

准三维 MoS₂/graphene 复合材料储锂性能研究

梁 培, 邢 淞, 舒海波, 张 琳, 胡陈力

(中国计量学院 光学与电子科技学院 杭州 310018)

摘 要: 本研究以氧化石墨烯为前驱体, 利用钼酸钠和硫脲通过水热法在不同阳离子表面活性剂(C₁₄TAB, C₁₆TAB, C₁₈TAB)的辅助下合成得到 MoS₂/GF 复合结构。XRD 和 SEM 分析表明, MoS₂/GF 复合材料因阳离子表面活性剂的不同而呈现不同的结构和表面形貌; 电化学性能测试表明其结构和表面形貌对电极的容量、循环稳定性和倍率性能都有较大影响。相比于 C₁₆TAB 和 C₁₈TAB, C₁₄TAB 辅助合成的 MoS₂/GF 复合结构具有最高的首次放电容量(955 mAh/g), 50 次循环后仍保持 751 mAh/g 的可逆容量, 而且倍率性能更好。本研究揭示 MoS₂/GF 复合材料电化学性能的提升可归因于其独特的 particle-on-sheet 结构以及 MoS₂ 与石墨烯之间的协同作用。

关 键 词: 阳离子表面活性剂; MoS₂/GF 复合结构; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Analogous Three-dimensional MoS₂/Graphene Composites for Reversible Li Storage

LIANG Pei, XING Song, SHU Hai-Bo, ZHANG Lin, HU Chen-Li

(College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: MoS₂/GF composites were synthesized by hydrothermal method using graphene oxide (GO), sodium molybdate and thiourea as raw materials with assistance of different cationic surfactants (C₁₄TAB, C₁₆TAB, C₁₈TAB). The investigation of as-prepared samples by X-ray diffraction and scanning electron microscopy demonstrate that the composites have presented different morphologies and microstructures which may be resulted from the cationic surfactants. Electrochemical performances for reversible Li⁺ storage of the composites reveal that the capacities, cycling stability and rate capability are influenced by different morphologies and microstructures. Comparison to C₁₆TAB and C₁₈TAB assistance, the composite synthesized with C₁₄TAB assistance delivers a high first discharge capacity of 955 mAh/g and reversible capacity of 751 mAh/g after 50 cycles, showing excellent rate capability. The improvement in the electrochemical performances of the composites synthesized with C₁₄TAB assistance is attributed to its special particle-on-sheet structure and synergistic interactions between graphene and MoS₂.

Key words: cationic surfactants; MoS₂/GF composites; electrochemical performances; lithium ion battery

锂离子二次电池由于高能量密度、高功率密度、循环寿命长和使用温度范围宽等优点, 在移动设备、

电动汽车和航空航天等领域逐步得到广泛应用^[1]。随着这些领域技术不断发展, 对锂离子电池性能的要

收稿日期: 2015-08-28; 收到修改稿日期: 2015-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(61006051, 61177050); 浙江省科技厅公益技术应用研究(2013C31068); 2014 浙江省公益性技术应用研究(分析测试)(2014C37042)

National Natural Science Foundation of China (61006051, 61177050); Zhejiang Province Department of Public Welfare Technology Application Research Project (2013C31068); 2014 Zhejiang Province Public Welfare Technology Application Research (Analytical Test) Project (2014C37042)

作者简介: 梁 培(1982-), 男, 博士, 副教授. E-mail: plianguhust@gmail.com

求也越来越高。理论上电极材料很大程度决定了电池的性能^[2],目前商业锂二次电池普遍采用石墨作为阳极的原因是它具有原料丰富、价格低廉、化学稳定性高的优点^[3],但它可逆容量较小(372 mAh/g)^[4]和充放电时锂离子嵌入、脱嵌带来的显著体积变化等缺点使其在新一代锂离子电池中将逐渐被淘汰^[5]。因而具有优异物理和化学性质的二维层状材料引起了研究人员的兴趣,将二维层状材料用于锂离子电池阳极的可能性在于层间存在更多的扩散通道和更短的扩散路径,离子在充放电时可以实现快速嵌入和脱嵌^[6]。

