

石墨烯-二硫化钼复合负极材料的制备及性能研究

刘战强, 唐宇峰, 林天全, 毕 辉, 于刘涛, 黄富强

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 借助机械球磨法, 成功地利用层状硫化物 MoS_2 对膨胀石墨实现了有效剥离, 得到石墨烯与 MoS_2 的复合材料。球磨处理后, 元素 C 均匀地分散在复合材料中。 MoS_2 与膨胀石墨的质量比越高, 得到的复合材料中具有石墨烯特征的石墨就越多, 但相应的石墨烯的缺陷也越多。优化后的复合材料用作锂离子电池负极材料时显示出良好的电池性能, 在小倍率 0.1 Ah/g 电流密度下充放电循环 70 次后, 电池容量仍保持在~ 570 mAh/g; 在大倍率 1 A/g 电流密度下充放电循环 55 次后, 电池容量仍能保持在~ 450 mAh/g。

关 键 词: MoS_2 ; 石墨烯; 负极材料; 机械球磨

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Graphene- MoS_2 Composite Anode Materials

LIU Zhan-Qiang, TANG Yu-Feng, LIN Tian-Quan, BI Hui, YU Liu-Tao, HUANG Fu-Qiang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: To meet the high performances of lithium ion batteries, it is very important to develop novel anode materials with high electrochemical capacity to replace the current carbon based materials. Molybdenum disulfide is widely known as a potential anode material and graphene is an effective additive for achieving the electrochemical properties of MoS_2 . In this study, with the aid of mechanical milling, edge-opened graphite was designed to be exfoliated into graphene by layered MoS_2 to form composite anode materials, Gr/ MoS_2 . This method was applicable to prepare Gr- MoS_2 composites in large scale. The composite anode samples were characterized by XRD, SEM, EDS, HRTEM, Raman spectra, electrochemical testing. The results showed that the graphite with large size disappeared and element carbon was uniformly distributed in the ball-milling treated composite. With increase of the mass ratio of MoS_2 to edge-opened graphite, the content of graphene in the obtained composite increased, but with more defects existed in the structure. The optimized Gr- MoS_2 composites displayed good charge/discharge character and the capacity still maintained at 450 mAh/g after 55 charge/discharge cycles at a current density of 1 A/g.

Key words: MoS_2 ; graphene; anode material; mechanical milling

随着锂离子二次电池的广泛使用, 对电池的安全性和储能密度提出了更高的要求。为了提高锂离子电池的安全性, 以不燃的固体电解质代替易燃的常规液体电解质是最直接有效的途径。目前, 硫基固体电解质具有较高的锂离子电导率, 是比较有应

用前景的液体电解质替代材料。硫化物的负极材料与硫基固体电解质具有良好的匹配性。目前常用的碳负极材料的容量仅为~370 mAh/g, 远远小于现已发现的一些硫化物负极材料的容量^[1], 如层状结构的 MoS_2 (二硫化钼)的理论容量可达到 1000 mAh/g

收稿日期: 2015-09-11; 收到修改稿日期: 2015-10-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(91122034; 21203234)

National Natural Science Foundation of China (91122034; 21203234)

作者简介: 刘战强(1976-), 男, 博士, 高级工程师. E-mail: liuzq@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 黄富强, 研究员. E-mail: huangfq@mail.sic.ac.cn

以上^[2]。高锂离子扩散和良好导电性的特性使得 MoS_2 具有较好的倍率容量以及循环稳定性。然而在电池实际工作过程中, 由于 MoS_2 的体积膨胀会造成一定的容量衰减, 从而影响电池的整体性能。为了提高锂离子电池的储能密度, 许多研究工作将 MoS_2 与碳材料复合进行性能改善, 其中与石墨烯形成复合负极材料后, 其循环稳定性得到大幅提升^[3-7]。但是 MoS_2 与石墨烯的复合方法基本都是采用液相法, 这样就造成制备工艺复杂、成本高, 且不易于大批量生产。

