

Mg 二次电池正极材料 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的合成与表征

李 斐 吴晓梅* 曾小勤 张 思 苏 昕 邹建新 丁文江
(上海交通大学,材料科学与工程学院,上海 200240)

摘要: 采用 $\text{CuS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 MoS_2 、 Mo 为原料,用熔盐法(KCl 为熔盐)合成了谢弗雷尔相的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料,并用 XRD,SEM,循环伏安测试,充放电测试对材料的结构和电化学性能进行研究。XRD 结果表明本 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料属于 $R\bar{3}$ 空间群,具有良好的晶型。电化学测试表明,当材料在电压 0.2~2 V 范围内进行充放电时,其放电比容量在 $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,循环稳定性和可逆性均良好。该材料的充放电曲线中在 1.2 V 和 1.9 V 分别有还原峰,0.7 V 和 1.0 V 分别有氧化峰,与伏安曲线相对应。

关键词: 镁二次电池; $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$; 正极材料

中图分类号: O614; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1310-05

Synthesis and Electrochemical Characterization of Rechargeable Magnesium Battery Cathode Material $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

LI Fei WU Xiao-Mei* ZENG Xiao-Qin ZHANG Si SU Xin ZOU Jian-Xin DING Wen-Jiang
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The Chevrel phase (CP), $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, was synthesized by molten salt synthesis (KCl as molten salt). The crystal structure and electrochemical properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charge-discharge test and cyclic voltammetry (CV). XRD analysis showed that the most diffraction peaks were related to rhombohedral phase (space group: $R\bar{3}$). When charge-discharge voltage was between 0.2 V and 2 V, the result of electrochemical tests suggested that the cyclic properties of the material were stable and the specific capacity was about $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. There were two obvious charge voltage plateaus at 1.2 V and 1.9 V, and discharge voltage plateaus at 0.7 V and 1.0 V in the charge-discharge curves, corresponding to cyclic voltammogram.

Key words: rechargeable magnesium battery; $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$; cathode material

随着能源时代的到来,人们对于发展高能量密度二次电池的需求越来越迫切,这使得寻求对环境友好且资源丰富的电极材料成为迫切需要。目前投入生产的二次电池以锂离子电池为主,但它的价格,安全性仍达不到要求。镁离子电池跟锂离子电池原理类似,镁的价格低廉(约为锂的 1/24)、环境友好、熔点高($649\text{ }^\circ\text{C}$)、易加工处理、安全性更高,因此镁离子电池是一种有良好应用前景的化学电源^[1]。

谢弗雷尔相(Chevrel phases,简称 CPs)化合物 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (M =金属, $\text{T}=\text{S},\text{Se},\text{Te}$),是一种典型的层状结构混合导体,当某些客体金属进入 CPs 晶格内,其仍保留原有化合物的结构特征^[2],很好地实现了电能和化学能的相互转化。这种材料可以作为超导体,催化剂,热电材料以及电极材料^[3-6],因而被广泛研究。此类化合物离子导电性好,电导率高($10^2\sim 10^3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),密度大($5.5\sim 6.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),作为电极材料可以

收稿日期:2011-12-20。收修改稿日期:2012-02-23。

上海市科委重点专项(No.10DZ2211000);上海市重点基础(No.10JC1407700);上海自然科学基金(No.11ZR1417600);教育部博士点优先发展领域基金(No.20110073130001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuxiaomei@sjtu.edu.cn, Tel: 021-54742381

提供较大的功率密度和能量密度^[7]。

CPs 不仅允许一价离子(如 Li^+ , Na^+)嵌入,也允许多价离子(如 Zn^{2+} , Mg^{2+})的快速传导^[3]。1998 年 Aurbach 报道的 Mo_3S_4 (Cheverel 相硫化物)^[8]作为镁二次电池正极材料表现出优良的电化学性能。由于其室温下稳定性较差,必须从稳定的金属相(如 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$)中提取^[9],因此不适合大量的生产应用,限制了其发展。分子结构中的 M 金属可以使整个化合物结构稳定,同时极大地影响化合物的物理化学性能。当 $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 作为镁二次电池正极材料时,其表面容易生成 MgO 钝化膜,阻止了内部活性物质的进一步反应,表现出较差的电化学活性^[10]。据文献报道^[11] $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 结构稳定,电化学性能良好,是可充镁电池的理想正极材料。

