

膨胀辉钼矿/碳复合材料构筑及其储锂性能

彭成龙^{1,2}, 史明明^{1,2}, 刘倩^{1,2}, 刘华圣^{1,2}, 李珍^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074)

摘要:天然辉钼矿具有低成本、高储存锂的优势,可直接用作锂离子电池负极材料。首先对辉钼矿进行膨胀处理,然后利用多巴胺进行表面改性,构建了膨胀辉钼矿/碳(EM/C)复合材料。膨胀法制备的蠕虫状膨胀辉钼矿(EM)具有较高的比表面积,有利于电解质的渗透和锂离子的扩散。无定形碳层有效地提高了其电导率,并为 MoS₂ 循环过程中体积变大提供了缓冲空间。EM/C 复合材料具有较长的循环寿命和高容量,在电流密度 100 mA/g 下,循环 200 圈容量仍可高达 1 213 mA·h/g,即便在 1 A/g 的大电流密度下,仍有 623 mA·h/g 的可逆容量。以辉钼矿精粉为原料构建 EM/C 复合材料的策略,对实现锂离子电池优异的电化学性能具有一定指导意义。

关键词:天然辉钼矿; 膨胀辉钼矿/碳; 锂离子电池; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2754-08

网络出版时间: 2022-08-03



Construction of Expansion Molybdenite/Carbon Composites Material and Its Lithium Storage Properties

PENG Chenglong^{1,2}, SHI Mingming^{1,2}, LIU qian^{1,2}, LIU Huasheng^{1,2}, LI Zhen^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Natural molybdenite has the advantages of low cost and high lithium storage capacity, which can be directly used as an anode material of lithium-ion batteries. In this paper, expanded molybdenite/carbon (EM/C) composites were constructed via expanding molybdenite and surface modification with dopamine. The worm-like structure of expanded molybdenite (EM) has a high specific surface area that is conducive to electrolyte infiltration and diffusion of lithium ions. The amorphous carbon layer effectively increases its electrical conductivity and provides a buffer space for volume enlargement during MoS₂ cycle. The EM/C composites have a long cycle life and a high capacity, with a capacity of 1 213 mA·h/g at 100 mA/g after 200 cycles and a reversible capacity of 623 mA·h/g even at 1 A/g. The strategy of EM/C composite material constructed from molybdenite fine powder has a specific guiding significance to achieve the superior electrochemical performance of lithium-ion battery.

Keywords: natural molybdenite; expanded molybdenite/carbon; lithium-ion battery; anode material; electrochemical performance

锂离子电池作为先进的能量转换系统之一,是当前新能源和新材料技术最重要的技术前沿^[1-2]。商用石墨的理论容量仅有 372 mA·h/g,这已经不能满足人们对电动汽车续航能力的要求^[3-4]。探索具有优异的电化学性能和大规模应用前景的电极材料已成为当前研

究的重点。过渡金属硫化物 MoS₂ 具有高的理论容量 (670 mA·h/g), 实际应用中甚至会高达 1 000 mA·h/g^[5]。同时 MoS₂ 具有较大并可调节的层间距(0.615 nm), 这意味着可以实现锂离子的快速穿梭, 因此 MoS₂ 有潜力成为下一代商用锂离子电池负极材料^[6-7]。

收稿日期: 2022-01-26。 修订日期: 2022-02-03。

基金项目: 中国科学院矿物与成矿学重点实验室广州地球化学研究所合作基金(2020B1212060055)。

第一作者: 彭成龙(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李珍(1963—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-01-26. Revised date: 2022-02-03.

First author: PENG Chenglong (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: clpeng@cug.edu.cn

Correspondent author: LI Zhen (1963—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: zhenli@cug.edu.cn

自然界中, MoS_2 以天然辉钼矿的形式存在, 其资源储量丰富。将天然辉钼矿作为负极材料, 避免了中间复杂的反应过程, 符合绿色化学的理念^[1,8]。但天然辉钼矿具有较低的电导率, 在充放电循环过程中, 会面临体积变大引起电极粉碎而导致容量衰减的问题。目前通过天然辉钼矿结构优化来解决上述问题, 主要策略有: 一是纳米化, 调控粒径, 如 Jiang 等^[3]将高纯度天然辉钼矿制备成各种尺寸的($5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 90 nm) MoS_2 片, 但仍无法延长循环寿命; 二是与碳材料复合, 如 Li 等^[9]构筑了一种块体状的 $3\text{D MoS}_2@\text{C/RGO}$ 复合材料, N 掺杂的碳层和外层的石墨烯很好的调节了应力和加速了电子传输, 但成本高昂、工艺复杂。

本研究通过膨胀法, 将片层紧密堆积的辉钼矿精粉变成多孔蠕虫状的膨胀辉钼矿, 增加辉钼矿的比表面积和微孔数量, 这将有利于电解液的渗透和提供更多的锂离子通道。通过引入碳层提高了电极材料的电导率, 加速了电子的传输。构筑辉钼矿/碳(EM/C)复合材料, 为天然辉钼矿在锂离子电池领域的高效应用提供了一种新的策略。

