

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.05.001

# 中空球形 $\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料的构筑及储锂性能

何大方, 陆俊泓, 朱 晔, 黄 洁, 王 顺

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 是典型的层状过渡金属硫化物, 作为锂离子电池负极材料具有巨大的应用前景。文章采用热分解的方法合成了中空球形的纳米  $\text{MoS}_2$ , 然后以盐酸多巴胺为碳源, 制备了表面包覆碳层的中空  $\text{MoS}_2$  负极材料。采用 XRD, Raman, SEM 等方法系统表征了  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的晶型结构和形貌,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  负极材料的尺寸在 150~250 nm, 表面碳层厚度为 40~70 nm, 中空球形结构的纳米  $\text{MoS}_2$  可以有效地缓解充放电过程中的剧烈体积效应, 表面碳层包覆可以有效改善  $\text{MoS}_2$  的导电性, 同时增强了材料的结构稳定性。电化学测试表明,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  负极材料初始放电比容量高达 1 132.1  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 经过 50 次循环后, 放电比容量仍有 587.4  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 显示出了在锂离子电池负极材料领域的巨大应用潜力。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; 二硫化钼; 碳

**中图分类号:** TB 332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2024)05-0001-09

## Preparation and lithium-storage properties of hollow sphere $\text{MoS}_2/\text{C}$ nanocomposites

HE Dafang, LU Junhong, ZHU Ye, HUANG Jie, WANG Shun

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) is a classical layered transition metal sulfide, which exhibits excellent performance as cathode materials for lithium-ion batteries. In this research, hollow spherical nano- $\text{MoS}_2$  was synthesized by thermal decomposition, and then the carbon coated  $\text{MoS}_2$  was prepared with dopamine hydrochloride as carbon source. Various characterization techniques such as XRD, SEM, and Raman spectroscopy were used to analyze the composition and structure of  $\text{MoS}_2/\text{C}$  nanocomposites. The size of  $\text{MoS}_2/\text{C}$  nanocomposites is 150—250 nm and the thickness of carbon layer is 40—70 nm. The hollow spherical structure of nano  $\text{MoS}_2$  can effectively alleviate the intense volume change during cycling. The coating of carbon layer on the surface can effectively improve the conduc-

**收稿日期:** 2024-03-20。

**基金项目:** 常州大学科研启动基金资助项目 (ZMF20020438)。

**作者简介:** 何大方 (1987—), 男, 江苏徐州人, 博士, 副教授。E-mail: dafanghe@cczu.edu.cn

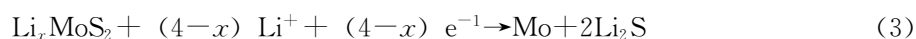
**引用本文:** 何大方, 陆俊泓, 朱晔, 等. 中空球形  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的构筑及储锂性能[J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2024, 36(5): 1-9.

tivity of  $\text{MoS}_2$ , and enhance the structural stability. As a result, this novel ordered structure delivers a high initial specific capacity of  $1\,132.1\text{ mA} \cdot \text{h/g}$  and remain  $587.4\text{ mA} \cdot \text{h/g}$  over 50 cycles, thus exhibiting great potential as an anode composite structure for durable high-rate lithium-ion batteries.

**Key words:** lithium-ion battery; anode;  $\text{MoS}_2$ ; carbon

锂离子电池以高的能量和功率密度、高工作电压、长循环寿命、无记忆效应及绿色环保等独特优势, 已经逐渐成为纯电动车 (EV)、混合动力车 (HEV) 和航空航天等大型动力电源的首选。但是, 目前产业化的石墨负极材料的比容量 ( $372\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ) 和倍率性能已经远远不能满足实际的应用需求, 因此, 亟待开发新一代高比容量的负极材料取代石墨负极。

二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 是一种典型的层状过渡金属硫化物, 结构类似于石墨烯, 这种金属硫化物由 3 层原子层 (S—Mo—S) 通过范德华力相互作用叠加而成, 能够让锂离子自由地进出, 作为锂离子电池负极材料具有较高的理论比容量。 $\text{MoS}_2$  的储锂机理见式 (1) ~ 式 (3),  $\text{MoS}_2$  在充放电过程中会发生两次转换反应, 如式 (1) 和式 (3) 所示, 单质硫和钼的转换会导致材料发生剧烈的体积变化, 尤其是在深度放电的情况下, 很容易发生电极材料破碎和电池结构的坍塌, 从而引发电池容量严重的衰减<sup>[1]</sup>。此外,  $\text{MoS}_2$  导电性较差, 导致电池内部阻抗较大, 严重阻碍了其在锂离子电池中的应用。



