

## 二硫化钼用作不对称型电化学电容器的负极材料

赵立平<sup>1,2</sup>, 王宏宇<sup>1</sup>, 齐 力<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘 要:** 利用二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )在较低电势范围内可逆储锂的现象, 采用二硫化钼作为负极材料, 和活性炭(AC)正极材料配伍, 组装成混合型电化学电容器, 在锂基有机系电解液中其电压可高达 3.4 V。使用 XRD 和 SEM 等测试手段对负极材料的物性进行了表征, 探讨了负极材料的储能机理, 并考察了正负极质量比对负极储锂容量的影响。电化学性能测试结果显示电容器具有较高能量密度和功率密度, 分别达到 28.7 Wh/kg 和 1203.4 W/kg, 电容器也表现出较好的循环稳定性, 在 0.4 A/g 电流密度下, 经 1000 次循环后容量保持率高达 76.6%。

**关 键 词:** 二硫化钼; 活性炭; 电化学电容器; 负极材料

中图分类号: TM53

文献标识码: A

## MoS<sub>2</sub> Being Used as Negative Electrode for Asymmetric Electrochemical Capacitors

ZHAO Li-Ping<sup>1,2</sup>, WANG Hong-Yu<sup>1</sup>, QI Li<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:**  $\text{MoS}_2$  was adopted as a negative electrode material for the asymmetric electrochemical capacitors of  $\text{MoS}_2$ /activated carbon (AC) using  $\text{Li}^+$ -based organic electrolytes. This type of capacitors possesses the working voltage as high as 3.4 V. The physical properties of the negative electrode were characterized by XRD and SEM, etc. The charge storage mechanism at the negative electrode was studied and the effect of weight ratio of AC/ $\text{MoS}_2$  was investigated. The electrochemical performance tests reveal that the capacitors have relatively high energy density and power density, i.e., 28.7 Wh/kg and 1203.4 W/kg, respectively. The capacitors also show good cycle stability, displaying a 76.6% capacity retention after 1000 cycles at current density of 0.4 A/g.

**Key words:** molybdenum disulfide; activated carbon; electrochemical capacitors; negative electrode material

近年来, 混合型电化学电容器已逐步取代传统双电层电容器而成为有前景的新型储能装置。混合型电容器是指两电极采用两种电化学性质完全不同的电极材料组合而成的电容器, 其中一极采用传统双电层电容器用的多孔碳电极材料, 另一极采用电池型电极材料。与传统双电层电容器相比, 混合型电容器的工作电压和容量更高, 因此具有更高的能量密度<sup>[1-4]</sup>。

尽管在电化学电容器中已经采用了很多电池型

电极材料, 但  $\text{MoS}_2$  应用报导很少。二硫化钼凭借其独特的结构和性质, 在催化及摩擦学等领域被广泛应用和研究<sup>[5-7]</sup>。它在电源领域的应用起源于 20 世纪 80 年代, 起初被用作二次锂电池正极材料<sup>[8-10]</sup>, 但是为了延长电池循环寿命,  $\text{MoS}_2$  电极的锂嵌入电位必须控制在高于 1 V(vs- $\text{Li}/\text{Li}^+$ )的电势范围。随后研究者发现,  $\text{MoS}_2$  在更低电势范围内可以拥有更高的储锂容量<sup>[11]</sup>。随着研究的深入, 研究者又发现将  $\text{MoS}_2$  制备成纳米尺度<sup>[12-17]</sup>并与碳高效复合<sup>[18-22]</sup>可

收稿日期: 2012-10-22; 收到修改稿日期: 2013-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(21173206); 国家重大科学研究计划(2011CB935702, 2012CB932800)

National Natural Science Foundation of China (21173206); 973 Program (2011CB935702, 2012CB932800)

