

射频磁控溅射制备 MoS₂ 薄膜及其储锂性能研究

王丽秀 魏 林 陶占良* 陈 军

(南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 化学化工协同创新中心, 天津 300071)

摘要: 采用射频磁控溅射法, 在 Ar 气-H₂S 混合气氛中, 以 MoS₂ 靶材为原料, 在泡沫铜基底上制备了 MoS₂ 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、扫描电子显微镜(SEM)、能量弥散 X 射线谱(EDS)等手段对样品的结构、形貌和成分进行了表征, 并探讨了靶功率和基底温度对 MoS₂ 薄膜的结构及形貌的影响。结果表明, 靶功率的增加可以提高薄膜结晶度, 但功率过高会造成薄膜的龟裂; 基底温度升高会使 MoS₂ 薄膜结晶度明显提高, 且形成蠕虫状形貌。靶功率为 80 W, 基底温度为 300 °C 时, 可以制备得到具有较高结晶度的蠕虫状 MoS₂ 薄膜。对其进行充放电测试表明, 在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下, 其首次放电比容量为 980 mAh·g⁻¹, 经过 40 周循环, 容量可保持为约 920 mAh·g⁻¹, 容量保持率达到 93.9%。

关键词: MoS₂ 薄膜; 射频磁控溅射; 锂离子电池

中图分类号: O613.51; TM912.9

文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2104)09-2043-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.293

Lithium Storage Performance of MoS₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

WANG Li-Xiu WEI Lin TAO Zhan-Liang* CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry-Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: MoS₂ thin films were deposited on Cu foam substrate by radio-frequency (RF) magnetron sputtering in Ar-H₂S mixed atmosphere. XRD, SEM, EDS and Raman spectroscopy were used to characterize the structure, morphology and composition of the MoS₂ thin films. The effects of target power and substrate temperature on MoS₂ thin films were discussed. The results show that the crystallinity of MoS₂ thin films was improved with the increasing of target power and substrate temperature, and the morphology change of MoS₂ thin films to worm-like nanowires. Worm-like MoS₂ thin films with fine crystallization were synthesized under the target power of 80 W and substrate temperature of 300 °C. The electrochemical test results show that the initial discharge specific capacities of worm-like MoS₂ thin films reach 980 mAh·g⁻¹ at the current density of 100 mA·g⁻¹. After 40 cycles, the discharge specific capacities were maintained at about 920 mAh·g⁻¹ with the capacity retention efficiency of 93.9%.

Key words: MoS₂ thin film; RF magnetron sputtering; Li-ion battery

便携式电子设备的尖端化和小型化, 迫切需要在智能卡、医疗器械、传感器、微电子与微机械系统等方面与之匹配的微电源。锂离子电池是 21 世纪最有潜力的储能装置之一, 其中可充电薄膜锂电池因

具有比能量高、循环寿命长、质量轻等特点而备受关注^[1]。传统的石墨负极材料存在理论比容量低、安全性能欠佳等方面的缺点, 无法满足高能量密度薄膜微电池的要求。为了满足实际应用的需求, 需要开发

收稿日期: 2014-03-11。收修改稿日期: 2014-05-13。

973 计划(No.2011CB935900)、国家自然科学基金(No.21231005、51231003)、天津科技计划(No.12ZCZDJC35300、13JCQJNC06400)和先进能源材料化学“111 计划”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: taozhl@nankai.edu.cn