1 实验

1.1 膨胀辉钼矿/碳复合材料的制备

辉钼矿精粉(MC)来自河南栾川($\text{MoS}_2\sim 78\%$)试剂均购自国药控股。制备 EM/C 复合材料的实验步骤: 1) MC (1.5 g), 氢氧化钠 (20 g)和水合肼 (20 mL , 质量分数为 85%)被密封在高压反应釜内, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下油浴搅拌 24 h ; 2) 将获得的黑色粉末进行清洗、烘干得到 EM; 3) 对 EM 超声粉碎 3 h , 超声功率为 120 W ; 4) 配置 Tris-HCl 缓冲溶液, 用盐酸调节溶液至 $\text{pH}=8.5$; 5) 向上述溶液中添加 0.1 g 盐酸多巴胺; 6) EM 加入多巴胺水溶液中搅拌 12 h , 获得膨胀辉钼矿/多巴胺 (EM/PDA)复合材料; 7) 将 EM/PDA 复合材料样品在氩气下 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h , 得到 EM/C 复合材料。

1.2 结构表征

采用 X 射线衍射(XRD, Bruker AXS D8 Advance), Cu - K 辐射($\lambda=1.5406\text{ }\text{\AA}$), 扫描范围为 $5^\circ\sim 70^\circ$ 。利用日立 SU8010 扫描场发射电子显微镜(FESEM)对样品的形貌和微观结构进行了表征。利用透射电子显微镜(TEM, JEOL 2100)、高分辨率(HRTEM)和扫描透射电子显微镜(STEM)观察样品

的精细结构。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific, Al K X 射线), 利用 Al K_α X 射线源对样品的化学态和价态进行了研究。采用 N_2 吸附脱附等温线(BET, ASAP2460)测定样品的比表面积和孔径分布特征。

1.3 电化学性能测试

在电池试验中, 将活性物质、导电剂乙炔黑、黏结剂海藻酸钠, 以 $7:2:1$ 的质量比混合在水溶液中制备工作电极, 电极活性物质的负载量为 1.5 mg/cm^2 。制备的电极作为负极材料, 锂金属板作为对电极。使用 CT2001A 电池测试仪(Land, 中国)在 $0.01\sim 3.00\text{ V}$ (vs. Li^+/Li)内进行恒流充放电测试, 并在不同电流密度下进行倍率性能测试。采用电化学工作站(CHI660E, CHI-Instrument)进行电化学阻抗(EIS, $0.01\sim 100.00\text{ kHz}$)和循环伏安特性曲线(CV, 0.2 mV/s)测试。

2 结果与讨论

2.1 EM/C 复合材料结构与形貌

对样品的结构进行表征, 结果如图 1 所示。由图 1a 可见, MC 对应的 PDF 卡片为 65-0160, 属于 2H-MoS_2 结构。对其进行半定量分析可知, MC 中 MoS_2 质量分数为 78% , 其它成分为石英、滑石等杂质。膨胀过程中 NaOH 有提纯作用, 故 EM/C 复合材料的 XRD 谱中只观察到了 MoS_2 相。EM/C 复合材料的衍射峰明显低于辉钼矿精粉, 这是由于膨胀过程片层分离导致(002)晶面衍射强度降低。膨胀的片层具有更大比表面积, 可释放辉钼矿的固有容量。由图 1b 的 TG-DSC 曲线可见, EM/PDA 复合材料在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始出现质量损失, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时膨胀辉钼矿和 EM/PDA 复合材料分别损失 10.3% 和 18.8% , 可计算出 PDA 的含量为 8.5% , 这也证明 PDA 已经包覆于膨胀辉钼矿。通过对 EM/C 复合材料的 XPS 分析(图 1c~图 1f), 全谱证明了 EM/C 复合材料里 Mo、S、C、O 和 N 的存在。分别对 $\text{Mo } 3d$, $\text{S } 2p$ 和 $\text{N } 1s$ 轨道进行分析, $\text{Mo } 3d$ 轨道在 228.7 、 231.9 eV 处分裂成 $3d_{5/2}$ 、 $\text{Mo } 3d_{3/2}$, $\text{S } 2p$ 分裂成 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 。对 N 的化学状态进行分析, 对 $\text{N } 1s$ 进行分峰处理分别在 399.5 eV 和 397.7 eV 对应吡啶 N 和吡咯 N, 其中 N 元素主要来源于 PDA 中^[9-10]。