作者简介: 赵立平(1986-), 女, 博士研究生. E-mail: zhaolp@ciac.jl.cn

通讯作者: 王宏宇, 研究员. E-mail: hongyuwang@ciac.jl.cn

以延长循环寿命并提高倍率特性。因此近年来制备纳米级  $\text{MoS}_2$  电极材料又再度成为锂离子电池研究中的热点。

迄今为止, 软炭(soft carbon)<sup>[23-24]</sup>与尖晶石型钛酸锂( $\text{Li}_5\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ )<sup>[25-26]</sup>是最具代表性的锂离子电容器候选负极材料。但是软炭负极储锂电势偏低(接近于锂金属), 在电容器大电流充电时在该负极表面易析出锂金属, 造成潜在的安全隐患。钛酸锂导电率低, 必须制备成纳米尺度(缩短锂离子扩散路径), 甚至表面包覆炭(增强粒子间的电子导电性)来保障其功率特性, 但是制备工艺比较繁琐并且合成的产物比较少, 难以工业化。鉴于  $\text{MoS}_2$  具有特殊的层状结构、相对较高的锂嵌入电位和较高的导电性, 有可能避免软炭和尖晶石型钛酸锂负极材料的不足, 本工作试图将  $\text{MoS}_2$  用作电化学电容器的负极材料, 与 AC 正极材料配伍, 采用 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$  作为电解液, 组装成一种新型的不对称型电容器。研究在该不对称型电容器中  $\text{MoS}_2$  储存电荷的机理, 并探讨对器件电化学特性影响的因素。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

负极材料为商业化  $\text{MoS}_2$ (上海阿拉丁试剂), 正极材料 AC(日本 Kureha 公司, PW15M13130), 溶剂 PC(美国 Sigma Aldrich 公司)和电解质盐  $\text{LiPF}_6$ (英国 Alfa Aesar 公司)。

### 1.2 负极材料表征

采用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ )对  $\text{MoS}_2$  进行 XRD 测试, 波长 0.154 nm, 扫描范围  $10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ 。采用荷兰飞利浦公司的 XL-30 ESEM 型扫描电子显微镜测试  $\text{MoS}_2$  形貌和颗粒尺寸, 加速电压为 20 kV。

### 1.3 电极制备

将活性物质(正极 AC, 负极  $\text{MoS}_2$ )、聚偏二氟乙烯(PVDF)和乙炔黑(Super-P)按质量比 8:1:1 混合, 加适量 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调浆, 采用上海普申化工机械有限公司生产的 AFA-II 型自动涂膜器将调好的浆料涂敷到铝箔上, 干燥后将其冲压成面积为  $1.0\text{ cm}^2$  的电极圆片, 再在  $130^\circ\text{C}$  真空干燥。其中含活物质约 2.5 mg。

### 1.4 电化学性能测试

(1) 半电池组装:  $\text{MoS}_2$  电极为正极, 金属 Li 电极为负极, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$  溶液为电解液, 构成半电池。

(2) 电容器组装: 分别以 AC 和  $\text{MoS}_2$  电极为正

负极, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$  溶液为电解液, 构成电容器。

(3) 三电极组装: 分别以 AC 和  $\text{MoS}_2$  电极作为正负极, Li 电极作为参比电极, 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-PC}$  溶液。上述扣式电池均采用两层玻璃纤维为隔膜, 电池壳型号为 CR2032, 组装环境为充满 Ar 气手套箱, 测试温度为室温, 采用武汉金诺公司的 LAND CT2001A 电池测试系统进行电化学性能测试, 测试电流密度为 0.4 A/g(Ragone plots 特性测试除外), 正负极活性物质质量比均选为 1:1(考查正负极质量比对容量影响时除外),  $\text{MoS}_2/\text{AC}$  电容器电压范围为 0~3.4 V, AC/AC 电容器电压范围为 0~2.7 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 负极材料表征

