li_xMoS₂ 转化为 Mo 与 Li₂S，即 $\text{Li}_x\text{MoS}_2 + (4-x)\text{Li}^+ + (4-x)e^- \rightarrow \text{Mo} + 2\text{Li}_2\text{S}$ ，并且伴随着不可逆的固态电解质界面膜 (SEI 膜) 的生成。在随后的阳极扫描中，于 1.52 与 2.25 V 处出现 2 个明显的氧化峰，其中 1.52 V 的氧化峰对应 Mo 向 MoS₂ 的部分转化 ($\text{Li}_x\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoS}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$)，位于 2.25 V 处的明显峰对应于 Li₂S 向 S 的转化 ($\text{Li}_2\text{S} - 2e^- \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{S}$)。在接下来的第 2 和第 3 次扫描过程中，位于 1.33 和 0.51 V 处的还原峰消

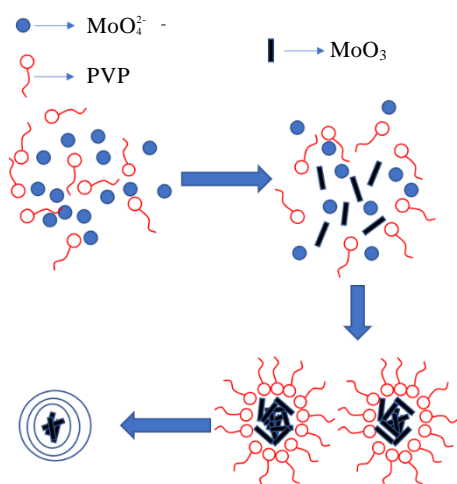


图 8 近球形 MoS₂ 材料生长机理图

Fig.8 Growth mechanism diagram of near-spherical MoS₂

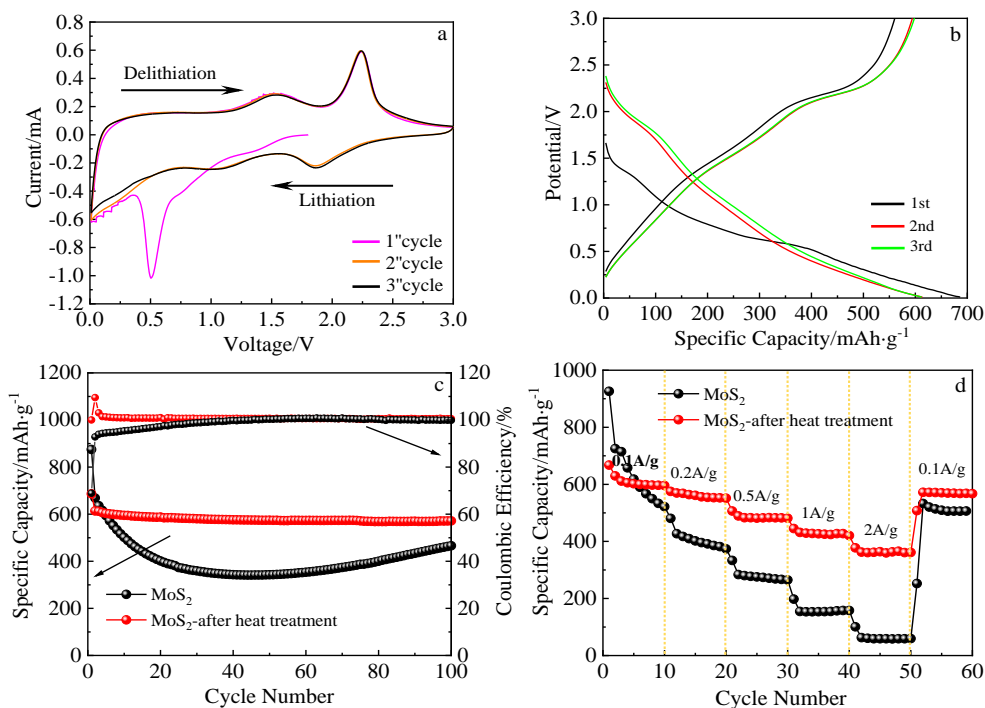


图 9 近球形 MoS₂ 材料的电化学性能

Fig.9 Electrochemical property of spherical MoS₂ material: (a) cyclic voltammograms, (b) charge-discharge curves, (c) cycle performance, and (d) rate performances at different current densities