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的典型二维层状材料^[7],拥有诸多作为电极材料时石墨所不可比拟的优点:良好的电导率、极高的电荷迁移率、较大的比表面积、出色的柔韧性和化学稳定性等^[8]。锂离子可逆存储容量和循环稳定性作为锂电池最主要的特征,往往都是电极材料研究的重点。Wang 等^[9]制备的石墨烯纳米片经过 100 次循环仍保持 460 mAh/g 的可逆存储容量,在循环稳定性和可逆存储容量方面较之石墨有了大幅提高,但这依然满足不了大功率器件的需求。

过渡金属二硫化物中的二硫化钼同样是二维层状材料中研究的热点,且它用于锂离子电池阳极材料时具有优良的表现^[10]。这得益于自身特殊的“三明治”结构:单层二硫化钼由三层原子层构成,钼原子层在中间,上下两层均为硫原子层,多层二硫化钼之间由弱的范德瓦耳斯力连接。这样的结构特征保证了锂离子可以较易嵌入和脱嵌而自身体积变化很小^[11]。但是高晶度的 MoS_2 同样受制于可逆存储容量过小(200 mAh/g)的缺点^[12]。

提升 MoS_2 可逆存储容量的方法很多,其中将 MoS_2 生长于合适的基底材料合成复合材料,从而大幅提高可逆存储容量是一种行之有效的办法。Zhou 等^[2]用水热法制备了二维层状 $MoS_2/graphene$ 材料,展现了更为出色的可逆存储容量和循环稳定性:经过 100 次循环后, $MoS_2/graphene$ 仍保留了 1063 mAh/g 的可逆容量。类石墨烯 MoS_2 和石墨烯之间高度匹配的微观结构使结构更坚固,协同作用优异,是储锂性能大幅提升的原因,同时石墨烯自身的高电导率、电子迁移率和出色的柔韧性使得两者的复合材料具有优秀的倍率特性和稳定的循环性能^[13]。

由于层状 $MoS_2/graphene$ 复合材料作为锂离子电池阳极材料时拥有诸多优异的性能,近来涌现了大量优于传统方法的 $MoS_2/graphene$ 复合材料的制

备方法。Chang 等^[14]利用 L-半胱氨酸辅助合成了层状 $MoS_2/graphene$ 复合材料, L-半胱氨酸的多官能团($-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COO^-$)可以用来连接金属离子或其它官能团。加热时, L-半胱氨酸也可以作为硫源和还原剂。本课题组利用硅钨酸表面活性剂合成了纳米花状 MoS_2 ,表明表面活性剂可以改变合成物的表面形貌^[15]。有文献报道阳离子表面活性剂用于辅助钼酸钠(Na_2MoO_4)和氧化石墨烯合成 $MoS_2/graphene$ 复合结构^[16],通过静电作用吸附于氧化石墨烯片的表面,从而有效解决了氧化石墨烯片和 MoO_4^{2-} 之间的不相容性。考虑到不同碳链长度和立体结构的阳离子表面活性剂会对二硫化钼的微观结构产生较大的影响,对 $MoS_2/graphene$ 复合材料的储锂性能也会造成较大影响,但究竟会产生何种影响,尚未见文献报道。

本研究采用阳离子表面活性剂的代表季铵盐中的十四烷基三甲基溴化铵($C_{14}TAB$)、十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}TAB$)和十八烷基三甲基溴化铵($C_{18}TAB$)辅助合成 $MoS_2/graphene$ 复合材料,并作为锂电池负极材料,研究了不同阳离子表面活性剂对 MoS_2/GF 复合材料的形貌和结构以及作为锂离子电池阳极材料的电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法^[17]制备氧化石墨烯,72 mg 石墨粉加入到 50 mL 浓硫酸中,超声搅拌 45 min 后,逐渐加入 3 g 的高锰酸钾。混合物搅拌 2 h 后用 80 mL 去离子水稀释,待溶液温度降至室温后把 10 mL 双氧水(30%)加入其中直到混合物的颜色由红棕色变为明黄色。在所得到的氧化石墨烯(GO)溶液中加入去离子水 100 mL,并超声搅拌 90 min 使之剥落成氧化石墨烯片(GOS),最后离心洗涤分离得到棕色悬浮液。