$\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 是电化学性能非常优良的插层材料, Mo_6 集群很容易接受 4 个以上电子,而且 Mg^{2+} 在这种材料中的传输速度相比较其它插层材料要快的多,因此不需要特殊工艺将材料制备成纳米粒子,纳米管,薄膜等形式^[12]。目前关于 $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的合成可见报道的有 3 种:(1) 高温固相反应^[13];按反应物按化学计量比混合放入真空反应器中,加热至 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 保温。反应过程中产生的硫蒸气会破坏真空气氛并有爆炸危险,不适合大规模生产。(2) 从可溶硫化物先驱体中合成^[14];需要使用氢气作还原气体,因此实验条件必需严格控制。(3) 熔盐法^[15];利用熔盐提供高温液态环境,提高反应物的活性,并且安全性高,操作简单。因此本文采用这个方法合成所需材料。

本文用熔盐法制备了 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, 用 XRD、SEM 对其结构、形貌进行研究。将该材料作为二次镁电池正极材料,对其电化学性能进行表征。

1 实验部分

1.1 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 化合物的合成

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料采用熔盐法制备。将 KCl (AR, 99.5%) 真空 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 5 h 作为熔盐。称取以下原料 $\text{CuS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, AR) (0.2 mol), MoS_2 (99%, AR) (0.3 mol), Mo (99.895%, AR) (0.3 mol) 作为反应物。将混合物(熔盐与反应物质量比为 4:1)用玛瑙研钵研磨 5 min, 倒入坩埚中。将有盖坩埚放入管式炉中, 抽真空后通入高纯氩气, 以保证反应在氩气气氛中进行。将温度快速升温到 250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h, 然后以 150 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率升温到 850 $^{\circ}\text{C}$ 保温 60 h, 将管式炉关闭, 使温度自然冷却到室温。烧结产物用去

离子水超声清洗 20 min, 以去除残留的熔盐并使产物粒子均匀分散。用真空漏斗过滤, 得到产物放入真空烘箱, 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 取出研磨得到目标正极材料 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 化合物。

1.2 合成产物的结构表征

材料结构用 D/max 2550VL/PCXX 射线衍射仪(日本理学)进行表征, Cu $K\alpha$ 辐射, 石墨单色器, 工作电压 35 kV, 工作电流 200 mA, 2θ 范围 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 扫描速度 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

取少量材料附着在导电胶上, 喷金处理后其形貌用 NOVA NanoSEM 230 扫描电子显微镜 (FEI) 进行表征, 加速电压 20 kV。

1.3 合成产物的电化学性能

将材料与乙炔黑、粘结剂(PVDF)(质量比为 8:1:1)混合, 滴加适量有机溶剂(NMP)搅拌成糊状, 均匀涂在集流体铜箔上, 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干, 切成直径为 1 cm 的圆形电极片作为正电极; 负极采用金属镁, 电解液为 0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF})$, 隔膜采用 Celgard2400, 在无水无氧的手套箱中装配成扣式电池。

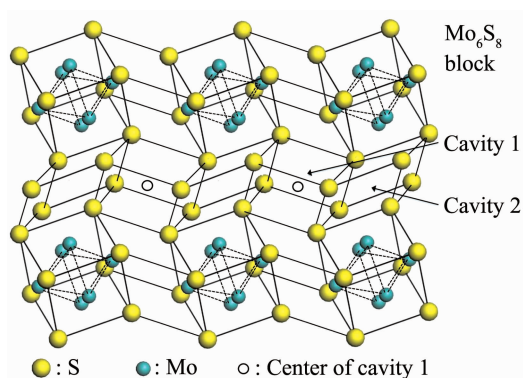
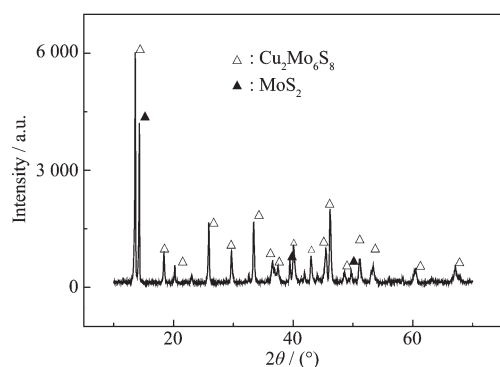
使用 LAND 电池性能测试仪对电池进行充放电循环测试, 充放电电流倍率为 0.01C, 充放电电压范围为 0.2~2 V。使用 CHI-660A 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描范围 0.5~2 V, 扫描速度 0.000 1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料的 XRD 分析