机械球磨可以连续高效地提供切向机械力, 如果在球磨时添加与石墨层有“粘性”的物质, 如 S 单质, 在机械球磨的切向力作用下就可以大量剥离出石墨烯^[8-9]。作为典型的层状过渡金属化合物, MoS_2 具有类似层状石墨的结构。首先 Mo 原子层夹在两个 S 原子层之间形成类似三明治的结构, 然后这些三层结构再形成叠层结构, 三层结构之间通过范德华力结合在一起^[10]。研究发现, 一些原子或者分子能够嵌入到这些 MoS_2 单层之间^[11]。那么 MoS_2 是否具有类似单质 S 的效果而实现剥离石墨烯? 本工作采用机械球磨对 MoS_2 与膨胀石墨的混合物进行处理, 以期在借助 MoS_2 剥离石墨烯的同时, 层状 MoS_2 也被剥离成更薄的片体, 从而得到 MoS_2 与石墨烯的复合负极材料。

1 实验方法

1.1 样品的合成

分别按质量比为 10:1 (A)、5:1 (B)、2.5:1 (C) 将 MoS_2 与膨胀石墨均匀混合, 置于玛瑙球磨罐中, 然后按球料比为 10:1 加入玛瑙球。将球磨罐密封固定在行星式球磨机内, 在 300 r/min 转速下球磨 24 h 获得 Gr- MoS_2 复合材料。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射来标定 Gr- MoS_2 材料的晶体结构 (XRD, Bruker D8 Focus), 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $10^\circ\sim70^\circ$ 。利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6510) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010F, 操作电压为 200 kV) 表征材料的微观结构和形貌。元素成份由配备在 SEM 上的 X 射线能谱仪 (EDS, Oxford INCA) 分析。采用拉曼光谱 (Renishaw inVia Raman Microscope, 激发波长为 514.5 nm) 表征材料中石墨烯的结构。

通过组装 CR2025 型钮扣电池的充放电循环测

试对 Gr- MoS_2 材料进行电化学性能表征。钮扣电池中锂片作为对电极和参比电极, Celgard-2502 膜为电池隔膜, 1 mol/L LiPF_6 (EC+DMC) 溶液为电解液, Gr- MoS_2 材料膜为工作电极 (复合材料、乙炔黑、PVDF 的质量比为 8:1:1)。

室温条件下, 于 0.05~3.0 V 电压范围内在 Land (CT2001A) 型电池充放电测试系统中进行电池的恒电流充放电循环测试。在电化学工作站 (CHI660C) 上分别测定钮扣电池的循环伏安 (CV) 曲线 (电压扫描速率是 0.25 mV/s) 以及交流阻抗谱 (AC, 交流电频率范围为 0.1 Hz~0.1 MHz)。

2 结果与讨论

2.1 Gr- MoS_2 复合材料物相及形貌分析

图 1 为样品 A、B 及 C 的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 每个样品的衍射图谱均由两组衍射峰构成, 分别对应于 MoS_2 和石墨。随着膨胀石墨比例的增加, 对应石墨的衍射峰强度明显增强。因此样品为膨胀石墨与 MoS_2 的混合物。

采用扫描电镜观察样品的微观形貌, 如图 2 所示, 当膨胀石墨含量较高时, 球磨后仍有少量的石墨片残留; 当 MoS_2 含量较高时, 膨胀石墨基本消失, 分散在片状的 MoS_2 中, 与 MoS_2 复合在一起。通过对比分析可以发现, 在样品 A 中, 膨胀石墨经过球磨 24 h 后被剥离成层数更少的石墨片, 说明片状 MoS_2 对膨胀石墨进行了有效的破碎和剥离; 而在相同球磨条件下, MoS_2 过少不能对膨胀石墨实现完全剥离。从图 2 还可以看到, MoS_2 片最大可达几个微米的尺寸, 厚度约在 100 nm 以内。图中箭头所指为没有被完全剥离的残余石墨片。