为了改善  $\text{MoS}_2$  的电化学性能, 首先, 通常采用改变材料结构、形貌和纳米化等方法。纳米材料具有特殊的物理化学性质, 如小尺寸效应和表面量子效应等, 会显著增强材料在充放电过程中的结构稳定性; 其次, 在  $\text{MoS}_2$  材料表面包覆无定型的碳层, 改善材料的导电性和缓冲充放电过程中的体积效应, 提高电池的循环稳定性。CHANG 等<sup>[2]</sup> 以钼酸钠、硫脲和葡萄糖为原料, 采用水热法制备  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料, 电化学测试表明, 该方法制备的  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料具有较高的比容量和良好的循环稳定性, 循环 100 次后比容量仍有  $912\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。LUO 等<sup>[3]</sup> 报道一种通过聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助制备亚微米  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料, 电化学测试表明, 复合材料的首次充电比容量为  $1\,037\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 100 次循环后比容量仍为  $575\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。LIANG 等<sup>[4]</sup> 通过表面活性剂 PVP 辅助水热反应制备出纳米尺寸的  $\text{MoS}_2$  纳米片, 尺寸均匀, 片层厚度较薄, 有利于锂离子传输, 在  $500\text{ mA/g}$  的电流密度下, 循环 20 次后比容量为  $816\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。这些研究有效改善了  $\text{MoS}_2$  的电化学性能, 然而  $\text{MoS}_2$  的长循环性能还难以满足实际应用需求, 还需要进一步设计新颖的  $\text{MoS}_2$  复合结构来改善整体电极材料的导电性和提高  $\text{MoS}_2$  的长循环稳定性。

文章首先通过将二维结构的  $\text{MoS}_2$  卷曲为中空球形结构, 有效抑制了  $\text{MoS}_2$  的体积膨胀, 提高电极结构的稳定性和电池的循环寿命, 同时该结构有效缩短了锂离子的传输路径, 增大了  $\text{MoS}_2$  与电解液的接触面积, 提高了材料的比容量; 其次, 在中空球形  $\text{MoS}_2$  的基础上, 通过聚多巴胺碳化形成  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料, 避免  $\text{MoS}_2$  与电解液直接接触, 表面的碳层包覆更有利于形成稳定的固体电解质界面膜 (SEI 膜), 缓冲电极材料的剧烈体积效应, 提高了材料的导电性能, 因此, 大幅度提升了  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的电化学性能。

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

四硫代钼酸铵(分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司),水合肼(分析纯,98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),N-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯,99%,上海凌峰化学试剂有限公司),三氨基甲烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),盐酸多巴胺(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和盐酸(分析纯,36.0%~38.0%,国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 仪 器

BS224S-CW 型分析天平,购自赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;KQ2200V 型数控超声波清洗器,购自昆山市超声仪器有限公司;DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器,购自南京予华仪器设备有限公司;TG16-WS 离心机,购自湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;FD-1A-50 冷冻干燥箱,购自上海比朗仪器制造有限公司;DZF-6050 型真空干燥箱和 DHG-9076A 型电热鼓风干燥箱,购自上海精宏实验设备有限公司;OTF-1200X 型管式炉,MSK-T-10 型压片机,MSK-160D 型纽扣电池封装仪,购自合肥科晶材料技术有限公司;SC1200/750TS 型手套箱,购自威格高纯气体设备科技有限公司;CT2001A 型电池测试仪,购自武汉市蓝电电子股份有限公司;CHI660D 型电化学工作站,购自上海辰华仪器有限公司。

### 1.3 步 骤

#### 1.3.1 中空球形 $\text{MoS}_2$ 的制备

首先,称取 0.26 g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  粉体,转入锥形瓶中,加入 160 mL 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),保持搅拌 20 min 和超声 10 min 至  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  粉体完全溶解。向以上体系中缓慢滴加 10 mL 水合肼,转移至 80 °C 的油浴锅中,并在锥形瓶口装上冷凝管冷凝回流,保持剧烈搅拌下反应 10 h。待反应结束后,取出锥形瓶自然降温至室温,将体系转入离心管中,用去离子水离心洗涤产物 5 次,将产物放置于真空干燥箱中,35 °C 干燥 24 h。最后,将干燥后的固体粉末放置管式炉中,在氩气保护下,升温速率为 5 °C/min,800 °C 下煅烧 2 h,得到中空球形的  $\text{MoS}_2$  粉末。

#### 1.3.2 $\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料的制备

首先,称取 2.4 g 三氨基甲烷加入到 200 mL 去离子水中,搅拌溶解得到溶液 A;配置 0.1 mol/L 的稀盐酸溶液,缓慢加入到溶液 A 中,直至 pH 约为 8.5,得到三羟甲基氨基甲烷(Tris)盐酸盐缓冲溶液 B。然后,称取 80 mg 中空球形  $\text{MoS}_2$  加入到 50 mL 溶液 B 中,搅拌 20 min 和超声 10 min,加入 80 mg 的盐酸多巴胺,搅拌 10 min 和超声 20 min 后,保持快速搅拌 12 h。吸附结束后,将溶液进行离心分离,取出下层沉淀物,并用乙醇洗涤 3 次,去离子水洗涤 2 次,得到浆料。将浆料放置于真空干燥箱中 35 °C 干燥 24 h。最后,将干燥后的固体粉末放置于管式炉中,在氩气保护下,升温速率为 5 °C/min,900 °C 下煅烧 2 h 得到最终产物  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料粉末,合成流程如图 1 所示。

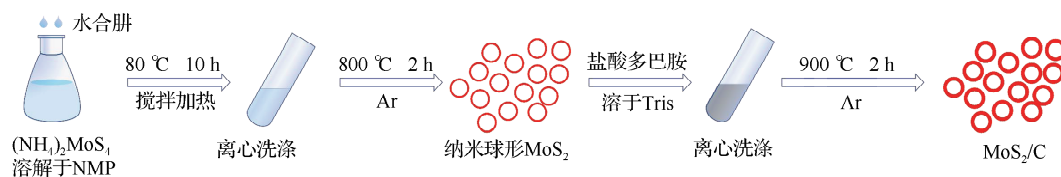


图 1 中空球形  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的合成示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$