1.2 $MoS_2/graphene$ 复合材料的制备

C_xTAB (2.4 mmol)在搅拌中溶于 60 mL 去离子水,随后边搅拌边将已制备的 GOS(6 mmol)加入到 C_xTAB 溶液中。混合物搅拌 24 h 以便 C_xTA^+ 吸附于 GOS 表面。之后钼酸钠(3 mmol)在搅拌中溶于混合物,超声 30 min 后加入硫脲(12 mmol)并再次超声 30 min 以得到均匀的溶液。接着加入去离子水直至混合物的体积约为 120 mL(使得 C_xTAB 的浓度保持在 0.02 mol/L)并转移到 200 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 220℃ 反应 24 h。待反应釜自然冷却至室温后,

离心洗涤分离得到黑色固体产物, 用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次, 并在真空干燥箱中 80℃干燥 12 h。最后产物在管式炉中氩气氛围下 800℃热处理 2 h 得到样品。加入不同阳离子表面活性剂的样品分别记作 MoS₂/GF-C₁₄, MoS₂/GF-C₁₆, 和 MoS₂/GF-C₁₈。单独的 MoS₂ 的制备在不加入氧化石墨烯和阳离子表面活性剂的条件下重复上述步骤。同样, 单独的石墨烯薄片的制备在不加入钼酸钠和活性剂的条件下重复上述步骤。

1.3 物相和表面形貌分析

采用德国布鲁克 AXS 公司的 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相和晶型进行分析, 选用 Cu K α ($\lambda=0.1540562$ nm) 辐射, 扫描范围 5°~80°, 速度 8°/min。采用日立高新技术公司场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对样品的表面形貌进行观察。采用日立高新技术公司的透射电镜 (TEM) 对样品的微结构进行观察。

1.4 电化学性能分析

以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 活性物质 (样品)、导电剂 (乙炔黑) 和粘结剂 (聚偏氟乙烯 PVDF) 按照质量比 80:10:10 混合溶入 NMP 得到电极浆料。然后将电极浆料置于直径约 1.4 cm 的圆形铜箔之上, 用刮刀将其均匀涂布成片状并附着于铜箔表面, 制成的负极材料涂布层在烘箱中 110℃烘干 12 h。随后用压片机压牢使得活性物质和集流体之间紧密接触。电极材料的质量由铜箔涂布负极材料前后的增重计算得到, 活性物质的质量一般在 1.7~2.8 mg 之间。模拟电池采用购买的纽扣电池壳在充满氩气的手套箱中进行组装, 金属锂片为对电极和参比电极, 隔膜为聚丙烯薄膜, 电解液为 LiPF₆ (1.0 mol/L) 的 EC/DMC 溶液 (体积比 1:1)。采用 LAND 电池测试系统测试模拟电池的容量、循环性能和倍率性能, 电压截至区间为 0.01~3 V, 充放电电流密度为 100 mA/g。采用电化学工作站 (CHI 660E) 测试模拟电池的循环伏安 (Cyclic voltammogram, CV) 特性, 电压区间为 0.01~3 V, 扫描速度为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和形貌分析

图 1 为 800℃热处理 2 h 后不同阳离子表面活性剂辅助合成的 MoS₂/GF 复合材料的 XRD 图谱。石墨烯在 $2\theta=26.42^\circ$ 、 43.66° 、 53.26° 和 77.56° 的衍射峰与 Lin 等^[18]所示的石墨烯薄片基本符合, 显示其形貌应该是薄片。MoS₂ 在 $2\theta=14.22^\circ$ 、 33.1° 、 39.82° 、

58.62° 和 68.79° 的衍射峰分别与 2H 相 MoS₂ 的 (002)、(100)、(103)、(110) 和 (201) 晶面相符合 (JCPDS 卡号: 37-1492)。这些衍射峰在 MoS₂/GF-C₁₆ 复合结构上也得以体现, 但是 (002) 衍射峰相较于 MoS₂ 有所下降, 说明石墨烯薄片阻碍了 MoS₂ 在该方向上的堆积。

而 MoS₂/GF-C₁₄ 和 MoS₂/GF-C₁₈ 复合结构则没有表现出 (002) 衍射峰, (103) 衍射峰也受到明显抑制, 说明 MoS₂/GF-C₁₆ 复合结构比后两者拥有更好的 MoS₂ 结构。另外 MoS₂/GF-C₁₄, MoS₂/GF-C₁₆ 和 MoS₂/GF-C₁₈ 复合结构在 $2\theta=26.42^\circ$ 和 $2\theta=31.9^\circ$ 的衍射峰可能是阳离子表面活性剂的残留物, 这个现象和 Huang 等^[5]观察到的现象一致。