失, 说明 MoS₂ 在首次嵌锂过程中存在不可逆损失, 并且后 2 次扫描的 CV 曲线重合证明了其稳定性。

图 9b 为加热处理后的球形 MoS₂ 材料的充放电曲线。在首次放电过程中, 在 1.4 与 0.6 V 处出现了 2 个放电平台, 分别对应于锂离子插入二硫化钼层间生成 Li_xMoS₂ 转和 Mo⁴⁺ 的还原。而第 2 和第 3 次放电曲线, 0.6 V 电压平台消失, 在 1.8 和 1.1 V 出现 2 个新的电压平台, 表明在初次放电过程中二硫化钼经历了一次不可逆的相转变。在充电过程(脱锂)中, 第 1 次和随后的 2 次都可以在 1.5 和 2.2 V 看到 2 个电压平台, 表示 Mo 向 MoS₂ 的部分转化以及 Li 从 Li₂S 中脱出, 该现象与图 9a 的 CV 曲线相对应。近球形 MoS₂ 加热处理样品的初始充放电比容量分别为 560.5 和 686.3 mAh/g, 首周库伦效率为 81.7%。由于二硫化钼首次嵌锂过程中会产生固体电解质 SEI 膜, 导致了不可逆容量损失。第 2 和第 3 次的曲线几近重合, 则说明了近球形 MoS₂ 加热处理样品负极的可逆性与稳定性良好。

图 9c 显示了近球形 MoS₂ 材料加热处理前后在 500 mA/g 电流密度下的循环性能曲线与库伦效率。加热处理前球状 MoS₂ 电极首次充放电循环放电比容量为 874.7 mAh/g, 第 2 次放电比容量为 668.6 mAh/g, 首次充放电不可逆容量损失较大, 并且在 500 mA/g 的电流密度下循环充放电 100 次后的放电比容量为 465.8 mAh/g, 容量保持率仅为 53.3%, 首次充放电库伦效率为 68.88%, 而后逐渐升高, 第 47 周次充放电之后稳定在 100%。加热处理后球状 MoS₂ 电极首次放电比容量为 686.3 mAh/g, 第 2 次放电比容量为 613.7 mAh/g。与加热处理前的 MoS₂ 样品相比, 首次充放电容量损失减小, 并且在 500 mA/g 的电流密度下循环 100 次后的放电比容量为 571.3 mAh/g, 容量保持率高达 83.2%, 循环性能大幅度提高, 且首次充放电库伦效率为 100%, 且 100 次充放电的测试过程中稳定不衰减。结果表明加热处理对于提升强化水热法制备 MoS₂ 的循环稳定性与库伦效率至关重要。一方面, 加热处理使得残留氧化钼挥发, 材料中出现部分空隙, 从而增大活性物质与电解液的接触面积。另一方面可以稳定无定型 MoS₂ 的晶体结构, 抑制嵌锂-脱嵌过程中的体积膨胀问题。同时, 微量氧化钼杂质的去除提高了材料的循环稳定性。表 1 为近年文献所做研究的纯 MoS₂ 材料与本研究纯 MoS₂ 材料的性能对比, 可以清楚看出所研究明显增加了纯 MoS₂ 材料作为锂离子电池负极材料的循环稳定性。

图 9d 显示了对所得样品在不同电流密度下进行了倍率测试。在电流密度为 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 和 2.0 A/g 的条件下, 加热处理前的 MoS₂ 可逆容量在 0.1 mAh/g