采用透射电镜对球磨样品 A 的微观形貌进行进一步表征。从图 3 可以看到, 膨胀石墨经过球磨剥

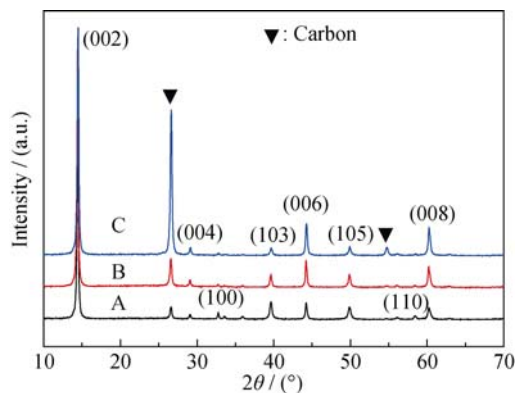


图 1 样品 A、B 及 C 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of sample A, B and C

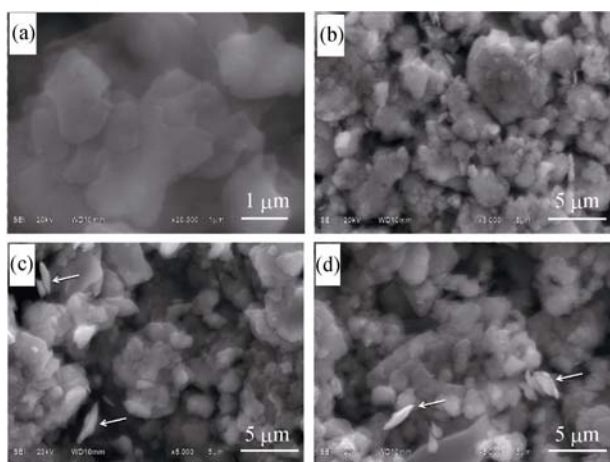


图2 样品 A、B 及 C 的扫描电镜微观形貌照片

Fig. 2 SEM images of the sample A, B and C

(a, b) Sample A; (c) Sample B; (d) Sample C

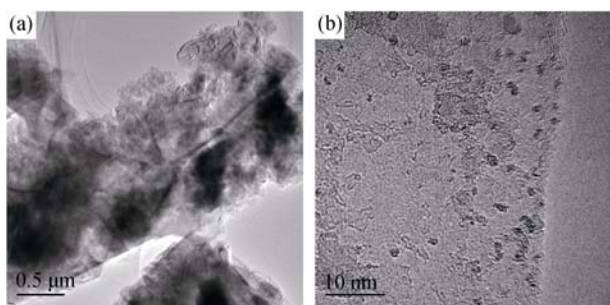


图3 样品 A 的透射电镜微观形貌照片

Fig. 3 TEM images of the sample A at different magnifications

离后, 层数基本在 10 层以下, 膨胀石墨经 MoS_2 辅助球磨剥离后转变成石墨烯。图 3 显示样品 A 中的 MoS_2 基本与得到的石墨烯(薄层石墨)复合在一起, 尺寸较大的 MoS_2 片被石墨烯包覆, 而小尺寸的 MoS_2 片附着在剥离出来的石墨烯片上。