## 1.4 电化学性能测试

将质量比为 80 : 10 : 10 的粉末样品 ( $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$ )、乙炔黑 (作为导电剂) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF, 黏结剂) 在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中混合均匀, 然后将制备的浆料均匀涂覆在铜箔上, 并在 100 °C 下真空干燥 12 h。使用锂金属对电极和聚丙烯隔膜 (Celgard2400) 的双电极 2032 型电池来评估电化学性能。电解质是 1.0 mol/L  $\text{LiPF}_6$ , 溶剂为碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 混合物 ( $V(\text{EC}) : V(\text{DMC}) : V(\text{EMC}) = 1 : 1 : 1$ )。在充满氩气的手套箱中组装电池, 手套箱的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的体积分数  $< 0.1 \times 10^{-6}$ 。在室温、3.0 ~ 0.01 V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 电压范围内进行电池的恒流充电-放电测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与微观形貌表征

图 2 为制备的中空球形  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的 XRD 图。通过对比六方晶系的  $\text{MoS}_2$  (JCPDS 37-1492) 标准峰,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在  $14.2^\circ$ ,  $32.6^\circ$ ,  $39.3^\circ$ ,  $49.6^\circ$  和  $58.2^\circ$  位置的衍射峰分别对应六方相  $\text{MoS}_2$  的 (002) (100) (103) (105) 和 (110) 晶面, 说明本文合成的是纯相的  $\text{MoS}_2$  材料<sup>[5]</sup>。中空球形  $\text{MoS}_2$  在 (002) 面处有很强的衍射峰, 其中  $2\theta = 14.2^\circ$ , 与块状的  $\text{MoS}_2$  峰的位置  $2\theta = 14.4^\circ$  相吻合, 根据布拉格方程,  $\text{MoS}_2$  的层间距为 0.623 nm。 $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的碳化温度为 900 °C, 包覆的碳层为无定型结构, XRD 图上没有明显的衍射峰。利用 Scherrer 公式, 可以通过 XRD 曲线计算样品的平均尺寸, 计算得出  $\text{MoS}_2$  的尺寸为 95 nm,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的尺寸为 166 nm, 颗粒尺寸的增加说明无定型碳成功地包覆在  $\text{MoS}_2$  表面<sup>[6]</sup>。

为了更好地说明碳包裹  $\text{MoS}_2$  的特殊结构, 文章比较了  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的拉曼光谱, 如图 3 所示。 $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在  $378\text{ cm}^{-1}$  和  $405\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰, 是由于六方晶系  $\text{MoS}_2$  的  $\text{E}_{2g}^1$  面内振动模式和  $\text{A}_g^1$  层间振动模式引起的。相比于纯中空球形  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  处出现两个明显的特征峰,  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  处为 D 峰, 是由于碳  $\text{sp}^3$  键或者杂化缺陷  $\text{sp}^2$  键引起的, 它反映了碳的无序结构;  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  处为 G 峰, 是由于平面体结构  $\text{sp}^2$  键引起的, 较弱的 G 峰说明该碳结构结晶度低。这种无定型的碳具有比结晶石墨更高的储锂容量, 同时会存在明显的滞后现象, 即锂离子脱嵌的电位比嵌入的电位高<sup>[7]</sup>。

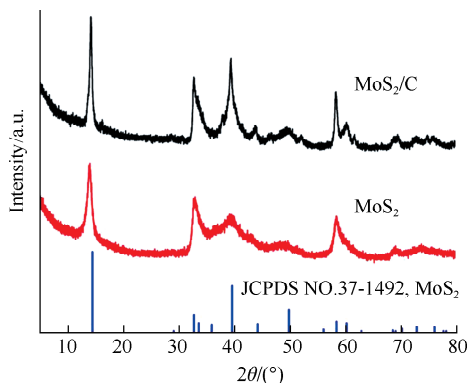


图 2  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$

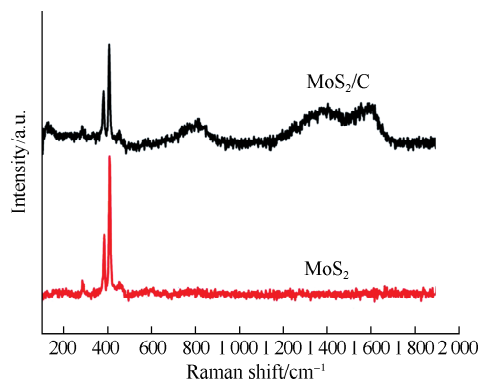


图 3  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectrum of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$

图 4 为纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的 SEM 图和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料各元素分布图。图 4 (a) 和



图 4 (b) 为制备的中空球形 MoS<sub>2</sub> 在不同扫描倍数下观察的 SEM 图,从图 4 (a) 和图 4 (b) 中可以清楚地看出,合成的 MoS<sub>2</sub> 整体都是典型的纳米球形结构,尺寸分布均一。由图 4 (c) 高倍率下样品的 TEM 图,可以看出 MoS<sub>2</sub> 为接近完美的球形,表面光滑,可以推断是由二维 MoS<sub>2</sub> 卷曲而成,与其他文献报道的由多个 MoS<sub>2</sub> 团簇形成的球形花状有着本质的区别<sup>[8-15]</sup>。此外,从图 4 (a) 和图 4 (c) 中几个破碎的球可以清楚地看出,球形 MoS<sub>2</sub> 内部是空心的,证明这是由单层或少层的 MoS<sub>2</sub> 卷曲而成,是一种类富勒烯结构的纳米材料。从图 4 (c) 还可以看出 MoS<sub>2</sub> 尺寸在 70~110 nm,这与 XRD 计算的结果相符。中空球形结构具有较大的比表面积,可以提供更多的活性位点,可以有效提高 MoS<sub>2</sub> 的电化学性能<sup>[16]</sup>。

