二硫化钒 - 生物质衍生的氮掺杂碳复合纳米材 料的制备及储锂性能综合化学实验设计

孙劲毅,马琳*,席艳杰,许丽梅

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

收稿日期: 2022年4月17日; 录用日期: 2022年6月17日; 发布日期: 2022年6月24日

摘要

新能源和新材料是化学专业的研究重点之一,为了让学生能够更好的学习相关知识,同时考虑到应用化 学和材料化学的专业内容,将二硫化钒 - 生物质衍生的氮掺杂碳复合纳米材料的制备及储锂性能测试简 化设计为综合化学实验。实验通过热处理法制备得到多孔二硫化钒复合纳米材料,研究了其作为负极材 料时的储锂性能。实验包含基础化学的知识和实验技术,能够帮助学生在巩固学科知识,提高实验技能。 同时,实验内容还涉及新材料和新能源的前沿研究,这有助于培养学生的科研能力,为学生后续独立开 展工作奠定良好的基础。

关键词

二硫化钒,氮掺杂碳,储锂,综合化学实验

Design Comprehensive Chemical Experiment on Preparation and Lithium Storage Performance of Vanadium Disulfid-Biomass Derived N-Doped Carbon Nanocomposite

Jinyi Sun, Lin Ma*, Yanjie Xi, Limei Xu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Received: Apr. 17th, 2022; accepted: Jun. 17th, 2022; published: Jun. 24th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 孙劲毅, 马琳, 席艳杰, 许丽梅. 二硫化钒 - 生物质衍生的氮掺杂碳复合纳米材料的制备及储锂性能综合 化学实验设计[J]. 创新教育研究, 2022, 10(6): 1375-1384. DOI: 10.12677/ces.2022.106221

Abstract

New energy and new materials is one of the key points of chemistry. In order to allow students to learn related knowledge better, considering the professional content of applied chemistry and material chemistry, preparation and lithium storage performance of vanadium disulfid-biomass derived N-doped carbon nanocomposite was simplified to comprehensive chemical experiment. Heat treatment method is adopted to prepare porous vanadium disulfide nanocomposite. The lithium storage performance of this composite is studied. The experiment including fundamental chemistry and experiment techniques is helpful for students to reinforce the knowledge and improve their experimental skills. At the same time, this experiment which involves the frontier research of new materials and new energy can cultivates students' scientific research capability and lay a good foundation for students follow-up.

Keywords

Vanadium Disulfid, Ntrogen-Doped Carbon, Lithium Storage, Comprehensive Chemical Experiment

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC O Open Access

1. 引言

综合化学实验作为一门高年级化学及相关专业的必修实验课程,一方面要求其内容明显有别于模块 化的基础化学实验,另一方面又要求实验课程能够帮助高年级学生巩固之前所学的基础知识,同时为学 生的实习、毕业设计、工作、升学深造提供一定的帮助[1][2]。为充分发挥综合化学实验承上启下的作用, 国内部分高校鼓励教师将科研或者产业研究的成果融入实验教学,帮助学生快速的建立科研思维,提升 科研能力,为学生今后独立开展工作奠定基础[3][4]。

新能源和新材料不仅是化学相关专业研究的重要领域,也是本专业学生就业的热门方向[5]。无论是 升学深造,还是去企业工作,许多学生依旧从事与新能源和新材料相关的研究或工作。综合考虑人才培 养目标、学校现有平台和自身研究方向,选择将二硫化钒-生物质衍生的氮掺杂碳复合纳米材料的制备 及储锂性能测试简化设计为综合化学实验。实验以生物质明胶为骨架,氯化钠为造孔剂,将二者与偏钒 酸铵充分混合,在惰性气氛下先高温煅烧,然后洗涤制备前驱体,后续加入硫脲原位制备二硫化钒-生 物质衍生的氮掺杂碳复合材料。之后利用各类大型仪器对复合材料的结构和组成进行表征,将材料制备 成电池后通过电化学工作站测试材料的储锂性能。在课程安排方面,综合考虑教学计划、实验内容等因 素将实验设计为16个学时,通过该实验使学生能够初步学习开展研究工作的方法和思路,同时对新能源 和新材料相关领域有更深入的认识。