条件下容量出现剧烈衰减, 并且一直处于一个低容量的状态; 当电流密度回到 0.1 A/g 的小电流时, 可逆容量回升到 586 mAh/g。加热处理后的 MoS₂ 电极材料可逆容量分别为 596, 551, 481, 420 和 361 mAh/g, 说明加热处理后该样品倍率性能显著提高; 此外, 当电流密度降低至 100 mA/g 时, 比容量可升到 562 mAh/g, 可逆容量保持率约为 94%。

对加热处理前后的球形 MoS₂ 电极材料在 500 mA/g 的电流密度下充放电循环 100 次后的电池进行了交流阻抗测试如图 10 所示。图 10a 为电极充放电循环后的等效电路。R_e 为半电池的内部电阻, 由电池内部的物理电阻、接触电阻等决定^[21]; R_{ct} 代表电极-电解液界面的电荷转移电阻, 与活性物质的电化学性质有关^[24]; R_f 为 SEI 膜的阻抗。Z_w 代表 Li⁺ 在电解液中的扩散电阻^[25]。CPE₁ 和 CPE₂ 分别代表对应的恒定相位原件^[13]。图 10b 为负极材料的阻抗谱图。其中高频区域的半圆弧对应于 R_{ct}, 低频区域的斜线对应于 Z_w, EIS 线在 Z' 轴的截距对应于 R_e。由图 10 可知, 近球形 MoS₂ 的 R_e 为 4.30 Ω, R_{ct} 为 163.2 Ω。经过加热处理的近球形 MoS₂ 材料的 R_e 为 11.22 Ω, R_{ct} 为 103 Ω。因此电荷转移电阻 R_{ct} 为加热处理后的近球形 MoS₂ 材料, 小于加热处理之前的近球形 MoS₂ 材料。说明了近球形 MoS₂ 材料在经过 500℃/2 h 加热处理后具有更加快速的电荷转移能力和优异的锂离子扩散能力, 提高电导率和离子传输效率, 实现电池的快速充放电能力。近球形 MoS₂ 材料在加热处理后的电荷转移电阻显著减小, 并且形成 2 个半径不同的半圆区域, 前 1 个半圆弧区对应于 SEI 膜的生成, 后 1 个半圆弧区对应于电荷转移电阻^[26]。

此外, 锂离子的扩散系数通过式(4)计算^[27]:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \tag{4}$$

其中, D 为 Li⁺ 扩散系数(cm²/s); R 为气体常数(8.314 J/K mol); T 为实验过程中的温度(298 K); A 为电极材料的面积(cm²); n 为每摩尔参加电极反应的活性材料

表 1 纯 MoS₂ 材料循环性能比较

Table 1 Comparison of the cycling performance of pure MoS₂

Ref.	Specific capacity/mAh g ⁻¹		Retention/%
	1st cycle	100th cycle	
This work	686	571	83
Long et al. ^[2]	784	165	21
Choi et al. ^[4]	760	159	20
Song et al. ^[23]	470	125	26

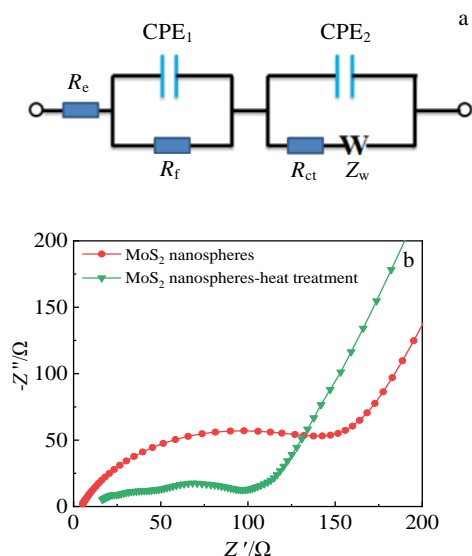


图 10 二硫化钼基电极循环后的等效电路图和阻抗图

Fig.10 Equivalent circuit diagram (a) and electrochemical impedance spectra (EIS) (b) of MoS₂-based electrode after cycles