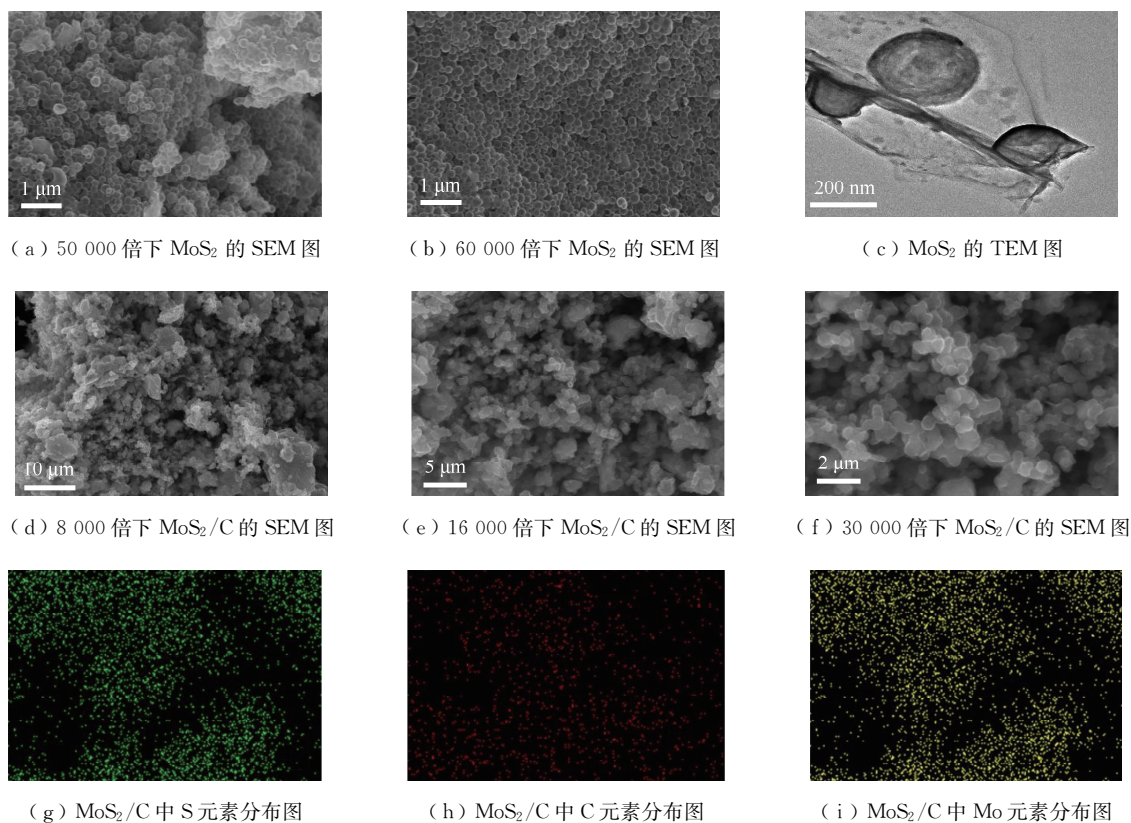


图 4 纯 MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/C 复合材料的 SEM 图和 MoS<sub>2</sub>/C 复合材料各元素分布图

Fig.4 SEM images of MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/C, and elemental mapping images of MoS<sub>2</sub>/C

图 4 (d) 和图 4 (e) 为所制备的 MoS<sub>2</sub>/C 复合材料在不同扫描倍数下的 SEM 图片。MoS<sub>2</sub>/C 复合材料是以中空球形 MoS<sub>2</sub> 为原料,通过表面吸附多巴胺和碳化,制备的表面包裹无定型碳的 MoS<sub>2</sub> 复合材料。复合材料的形貌不仅由原料 MoS<sub>2</sub> 决定,还与吸附是否均匀,包覆是否完整密切相关。从图 4 (d) 中可以看出,MoS<sub>2</sub>/C 复合材料主要由球形颗粒组成,说明球形的 MoS<sub>2</sub> 被包覆的过程中保持了原有的结构,图中没有发现透明度很高的纯 MoS<sub>2</sub>,进一步说明了 MoS<sub>2</sub> 的表面碳层包覆非常致密。从图 4 (e) 和图 4 (f) 放大扫描倍数的 SEM 可以看到,表面碳包裹的 MoS<sub>2</sub> 形状是近似球形的,其中有些碳层将两个或者多个 MoS<sub>2</sub> 连接在一起形成更大的颗粒,从而形成了三维连续的通道和孔道,这有利于锂离子和电子的传输。从图 4 (f) 中可以看出,MoS<sub>2</sub>/C 复合材料尺寸分布于 150~250 nm,比纯 MoS<sub>2</sub> 尺寸增加了 1 倍左右,所以表面碳层的厚度为 40~70 nm。如图 4 (g)~图 4 (i) 所示,通过对 MoS<sub>2</sub>/C 复合材料中 S, C 和 Mo 元素的扫描表明 3 种元素在复合材料中分布均匀,进一步证实了 MoS<sub>2</sub> 表面碳层的均匀包覆<sup>[8]</sup>。