具有更高能量密度的非碳基薄膜电极材料^[2-4]。

MoS₂ 是六方晶系无机层状化合物,它由 S-Mo-S 单元堆叠而形成层状,层与层之间在[001]方向上通过弱的范德华力相结合,层内 S 原子和 Mo 原子则由稳定的共价键连接^[5]。由于其层状的结构特点, Li⁺ 可以在这种层状结构中嵌入和脱出, MoS₂ 也因此成为一种被广泛研究的电极材料。MoS₂ 可通过硫化物前驱体热分解或氢气还原^[6-7]、化学气相沉积^[8]、水热/溶剂热^[9-13]、液相剥离^[14-15]等方法制备成纳米材料,并通过无定形碳或石墨烯复合,以提高其电化学性能。如王凤先等^[13]以钼酸钠为钼源,硫代乙酰胺为硫源,通过水热法制备了纳米片状 MoS₂, 以 50 mA·g⁻¹ 进行充放电循环测试,循环 25 周后剩余 474.8 mAh·g⁻¹; Wang 等^[15]通过液相剥离法合成了 MoS₂ 与单壁碳纳米管(SWNTs)复合物薄膜,当 SWNTs 质量百分含量为 50%, 薄膜厚度为 1 μm 时具有最优的电化学性能, 100 mA·g⁻¹ 下循环 100 周容量保持为 992 mAh·g⁻¹, 保持率为 82%。上述 MoS₂ 纳米材料制备过程较为繁琐,电极制备过程中需要添加导电剂、粘结剂等,从而降低活性物质的百分含量。通过磁控溅射等物理沉积方法可以在集流体或固态电解质膜上直接沉积活性物质,不需要添加导电剂和粘结剂等,将更有利于提高质量比容量和能量密度。但目前,磁控溅射制备 MoS₂ 薄膜多用于摩擦学性能的研究^[16-18]。

本文通过射频磁控溅射法在泡沫铜表面制备了 MoS₂ 薄膜,探讨了靶功率和基底温度对 MoS₂ 薄膜的结构及形貌的影响,并测试了其在锂离子电池中的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

利用 JCP-350 型超高真空三靶位磁控溅射镀膜机(北京泰科诺科技有限公司)在泡沫铜表面制备 MoS₂ 薄膜。选用 MoS₂ 靶材(Φ45×4 mm, 纯度 99.99%)为原料,以 Ar 气-H₂S 混合气体为工作气体,其中 Ar 气含量为 95%。

样品制备时,先将基底分别用无水乙醇、稀醋酸-硝酸-磷酸混合酸溶液超声清洗 10 min,干燥后置于沉积室的样品台上,然后对舱室抽真空。当真空度达到 5×10⁻⁴ Pa 时,通入工作气体,气体流量控制为 20 mL·min⁻¹。调节工作压强为 0.5 Pa,靶功率分别设定为 50, 80, 100, 150 W。溅射前,先对基底预溅

射 10 min 以进一步清洗基底表面, 然后进行 MoS₂ 薄膜的制备,制备时间为 60 min。

1.2 材料的表征

采用日本理学(Rigaku mini flex 600)X 射线衍射仪对样品进行物相分析,其管电压为 40 kV, 电流 15 mA。样品测试所用靶材为铜靶,其 Kα₁ 波长 λ=0.154 056 nm。测试范围 2θ=10°~80°, 扫速为 4°·min⁻¹。采用美国 FEI 公司的 NOVA Nanosem 430 型(加速电压 10 kV)扫描电子显微镜对样品进行表面形貌分析,并利用其附加的 EDS 分析仪对样品进行成分分析。样品的 Raman 光谱分析采用美国 Thermo Fisher 公司(DXR 型)拉曼电子显微镜,激光波长 532 nm,功率 1 mW。

1.3 电化学性能测试

采用 CR2032 型纽扣电池为测试电池,电池组装在水无氧的氩气手套箱中进行。以金属锂为对电极,以泡沫铜为基底制备的 MoS₂ 薄膜作研究电极,中间以隔膜(Celgard 2320)分隔,所用电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DEC(体积比为 1:1),然后对电池进行封压。电池的充放电性能测试在武汉蓝电电池测试系统(LAND2001CT)上进行,电压范围为 0.01~2.8 V,电流密度为 100 mA·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 靶功率对材料结晶度及形貌的影响

图 1 为常温下,泡沫铜基底不同靶功率制备 MoS₂ 薄膜的 XRD 谱图。由于基底衍射峰强度过高,会影响薄膜材料的谱图分析,故图 1 中只列出了 2θ=10°~37°范围的谱图。由图中可见,随着靶功率的增加, MoS₂ 的结晶度逐渐增大。靶功率为 50 W 及 80 W