图 1 为  $\text{MoS}_2$  的 XRD 图谱, 特征衍射峰可归属为  $2\text{H-MoS}_2$ , 与标准卡片 JCPDS 37-1492 一致。从图 1 可以看出, 衍射峰尖锐, 说明  $\text{MoS}_2$  结晶性良好, 最强峰(002)的出现说明其具有层状结构<sup>[27]</sup>。图 2 为负极材料  $\text{MoS}_2$  扫描电镜图, 由图 1 可见  $\text{MoS}_2$  呈片状, 厚度约  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 长度约为  $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。

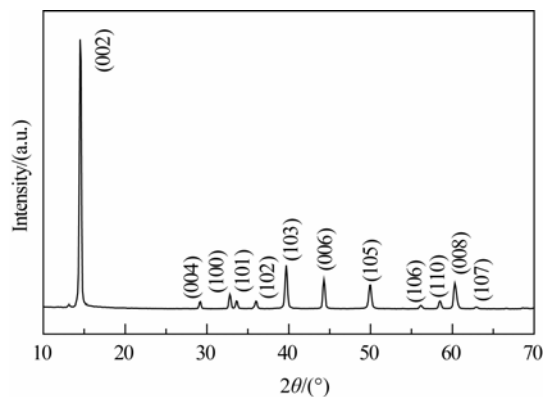


图 1 负极材料  $\text{MoS}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of negative electrode material  $\text{MoS}_2$

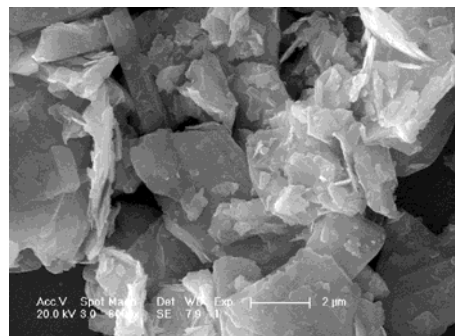
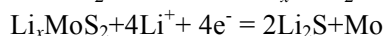
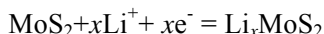


图 2 负极材料  $\text{MoS}_2$  扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of negative electrode material  $\text{MoS}_2$

## 2.2 MoS<sub>2</sub> 电极充放电机理分析

目前关于 MoS<sub>2</sub> 用作锂电池正极材料的充放电机理已有许多研究<sup>[8,11,13,18,20-21]</sup>。图 3 是 MoS<sub>2</sub> 单电极的充放电曲线,第一次放电曲线在 1.0 V 处的平台是由于 Li<sup>+</sup>插嵌进入 MoS<sub>2</sub> 层状结构中产生的,以范德华力连接的 S-S 键断裂,被 Li-S 键取代,形成 Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>,产生约 180 mAh/g 的容量,与 MoS<sub>2</sub> 的理论容量(167 mAh/g<sup>[18]</sup>)符合,由此证明此时仅有 1 mol Li<sup>+</sup>插嵌,随后 Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> 分解为 Mo 原子和 Li<sub>2</sub>S。整个放电反应可以用下面两步反应表示:



充电曲线仅在 2.3 V 处出现一个平台,是由 Li<sub>2</sub>S 氧化为 S 产生的。

## 2.3 电容器电势窗分析

图 4 是三电极体系的恒流充放电曲线,正极的最高可用电位和负极的最低可用电位决定电化学电容器的最高工作电压。正负极活性物质质量相等时,正极 AC 相对锂金属参比电极的最高电压约为 4.4 V,

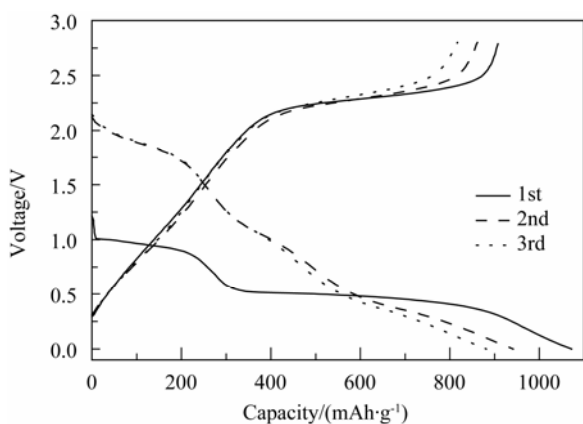


图 3 Li/MoS<sub>2</sub> 电池的充放电曲线

Fig. 3 Charge/discharge curves of Li/MoS<sub>2</sub> cell in the voltage range of 0–2.8 V (0.4 A/g)