## 2.2 电化学性能

图 5 为  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的 CV 曲线和充放电曲线。图 5 (a) 和图 5 (b) 分别为纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的前 3 圈 CV 曲线, 扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ , 测试电压范围是  $0.01 \sim 3 \text{ V}$ 。在第 1 圈的阴极扫描中, 纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料分别出现了 2 个还原峰, 电位平台分别为  $0.72, 0.34 \text{ V}$  和  $0.75, 0.20 \text{ V}$ , 两种材料还原峰电位的差异可能是因为碳的包覆增加了电子传递速率, 而  $\text{MoS}_2$  导电性较差, 导致开始嵌入锂离子的电位发生延迟。其中, 纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在  $0.72 \text{ V}$  和  $0.75 \text{ V}$  出现的还原峰归因于  $\text{Li}^+$  插入到  $\text{MoS}_2$  的层间形成  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ , 如式 (2) 所示, 结构由三棱柱立体体  $2\text{H}$  转变为八面体结构  $1\text{T}$  型<sup>[9]</sup>;  $0.34, 0.20 \text{ V}$  出现的还原峰归因于  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  的转换反应过程, 如式 (3) 所示,  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  原位分解成金属  $\text{Mo}$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Mo}$  颗粒嵌入到  $\text{Li}_2\text{S}$  基体中, 通过电化学驱动电解液降解形成凝胶状聚合物层。在第 1 圈的阳极扫描中, 纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料均出现了一个氧化峰 ( $2.40 \text{ V}$ ), 这是  $\text{Li}_2\text{S}$  转换成  $\text{S}$  和  $\text{Li}^+$  形成的, 如式 (1) 逆反应所示, 最后转换生成  $\text{S}$  和  $\text{Mo}$  的纳米粒子混合物。在随后的扫描过程中, 纯  $\text{MoS}_2$  出现  $1.75, 1.00, 0.23 \text{ V}$  还原峰和  $2.43 \text{ V}$  氧化峰,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料出现  $1.85, 1.00, 0.22 \text{ V}$  还原峰和  $2.40 \text{ V}$  氧化峰。与第 1 圈不同的是, 两种材料在  $0.72, 0.75 \text{ V}$  和  $0.34, 0.20 \text{ V}$  处的还原峰的消失, 主要是由于  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  分解成  $\text{Mo}$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  是不可逆的过程。新出现的  $1.75, 1.85 \text{ V}$  还原峰是  $\text{Li}^+$  与单质  $\text{S}$  形成  $\text{Li}_2\text{S}$  造成的, 如式 (1) 所示, 而  $1.0 \text{ V}$  的还原峰是金属  $\text{Mo}$  与  $\text{Li}^+$  的反应。第 2 圈和第 3 圈的氧化峰均在  $2.4 \text{ V}$  左右, 这和第 1 圈几乎重合, 但纯  $\text{MoS}_2$  的氧化峰位置随循环次数的增加发生了偏移, 说明了纯  $\text{MoS}_2$  在循环过程中结构发生破坏, 循环稳定性较差。