2. 实验课程内容

2.1. 实验目的

1) 提升查阅、梳理科研文献及相关资料的能力。

- 2) 掌握二硫化钒-生物质衍生的氮掺杂碳的制备方法,同时了解相关表征常用的大型仪器。
- 3) 学会组装电池并使用电化学工作站对其电化学性能进行测试。

4) 能够运用专业软件进行数据处理并撰写科学规范的实验报告。

2.2. 实验原理

二硫化钒(VS₂)是一种典型层状材料,其层间距较大,层与层之间的分子间作用力较小,因此锂离子 能够在其中快速可逆脱嵌[6]。二硫化钒纳米粒子作为锂负极材料在理想状态下具有较高容量,但由于其 在单独使用时通常会产生严重的团聚现象,使其容量大幅降低[7]。此外二硫化钒的电子迁移率较低,不 利于电子的快速传递。为此,实验从改善团聚、增加材料比表面积及容量、提高电子迁移速率等方向入 手,以生物质材料明胶衍生的氮掺杂碳包覆二硫化钒,一方面能够防止二硫化钒的团聚,增大材料的容 量和比表面积;同时在复合材料中引入碳元素,提高电子在充放电过程中的转移效率,使复合材料具有 更好的电化学性能。

2.3. 实验试剂及仪器

试剂:偏钒酸铵、明胶、硫脲、氯化钠、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等均为分析纯。蒸馏水、导电炭 黑(super P)、聚偏氟乙烯粘结剂、铜箔。

仪器: X 射线粉末衍射仪(Thermo X'TRA)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL 7500F)、高分辨率透射电 镜(Talos F200X)、X 射线光电子能谱仪(Perkin-Elmer PHI5000c)、比表面积测定仪(Quantachrome NOVA 2000e)、冷冻干燥机(北京博医康, FD-1A-50)、管式炉(天津中环, SK-G06123K)、电化学工作站(CHI 760E)、 真空手套箱(米开罗那, Super 系列)、充放电仪(LAND, CT-2001A)、交流阻抗仪(Gamry Reference 600+)、 真空干燥箱、超声波清洗机、冰箱、高速离心机、分析天平、磁力搅拌器、玛瑙研钵等。

2.4. 实验步骤

2.4.1. 二硫化钒 - 氮掺杂碳复合纳米材料的制备

取 1 mmol 的偏钒酸铵、0.54 g 的明胶和 6 g 氯化钠溶于 30 ml 去离子水中,磁力搅拌至溶液完全透明。将上述溶液冷冻干燥,得到混合均匀的前驱体。将前驱体倒入石英舟内,置于充满氮气气氛的管式 炉中,氮气的流量为 20 mL·min⁻¹,升温速率为 5℃·min⁻¹,于 600℃高温煅烧 2 h,并将煅烧后的样品反 复水洗去除氯化钠,真空干燥,得到氧化钒/氮掺杂碳复合纳米材料。

按照质量比为 10:1,将硫脲和氧化钒/氮掺杂碳材料分别放入石英舟内,分别置于管式炉的上、下游, 氮气的流量为 20 mL·min⁻¹,升温速率为 5℃·min⁻¹,于 300℃硫化 2 h 即可得到最终产品。为了对比起见, 以硫脲和偏钒酸铵为反应物,采用相同的热处理方法制备单纯的二硫化钒样品(VS₂)。

2.4.2. 电极的制备和模拟电池的组装

将制备好的活性物质 VS₂-NC 或单纯的 VS₂、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 70:15:15 制备电极糊。先将 PVDF 溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,然后依次将乙炔黑和活性物质加入 到上述溶液中,充分混合。然后将电极糊均匀的涂覆在直径约 1.2 cm 的圆形铜箔上,并在 100℃的烘箱 中烘干 4 h,取出后在双滚辊压机上压牢,保证活性物质与集流体的紧密接触。根据铜片的增重计算电极 材料的质量,活性物质质量一般在 1.0~2.0 mg 之间。

模拟电池采用钮扣模拟电池(CR2025)。金属锂箔为对电极和参比电极,隔膜为聚丙烯薄膜 (Celgard-2400),电解液为1.0 M LiPF6 的 EC/DMC 溶液(体积比 1:1)。将电极片和超声清洗干净的模拟电 池在 120℃真空干燥箱内干燥 12 h,然后转移至充满氩气的手套箱中进行装配。

2.4.3. 储锂性能测试

模拟电池的容量和循环性能测试采用 LAND CT-2001A 系列电池程控测试仪在室温下进行。充放电电流为 100~1000 mA/g,电压截止区间为开路电压 3.0 V~0.005 V。循环伏安(Cyclic Voltammogram, CV)测试 在 CHI760E 电化学工作站(上海辰华有限公司)上进行,电压区间为 3.0~0.0 V,扫描速度为 0.5~10 mV·s⁻¹。