转移的电子数; F 为法拉第常数(96500 C/mol); C 为锂离子浓度(mol/L); σ 为 $Z''-\omega^{-1/2}$ 图的斜率, 拟合的线性关系如图 11 所示, ω 由公式 $\omega=2\pi f$ 计算而来。通过式(4)计算得知, 加热处理前后的近球形 MoS₂ 材料电极的锂离子扩散系数分别为 3.24×10^{-21} 与 1.47×10^{-19} cm²/s, 表明加热处理后的 MoS₂ 材料有更大的锂离子扩散系数, 有利于充放电过程中的锂离子脱嵌。

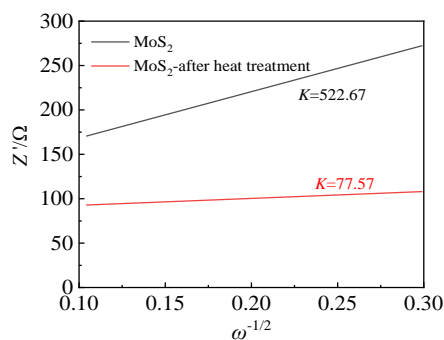


图 11 $Z''-\omega^{-1/2}$ 线性拟合关系

Fig.11 Fitting relationship between Z'' and $\omega^{-1/2}$ of MoS₂ materials before and after heat treatment

3 结 论

1) 以钼酸铵为钼源、硫脲为硫源、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 通过强化水热法, 在 200 °C

条件下反应 7 h 后, 于氩气气氛下 500 °C 加热处理 2 h, 得到了球形纯 MoS₂ 材料。

2) 该方法制备得到的 MoS₂ 呈现出整体均匀分散, 约为 150 nm 的球形。加热处理后形貌无明显变化。

3) 该近球形 MoS₂ 材料具有良好的电化学性能, 制成扣式电池进行测试, 在 500 mA/g 的电流密度下, 加热处理前首周放电比容量为 874.7 mAh/g, 循环 100 次后的放电比容量为 465.8 mAh/g, 容量保持率为 53.3%。加热处理后的材料首周放电比容量为 686.3 mAh/g, 循环 100 次后的放电比容量为 571.3 mAh/g, 容量保持率高达 83.2%, 循环性能大幅度提升。且加热处理后的材料的库伦效率显著提高, 首次便达到 100%, 并且 100 次循环中都稳定在 100%。加热处理之后的 MoS₂ 电极材料的锂离子扩散比加热处理之前有显著提升。

参考文献 References

- [1] Li W, Liu Y Z, Zheng S *et al. Molecules*[J], 2021, 26(12): 34
- [2] Long F, Chen Y, Wu C H *et al. Ionics*[J], 2021, 27(5): 1977
- [3] Liu Z C, Xiao D B, Huang H Y *et al. Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2018, 5(10): 2598
- [4] Choi J H, Kim M C, Moon S H *et al. RSC Advances*[J], 2020, 10(32): 19 077
- [5] Zhang R, Qin Y, Liu P *et al. Chem Sus Chem*[J], 2020, 13(6): 1354
- [6] Mao P Y, Wang Y, Guo W B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 850: 156 745
- [7] Huang Yang, Yang Weitong, Sun Lijun *et al. Ionics*[J], 2022, 28: 4217
- [8] Choi M, Hwang J, Setiadi H *et al. The Journal of Supercritical Fluids*[J], 2017, 127: 81
- [9] Liu Y Y, Zhang L, Wang H Q *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 262: 162
- [10] Perumal V C, Li F, Xu H *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(71): 57 666
- [11] Jiao J X, Du K, Wang Y T *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 240: 122 169
- [12] Liu H D, Lin Y, Zhang L. *Nanoscale Res Lett*[J], 2020, 15(1): 199
- [13] Zhang J, Li Y J, Gao T T *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(7): 8550
- [14] Ye R J, Bao Y P, Huang J D *et al. Catalysis Letters*[J], 2020, 150(12): 3402
- [15] Li H J, Su Q M, Kang J W *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2018, 108: 106