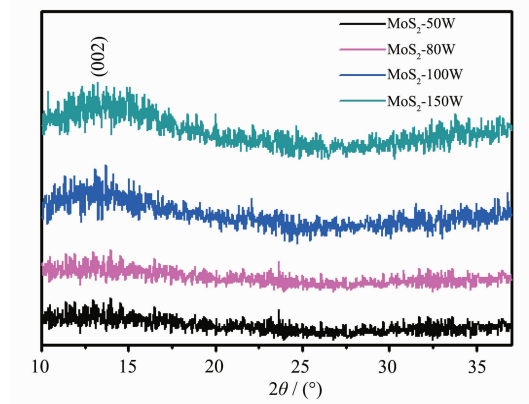


图 1 不同靶功率下制备的 MoS₂ 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of MoS₂ thin films with different target power

时,在 $2\theta=13.4^\circ$ 处隐约出现 MoS₂(002)晶面的 XRD 衍射峰;当靶功率增加到 100 W 及 150 W 后,能明显看到 MoS₂(002) 晶面的衍射峰。同时,(002)晶面衍射峰位置向低角度方向偏移 (JCPDS No. 37-1492 $2\theta=14.2^\circ$),由布拉格方程: $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,在此条件下制备的 MoS₂(002)晶面间距 $d_{(002)}=0.66$ nm。研究表明,(002) 晶面间距的增大有利于锂离子的嵌入和脱出,

进而提高 MoS₂ 材料的可逆容量和循环性能^[19]。

不同靶功率下制备的 MoS₂ 薄膜的成分采用 EDS 进行分析,结果如表 1 所示。在实验条件下,各功率制备的 MoS₂ 薄膜的 S/Mo 原子比均接近 2:1,且随着靶功率的增加,材料中 S 的含量逐渐增加。这是由于靶功率的增加,使靶材中 S 原子获得的能量升高,进而有利于 S 原子的逸出并沉积于基底上^[18]。

表 1 不同靶功率下 MoS₂ 薄膜的成分

Table 1 Composite of MoS₂ thin films with different target power

target power / W	Atomic percent / %		S/Mo atomic ratio
	S	Mo	
50	64.61	35.39	1.8
80	67.01	32.99	2.03
100	68.49	31.51	2.17
150	68.73	31.27	2.19

图 2 为基底常温的情况下,不同靶功率制备的 MoS₂ 薄膜的表面形貌。从 SEM 图中可以看出,在基底常温的条件下经射频磁控溅射所制备的 MoS₂ 薄膜均由纳米级颗粒紧密堆积而成膜。

但当靶功率增加到 100 W 及 150 W 后 (图 2c,

2d),MoS₂ 的表面出现龟裂现象。这是由于功率增大导致薄膜内应力增大而产生脆性裂纹。而薄膜的龟裂会导致 MoS₂ 薄膜材料在充放电过程中的脱落,从而影响材料的电化学性能。