对样品 EC、EM、EM/C 复合材料进行形貌和元素分布表征, 结果如图 2 所示。

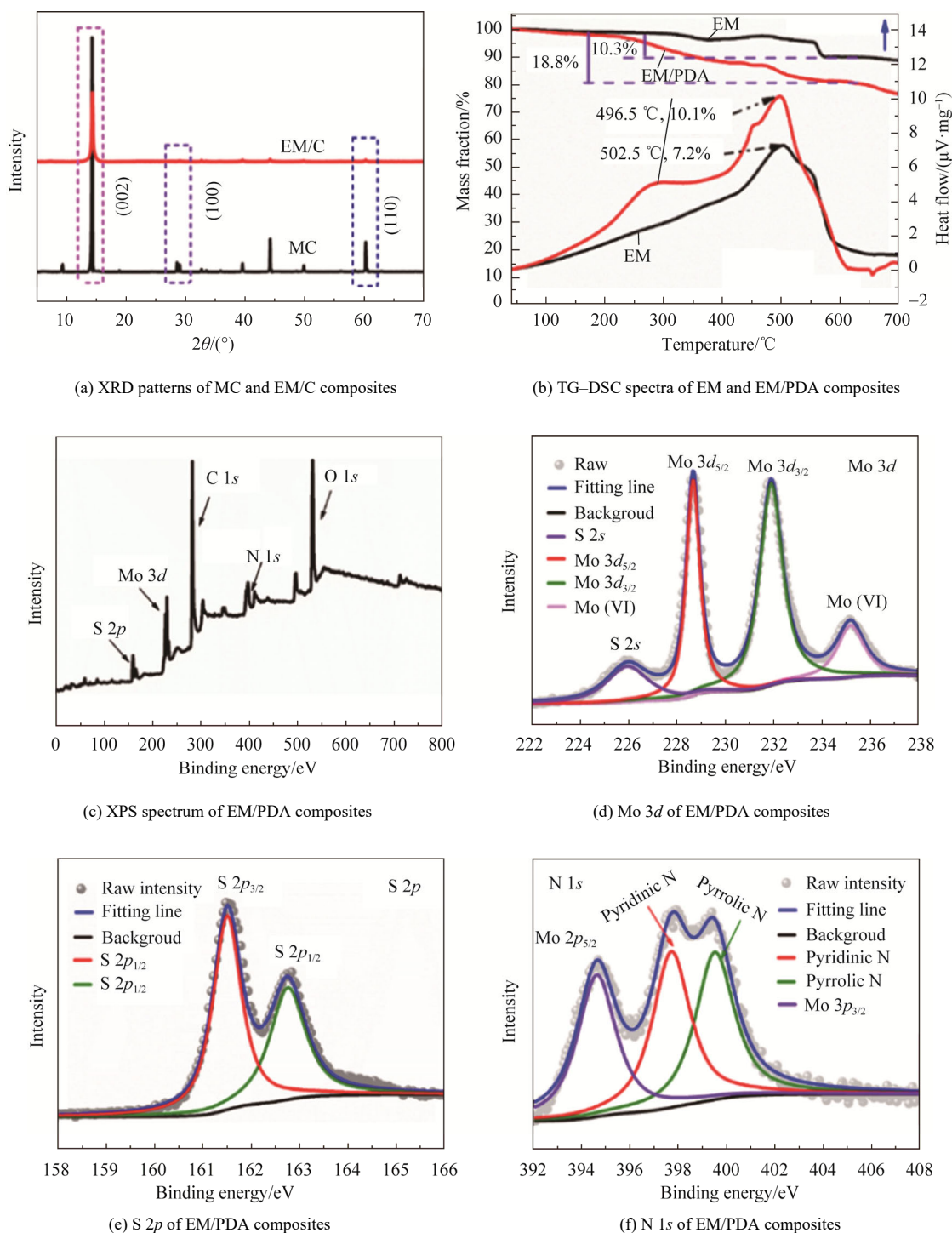


图 1 EM@C 复合材料的结构
Fig. 1 Structure of EM@C composite

由图 2a 和图 2b 可见,天然辉钼矿呈现致密的片层堆积结构,膨胀辉钼矿呈现蠕虫状结构,片层之间打开,在表面形成多种孔隙。这增加了电极材料和电解液之间的接触面积,此外由于相邻层间有足够的空隙,有利于减弱 Li^+ 嵌入 MoS_2 时带来的体积增大的影响^[1]。膨胀辉钼矿经过粉碎后,与碳材

料形成了均一的 EM/C 复合材料(图 1c),同时也保留了部分孔隙结构。由图 2d 可见,EM/C 复合材料是由 MoS_2 薄片组成;膨胀辉钼矿表面均匀包覆了一层薄纱似的无定形碳层(图 2e);由图 2f 可见,EM/C 复合材料的(002)晶面间距 0.61 nm,这个结果与 XRD 相一致。由图 2g 可见,Mo、S、O、C、N

元素在 EM/C 复合材料中分布均匀, 无定形碳均匀包覆于膨胀辉钼矿表面, 构建出了均一的 EM/C 复合材料。N 元素的分布与 Mo 和 S 原子的浅层分布一致, 表明 N 掺杂主要发生在 PDA 衍生碳层中。N