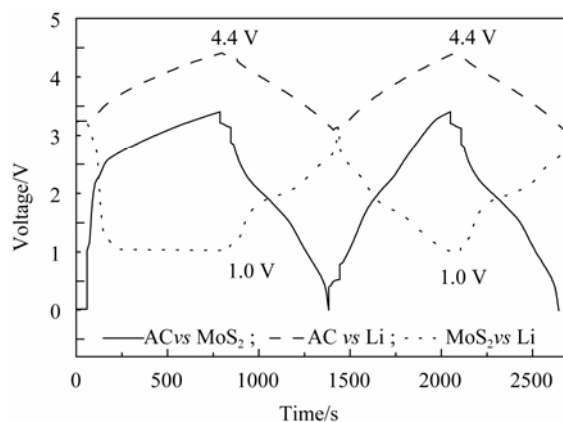
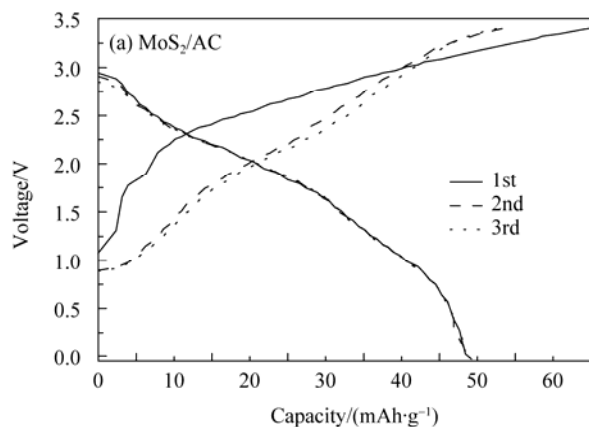


图 4 MoS<sub>2</sub>/AC 电容器恒流充放电电势图

Fig. 4 Potential profiles of MoS<sub>2</sub>/AC capacitor during the galvanostatic charge/discharge process (0.4 A/g, weight ratio of AC/MoS<sub>2</sub>=1, lithium metal as reference electrode)

负极 MoS<sub>2</sub> 相对锂金属参比电极的最低电压约 1.0 V, 上述两个过程保证了 MoS<sub>2</sub>/AC 电容器的工作电压为 0~3.4 V。

## 2.4 电容器充放电曲线分析

图 5 为混合型电容器 MoS<sub>2</sub>/AC 和对称型电容器 AC/AC 的充放电曲线,通过比较可知,混合型电容器 MoS<sub>2</sub>/AC 的放电电压(0~3.4 V)高出对称型电容器 AC/AC(0~2.7 V),且混合型电容器充放电曲线为非线性变化,而对称型电容器 AC/AC 充放电曲线则主要呈现线性变化,这主要是由于 MoS<sub>2</sub> 和 AC 的储能机理不同。在混合型电容器中,活性炭正极在充电时利用双电层原理吸收阴离子 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,放电时相反;MoS<sub>2</sub> 负极在充电时锂离子嵌入而在放电时锂离子脱出,发生了法拉第反应,存在一定的充放电电势平台。而活性炭是物理吸附,其电势变化呈线性。需要说明的是,混合型电容器 MoS<sub>2</sub>/AC 的第一次充电曲线与后面均不同,原因是在负极上发生的反应不同,如前述讨论。