为了考察球磨后样品 A 中石墨烯的分布, 采用电子能谱(EDS)对样品 A 进行表征。从图 4 可以看到元素 C 在测试范围内分布均匀, 说明球磨得到的

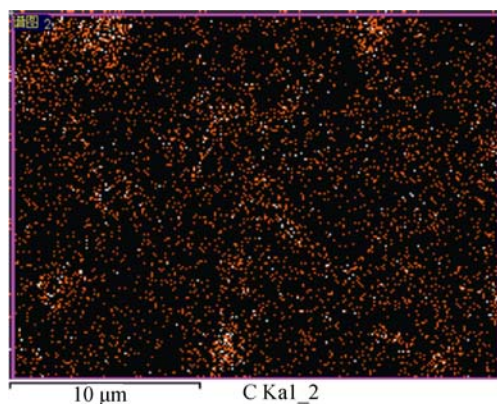


图4 样品 A 中的元素 C 分布图

Fig. 4 Elemental mapping for carbon in sample A

样品 A 中 MoS_2 与 C 是均匀混合。这对于提高 MoS_2 导电率、改善其电化学性能有促进作用。

采用 Raman 光谱对三个样品进行表征, Raman 光谱如图 5 所示。从图 5 可以看到石墨烯的三个特征峰, 即 D 峰 (1350 cm^{-1})、G 峰 (1580 cm^{-1}) 和 2D 峰 (2690 cm^{-1})。D 峰是 A_{1g} 呼吸模对应的拉曼峰, 表征石墨烯的无序性; G 峰是石墨的特征峰, 与 sp^2 杂化的碳原子的 E_{2g} 拉曼活性模相关; 2D 峰源于双声子双共振拉曼过程。一般主要通过 2D 峰的位置、半高宽以及 2D 峰与 G 峰的强度比 I_{2D}/I_G 来确定石墨烯的层数。石墨烯层数越多, 碳原子的 sp^2 振动越强, G 峰越高。随着 MoS_2 与膨胀石墨质量比的减小, 样品 2D 峰产生右移, 说明样品中石墨特性增强, 即石墨层数较厚。经过计算, 样品 A、B 及 C 的 I_{2D}/I_G 值分别为 0.42、0.29、0.25, 表明三个样品中的石墨层数逐渐增加, 这与由 2D 峰位置得到的结论一致, 即样品原料中 MoS_2 较少时不利于石墨烯的剥离。从图 5 还能看到样品 A 的 D 峰强度比样品 B 和 C 的峰强略高, 表明样品 A 中的石墨烯具有较多的缺陷, 这也充分证明样品 A 的球磨效果相对比较明显。除了石墨烯的特征峰, Raman 光谱左边还出现了 MoS_2 的特征峰(A_{1g} 与 E_{2g}^1 振动模)^[6]。

2.2 Gr- MoS_2 复合负极材料的电化学性能测试与讨论

图 6 为样品 A 电池在电流密度为 0.1 A/g 下的充放电曲线。首次放电容量约为 900 mAh/g , 有两个分别对应与 1.1 V 和 0.6 V 的放电平台: 1.1 V 左右的放电平台对应于锂离子的嵌入, 即 Li_xMoS_2 的形成 ($\text{MoS}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_x\text{MoS}_2$); 0.6 V 左右的放电平台对应于 Mo^{4+} 的进一步还原, 最终形成 Mo 和 Li_2S ($\text{Li}_x\text{MoS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4e^- = 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Mo/Li}_x$)。而对应于充电曲线分别有 1.7 V 和 2.3 V 两个充电氧化平台: 1.7 V

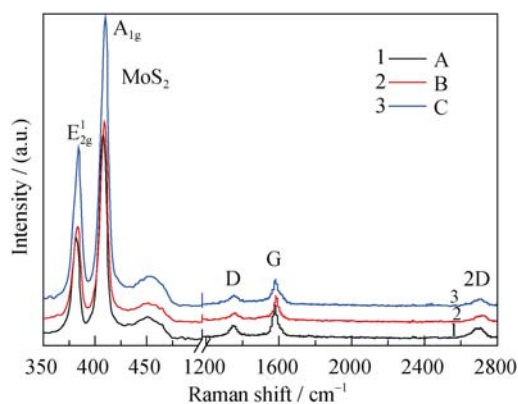


图5 样品 A、B 及 C 的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of sample A, B and C

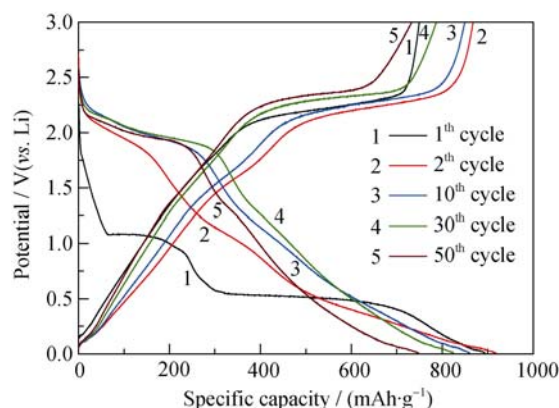


图 6 样品 A 电池在电流密度为 0.1 A/g 下充放电曲线,
Fig. 6 Discharge-charge profiles of sample A at current density of 0.1 A/g