掺杂的无定形碳层有利于加速聚硫化合物的转换, 这有利于提高该材料的循环稳定性^[9]。

对样品进行 N₂ 等温吸附脱附测试, 得到了样品的比表面积和孔径分布, 如图 3 所示。

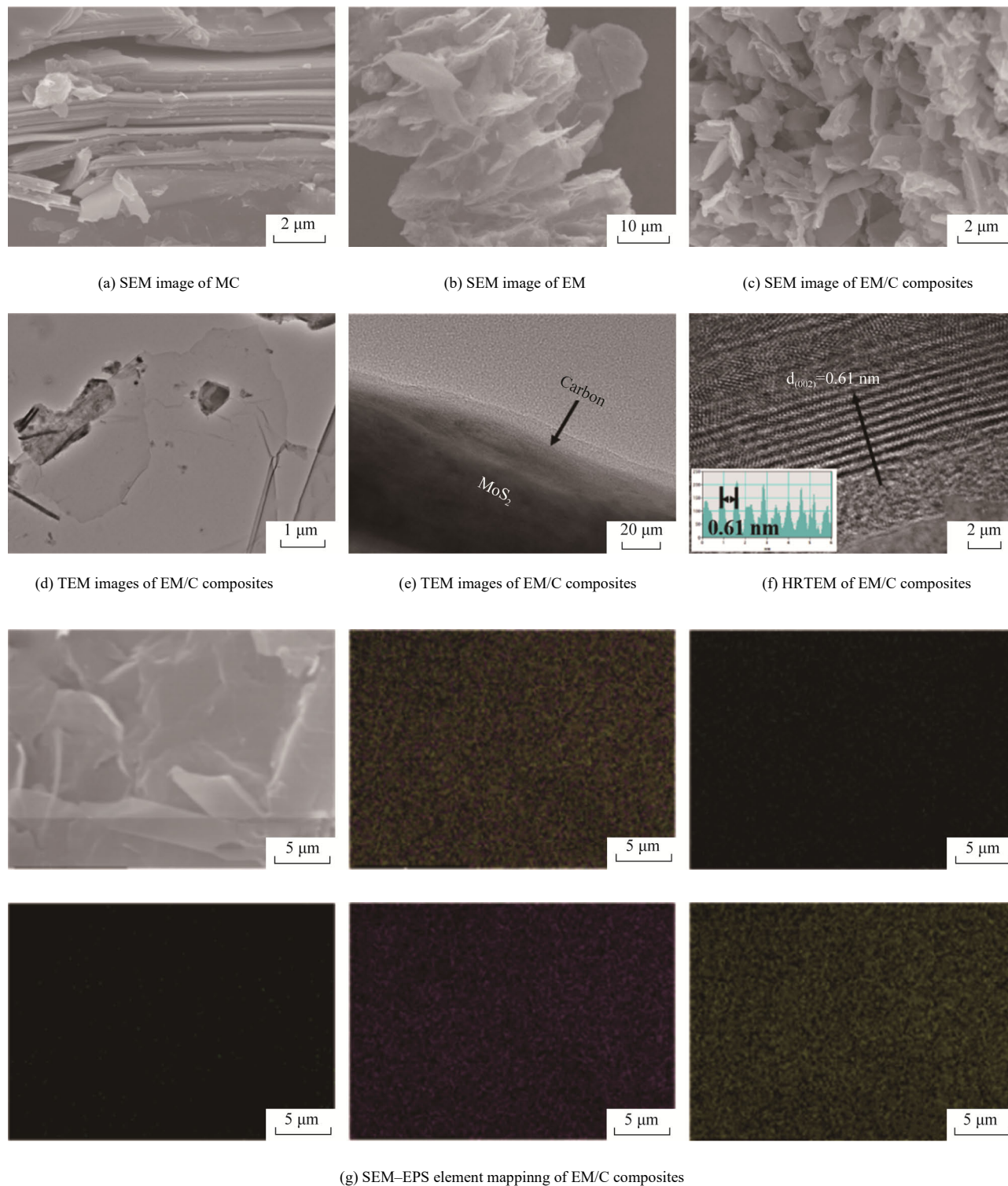
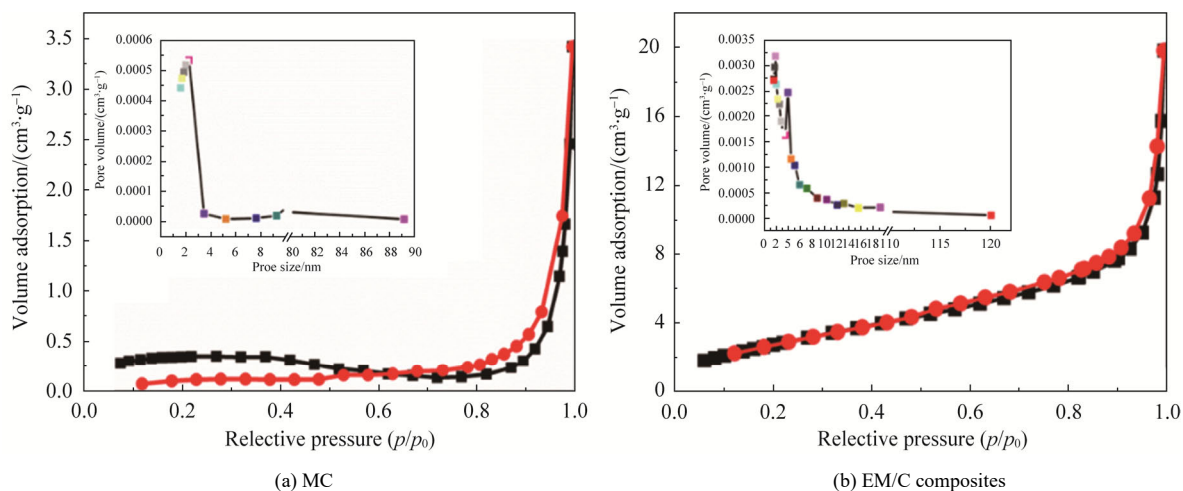