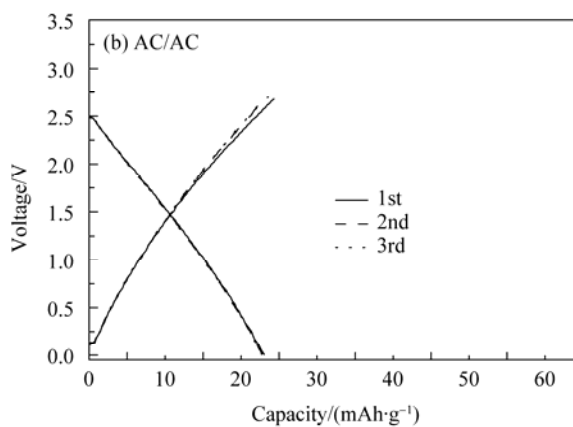


图 5 MoS<sub>2</sub>/AC (a)和 AC/AC (b)电容器的充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge curves for MoS<sub>2</sub>/AC (a) and AC/AC(b) capacitor (0.4 A/g, weight ratio of +/- =1)

## 2.5 正负极质量比对容量的影响

电极活性材料用量比与两电极的容量有关, 只有在适当的配比下, 电容器才能够安全地使用并且表现出良好的电化学性能<sup>[28-29]</sup>。为了得到理想的结果, 需增大正极活性炭的用量, 以使得组成电容器两极的两种电极材料保持容量匹配, 使此条件下电容器具有良好的循环性能和尽可能大的容量。因此需调整正负极活性物质质量比, 以使两极容量均充分发挥。图 6 比较了首次放电容量与正负极质量比的关系, 由图可知, 在低比率下, 放电容量随正负极质量比升高而显著增加, 继续增大正极质量, 电容器的放电容量缓慢增加并趋于平稳。发生这种现象的原因是随正负极质量比的提高, 储锂容量增大。

## 2.6 Ragone plots 特性

能量密度和功率密度是衡量电化学电容器性能的两个重要指标, 其中:

能量密度(Wh/kg)=放电能量(Wh)/正负极活性物质总质量(kg);

功率密度(W/kg)=功率(W)/正负极活性物质总质量(kg), 其中:

功率(W)=放电中压(V)×测试电流(A)。

依次以 0.1、0.4、0.7、1、2、3、4、5、6 和 7 mA 为测试电流对电容器进行充放电测试, 每个测试电流下都可以直接从 LAND 测试系统中直接读出一个放电能量和放电中压数据, 代入上述公式即可计算出对应测试电流下的能量密度和功率密度。分别以功率密度和能量密度为横纵坐标作图即得到电容器的 Ragone plots 曲线。通过图 7 可知, MoS<sub>2</sub>/AC 混合电容器的能量密度和功率密度均高出 AC/AC 对称电容器很多。MoS<sub>2</sub>/AC 混合型电容器功率密度由 18.4 W/kg 变为 1203.4 W/kg 时, 与之相对应的能量密度从 28.7 Wh/kg 变为 15.2 Wh/kg; 而 AC/AC 对称电容器功率密度由 12.6 W/kg 变为 500.2 W/kg 时, 与之相对

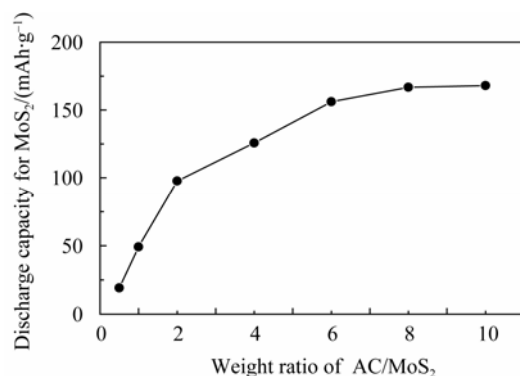


图 6 首次放电容量与 AC/MoS<sub>2</sub> 质量比的关系  
Fig. 6 Dependence of AC/MoS<sub>2</sub> weight ratio on the first cycle discharge capacity(0.4 A/g)