左右的充电平台对应于 Mo 的脱锂; 2.3 V 左右的充电平台对应于 Li_2S 氧化成单质 S。经过首次充放电循环, MoS_2 完全转变成 Mo 单质和 S 单质。在随后的充放电循环中, 不再有 1.1 和 0.6 V 的放电平台, 而出现了 1.9、1.1 及 0.4 V 三个放电平台, 其中 1.9 V 左右的放电平台对应于 S 到 Li_2S 的转变; 1.1 V 左右的放电平台对应于 Li_xMoS_2 的生成; 0.4 V 左右的放电平台对应于 Mo^{4+} 的进一步还原而得到 Mo。

图 7 为 A、B 及 C 三个样品电池的前三次 CV 曲线, 与图 6 中的充放电循环曲线基本一致。阳极扫描曲线分别有 1.7 和 2.3 V 两个氧化电流峰, 阴极扫描曲线上分别有 1.9、1.1 及 0.4 V 这三个还原电流峰。连续循环测试结果显示 CV 曲线具有很高的重合度, 表明这三个样品对应的电池具有较高的稳定性, 进一步说明利用 MoS_2 与膨胀石墨球磨后得到 Gr- MoS_2 复合材料作为锂离子电池负极的可行性。

图 8 给出了 A、B 及 C 三个样品电池在不同充放电电流倍率下的循环稳定性能, 图中显示样品 A 电池具有相对较好的充放电循环稳定性, 而样品 B

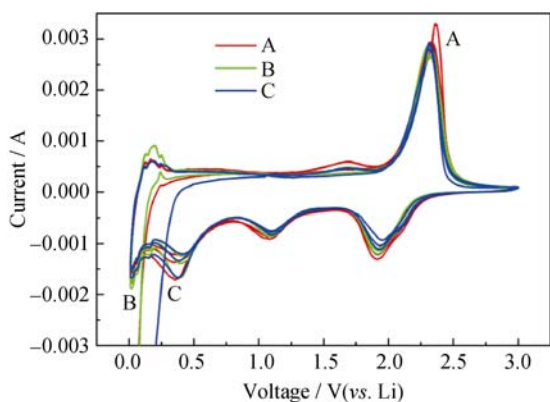


图 7 样品 A、B 及 C 电池的前三次循环伏安曲线
Fig. 7 Initial three CV curves of sample A, B and C

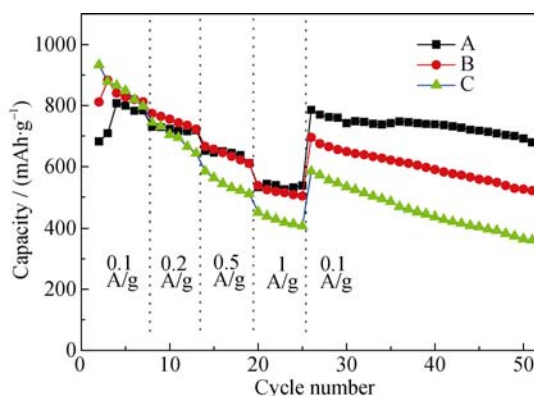


图 8 样品 A、B 及 C 电池的倍率性能测试
Fig. 8 Rate capability of sample A, B and C

和 C 电池的容量衰减相对较快。样品 A 电池在电流密度为 0.1 A/g 下充放电, 初始放电容量达 700 mAh/g, 经过两个充放电循环活化后其放电容量近 800 mAh/g, 即使在 1 A/g 电流密度充放电时, 容量仍可平稳地保持在 ~540 mAh/g。当电流密度重新设置为 100 mA/g 时, 电池的容量又恢复到 ~770 mAh/g 以上, 且循环稳定性良好。