图 2 给出了纯 MoS₂、石墨烯薄片和不同阳离子辅助合成 MoS₂/GF 复合材料的 SEM 照片, 展示了三种不同阳离子表面活性剂对合成结构的影响。从图 2(a) 中可以看出石墨烯呈类片状, 这点与图 1 的分析结果吻合。图 2(b) 显示纯 MoS₂ 呈类球状。图 2(c~e) 中的 MoS₂/GF 复合材料整体显示出弯曲的褶皱形貌, 其中在图 2(c) 中用白色箭头或者圆圈标示出的是覆盖于石墨烯薄片表面细小的 MoS₂ 颗粒, 图 2(d,e) 的石墨烯薄片上都未观察到明显的球状或微粒状 MoS₂, 但结合 XRD 分析结果推测 MoS₂/GF-C₁₆ 和 MoS₂/GF-C₁₈ 复合结构中 MoS₂ 可能形成了更小的颗粒吸附于石墨烯表面。图 2 反映了不同阳离子表面活性剂的加入能够改变 MoS₂/GF 复合材料的表面形貌^[19]。

图 3 中的 TEM 和 HRTEM 照片更清晰地显示了 MoS₂/GF-C₁₄ 复合材料的微观结构。图 3(a,b) 低倍率 TEM 照片显示, MoS₂ 生长于石墨烯表面, 这与图

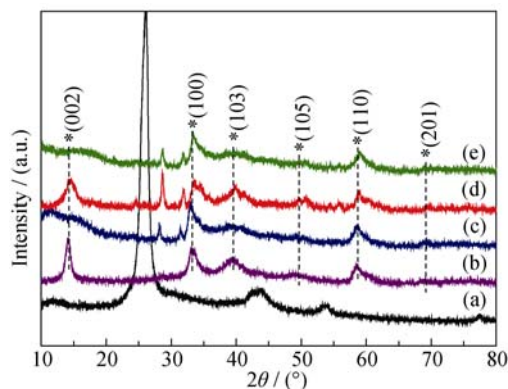


图 1 800℃热处理 2 h 后样品的 XRD 图谱 (a) 石墨烯薄片; (b) 纯 MoS₂; (c) MoS₂/GF-C₁₄ 复合材料; (d) MoS₂/GF-C₁₆ 复合材料; (e) MoS₂/GF-C₁₈ 复合材料

Fig. 1 XRD patterns of GF (a), bare MoS₂ (b), MoS₂/GF-C₁₄ (c), MoS₂/GF-C₁₆ (d), and MoS₂/GF-C₁₈ (e) composites after heat-treatment at 800℃ for 2 h

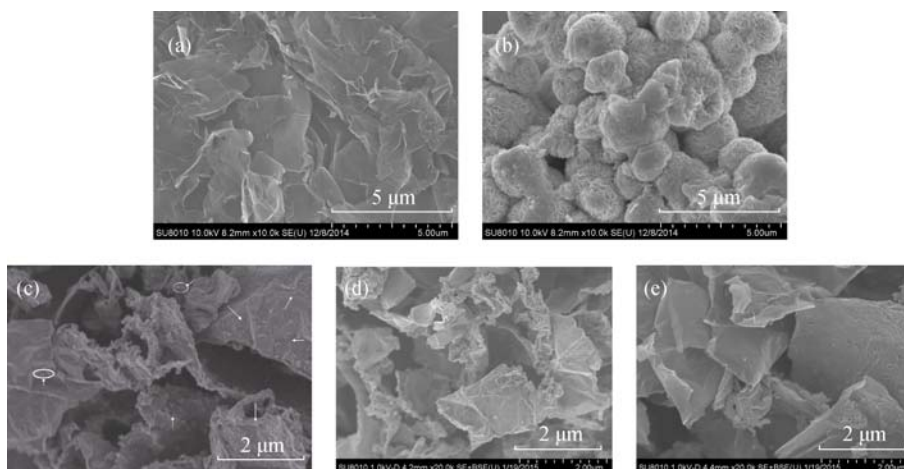


图 2 800°C热处理 2 h 后样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of GF(a), bare MoS₂(b), MoS₂/GF-C₁₄(c), MoS₂/GF-C₁₆(d), and MoS₂/GF-C₁₈(e) composites after heat treatment at 800°C for 2 h