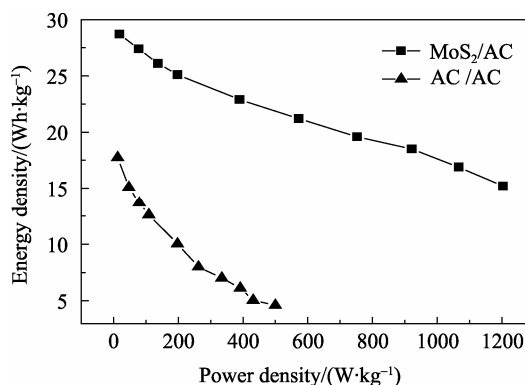


图 7 MoS<sub>2</sub>/AC 和 AC/AC 电容器的 Ragone plots 曲线  
Fig. 7 Ragone plots of MoS<sub>2</sub>/AC and AC/AC capacitors (weight ratio of +/- =1)

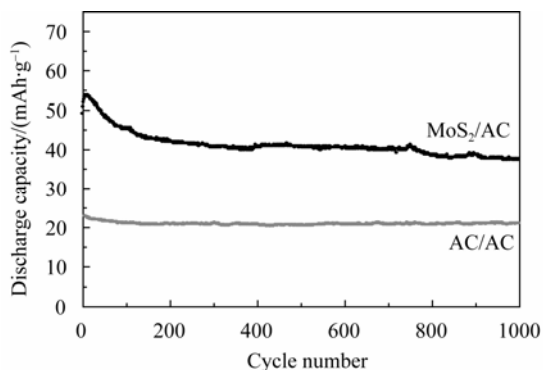


图 8 MoS<sub>2</sub>/AC 和 AC/AC 电容器的循环稳定性曲线  
Fig. 8 Cycle stability curves of MoS<sub>2</sub>/AC and AC/AC capacitors (0.4 A/g, weight ratio of +/- =1)

应的能量密度则从 17.8 Wh/kg 变为 4.6 Wh/kg。

## 2.7 循环稳定性

图 8 是 MoS<sub>2</sub>/AC 和 AC/AC 电容器的循环稳定性曲线, 由图可知, MoS<sub>2</sub>/AC 电容器经过 1000 次循环后容量略有衰减, 但其放电容量仍高达 37.5 mAh/g (保持率 76.6%), 而且随着循环次数延长, 其衰减趋势变缓。而 AC/AC 电容器容量虽然平稳, 但是仅有 20.8 mAh/g, 远低于 MoS<sub>2</sub>/AC 电容器。

## 3 结论

1) MoS<sub>2</sub>/AC 混合型电化学电容器具有较高工作电压(3.4 V), 较高功率密度(1203.4 W/kg)和能量密度(28.7 Wh/kg)。经过 1000 次循环后容量保持率高达 76.6%。