由上述讨论可知,靶功率对 MoS₂ 薄膜的结构、

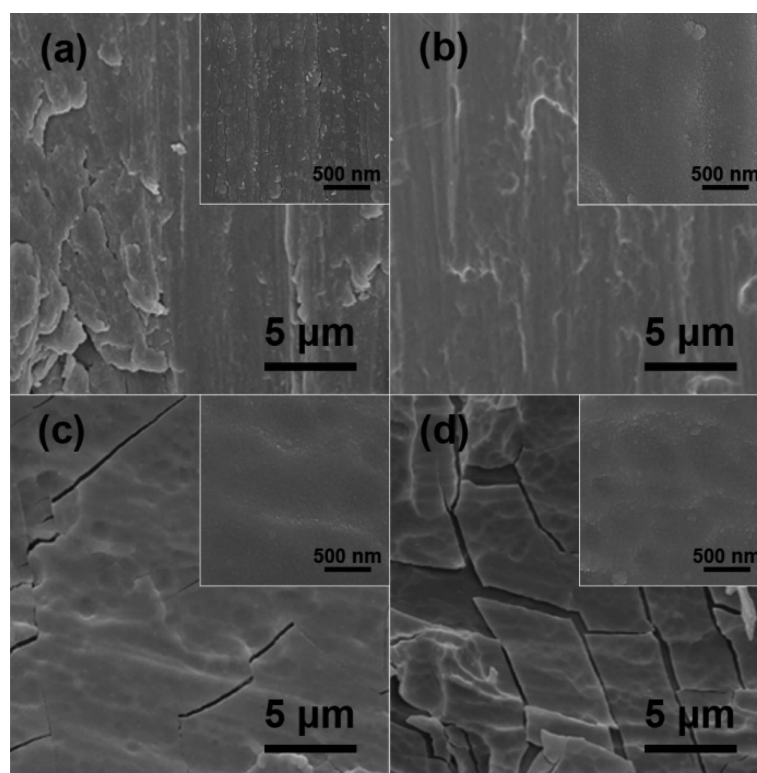


图 2 靶功率分别为(a) 50 W, (b) 80 W, (c) 100 W, (d) 150 W 时制备的 MoS₂ 薄膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of MoS₂ thin films with the target power of (a) 50 W, (b) 80 W, (c) 100 W and (d) 150 W

组成和形貌都有不同程度的影响, 基底在室温条件下, 靶功率为 80 W 时可以得到具有一定结晶度且均匀致密的薄膜。

2.2 基底温度对材料结晶度及形貌的影响

为了考察基底温度对制备薄膜的结晶度及形貌影响, 在靶功率均为 80 W、溅射时间 60 min, 基底温度分别为 25 °C 和 300 °C 的条件下, 制备了 MoS₂ 薄膜。图 3 为制备薄膜的 XRD 谱图, 可以明显看出, 基底温度为 25 °C 时, MoS₂ 薄膜的结晶度较低。而当基底温度为 300 °C 时所制备的 MoS₂ 薄膜结晶度明显提高, 在 $2\theta=13.6^\circ$ 及 $2\theta=32.9^\circ$ 处出现 2 个明显的衍射峰, 分别对应于 MoS₂ 的 (002) 晶面和 (100) 晶面。这一现象说明基底温度升高, MoS₂ 薄膜的结构发生明显变化, 薄膜倾向于沿 (002) 晶面及 (100) 晶面生长, 同时结晶度得到提高。

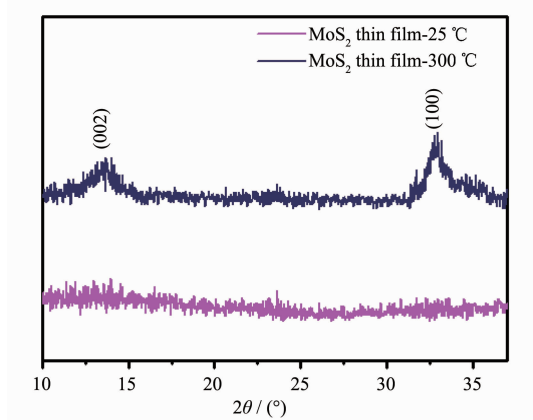


图 3 不同基底温度制备的 MoS₂ 薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of MoS₂ thin films with different substrate temperatures

图 4 为基底温度为 300 °C 时制备的 MoS₂ 薄膜的 Raman 谱图, 所用光源波长为 532 nm。382 和 409 cm⁻¹ 处的 2 个峰分别对应于六方结构 MoS₂ 的