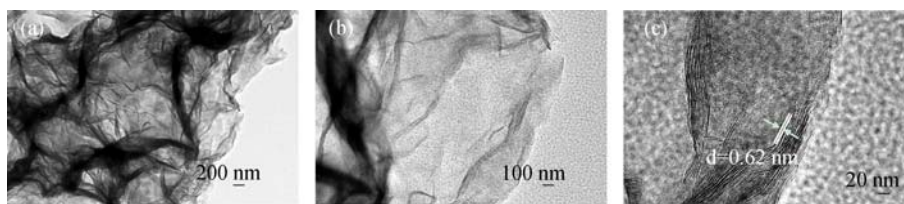
图 3 800°C热处理 2 h 后 MoS₂/GF-C₁₄ 复合材料的 TEM(a,b)和 HRTEM(c)照片

Fig. 3 TEM(a,b) and HRTEM (c) images of MoS₂/GF-C₁₄ composites after heat-treatment at 800°C for 2 h

2(c)的 SEM 相符合,从而证明了 MoS₂/GF-C₁₄ 复合结构的存在。图 3(c)的高倍率 TEM 显示了具有明显晶格条纹的层状结构边缘,且条纹间距约为 0.62 nm,这与六方晶系 MoS₂的(002)面相符。

为了更清晰的说明复合结构的生长原理,图 4 给出了阳离子表面活性剂辅助合成 MoS₂/GF 复合材料的原理图。将 C_xTAB 溶于 GO 后,在静电作用下 C_xTA⁺吸附于表面带负电荷的氧化石墨烯表面。将钼酸钠加入 C_xTAB 和 GO 的悬浮液后, C_xTA⁺可以帮助氧化石墨烯与 MoO₄²⁻更好地结合,形成 MoO₄²⁻-C_xTA⁺-GO 的复合物。220°C时硫脲将 GO 还原成石墨

烯薄片,同时作为硫源将 MoO₄²⁻还原成 MoS₂。最后将石墨烯薄片、MoS₂ 和 C_xTA 前驱体在氩气气氛下 800°C 热处理 2 h 得到最终产物 MoS₂/GF 复合材料。

2.2 电化学性能分析

为了研究不同阳离子表面活性剂对 MoS₂/GF 复合材料作为锂离子电池阳极材料性能的影响,复合材料电极经过了一系列电化学测试。图 5 为 MoS₂/GF 复合材料和纯 MoS₂ 电极在 100 mA/g 电流密度、0.01~3 V 电压条件下前 3 次充放电曲线图。同以往报道^[20]一致,第一次放电过程中有 1.2 和 0.7 V 两个明显的电压平台。前者归因于 Li⁺嵌入 MoS₂ 层间形成了 Li_xMoS₂ 复合物,后者则是 Li_xMoS₂ 分解得到的 Mo 纳米颗粒嵌入 Li₂S 矩阵引起。这一过程可以用公式 MoS₂+4Li⁺→Mo+2Li₂S 描述。在随后的充放电过程中,三个不明显的电压平台出现在 1.9、1.2 和 0.5 V 处,之后仅 2.2 V 处有一个明显的电压平台。不同 MoS₂/GF 复合材料和纯 MoS₂ 的锂化和脱锂过程的电压平台基本保持一致,但它们的充放电容量显示出了较大的差别。MoS₂/GF-C₁₄、MoS₂/GF-C₁₆、MoS₂/GF-C₁₈ 复合材料和纯 MoS₂ 的首次放电容量分别为 955、736、843 和 538 mAh/g,而首次充电容量则为 755、567、623 和 453 mAh/g。由此得到的首次库伦效率分别是 79%、77%、74%

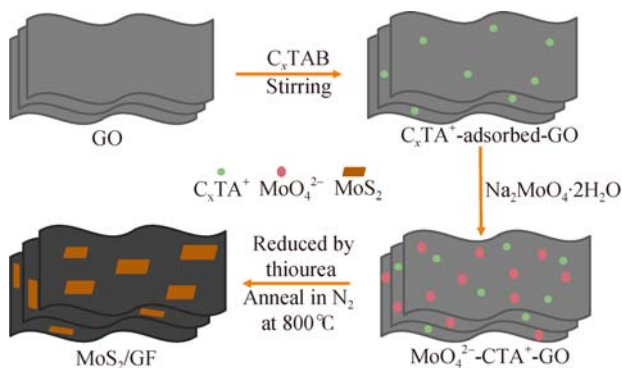


图 4 阳离子表面活性剂辅助合成 MoS₂/GF 复合结构的原理图
Fig. 4 Schematic diagram for the synthesis of MoS₂/GF composites assisted by different cationic surfactants