图 2 EM@C 复合材料的形貌
Fig. 2 Morphologies of EM@C composite

图3 N₂ 等温吸附-脱附及孔径分布曲线(插入图)Fig. 3 N₂ isothermal adsorption-desorption and pore size distribution curves (insert)

由图3可见, MC、EM和EM/C复合材料的N₂等温吸脱附曲线均属于H3型, 这表明样品的孔洞类型为狭缝孔, 由MoS₂片层堆积造成^[11–12]。MC和EM/C复合材料的比表面积分别为1.22 m²/g和10.54 m²/g。此外, Barrett Joyner Halenda结果显示, EM/C复合材料的微孔主要集中在2 nm处(图3b), 二者的孔容分别为0.005 cm³/g和0.03 cm³/g。与MC相对, EM/C复

合材料具有更高的比表面积, 这是由于膨胀过程中MoS₂片层形成了一定程度的剥离, 形成了片层相互连接的蠕虫状和发达的孔隙结构。大的比表面积有利于电解液的渗透和锂离子的快速穿梭^[13]。

2.2 EM/C复合材料的电化学性能

将制备好的样品组装成电池, 进行电化学性能测试, 如图4所示。

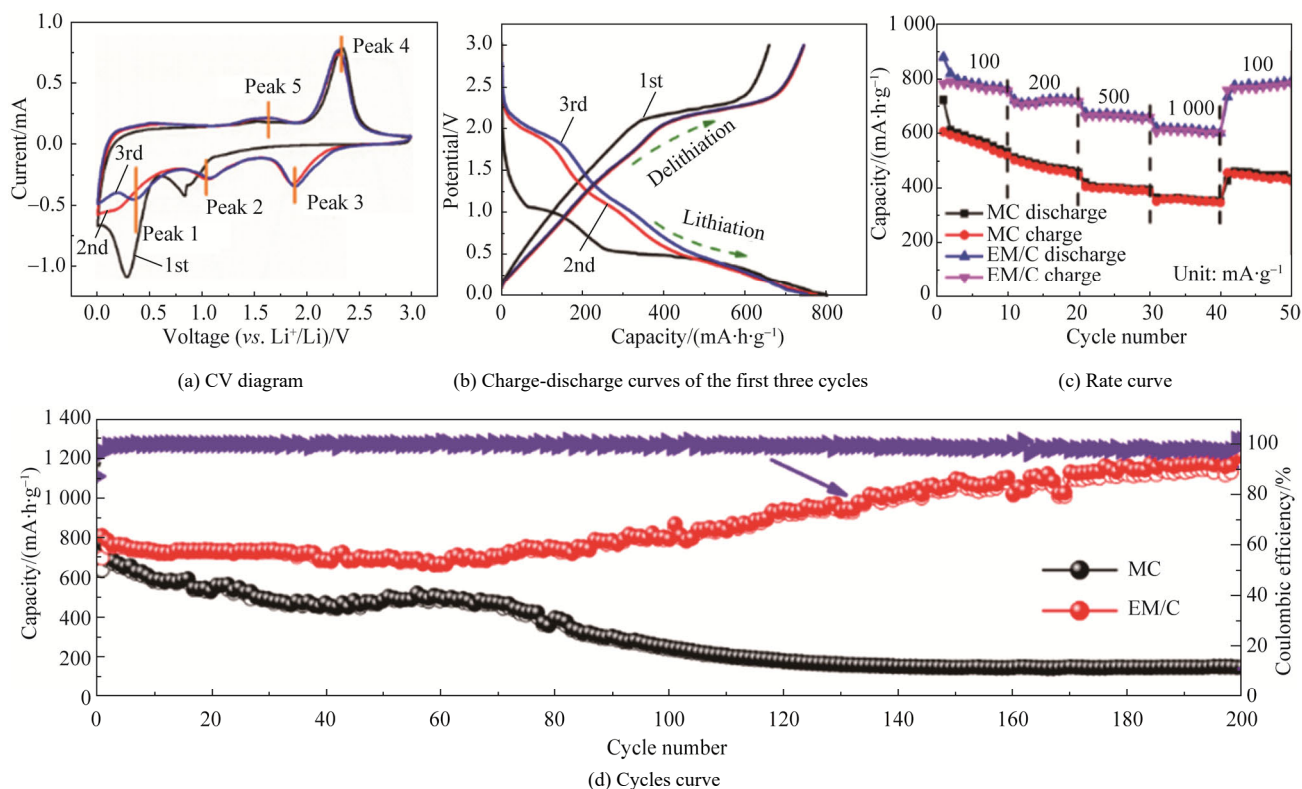


图4 EM/C复合材料电化学性能图

Fig. 4 Electrochemical properties of EM/C composites

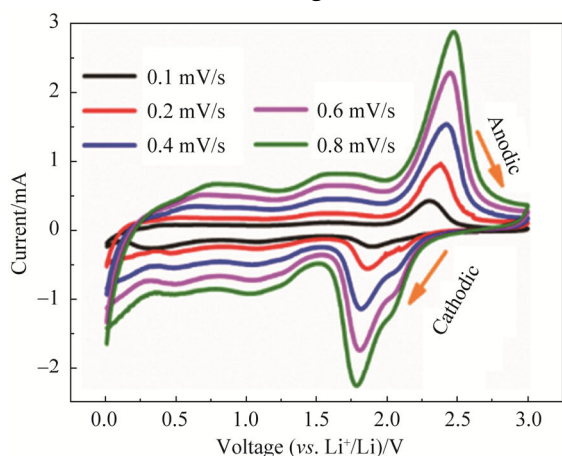
由图4a可见, 对电极材料进行首圈负向扫描时, EM/C复合材料出现Peak1和Peak2 2个峰,

前者表示嵌入锂离子形成Li_xMoS₂、后者表示Li₂S和Mo的形成, 正向扫描时出现Peak4和Peak5氧

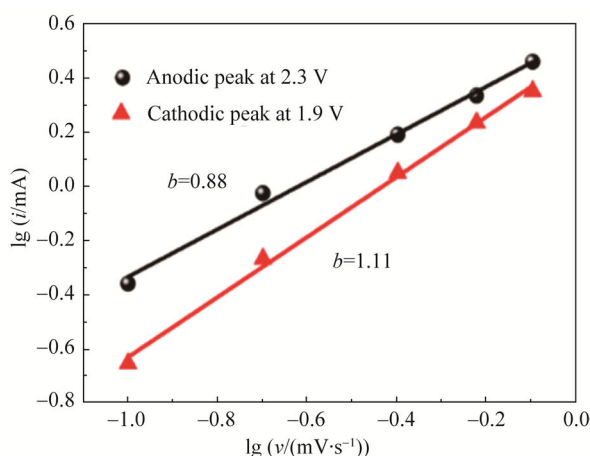