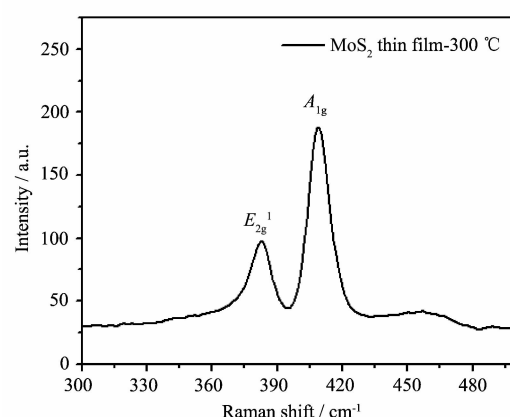


图 4 基底温度为 300 °C 时制备的 MoS₂ 的 Raman 谱图

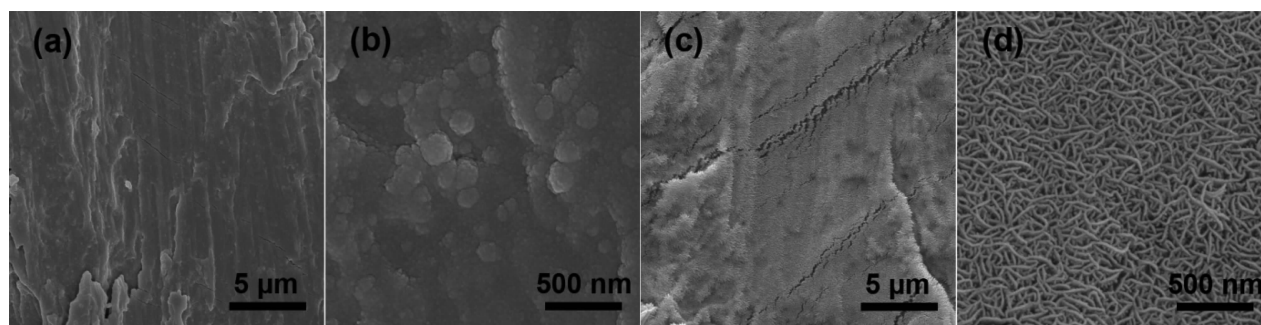
Fig.4 Raman spectrum of MoS₂ thin films with the substrate temperature of 300 °C

E_{2g}^1 和 A_{1g} 振动模式, 峰位置与标准谱图一致。其中 E_{2g}^1 振动代表 Mo-S 键沿层间方向的相对振动, 而 A_{1g} 振动则代表 Mo-S 键沿垂直于层间方向的相对振动。Raman 谱图分析进一步证明了基底温度为 300 °C 时制备的样品为 MoS₂。

不同基底温度下所制备的 MoS₂ 薄膜形貌如图 5 所示。

由 SEM 图可知, 基底温度为 25 和 300 °C 时均可以形成较均匀且连续的 MoS₂ 薄膜 (如图 5a、c 所示)。但基底温度为 25 °C 时薄膜由纳米颗粒堆积而成 (图 5b), 而基底温度升高至 300 °C 时, 材料形貌则变为多孔的连续的蠕虫状薄膜 (图 5d)。这种多孔的薄膜结构有利于充放电时电解液的渗透, 并能有效缓冲充放电过程中材料的体积变化, 进而有利于提高材料的可逆比容量及循环性能。

由上述分析可知, 升高基底温度对射频磁控溅射所制备的 MoS₂ 薄膜的结构和形貌都有较大影响, 基底温度为 300 °C 时, MoS₂ 薄膜结晶度明显提高,



(a), (b): 25 °C; (c), (d): 300 °C

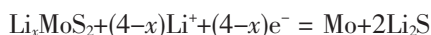
图 5 不同基底温度下制备的 MoS₂ 薄膜的 SEM 图

Fig.5 SEM images of MoS₂ thin films with different substrate temperatures

且形貌由纳米颗粒变为蠕虫状纳米线。下面主要针对不同基底温度制备的 MoS₂ 薄膜,测试其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

2.3 不同基底温度的 MoS₂ 薄膜的电化学性能

图 6a、6b 分别为基底为 25 和 300 °C 时制备的 MoS₂ 薄膜前 3 周的充放电曲线。由图 6a 可以看出, MoS₂ 薄膜结晶度较低时,首周放电曲线仅在 0.9 V 左右出现一放电平台。而 MoS₂ 薄膜结晶度提高后,首周放电在 1.1 和 0.55 V 分别出现一个放电平台(如图 6b 所示)。其中 1.1 V 的平台对应于 Li⁺嵌入 MoS₂ 层中形成 Li_xMoS₂,同时 MoS₂ 晶体结构由 2H(三棱柱型)变为 1T(八面体型)。0.55 V 的放电平台则对应于 Li_xMoS₂ 发生相转变反应生成 Mo 和 Li₂S,反应方程式如下:



在第一次充电过程中,2 种材料均在 1.75 V 左右出现一个不太明显的平台,而在 2.25 V 处出现一个明显的充电平台,这一过程是由于 Li₂S 的氧化造成的,其对应的反应方程为:



即第一周充放电循环后,电极材料组成变为单质 Mo 和单质 S,而非初始的 MoS₂。在后续的放电过程中,在 2.0、1.1 及 0.3 V 处出现的放电平台对应于单质硫与 Li⁺的反应,如下述方程式所示^[20]:



而首周相转变反应对应的 0.55 V 处的平台消失,进一步证明充电过程中无 MoS₂ 生成,即首周放电生成的单质 Mo 不能被氧化成 MoS₂,也就是说,除首周放电过程外,后续充放电过程对应的氧化还原反应发生在 Li₂S 和单质 S 之间。

基底温度为 25 °C 时制备的 MoS₂ 薄膜材料首次放电比容量为 1 071 mAh·g⁻¹,充电比容量为 690 mAh·g⁻¹,库仑效率为 64.4%(如图 6a 所示)。而基底温度为 300 °C 制备的 MoS₂ 薄膜材料的首次放电比容量为 980 mAh·g⁻¹,充电比容量为 752 mAh·g⁻¹,库仑效率为 76.7%(如图 6b 所示)。可见 MoS₂ 结晶度的提高有利于降低材料的首次不可逆容量。

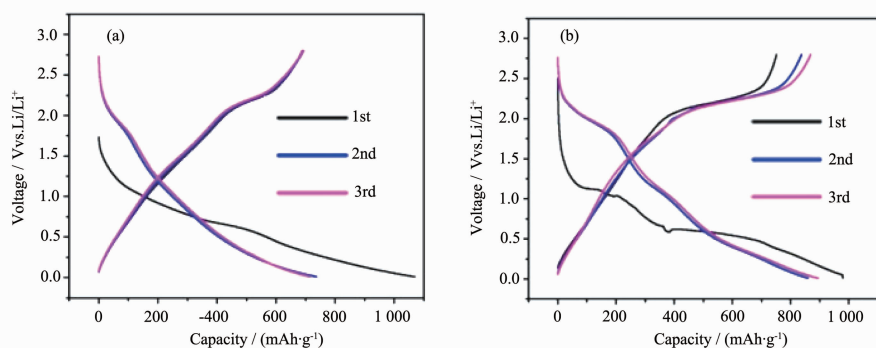


图 6 基底温度分别为(a) 25 °C,(b) 300 °C 的 MoS₂ 薄膜的充放电曲线

Fig.6 Charge and discharge profiles of MoS₂ thin films with different substrate temperatures of (a) 25 °C; (b) 300 °C

图 7a 为基底温度为 300 °C 制备的 MoS₂ 薄膜的前两周充放电曲线(图 6b)所对应的 dQ/dV~V 曲线。首周放电过程分别在 1.1 和 0.55 V 处出现 2 个还原峰,而充电过程则在 1.75 和 2.25V 处出现 2 个氧化峰,与首周充放电曲线吻合。

而第二周放电在 2.0、1.1 和 0.3 V 左右出现 3 个还原峰,也与第二周放电曲线的 3 个放电平台相吻合。

图 7b 为 2 种基底温度下制备的 MoS₂ 薄膜作为锂离子电池电极材料的放电比容量的循环性能曲线。

从图中可以看出,2 种材料的首次放电比容量均能达到 1 000 mAh·g⁻¹ 左右,但基底温度为 25 °C 所制备的 MoS₂ 薄膜的可逆容量仅为约 800 mAh·g⁻¹,循环 10 周以后容量大幅度衰减至 100 mAh·g⁻¹。而基底温度为 300 °C 所制备的 MoS₂ 薄膜循环 40 周后可逆容量仍能维持在 920 mAh·g⁻¹,容量保持率达到 93.9%。

由上述分析可以看出,基底温度的升高改变了 MoS₂ 薄膜的结构,提高了 MoS₂ 薄膜的结晶度,进而提高了 MoS₂ 薄膜的可逆比容量,并改善了 MoS₂ 薄膜材料的循环性能。