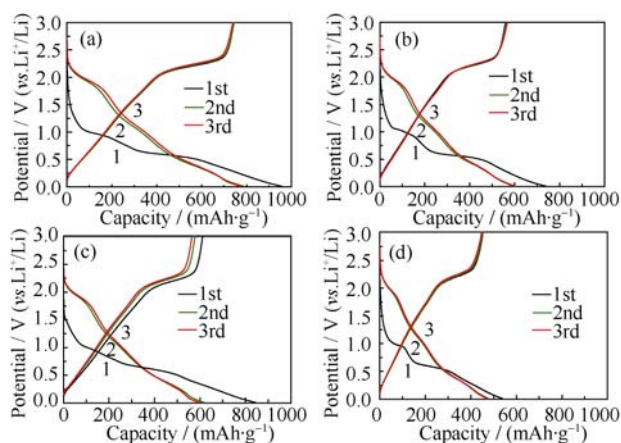


图 5 热处理后不同阳离子表面活性剂辅助合成的 MoS_2/GF 复合材料和纯 MoS_2 的前三圈充放电曲线图

Fig. 5 The initial three charge/discharge potential profiles of (a) $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$, (b) $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$, (c) $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ composites, and (d) bare MoS_2 after heat treatment

和 84%。可以看出 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料在首次充放电循环中显示了最高的可逆容量。首次不可逆的锂产生原因包括: SEI 膜的形成、电解质与电极活性物质间系列副反应和复合材料中存在的缺陷^[21]。

因为不同 MoS_2/GF 复合材料和纯 MoS_2 的电压平台都一致, 所以仅用 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料进行了循环伏安测试。图 6(a) 为扫描电压范围 0.01~3.0 V 扫描速度 0.5 mV/s 的 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料的前三圈循环伏安图。图中的 CV 曲线同样与以前的报道^[22] 一致, 第一次阴极扫描中 0.7 V 的峰表明 Li^+ 的嵌入使得 MoS_2 从 2H 相(三角棱柱状)转变到 1T 相(八面体状), 0.35 V 处的峰表明 Li_xMoS_2 分解得到的 Mo 纳米颗粒嵌入 Li_2S 矩阵的转换反应过程。随后的阴极扫描中出现了 1.0 V 和约 1.75 V 两个新的峰, 这表明出现了多步 Li^+ 嵌入。该结果与前三次充放电循环的放电平台相符合。在阳极扫描中也存在了两个峰, 即 1.8 V 处的宽峰和 2.4 V 处的尖峰。1.8 V 的宽峰是 Li^+ 的脱嵌以及 Mo 氧化形成 MoS_2 , 2.4 V

的尖峰是 Li_2S 氧化得到 S。这同样与前三圈充放电循环的充电平台相符合。

循环稳定性也是衡量锂离子电池电极性能的重要因素, 图 6(b) 给出了热处理后的不同 MoS_2/GF 复合材料和纯 MoS_2 在 100 mA/g 电流密度、0.01~3 V 电压范围条件下 50 次循环性能图。图中表明 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料 50 次循环后依然保持了 751 mAh/g 的容量, 相当于第二次放电容量 (787 mAh/g) 的 95.43%, 显示 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料不仅具有高的初次可逆容量, 同时也具有优异的循环稳定性。 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料循环 50 次后分别保有 549 和 529 mAh/g 的容量, 是第二次放电容量的 91.04% 和 85.6%。而纯 MoS_2 的循环稳定性较差, 50 次循环后只保有了 154 mAh/g 的容量, 仅为第二次放电容量的 32.2%。为了进一步探究 MoS_2/GF 复合材料作为电池阳极材料的性能, 在电流密度 100~1000 mA/g 范围内进行了倍率循环测试。图 6(c) 显示 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料 500 mA/g 时的容量分别是 507 和 440 mAh/g, 1000 mA/g 时的容量分别是 445 和 402 mAh/g。然而随着电流密度由 500 mA/g 逐渐恢复到 100 mA/g 后, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 复合材料的容量基本保持在 500 mAh/g; $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料的容量则达到了 571 mAh/g, 是第二次放电容量的 87.85%, 可见其倍率性能优于 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 复合材料。 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料 500 mAh/g 电流密度时的容量为 623 mAh/g, 1000 mA/g 电流密度时的容量为 560 mAh/g, 这些数据甚至高于 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料在 200 mA/g 电流密度时的容量。纯 MoS_2 的容量随着电流密度的增大下降很快, 1000 mA/g 电流密度时的容量只有 188 mAh/g, 并且没有随着电流密度由 1000 mA/g 逐渐缩小而有所上升。