谢弗雷尔相(CPs)是具有允许多种离子嵌入/脱出的特殊晶体结构, 如图 1 所示, Mo_6S_8 为 1 个原子簇, 几何结构为正方体, 8 个 S 原子占据 8 个顶点, Mo 原子占据 6 个面心。其中 Mo_6 形成具有可变化学价的八面体集群, 使得 Mo_6S_8 成为灵活的带负电结构, 图 1 中所示两种空腔构成三维阳离子多向传输通道, 并为阳离子的嵌入提供了不同的离子占位, 允许不同尺寸的离子嵌入。但是 Mo_6S_8 只能从稳定相(如 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$)中去除金属原子得到, 不适合大量生产。而 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 中, Cu 占据 S 原子立方体形成的大空隙中央的 12 个四面体体心, 同样具有 CPs 结构, 可以作为很好的离子嵌入材料。

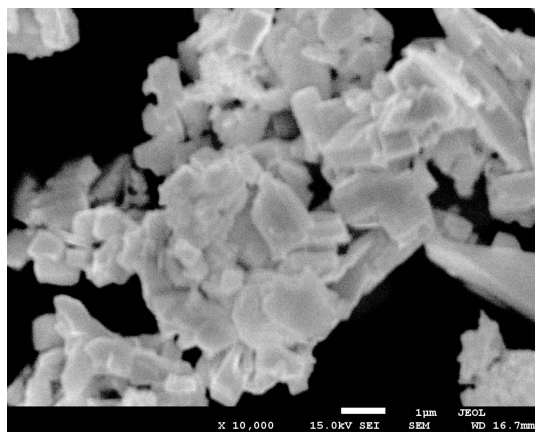
图 2 为目标正极材料 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的 XRD 图, 从图中可以看出样品属立方晶系, $R\bar{3}$ 空间群。样品有尖锐的衍射峰, 其中有少量反应物 MoS_2 存在, 纯度

图 1 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的原子结构图Fig.1 Atomic structure of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ sample图 2 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ sample

较高。从标准卡 PDF No.47-1519 看出,产物为 $R\bar{3}$ (148) 空间群,晶胞参数为 $a=0.9584\text{ nm}$, $b=0.9584\text{ nm}$, $c=10.250\text{ nm}$ 。这样的结构为嵌入 Mg^{2+} 离子提供了良好的通道。

2.2 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料的 SEM 形貌

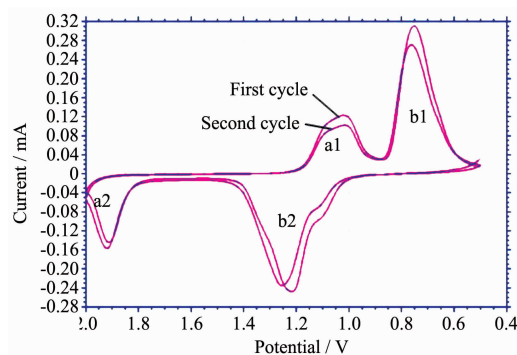
图 3 为目标正极材料 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的 SEM 照片,放大倍数为 10000 倍。从图中可以看出,材料结晶完整,颗粒较小,有轻微的团聚现象。材料粒径在 $0.5\sim$

图 3 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的 SEM 照片Fig.3 SEM image of the sample $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