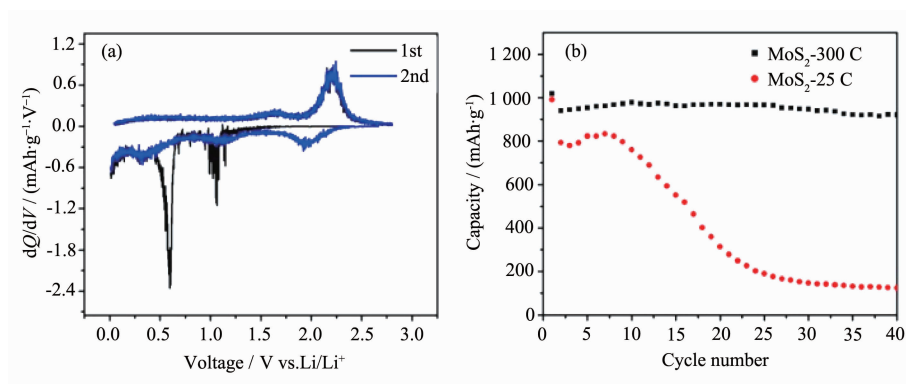


图 7 (a)基底温度为 300°C 制备的 MoS_2 薄膜的前两周充放电曲线所对应的 $dQ/dV \sim V$ 曲线; (b) 不同基底温度制备的 MoS_2 薄膜的循环性能图

Fig.7 (a) Differential capacity plots of MoS_2 films with the substrate temperature of 300°C ; (b) the cycling performance of MoS_2 thin films with different substrate temperatures

3 结 论

利用射频磁控溅射法, 以 MoS_2 靶材为原料, Ar 气- H_2S 混合气体气氛下制备了 MoS_2 薄膜。研究表明, 随着靶功率的提高, MoS_2 薄膜的结晶度会有所提高, 但靶功率过高时会造成薄膜表面发生龟裂。基底温度对 MoS_2 薄膜的形貌及结晶度都有明显影响。当靶功率为 80 W , 基底温度为 300°C 时, 可制备得到蠕虫状的连续的结晶度较高的 MoS_2 薄膜。此薄膜电极材料首次放电比容量可以达到 $980\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 76.7% 。经过 40 次循环, 容量可保持为约 $920\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 93.9% 。

参考文献:

- [1] Oudenhoven J F M, Baggetto L, Notten P H L. *Adv. Energy Mater.*, **2011**, *1*:10-33
- [2] Zhou Y N, Xue M Z, Fu Z W. *J. Power Sources*, **2013**, *234*: 310-332
- [3] LIU Rong-Fang(刘蓉芳), CHENG Fang-Yi(程方益), TAO Zhan-Liang(陶占良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, *27*(6):1021-1026
- [4] HU Ren-Zong(胡仁宗), YANG Li-Chun(杨黎春), ZHU Min(朱敏). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2013**, *58*(31):3140-3156
- [5] LIN Bi-Zhou(林碧洲), PEI Xiao-Ke(裴小科), ZHANG Jin-Fei(张进飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**, *20*(9):1023-1028
- [6] Rao C N R, Ramakrishna Matte H S S, Maitra U. *Angew.*

Chem. Int. Ed., **2013**, *52*:13162-13185

- [7] CHEN Jun(陈军), LI Suo-Long(李锁龙), GAO Feng(高峰), et al. *Science in China: Series B*(中国科学:B 辑), **2002**, *32*(6):515-518
- [8] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W J, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*:2320-2325
- [9] Liang Y L, Feng R J, Yang S Q, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*:640-643
- [10] Hwang H S, Kim H J, Cho J P. *Nano Lett.*, **2011**, *11*:4826-4830
- [11] Chang K, Chen W X. *ACS Nano*, **2011**, *5*: 4720-4728
- [12] YANG Yi-Ping(杨依萍), LI Zhuo-Min(李卓民), YANG Yu-Chao(杨玉超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(7):1513-1519
- [13] WANG Feng-Xian(王凤先), CHANG Ling(常玲), DU Gao-Hui(杜高辉). *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2013**, *41*(7):155-157
- [14] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. *Science*, **2011**, *331*: 568-571
- [15] Wang J Z, Lu L, Lotya M, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*:798-805
- [16] Watanabe S, Noshiro J, Miyake S. *Surf. Coat. Technol.*, **2004**, *183*:347-351
- [17] Wu Y X, Li H X, Ji L. *Tribol. Lett.*, **2013**, *52*: 371-380
- [18] ZHANG Yan-Shuai(张延帅), ZHOU Hui(周晖), WAN Zhi-Hua(万志华), et al. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), **2011**, *36*(7):70-74
- [19] Liu H, Su D W, Zhou R F, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*:970-975
- [20] Stephenson T, Li Z, Olsen B, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*:209-231