2) 正极活性炭和负极 MoS<sub>2</sub> 质量比会影响嵌锂程度, 从而影响 MoS<sub>2</sub>/AC 混合型电化学电容器容量。

MoS<sub>2</sub> 可以成为优异的电化学电容器负极材料, MoS<sub>2</sub>/AC 混合型电化学电容器电极材料来源广泛, 价格便宜, 有巨大的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] Chen P C, Shen G Z, Shi Y, *et al.* Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes. *ACS Nano*, 2010, **4**(8): 4403–4411.
- [2] An K H, Kim W S, Park Y S, *et al.* Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(5): 497–499.
- [3] Pell W G, Conway B E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *J. Power Sources*, 2004, **136**(2): 334–345.
- [4] Sikha G, Popov B N. Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system. *J. Power Sources*, 2004, **134**(1): 130–138.
- [5] PEI Xiao-Ke, LIN Bi-Zhou, ZHANG Jin-Fei, *et al.* Synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> composites pillared by hydroxy-Fe-Al oligocations. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1329–1336.
- [6] LIANG Hong-Xun, LV Jin-Jun, LIU Wei-Min, *et al.* Study on self-lubrication ceramic of Y-TZP/MoS<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(1): 207–213.
- [7] LIU Hui-Wen, XUE Qun-Ji. High temperature lubrication of TZP ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12**(5): 681–686.
- [8] Jacobson A J, Chianelli R R, Whittingham M S. Amorphous molybdenum-disulfide cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**(12): 2277–2278.
- [9] Kazuma K, Tomohiko I, Kaoru I, *et al.* Degradation mechanism due to decomposition of organic electrolyte in Li/MoS<sub>2</sub> cells during long cycling. *J. Power Sources*, 1998, **70**(2): 235–239.
- [10] Julien C, Sekine T, Balkanski M. Lattice dynamics of lithium intercalated MoS<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 1991, **48**(3/4): 225–229.
- [11] Fang X P, Hua C X, Guo X W, *et al.* Lithium storage in commercial MoS<sub>2</sub> in different potential ranges. *Electrochimica Acta*, 2012, **81**(10): 155–160.
- [12] 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. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(15): 2840–2846.
- [13] Dominko R, Arçon D, Mrzel A, *et al.* Dichalcogenide nanotube electrodes for Li-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(21): 1531–1534.
- [14] Du G D, Guo Z P, Wang S Q, *et al.* Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(12): 1106–1108.
- [15] Wang S Q, Li G H, Du G D, *et al.* Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery applications. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, **18**(6): 910–913.
- [16] Feng C Q, Ma J, Li H, *et al.* Synthesis of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) for lithium ion battery applications. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(9): 1811–1815.
- [17] Murugan A V, Quintin M, Delville M H, *et al.* Exfoliation-induced nanoribbon formation of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT between MoS<sub>2</sub> layers as cathode material for lithium batteries. *J. Power Sources*, 2006, **156**(2): 615–619.
- [18] Chang K, Chen W X. *In situ* synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(3): 4252–4254.
- [19] Xiao J, Choi D, Cosimbescu L, *et al.* Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(16): 4522–4524.
- [20] Chang K, Chen W X, Ma L. Graphene-like MoS<sub>2</sub>/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(3): 6251–6257.
- [21] Chang K, Chen W X. Single-layer MoS<sub>2</sub>/graphene dispersed in amorphous carbon: towards high electrochemical performances in rechargeable lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(9): 17175–17184.
- [22] Santa Ana M A, Mirabal N, Benavente E, *et al.* Electrochemical behavior of lithium intercalated in a molybdenum disulfide-crown ether nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 2007, **53**(4): 1432–1438.
- [23] Kim I T, Egashira M, Yoshimoto N, *et al.* Combination of alkali-treated soft carbon and activated carbon fiber electrodes for asymmetric electric double-layer capacitor. *Electrochemistry*, 2012, **80**(6): 415–420.
- [24] Ohta T, Kim I T, Egashira M, *et al.* Effects of electrolyte composition on the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon as an electric double-layer capacitor electrode. *J. Power Sources*, 2012, **198**(10): 408–415.
- [25] Ni J F, Yang L X, Wang H B, *et al.* A high-performance hybrid supercapacitor with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C nano-composite prepared by *in situ* and *ex situ* carbon modification. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**(8): 2791–2796.
- [26] Lee B G, Yoon J R. Preparation and characteristics of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material for hybrid supercapacitor. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 2012, **7**(2): 207–211.
- [27] Manish C, Gehan A J A. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 2000, **407**(6801): 164–167.
- [28] Li J L, Gao F. Analysis of electrodes matching for asymmetric electrochemical capacitor. *J. Power Sources*, 2009, **194**(2): 1184–1193.
- [29] Wang H Y, Yoshio M. Performance of AC/graphite capacitors at high weight ratios of AC/graphite. *J. Power Sources*, 2008, **177**(2): 681–684.