- [16] Liu H D, Lei Y, Lin Y *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2020, 15: 1942
- [17] Suchanek W L, Riman R E. *Advances in Science and Technology*[J], 2006, 45: 184
- [18] Shi Erwei(施尔畏), Chen Zhizhan(陈之战), Yuan Rulin(元如林) *et al.* *Hydrothermal Crystallography, First Edition*(水热结晶学)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 218
- [19] Yin M J, Song H S, Tang A P *et al.* *Ionics*[J], 2018, 25(5): 2087
- [20] Zhu W J, Shi C F, Zhao J Y *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2022, 167: 110 749
- [21] Zhao J J, Ren H B, Gu C P *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 781: 174
- [22] Zhao Tiancong(赵天从), Fu Chongshuo(傅崇说), He Fuxu(何福煦) *et al.* *A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals, First Edition*(有色金属提取冶金手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 263
- [23] Song H S, Tang A P, Xu G R *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2018, 13(7): 6708
- [24] Wu J X, Qin X Y, Zhang H R *et al.* *Carbon*[J], 2015, 84: 434
- [25] Li H T, Su Q M, Kang J W *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(5): 5311
- [26] Liang S Q, Zhou J, Liu J *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2013, 15: 4998
- [27] Wang X Y, Hao H, Liu J L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(11): 4065

Enhanced Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Subsphaeroidal MoS₂ used as Anode Material for Lithium-Ion Batteries

Wu Yang¹, Zhang Liangliang², Wang Wei¹, Fan Dongsheng¹, Yang Shenshen¹, Bai Yunhao¹, Li Jiwen¹, Liu Wei^{1,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Zhuhai CosMX Battery Co., Ltd, Zhuhai 519580, China)

(3. Collaborative Innovation Center for New Materials and Advanced Processing Technologies of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: Subsphaeroidal MoS₂ anode powder material with good electrochemical performance for lithium-ion batteries (LIBs) was synthesized by enhanced hydro thermal process (EHP) in relatively short reaction time. The ammonium molybdate, thiourea and polyvinyl pyrrolidone (PVP) were used as molybdenum source, sulfur source and soft mold surfactant, respectively. The crystal structure, morphology, element component and valencies of the as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, FESEM, TEM, HRTEM and XPS. Galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy tests were conducted to evaluate the electrochemical performance of the batteries prepared by the as-prepared powder. The experimental results show that the as-prepared powder is subsphaeroidal MoS₂ particle with average grain size of about 150 nm. After annealing at 500 °C for 2 h, there is no significant change in morphology. As anodes for LIBs, subsphaeroidal MoS₂ without annealing exhibits relatively high initial discharge capacity of 874.7 mAh/g at current density of 500 mA/g, which gradually decays in the following cycles. The capacity retention rate after 100 cycles is only 53.3%. As a contrast, the electrochemical properties are enhanced for the counterparts after annealing, which exhibits an ultimate (100 cycles) discharge capacity of 571.3 mAh/g and a capacity retention rate of 83.2%. The coulomb efficiency of samples without annealing for the first cycle is only 68.88% and increases afterwards to 100% at the 47th cycle. For the specimens after heat treatment at 500 °C for 2 h, the coulomb efficiency is 100% in the initial stage and does not decrease in the following cycles, which indicates a small capacity loss of charge-discharge efficiency and the stable cycle performances. The performance enhancement of the annealed specimens is attributed to the following reasons. The residual molybdenum oxide in the material evaporates during annealing, resulting in some voids inside the material, which increases the contact area between the active substance and the electrolyte. Furthermore, the heating treatment improves the crystallinity of the specimens, which can stabilize the crystal structure of MoS₂, and inhibit the volume expansion in the Li-discharge/charge process.

Key words: lithium-ion batteries; anode material; enhanced hydrothermal process; subsphaeroidal MoS₂

Corresponding author: Liu Wei, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: liuwei@haust.edu.cn