化峰, 表示 S 的形成^[14-16]。第 2 圈负向扫描在 1.9 V 处出现 Peak3, 代表 S 被还原为 Li_2S ^[17-18]。根据 EM/C 复合材料充放电曲线可见, 第 1 圈出现 2 个平台在 1.0 V 和 0.5 V 附近, 这与 CV 曲线中的 Peak1 和 Peak2 对应的反应相同。前 3 圈放电比容量分别为 798、775 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 752 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。由图 4c 可见, EM/C 复合材料的倍率性能明显优于 MC, 即便在 1 A/g 的电流下仍有 623 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量。EM/C 复合材料的长循环性能结果如图 4d, EM/C 复合材料首圈容量为 798 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 首圈 Cloumbic 效率高达 86%, 高于 MC 的 82%, 这归因于膨胀辉钼矿表面包覆的无定形碳层, 可形成较为稳定的 SEI 膜。以 100 mA/g 的电流密度进行充

放电, 循环 200 圈容量高达 1213 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 远高于初始容量, 原因大体有 2 种: 1) 随着循环的进行, 产生了大量 Mo 原子, 可提供额外容量^[5]; 2) 随着循环的进行, 产生单质 S(S 的理论容量高达 1672 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$), 故可提供更高的实际容量^[8]。而 MC 容量仅为 136 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。EM/C 复合材料具有高容量和优异的倍率性能, 得益于大比表面积的 EM (之前的研究中已经证明膨胀辉钼矿具有大的比表面积)^[1]以及 N 原子掺杂的无定形碳层, 释放了辉钼矿的固有容量和保持了稳定的结构。

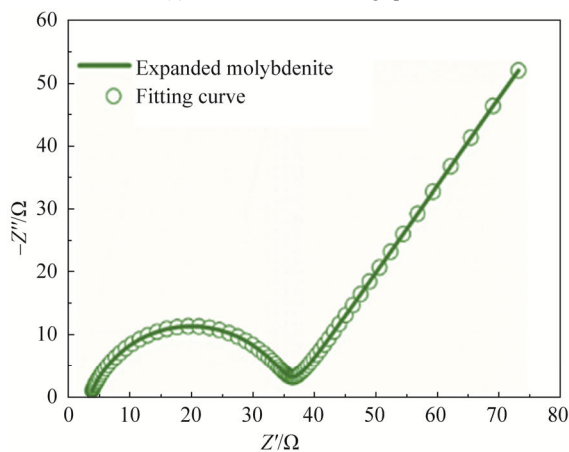
为了进一步探究 EM/C 复合材料的反应动力学, 对其进行不同扫速 CV 和电化学阻抗测试, 如图 5 所示。由图 5a 可见, 不同扫速的 CV 曲线形状