2.5. 实验结果与讨论

2.5.1. 组成、形貌及结构分析

图 1 为 VS₂及 VS₂-NC 的 X 射线粉末衍射谱图(XRD)。结果表明, VS₂及 VS₂-NC 具有类似的衍射 峰,二者的衍射峰归属于六方晶系的 VS₂,与标准卡片(No. 36-1139)一致。此外,与 VS₂相比, VS₂-NC 在 2θ = ~22°处有一个突起的宽峰,说明 VS₂-NC 中的碳是无定形的。



Figure 1. XRD patterns of (a) VS₂ and (b) VS₂-NC 图 1. X 射线粉末衍射图谱(XRD): (a) VS₂; (b) VS₂-NC

VS₂及 VS₂-NC 的电镜图如图 2 所示。图 2(a)中纯 VS₂纳米颗粒出现严重的团聚现象,这不利于电解 质进入其内部空间。而制备得到的 VS₂-NC 复合材料(图 2(b))则含有丰富的连续孔道,具有三维的蜂窝状 结构,从图 2(c)中可以观察到 VS₂纳米颗粒均匀分布在碳纳米片表面,图 2(d)中的 TEM 图像清楚地表明, VS₂ 纳米颗粒可以很好地嵌入到分层的碳片中。三维蜂窝状多孔结构有助于缓解 VS₂ 纳米颗粒在电化学 过程中的体积变化。同时,氮掺杂的碳骨架可以加强充放电过程中电子和离子的传递效率,从而提升复 合材料的储锂性能。





Figure 2. SEM images of (a) VS₂; (b) (c) VS₂-NC; (d) TEM image of VS₂-NC 图 2. 扫描电镜(SEM)图: (a) VS₂; (b) (c) VS₂-NC; 透射电镜(TEM)图: (d) VS₂-NC

为进一步确定 VS₂-NC 中 VS₂的含量,采用热重分析法对该复合材料进行研究。从图 3 中可知,在 200℃时,复合材料出现了一个小的质量损失,这是由吸附在材料中的水蒸发引起。随着温度从 300℃升 高至 600℃,由于大量碳元素的氧化,样品产生较大的质量损失。在 600℃时,样品中的碳元素完全被氧 化,VS₂完全转化为 V₂O₅。由于样品在 200℃~600℃的质量损失为 50.53%,经过换算可知复合材料中的 VS₂含量为 62.52 wt%。



通过等温吸附 - 脱附法测定 VS₂和 VS₂-NC 的比表面积。由图 4(a)和图 4(b)可知,两个样品的吸附 - 脱附曲线均具有典型的 IV 型等温线特征,在 0.6~1.0 (P/P₀)的压力范围内可以观察到明显的滞回环,表明 了材料中介孔的存在。经测量,VS₂-NC 复合材料的比表面积约为 69.72 m²·g⁻¹,超过 VS₂ (15.59 m²·g⁻¹)。 VS₂-NC 复合材料具有更大的比表面积,有利于提供丰富的储锂活性中心,降低离子的扩散电阻,从而有 效地提高其电化学性能。

2.5.2. 储锂性能分析

图 5 展示了纯 VS₂和 VS₂-NC 复合材料的电化学储锂性能。图 5(a)是在 0.5 mV⁻¹下,进行前三次扫 描时 VS₂-NC 电极的循环伏安图。在第一次阴极扫描中可以观察到在 1.59 V 处有明显的还原峰,这是由 于 Li 插入 VS₂层间形成插层化合物 Li_xVS₂,随着扫描的继续进行,还原峰转移至 1.45 V 附近。在 1.05 V 附近出现另外一个还原峰,这个峰主要是由LixVS₂转换成V和Li_xS、电解质分解和生成固体电解质界面(SEI)引起,当循环继续时,这个峰移至0.50V附近。此外,在小于0.1V附近的还原峰则与锂离子插入 复合材料的碳层有关。第一次阳极扫描中有三个明显的氧化峰,其中1.91V和2.34V这两个氧化峰分别 对应重新形成Li_xVS₂及Li从Li_xVS₂中脱出的过程。2.73V的氧化峰则对应Li_xS被氧化生成硫的过程。 在第二次和第三次循环过程中,循环曲线基本重叠,表明锂离子在VS₂-NC复合材料中的嵌入与脱出可 逆性良好。