$1\text{ }\mu\text{m}$ 之间,这使镁离子在固相中扩散距离较小,即使采用较大充放电电流,颗粒中心的部分活性物质仍能快速脱嵌,从而容量损耗较小。材料的颗粒形状和大小不太规则,有助于提高其振实密度,更有效地发挥材料的电化学性能。

2.3 电化学性能

图 4 为电池循环伏安曲线图。从图中可以看出 Mg^{2+} 的嵌入/脱出主要有两个相转变过程 (对应于两组峰)。处于较低电压位置的峰(b1、b2)相对较强,阳极-阴极峰电流较大,说明在较低电压处的嵌入/脱嵌更容易完成,此时 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 具有较高的电化学反应活性,在重新嵌入的过程中, Mg^{2+} 倾向于占据较低电压对应的原子占位。a1 处(1 V)与 a2 处(1.9 V)的电位差为 0.9 V , b1 处(0.7 V)与 b2 处(1.2 V)的电位差为 0.5 V , b1、b2 的电位差较小,说明镁嵌入/脱出过程中的极化较小。

图 4 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 钮扣电池在扫描速度为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的循环伏安图Fig.4 Cyclic voltammogram of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$
(scan rate= $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

图中阴极峰面积与阳极峰面积基本相等,说明放电过和中的不可逆容量损失较少,电池的可逆性较好。而且随着循环次数的增大,虽然阳极峰和阴极峰略有偏移,但偏移量很小且都往左移,峰间距基本没有改变,即电极反应的可逆程度基本不变,电池的循环稳定性好。

图 5 为电池在电压范围为 $0.2\sim 2\text{ V}$ 的第 1 次放电和第 37 条充放电曲线。从图中可以看出,该材料充电平台在 $1.1\sim 1.2\text{ V}$ 和 $1.8\sim 1.9\text{ V}$,放电平台在 $1.0\sim 1.1\text{ V}$ 和 $0.7\sim 0.8\text{ V}$,与伏安循环曲线基本对应。

图 6 为电池在电压范围为 $0.2\sim 2\text{ V}$ 的循环稳定性曲线。从图中可以看出该材料首次放电比容量为 $99\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。之后的循环中,放电比容量维持在 $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,至 37 次循环,放电比容量为 95.4

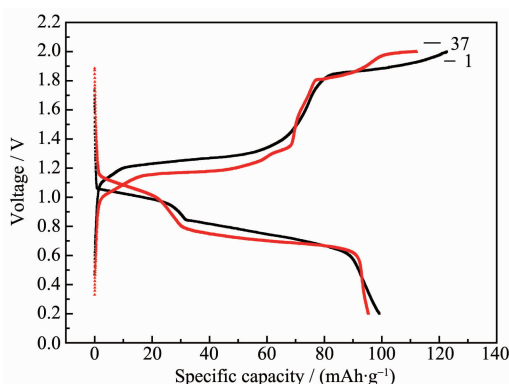


图5 电池在截止电压为 0.2~2 V 的第 1 次充放电第 37 次充放电曲线

Fig.5 First and the 37th charge-discharge curves of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ sample at 0.2~2 V

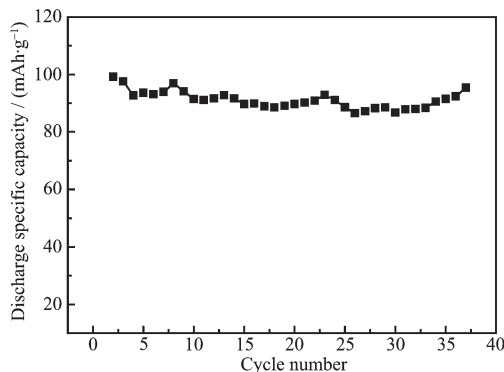


图6 电池在截止电压为 0.2~2 V 的循环稳定性曲线

Fig.6 Cycle performance curves of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ sample at 0.2~2 V

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (首次比容量的 96.4%)。努力燕娜等^[16-18]报道了含硫导电材料和硅酸锰镁系列化合物作为镁二次电池正极材料。结果显示前者首次放电比容量可达 $51.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量较低且电池的再充电存在问题; 后者的放电比容量稳定性较差。袁华堂等^[19-20]先后报道了 MgCo_2O_4 和 MgTi_2O_5 镁二次电池正极材料, 从结果可以看出二者循环稳定性都很好, 但是对其容量报道并未提及。本文研究结果表明该材料的放电比容量较高, 循环稳定性非常好, 衰减量很小, 适合作为镁二次电池正极材料。