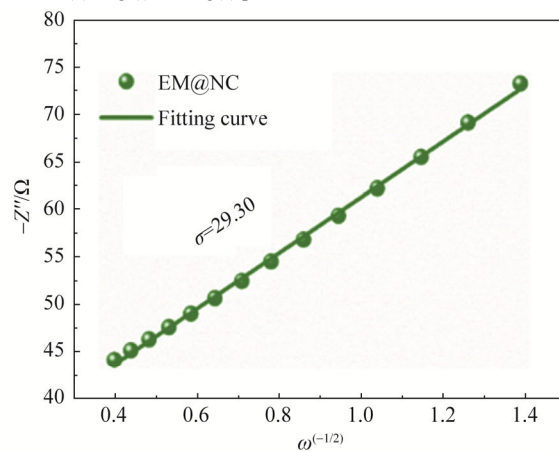
(a) With different scanning speeds



(b) Log(*i*) and log(*v*) plots at oxidation and reduction state



(c) EIS diagrams and equivalent circuit diagrams



(d) EIS diagram corresponding fitting diagram in low frequency region

v is sweep rate; *i* is peak current.

图 5 EM/C 复合材料动力学分析

Fig. 5 Dynamic analysis of EM/C composites.

类似, 随着扫描速率增加, CV 面积也随之增加。在 0.1~0.8 mV/s 扫速范围内, 通过公式 $i = av^b$ ^[19-20] (*a*, *b* 为常数; *i*, *v* 分别为峰电流和扫描速率) 来拟合计算出, *b* 值分别为 0.88 和 1.11。 *b* 值大于 0.5, 说明 EM/C 复合材料具有良好电荷存储性能^[1, 21]。由图

5c 和图 5d 可见, EM/C 复合材料的欧姆电阻 R_e 和电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 3.48 Ω 和 32.42 Ω 。低的电荷转移电阻主要归因于 N 掺杂的碳层增加了材料的电子电导率^[9-10]。由图 5d 可见, 对低频区的拟合计算得到, EM/C 复合材料的 Warburg 因子 σ 为 29.30。

综上, EM/C 复合材料具有较快的反应动力学, 这是由于膨胀辉钼矿片层实现了剥离, 增大了比表面积, 片层上有许多介孔和微孔, 提供了大量离子通道, 同时 N 掺杂的碳层进一步提供 MoS_2 循环过程中体积变大所需的缓冲空间, 加快了电子穿梭速率。

对 EM/C 复合材料的储锂性能提升机理进行分析, 如图 6 所示。首先, 将片层密堆积的 MC 通过膨胀工艺处理得到蠕虫状的 EM, 其具有大的比表

面积和大量微孔。为了锚定住聚硫化合物离子和提升电导率, 利用 PDA 的高效原位聚合特性对膨胀辉钼矿进行碳包覆, 得到具有多孔结构的 EM/C 复合材料, 其多孔结构提供了更多的锂离子通道, 大的比表面积增大了与电解液的接触面积, 提供了更多的反应位点, 有利于离子的快速传输。碳层有效改善了 MoS_2 材料的体积增大的问题, 提高了电极的循环稳定性。

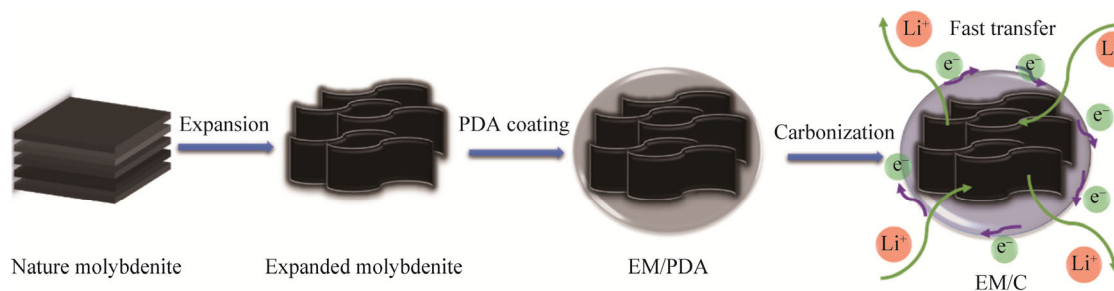


图 6 EM/C 复合材料的制备以及储锂性能提升机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the preparation of EM/C composite and mechanism of improving lithium storage performance

3 结论

对 MC 进行先膨胀再包覆的新策略, 构筑了 EM/C 复合材料, 逐步释放了辉钼矿的固有容量, 并保证了其循环稳性。以 100 mA/g 电流密度循环 200 圈, 容量高达 1 213 mA·h/g, 同时拥有较好的倍率性能和快速的反应动力学。这归因于蠕虫状的 EM 增大了与电解液的反应面积, 同时 EM 表面包裹有 N 原子掺杂的非晶碳层, 有利于电子/ Li^+ 的传输和存储, 提高了锂离子的存储性能。为天然辉钼矿作为高性能的锂离子电池负极材料的设计和制造提供了一些启示。