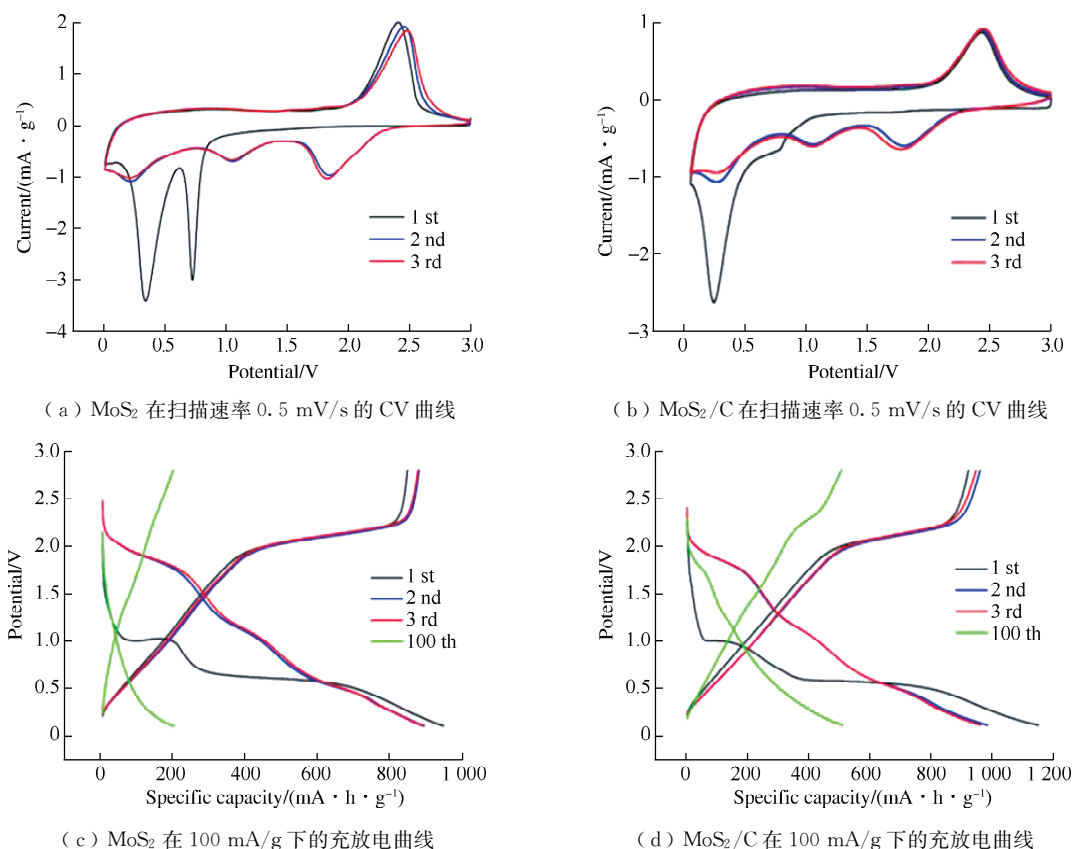


图 5  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的 CV 曲线和充放电曲线

Fig.5 CV curves and charge/discharge curves of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$

图 5 (c) 和图 5 (d) 分别为纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料循环前 3 次和第 100 次的充放电曲线, 电流密度为  $100 \text{ mA/g}$ , 测试电压是  $0.01 \sim 3 \text{ V}$ 。两种材料对应的充放电电压平台相近, 在首次放电曲线中, 均出现  $1 \text{ V}$  和  $0.55 \text{ V}$  两个电压平台, 分别对应于形成  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  与分解成金属  $\text{Mo}$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ 。而在第 2 次和第 3 次放电曲线中, 均出现  $2.10, 1.25, 0.50 \text{ V}$  3 个电压平台, 这与 CV 图出现 3 个新的还原峰相符合, 其中,  $0.01 \sim 1 \text{ V}$  的电压范围内为  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Mo}$  颗粒界面和孔隙之间的存储。在充电曲线中, 均出现  $2.2 \text{ V}$  的电压平台, 对应于  $\text{Li}_2\text{S}$  转换成  $\text{S}$  和  $\text{Li}^+$  的过程<sup>[10-11]</sup>。

图 6 为中空球形  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在不同电流密度下的循环性能。从图 6 可以清楚地看出, 中空球形  $\text{MoS}_2$  容量随循环次数增加快速降低,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的循环性能较为稳定。图 6 (a) 的电流密度为  $100 \text{ mA/g}$ , 纯  $\text{MoS}_2$  的首次放电比容量为  $927.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 经过 200 次循环后, 放电比容量仅为  $96.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 衰减严重;  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的初始放电比容量为  $1\,132.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 经过 200 次充放电循环后, 放电比容量仍有  $462.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。 $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料表现出良好的电化学性能, 主要由于无定形碳层对  $\text{MoS}_2$  的体积膨胀有较大的抑制作用, 保护了材料结构的稳定性, 同时提升了材料的导电性<sup>[12-13]</sup>。图 6 (b) 是电流密度为  $200 \text{ mA/g}$  时、循环 500 次的循环曲线, 纯  $\text{MoS}_2$  的放电比容量由  $926.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  降到  $168.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料放电比容量由  $1\,289.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  降到  $390.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 从容量曲线变化趋势来看, 两种材料的容量在循环 200 次后均在缓慢上升。图 6 (c) 和图 6 (d) 是电流密度为  $500 \text{ mA/g}$  和  $1\,000 \text{ mA/g}$  时, 循环 800 次和 500 次的循环曲线, 纯  $\text{MoS}_2$  放电比容量由  $1\,000.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  降到  $102.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 然后又升到  $240.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料放电比容量由  $1\,191.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  降到  $171.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 然后又升到  $243 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。从图 6 中可以发现, 中空球形  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料容量损失主要在前 50 次循环, 在循环 400 次后, 材