以上关于首次充放电容量、循环稳定性和倍率性能的对比显示了 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料作为电极

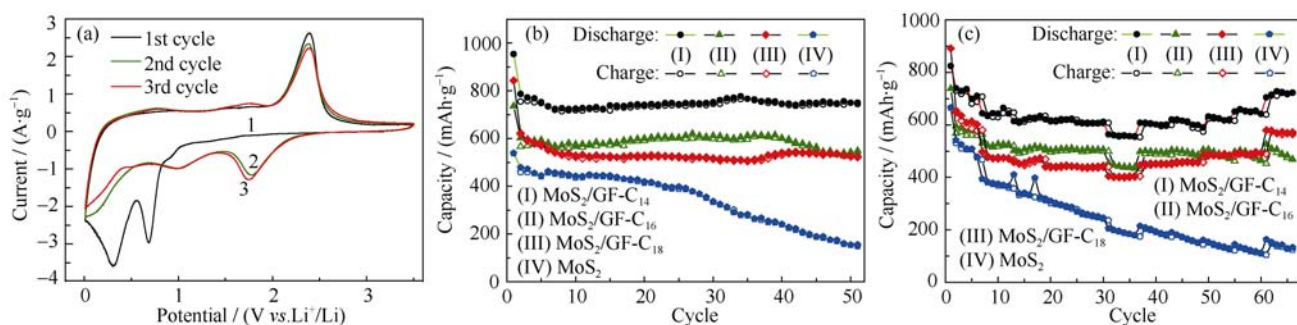


图 6 复合材料电极的前三圈循环伏安性能

Fig. 6 Cyclic voltammograms of composite electrodes in the first three cycles
(a) $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$; (b) $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$, and bare MoS_2 ; (c) Rate capability

材料的明显优势。除了石墨烯和 MoS_2 之间的协同作用对复合材料电化学性能的提升外^[23], 它们自身的结构和形貌也是重要因素。从容量来说, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 比 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料中含有更少的无定形碳(由表面活性剂热处理时烷基片段碳化形成^[21]), 而无定形碳的可逆容量非常低(180 mAh/g), 影响了复合材料整体的容量。从循环稳定性来说, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料的石墨烯薄片表面覆盖了极为细小的 MoS_2 颗粒, 这使得 MoS_2 颗粒之间存在相当大的自由空间, 从而进一步缓冲了 Li^+ 嵌入、脱嵌时体积的变化, 由此 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料才具备了优良的循环稳定性。从倍率性能来说, 细小的 MoS_2 纳米颗粒缩短了 Li^+ 的扩散路径, 使得 Li^+ 可以进行快速地嵌入和脱嵌; 另外, *praticle-on-sheet* 结构独有的自由空间促进了电解液更好地浸润 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料, 使得 Li^+ 可以快速穿梭于电极和电解液的界面。

3 结论

三种不同结构和形貌的 MoS_2/GF 复合材料在不同阳离子表面活性剂的协助下得以水热合成, 经过 800℃ 氩气气氛热处理 2 h 后, MoS_2/GF 复合材料在前三圈充放电循环测试中的电压平台保持一致, 并与以前的文献报道相符, 而容量以及循环性能则体现了差异: 电流密度 100 mA/g 的条件下 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$, $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{16}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{18}$ 复合材料在循环 50 次后分别保留了 751、549 和 529 mAh/g 的可逆容量。显然 $\text{MoS}_2/\text{GF-C}_{14}$ 复合材料凭借独特的 *praticle-on-sheet* 结构显示了较高的初次可逆容量和循环稳定性, 尤其在电流密度由 100 mA/g 逐渐增大的过程中容量的衰减比较平缓, 即使在 1000 mA/g 时仍保留了 560 mAh/g 的可逆容量。这些结果证明, 不同阳离子表面活性剂能够通过改变 MoS_2/GF 复合材料的表面形貌来改变其作为锂离子电池阳极时的电化学性能, 这为 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 复合材料用于锂电池行业提供了新的潜在途径。