参考文献:

- [1] PENG C L, SHI M M, LI F, et al. Construction of 1T@2H MoS_2 heterostructures *in situ* from natural molybdenite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. RSC Adv, 2021, 11(53): 3348–33489.
- [2] LI S J, TANG H H, GE P, et al. Electrochemical investigation of natural ore molybdenite (MoS_2) as a first-hand anode for lithium storages[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(7): 6378–6389.
- [3] JIANG F, LI S J, GE P, et al. Size-tunable natural mineral-molybdenite for lithium-ion batteries toward: Enhanced storage capacity and quicken ions transferring[J]. Front Chem, 2018, 6: 389.
- [4] 史明明, 徐奥琴, 彭成龙, 等. 天然辉钼矿尺寸调控对锂离子电池的电化学性能影响[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 85–92. SHI Mingming, XU Aoqin, PENG Chenglong, et al. Conserv Util Min Res (in Chinese), 2021, 41(4): 85–92.
- [5] WANG L L, ZHANG Q F, ZHU J Y, et al. Nature of extra capacity in MoS_2 electrodes: molybdenum atoms accommodate with lithium[J]. Energy Stor Mater, 2018, 16, 37–45.

- [6] ZHOU Y, LIU Y, ZHAO W X, et al. Growth of vertically aligned MoS_2 nanosheets on Ti substrate through self-supported bonding interface for high-performance lithium-ion batteries: A general approach[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(16): 5932–5941.
- [7] WANG H Y, JIANG H, HU Y J, et al. 2D MoS_2 /polyaniline heterostructures with enlarged interlayer spacing enhancing sodium-ion for superior lithium and sodium storage[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(11): 53833–5389.
- [8] 海韵. 硫化物矿物/石墨烯复合电极材料的微波法制备[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. HAI Yun. Preparation of sulphide mineral/graphene composite electrode materials by microwave (in Chinese, dissatation). Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [9] LI S C, LIU P, HUANG X B, et al. Reviving the bulky MoS_2 as advanced anode for lithium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(18): 10988–10997.
- [10] LI Z Y, OTTMANN A, ZHANG T, et al. Preparation of hierarchical C@ MoS_2 @C sandwiched hollow spheres for lithium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(8): 3987–3994.
- [11] WANG H Y, WANG B Y, WANG D, et al. Facile synthesis of hierarchical worm-like MoS_2 structures assembled with nanosheets as anode for lithium ion batteries[J]. RSC Adv, 2015, 5(71): 58084–58090.
- [12] ZHANG C Z, HAN F, WANG F, et al. Improving compactness and reaction kinetics of MoS_2 @C anodes by introducing Fe_3S_{10} core for superior volumetric sodium/potassium storage[J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 208–219.
- [13] ZHOU Y, LIU Y, ZHAO W X, et al. Rational design and synthesis of 3D MoS_2 hierarchy with tunable nanosheets and 2H/1T phase within graphene for superior lithium storage[J]. Electrochim Acta, 2016, 211: 1048–1055.
- [14] YE W, WU F F, SHI N X, et al. Metal-semiconductor phase twinned hierarchical MoS_2 nanowires with expanded interlayers for sodium-ion batteries with ultralong cycle life[J]. Small, 2019, 16(3): 1906607.
- [15] ZUO X X, CHANG K, ZHAO J, et al. Bubble-template-assisted synthesis of hollow fullerene-like MoS_2 nanocages as a lithium ion

- battery anode material[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 4(1): 51–58.
- [16] BAI J, ZHAO B C, ZHOU J F, et al. Glucose-induced synthesis of 1T-MoS₂/C hybrid for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(14): 1805420.
- [17] LEI Z D, XU L Q, JIAO Y L, et al. Strong coupling of MoS₂ nanosheets and nitrogen doped graphene for high-performance pseudocapacitance lithium storage[J]. *Small*, 2018, 14(25): 1704410.
- [18] GU C P, GUAN W M, CUI Y W, et al. Preparation of three-dimensional nanosheet-based molybdenum disulfide nanotubes as anode materials for lithium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(43): 17000–17008.
- [19] LI X Y, LI K K, ZHU S C, et al. Fiber-in-tube design of Co₉S₈-carbon/Co₉S₈: enabling efficient sodium storage[J]. *Angew Chem*, 2019, 131(19): 6305–6309.
- [20] FANG Y J, LUAN D Y, CHEN Y, et al. Rationally designed three-layered Cu₂S@Carbon@MoS₂ hierarchical nanoboxes for efficient sodium storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(18): 7178–7183.
- [21] LI Z Y, OTTMANN A, QING S, et al. Hierarchical MoS₂-carbon porous nanorods towards atomic interfacial engineering for high-performance lithium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(13): 7553–7564.