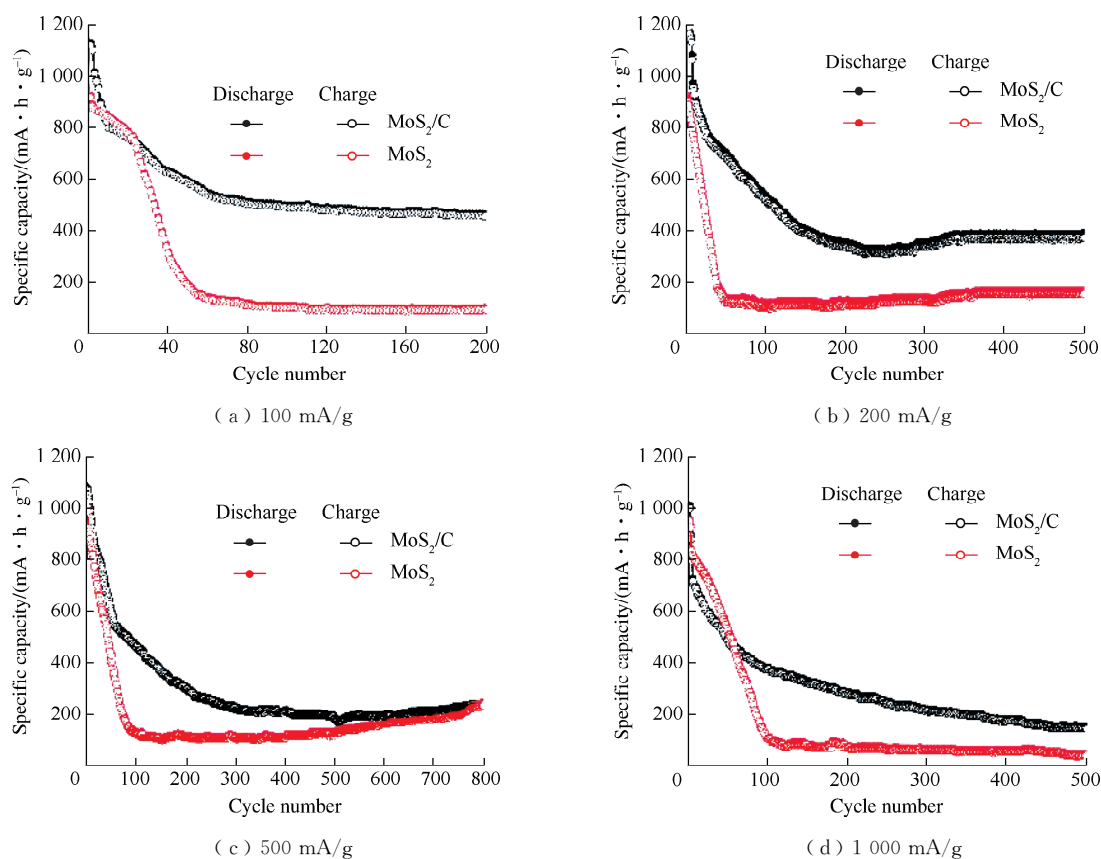


图 6  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  在不同电流密度下的循环性能

Fig.6 Cycling performance of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$  at different current density

料容量开始缓慢增加。这是由于电池充放电前期,  $\text{MoS}_2$  的转化反应伴随剧烈的体积效应使容量快速下降, 而碳层包覆可以有效缓冲体积效应, 进而减缓比容量的降低。随着充放电的进行, 重复的转化反应和体积效应导致电极材料结构的粉化, 形成体积更小的纳米  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Mo}$  粒子, 增大了材料的比表面积, 界面储锂贡献的容量不断增加, 从而导致材料的放电容量缓慢增加<sup>[14]</sup>。

为了考察纯  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料的倍率性能, 表征了在不同电流密度下的充放电性能。由图 7 (a) 分析可知, 在电流密度为 100, 200, 400, 600, 1 000  $\text{mA/g}$  时,  $\text{MoS}_2$  的放电比容量分别为 874.0, 791.3, 434.0, 123.9, 41.7  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ; 在电流密度为 100, 200, 400, 600, 1 000  $\text{mA/g}$  时,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的放电比容量分别为 1 029.1, 840.9, 694.1, 600.2, 456.1  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。当电流密度恢复到 100  $\text{mA/g}$  时,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的放电比容量分别提高到 363.3, 571.2  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。结果表明,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的倍率性能明显优于  $\text{MoS}_2$ , 尤其在 400  $\text{mA/g}$  的电流密度下,  $\text{MoS}_2$  的容量急剧下降, 而  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的放电比容量依然为 694.1  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 在 1 000  $\text{mA/g}$  下,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  仍然具有较高的比容量<sup>[15]</sup>。为了确定碳包覆对  $\text{MoS}_2$  导电性能的影响, 对  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  进行了交流阻抗测试, 频率范围是  $0.01 \sim 10^5$   $\text{Hz}$ , 结果如图 7 (b) 所示。阻抗图是由高频区的一个半圆和低频区的斜线构成, 表示电极过程的电荷传递和离子扩散的阻力,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  阻抗曲线半圆明显小于  $\text{MoS}_2$ , 而低频区的直线斜率与  $\text{MoS}_2$  相差不大, 说明  $\text{MoS}_2/\text{C}$  电池中电荷传递阻力、与电解液接触阻抗均小于  $\text{MoS}_2$ , 进一步证明了碳层包覆有效提高了  $\text{MoS}_2$  的导电性, 加快了电荷的传递速率, 减小了电池内阻<sup>[17]</sup>。

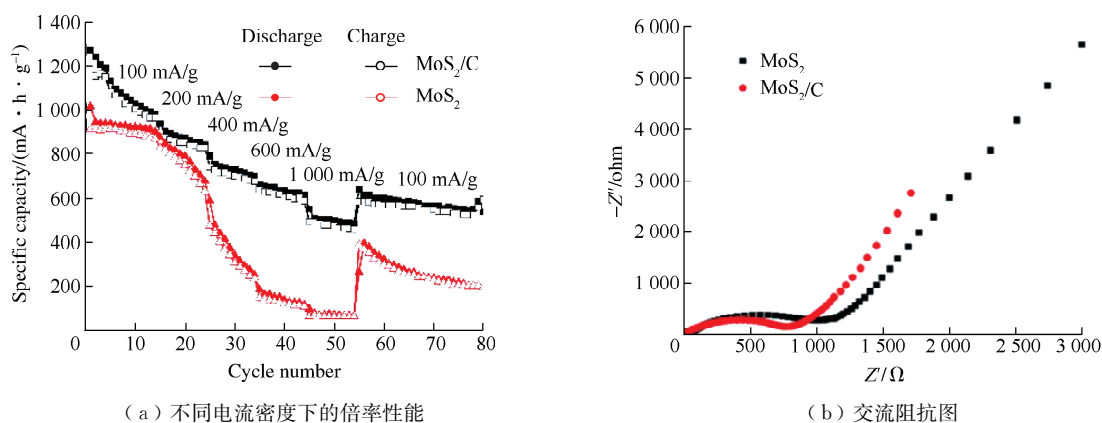


图 7  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{C}$  的倍率性能图和交流阻抗图

Fig.7 Rate capability and nyquist plots of the  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{C}$