3 结 论

采用熔盐法制备得到 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 镁二次电池正极材料, 主要结论如下:

(1) 采用熔盐法制备得到的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 化合物纯度高, 结晶度好, 该材料的 $R\bar{3}$ 空间群结构有利于 Mg^{2+} 嵌入。

(2) 该材料平均粒径在 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$, 属于亚微米

范围。

(3) 该材料充放电平台分别有 2 个(充电平台 1.2 V 和 1.9 V, 放电平台 0.7 V 和 1.0 V), 与伏安循环曲线基本对应。

(4) 该材料的放电比容量在 $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 循环稳定性和可逆性均良好, 表现出优良的电化学性能。

参考文献:

- [1] YUAN Hua-Tang(袁华堂), WU Feng(吴峰), WU Xu-Li(武绪丽), et al. *Battery Bimonthly(Dianchi)*, **2002**, **32**(6):14-17
- [2] DENG Hong(邓宏), CHEN Ai(陈艾). *Acta Electron. Sin. (Dianzi Xuebao)*, **1996**, **24**(5):79-82
- [3] Levi E, Lancy E, Mitelman A, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(23):5492-5503
- [4] Caillat T, Fleurial J P, Snyder G J. *Solid State Sci.*, **1999**, **1**(7/8):535-544
- [5] Wakihara M, Morishita T. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(10):2104-2106
- [6] Li G H, Ikuta H, Uchida T, et al. *Journal of Power Sources*, **1995**, **54**(2):519-521
- [7] HUANG Zhen-Lei(黄震雷), YING Jie-Rong(应皆荣), SUN Guan-Ning(孙莞柠), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2010**, **39**(1):182-188
- [8] Aurbach D, Gofer Y, Lu Z, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97**(7):28-32
- [9] Schollhorn R, Kumpers M, Besenhard J O. *Mater. Res. Bull.*, **1977**, **12**(8):781-788
- [10] Levi E, Gofer Y, Vestfreed Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(6):2767-2773
- [11] Levi E, Lancy E, Mitelman A, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(16):3705-3714
- [12] Mitelman A. *Lithium-Ion Batteries: Materials and Devices-210th ECS Meeting*, Levi E, Lancy E. Ed., Cancun, Mexico: Electrochem. Soc. Inc, **2007**:109-115
- [13] Chevrel R, Sergent M, Prigent J. *Mater. Res. Bull.*, **1974**, **7**(11):1487-1489
- [14] Rabiller-Baudry M, Sergent M, Chevrel R. *Mater. Res. Bull.*, **1991**, **26**:519-526
- [15] Lancy E, Levi E, Mitelman A, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, **179**(6):1879-1882
- [16] FENG Zhen-Zhen(冯真真), NULI Yan-Na(努力燕娜), YANG Jun(杨军). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):327-331
- [17] LI Yun(李云), NULI Yan-Na(努力燕娜), YANG Jun(杨军),

- et al. *Chin. J. Power Sources*(*Dianyan Jishu*), **2010**,**34**(10): 1031-1034
- [18]NULI Yan-Na(努力燕娜), YANG Jun(杨军), ZHENG Yu-Pei(郑育培), et al. *Journal of Inorganic Materials* (*Wuji Cailiao Xuebao*), **2011**,**26**(2):129-133
- [19]CAO Jian-Sheng(曹建胜), YUAN Hua-Tang(袁华堂), WU Xu-Li(武绪丽), et al. *The Proceeding of the Annual Meeting on Power Source*(中国化学与物理电源学术年会论文集), Huizhou: [s.n.], **2002**:F6-F7
- [20]ZHAO Ming(赵明), JIAO Li-Fang(焦丽芳), YUAN Hua-Tang(袁华堂), et al. *Acta Sci. Natura. Univ. Nankaiensis* (*Nankai Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban*), **2006**,**39**(3):39-42