通过连续恒电流充放电试验进一步验证纯 VS₂和 VS₂-NC 复合材料循环稳定性,并对两种样品的比容量和循环性能进行比较。图 5(b)表明纯 VS₂可逆比容量小,循环不稳定,其电化学储锂性能较差。在第一次充放电过程中 VS₂的放电容量为 1191 mAh·g⁻¹,充电容量为 869 mAh·g⁻¹,首次库伦效率为 73%,随着循环次数的不断增加,其容量大幅度衰减,当循环次数达到 100 次时,容量仅为 110 mAh·g⁻¹。由于复合材料 VS₂-NC 的结构得到改善,因此其可以比容量和循环稳定性均优于纯 VS₂。在第一次放电过程中 VS₂-NC 的放电容量为 1625 mAh·g⁻¹,充电容量为 1120 mAh·g⁻¹,虽然首次库伦效率为 69%,但在循环 3 次之后其库伦效率高达 94%,且经过 100 次循环之后还可以保持 1061 mAh·g⁻¹的高容量。

图 5(c)比较了纯 VS₂和 VS₂-NC 复合材料的倍率性能。随着电流电流密度的增加,纯 VS₂的容量大幅 度衰减,当电流密度从 0.2 增加到 1.0 A·g⁻¹,纯 VS₂的可逆容量分别为 564、315 和 149 mAh·g⁻¹。与之相 比,VS₂-NC 电极在高倍率下容量衰减较小。当电流密度从 0.2 增加到 1.0 A·g⁻¹,其可逆容量分别为 890、 778 和 636 mAh·g⁻¹。此外,图 5(d)显示,在 1.0 A·g⁻¹下循环 400 次后,VS₂-NC 的容量仍然保持在 548 mAh·g⁻¹。



Figure 4. Isothermal adsorption (black)/desorption (red) curves of (a) VS₂ and (b) VS₂-NC 图 4. 等温吸 - 脱附曲线: (a) VS2; (b) VS2-NC





Figure 5. (a) Cyclic voltammograms obtained in the first three cycles with scan rate of 0.5 mV·s⁻¹; (b) Cycle stability test of the two sample electrodes at 100 mA·g⁻¹; (c) Rate capability test of the two sample electrodes; (d) Long-period durable test at 1000 mA·g⁻¹ of VS2-NC electrode

图 5. (a) 0.5 mV·s⁻¹ 下 VS₂-NC 电极前三个循环的循环伏安图; (b) 100 mA·g⁻¹ 下两个样品的循环性能; (c) 两个样品的倍率性能和(d) 在 1000 mA·g⁻¹ 下 VS₂-NC 的循环性能

为更好的探究复合材料储锂性能的优势,我们对材料的电化学反应动力学进行研究。在图 6(a)和图 6(b)中,以不同扫描速率获得的 CV 曲线形状基本相似。电荷在电极中的存储机制可分为扩散控制过程和电容控制过程,这与电极表面的双电层和法拉第过程有关[8]。

$$i = av^b \tag{1}$$

式(1)用于描述峰值电流密度(*i*)与扫描速率(*v*)之间的关系,其中 *a* 和 *b* 是经验参数。*b* 值决定了电极储锂 机制的类型。如果扩散控制过程占主导地位,则 *b* 值接近 0.5。而在电容控制过程的储锂机制下,*b* 值等 于 1.0。对于纯 VS₂电极,图 6(c)中其还原峰(R1)和氧化峰(O1)的 *b* 值分别是 0.55 和 0.59,证明了其电化 学储锂主要是由扩散过程控制。对于 VS₂-NC 电极,还原峰(R2)和氧化峰(O1)的 b 值分别为 0.90 和 0.84, *b* 值接近 1.0,表明其电化学储锂主要是电容控制过程。

$$i = k_1 v + k_2 v^{0.5} \tag{2}$$

使用式(2)来估计电容贡献的比例,其中 k_1 和 k_2 是一定电位下的参数。 k_1v 值表示由电容控制过程引起的电流, $k_2v^{0.5}$ 值表示由扩散控制过程诱导产生的电流。图 6(d)描述了 VS₂-NC 电极在 1.0 mV·s⁻¹扫描速率下的电容对电池容量的贡献为 69.23%。如图 6(e)和图 6(f)随着扫描速率从 0.2 mV·s⁻¹上升到 1.0 mV·s⁻¹, 电容对电池容量贡献逐渐增加,与 VS₂电极相比,电容过程对 VS₂-NC 电极的容量贡献更大,这主要是因为复合材料具有三维的多孔结构和高表面积以及碳材料的引入。