参考文献:

- [1] WANG R H, XU C, SUN J, *et al.* Heat-induced formation of porous and free-standing MoS_2/GS hybrid electrodes for binder-free and ultralong-life lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2014, **8**: 183–195.
- [2] ZHOU X F, WANG Z, CHEN W X, *et al.* Facile synthesis and electrochemical properties of two dimensional layered $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composite for reversible lithium storage. *Journal of Power Sources*, 2014, **251**: 264–268.
- [3] PHAM V H, KIM K H, JUNG D W, *et al.* Liquid phase co-exfoliated $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composites as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **244**: 280–286.
- [4] HU L, REN Y, YANG H, *et al.* Fabrication of 3D hierarchical

- $\text{MoS}_2/\text{polyaniline}$ and MoS_2/C architectures for lithium-ion battery applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6(16)**: 14644–14652.
- [5] HUANG G C, CHEN T, CHEN W X, *et al.* Graphene-like $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composites: cationic surfactant-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical reversible storage of lithium. *Small*, 2013, **9(21)**: 3693–3703.
- [6] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Single-layer MoS_2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6(3)**: 147–150.
- [7] JING Y, ZHOU Z, CABRERA C R, *et al.* Graphene, inorganic graphene analogs and their composites for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(31)**: 12104.
- [8] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4(3)**: 668–674.
- [9] WANG G X, SHEN X P, YAO J, *et al.* Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 2009, **47(8)**: 2049–2053.
- [10] RAO C N R, NAG A. Inorganic analogues of graphene. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **2010(27)**: 4244–4250.
- [11] HUANG K J, WANG L, LI J, *et al.* Electrochemical sensing based on layered MoS_2 -graphene composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **178**: 671–677.
- [12] 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. *Chemical Communications*, 2010, **46(7)**: 1106–1108.
- [13] DAVID L, BHANDAVAT R, SINGH G. $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composite paper for sodium-ion battery electrodes. *ACS Nano*, 2014, **8(2)**: 1759–1770.
- [14] CHANG K, CHEN W X. *In situ* synthesis of $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chem. Commun. (Camb.)*, 2011, **47(14)**: 4252–4254.
- [15] FU C Y, XING S, SHEN T, *et al.* Synthesis and characterization of flower-like MoS_2 microspheres by hydrothermal method. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64(1)**: 016102.
- [16] SONG H Y, NI Y N, KOKOT S. Investigations of an electrochemical platform based on the layered MoS_2 -graphene and horseradish peroxidase nanocomposite for direct electrochemistry and electrocatalysis. *Biosens Bioelectron*, 2014, **56**: 137–143.
- [17] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80(6)**: 48626.
- [18] LIN J Y, YUE G, TAI S Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene flake embedded nanosheet-like molybdenum sulfide hybrids as counter electrode catalysts for dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, **143(1)**: 53–59.
- [19] WANG Z, CHEN T, CHEN W X, *et al.* CTAB-assisted synthesis of single-layer MoS_2 -graphene composites as anode materials of Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1(6)**: 2202–2210.
- [20] ZHANG L, LOU X W. Hierarchical MoS_2 shells supported on carbon spheres for highly reversible lithium storage. *Chemistry*, 2014, **20(18)**: 5219–5223.
- [21] WANG Z, MA L, CHEN W, *et al.* Facile synthesis of $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ composites: effects of different cationic surfactants on microstructures and electrochemical properties of reversible lithium storage. *RSC Advances*, 2013, **3(44)**: 21675.
- [22] ZHANG C F, WU H B, GUO Z P, *et al.* Facile synthesis of carbon-coated MoS_2 nanorods with enhanced lithium storage properties. *Electrochemistry Communications*, 2012, **20(7)**: 7–10.
- [23] LIU Y C, ZHAO Y P, JIAO L F, *et al.* A graphene-like $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ nanocomposite as a highperformance anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(32)**: 13109.