### 3 结 论

首先以  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  为前驱体热分解制备了中空球形的  $\text{MoS}_2$ , 这种特殊的中空球形结构是由少层的  $\text{MoS}_2$  卷曲而成的一种类富勒烯结构的纳米材料, 直径在 70~100 nm, 球壁厚度在 10 nm 左右; 然后, 在中空球形  $\text{MoS}_2$  表面吸附多巴胺和热处理, 获得了表面均匀碳层包覆的球形  $\text{MoS}_2$  复合材料, 颗粒尺寸为 150~250 nm, 表面碳层厚度为 40~70 nm。在这种新颖的结构中, 中空球形结构的纳米  $\text{MoS}_2$  可以有效地缓解充放电过程中的剧烈体积效应, 表面碳层包覆可以有效改善  $\text{MoS}_2$  的导电性, 提升  $\text{MoS}_2$  负极材料的循环性能。因此,  $\text{MoS}_2/\text{C}$  复合材料在 100  $\text{mA/g}$  的电流密度下的初始放电比容量高达 1 132.1  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 50 次循环后, 放电比容量仍有 587.4  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 远高于商业化的石墨负极材料的理论比容量 (372  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ), 显示出了在锂离子电池负极材料领域的巨大应用潜力。



## 参考文献:

- [1] WU M H, XIA S S, DING J F, et al. Growth of MoS<sub>2</sub> nanoflowers with expanded interlayer distance onto N-doped graphene for reversible lithium storage[J]. ChemElectroChem, 2018, 5(16): 2263-2270.
- [2] CHANG K, CHEN W X, MA L, et al. Graphene-like MoS<sub>2</sub>/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(17): 6251-6257.
- [3] LUO H, ZHANG L Z, YUE L. Synthesis of MoS<sub>2</sub>/C submicrosphere by PVP-assisted hydrothermal method for lithium-ion battery[J]. Advanced Materials Research, 2012, 531: 471-477.
- [4] LIANG S Q, ZHOU J, LIU J, et al. PVP-assisted synthesis of MoS<sub>2</sub> nanosheets with improved lithium storage properties[J]. CrystEngComm, 2013, 15(25): 4998-5002.
- [5] CHEN Y, SONG B H, TANG X S, et al. Ultrasmall Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/MoS<sub>2</sub> nanosheet composites with superior performances for lithium-ion batteries[J]. Small, 2014, 10(8): 1536-1543.
- [6] ZHANG C F, WU H B, GUO Z P, et al. Facile synthesis of carbon-coated MoS<sub>2</sub> nanorods with enhanced lithium storage properties[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 20: 7-10.
- [7] WANG G X, BEWLAY S, YAO J, et al. Tungsten disulfide nanotubes for lithium storage[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(10): A321.
- [8] XIAO J, WANG X J, YANG X Q, et al. Electrochemically induced high-capacity displacement reaction of PEO/MoS<sub>2</sub>/graphene nanocomposites with lithium[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(15): 2840-2846.
- [9] WENELSKA K, ADAM V, THAUER E, et al. Fabrication of 3D graphene/MoS<sub>2</sub> spherical heterostructure as anode material in lithium-ion battery[J]. Frontiers in Energy Research, 2022, 10: 960786.
- [10] DAVID L, BHANDAVAT R, SINGH G. MoS<sub>2</sub>/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1759-1770.
- [11] HU Z, LIU Q N, SUN W Y, et al. MoS<sub>2</sub> with an intercalation reaction as a long-life anode material for lithium ion batteries[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016, 3(4): 532-535.
- [12] KOROTEEV V O, STOLYAROVA S G, KOTSUN A A, et al. Nanoscale coupling of MoS<sub>2</sub> and graphene via rapid thermal decomposition of ammonium tetrathiomolybdate and graphite oxide for boosting capacity of Li-ion batteries [J]. Carbon, 2021, 173: 194-204.
- [13] LI Z Y, LIU S Y, VINAYAN B P, et al. Hetero-layered MoS<sub>2</sub>/C composites enabling ultrafast and durable Na storage[J]. Energy Storage Materials, 2019, 21: 115-123.
- [14] LI Z Y, OTTMANN A, SUN Q, et al. Hierarchical MoS<sub>2</sub>-carbon porous nanorods towards atomic interfacial engineering for high-performance lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7553-7564.
- [15] LIU X G, TAN J, LI X, et al. Glucose-assisted one-pot hydrothermal synthesis of hierarchical-structured MoS<sub>2</sub>/C quasi-hollow microspheres for high-performance lithium-ion battery[J]. Polymers, 2021, 13(5): 837.
- [16] LI Z Y, OTTMANN A, ZHANG T, et al. Preparation of hierarchical C@MoS<sub>2</sub>@C sandwiched hollow spheres for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(8): 3987-3994.
- [17] LEE G H, KIM S J, KIM M C, et al. *In situ* formation of MoS<sub>2</sub>/C nanocomposite as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(95): 92259-92266.

(责任编辑:李艳)