图 9(a)为样品 A、B 及 C 电池在 1 A/g 电流密

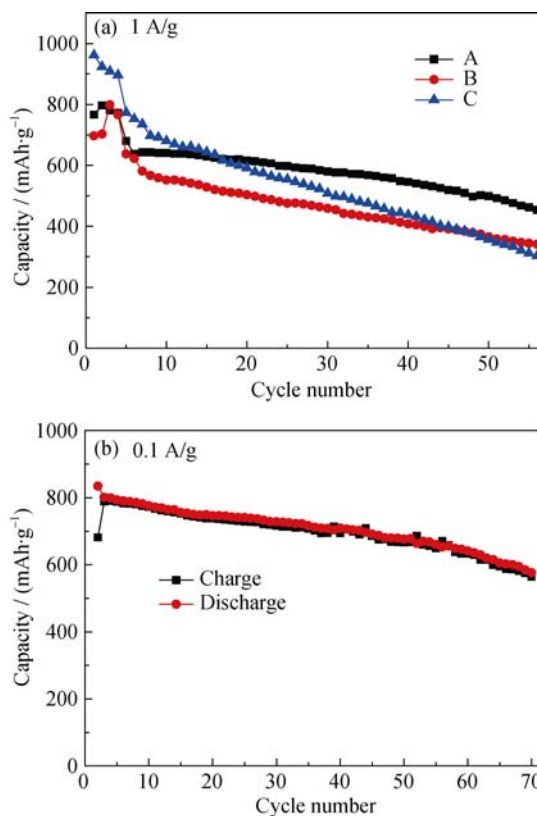


图 9 (a)样品 A、B 及 C 电池在 1 A/g 电流密度下充放电性能和(b)样品 A 在 0.1 A/g 电流密度下充放电性能
Fig. 9 Cycle performance of (a) sample A, B and C at a constant current density of 1 A/g and (b) samples A at a constant current density of 0.1 A/g

度下连续充放电的结果,图9b为样品A电池在0.1 A/g 电流密度下连续充放电的结果,测试结果显示,在1 A/g 电流密度条件下样品A 电池充放电循环稳定性较好,而样品B 和C 电池的容量衰减较快。充放电55 次后,样品A 电池容量仍能保持在~450 mAh/g,而样品B 和C 电池的容量仅为~340 和300 mAh/g。在小倍率0.1 Ah/g 电流密度下,样品A 电池充放电循环70 次后,容量仍保持在570 mAh/g。

通过交流阻抗谱进一步对样品A、B 及C 电池在充放电循环前后的内阻变化进行检测。如图10 所示,在充放电循环测试前,每条阻抗测试曲线都是由一个高频区的半圆和一条低频区的斜线构成。半圆对应于电极与电解液界面间电荷传输电阻,斜线对应于锂离子在电极中的扩散电阻^[4, 12]。显然在电池没有进行充放电前,样品A 电池的电荷传输电阻最小,样品B 电池的居中,而样品C 电池的最大,分别为15、36、77 Ω 。这样的结果与样品A 电池具有较好的充放电性能是一致的。电池在0.1 Ah/g 电流密度下充放电循环70 次后,再次进行阻抗谱测试可以发现每条测试曲线上在高频区多出一个半圆,即每条阻抗测试曲线包括由两个高频区的半圆和一条低频区的斜线。两个半圆分别对应于电极与电解

液界面间的SEI (Solid Electrolyte Interphase) 膜电阻^[13]和电荷传输电阻,也就是说经过充放电后,电极表面形成了一层SEI。三个样品电池的总内阻在充放电测试后分别为38、27、74 Ω ,虽然样品A 电池的数值居中而不是最小,但从阻抗谱中可以看出它具有对应于SEI 膜的比较完整的测试半圆,也即样品A 电池中SEI 膜构建质量好于样品B 或C 电池,因此样品A 电池具有较好的电池性能。

3 结论

1) 借助机械球磨法,成功地利用层状硫化物 MoS_2 实现对膨胀石墨的有效剥离,从而得到石墨烯与 MoS_2 的复合负极材料;

2) SEM 和 TEM 形貌表征表明, MoS_2 对膨胀石墨进行有效剥离后, MoS_2 与石墨烯(薄层石墨)复合在一起,较大尺寸点的 MoS_2 片被石墨烯包覆着,而尺寸较小 MoS_2 片附着在剥离出来的石墨烯片上;

3) MoS_2 与膨胀石墨的质量比越高,机械球磨后,得到的复合负极材料中具有石墨烯特征的石墨就越多,但相应的石墨烯的缺陷也越高;

4) 质量比为 MoS_2 : C = 10: 1 的样品具有较好的电池性能,在1 A/g 电流密度下充放电55 次后其容量仍能保持在~450 mAh/g。

参考文献:

- [1] JI L, LIN Z, ALCOUTLABI M, *et al.* Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**(8): 2682–2699.
- [2] STEPHENSON T, LI Z, OLSEN B, *et al.* Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**(1): 209–231.
- [3] ZHANG L, LOU XW. Hierarchical MoS_2 shells supported on carbon spheres for highly reversible lithium storage. *Chem Eur. J.*, 2014, **20**(18): 5219–5223.
- [4] CHANG K, CHEN W. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS_2 /graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 4720–4728.
- [5] ZHAO C, KONG J, YAO X, *et al.* Thin MoS_2 nanoflakes encapsulated in carbon nanofibers as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, **6**(9): 6392–6398.
- [6] MCCREARY K M, HANBICKI A T, ROBINSON J T, *et al.* Large-Area synthesis of continuous and uniform MoS_2 monolayer films on graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**(41): 6449–6454.
- [7] JING Y, ORTIZ-QUILES E O, CABRERA C R, *et al.* Layer-

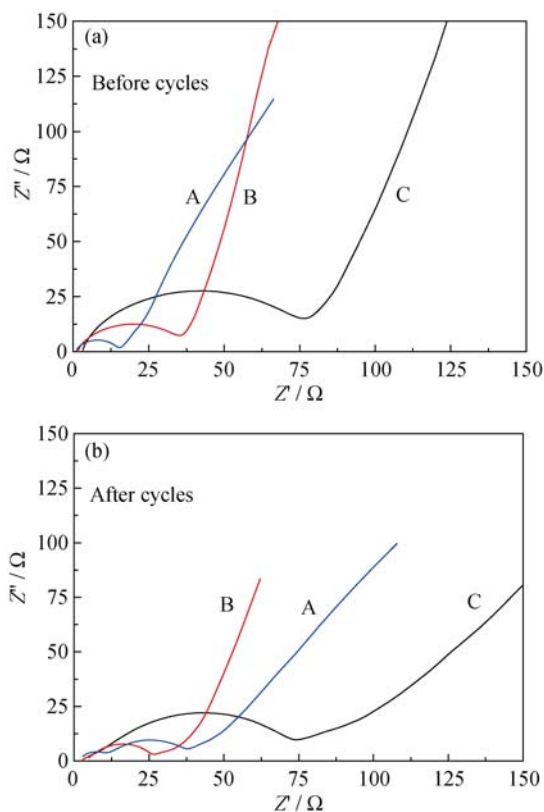


图10 样品A、B 及C 电池在充放电前后的交流阻抗谱
Fig. 10 Complex impedance spectra of sample A, B and C before (a) and after (b) discharge-charge cycles

- by-layer hybrids of MoS₂ and reduced graphene oxide for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, **147**: 392–400.
- [8] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Single-layer MoS₂ transistors. *Nat. nanotechnol.*, 2011, **6**(3): 147–150.
- [9] LIN T, TANG Y, WANG Y, *et al.* Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energ. Environ. Sci.*, 2013, **6**(4): 1283–1290.
- [10] LI Y, ZHOU Z, ZHANG S, *et al.* MoS₂ nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(49): 16739–16744.
- [11] WANG Z, LI H, LIU Z, *et al.* Mixed low-dimensional nanomaterial: 2D ultranarrow MoS₂ inorganic nanoribbons encapsulated in quasi-1D carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(39): 13840–13847.
- [12] YANG S, FENG X, ZHI L, *et al.* Nanographene-constructed hollow carbon spheres and their favorable electroactivity with respect to lithium storage. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(7): 838–842.
- [13] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M, *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, **147**(1): 269–281.