Figure 6. Cyclic voltammograms of (a) bare VS₂ and (b) VS₂-NC obtained by different sweeping rates; (c) The fitted straightline by correlating log i and log v to estimate slope (b value); (d) Illustration of capacitive dedication of VS₂-NC at 1 mV·s⁻¹; comparison diagram of capacitive contribution fractions of (e) Bare VS₂ and (f) VS₂-NC **图 6.** 电流密度为 0.1 A·g⁻¹下循环 10 次后样品电极在不同扫速下的循环伏安曲线(a) 纯 VS₂电极; (b) VS₂-NC 电极; (c) 通过峰值电流对扫速的对数关系求取 b 值; (d) 扫描速率为 1 mV·s⁻¹下 VS₂-NC 电极电容对容量的贡献示意图; 不同扫描速率下电极电容对容量的贡献分数柱形图(e) 纯 VS₂电极; (f) VS₂-NC 电极

此外,通过电化学阻抗谱(EIS)可以研究电极内部阻抗。电极的奈奎斯特图及其等效电路图如图 7(a) 所示,图形由高频区和中频区的两段圆弧和低频区斜线组合而成。在高、中频内的圆弧主要与 SEI 膜的 电阻(R_f)和电荷转移电阻(R_{ct})有关。根据等效电路图,通过数据模拟计算元件参数可知 VS₂ R_f和 R_{ct}的值 分别为 222.3、302.7 Ω,而 VS₂-NC 的 R_f和 R_{ct}为 9.15、86.94 Ω。参数结果表明与 VS₂相比,复合材料 VS₂-NC 具有更低的阻抗,能够加快体系电荷传递,强化电化学反应过程。低频区的斜线与离子扩散阻力 (W_s)有关,斜率越大,离子迁移越快。在低频区,VS₂-NC 的斜率比 VS₂的大,表明在 VS₂-NC 中锂离子 扩散更快,这是由于 VS₂-NC 具有丰富的孔道和较大的比表面积。通常可以通过扩散系数(D_{Li+})评估电极 中锂离子的传输速率,一般认为,D_{Li+}与 σ 的平方成反比。 σ 是 Warburg 系数,可以通过线性拟合 Z_{real} 和 $\omega_{-1/2}$ 由拟合直线斜率得出,其中 Z_{real}是阻抗的实部, ω 是低频场的角频率。从图 7(b)可以看出,VS₂ 的 σ 为 521.41 S⁻¹·s^{-1/2}, VS₂-NC 的 σ 为 81.52 S⁻¹·s^{-1/2},因此,VS₂-NC 的扩散系数是 VS₂ 的 40 倍,进一 步证明了锂离子能够在 VS₂-NC 电极中快速扩散。

3. 实验教学流程及建议

课程主要采用小班教学模式,每组人数不超过3人。实验教学流程如下:

实验相关背景介绍(1 学时)→复合材料的制备(4 学时)→材料表征(3 学时)→电池的组装及电化学性能测试(8 学时)。

在实验课程开始前,由老师提前介绍实验题目,学生以分组形式完成相关研究背景的调研,采用简 短的 PPT 形式进行汇报。材料制备过程中应着重注意高温仪器的安全操作讲解。材料表征所用的大型仪 器原理、操作可由教师提前录制视频,供学生反复学习。电池组装和电化学性能测试阶段,教师着重就 电池组装的技巧,电化学测试数据的分析与处理进行讲解,并结合之前大型仪器的表征数据引导学生撰 写规范的实验报告。



Figure 7. (a) Nyquist plots of bare VS₂ and VS₂-NC, inset is the circuit model; (b) The fitted straightlines of Z_{real} and $\omega^{-1/2}$ 图 7. (a) 样品电极的奈奎斯特图;插图为对应的等效电路; (b) 阻抗的实部 Z_{real} 对低频区交流电频率 $\omega^{-1/2}$ 作图拟合 的直线

4. 结语

科研型综合化学实验是培养学生创新能力,提升学生实验技能,增强学生学科素养的重要手段。本 实验通过将教师科研成果二硫化钒-生物质衍生的氮掺杂碳复合纳米材料的制备和储锂性能测试等相关 内容转化成难度适中且操作简单的综合化学实验,实验将复杂的科研实验进行逐步拆解简化,帮助学生 初步掌握开展科研工作的方法。此外,实验知识点涵盖无机化学、物理化学、结构化学及仪器分析的相 关知识点和实验技能,帮助学生做到"知识-实验-知识"的学习闭环从而提高学生的学科素养。在实 验内容方面,选择学生就业和升学深造涉及最多的新能源和新材料方向,使学生对该方向有更深入的了 解,为其后续发展提供一定的帮助。

参考文献

- [1] 郭永明. 研究型综合化学实验设计: 碳量子点的制备及其在叶酸检测中的应用[J]. 化学教育(中英文), 2020, 41(16): 29-33.
- [2] 章文伟,张晖,奚忠华,孔璇凤.以"三三制"驱动的综合化学实验课程建设[J].实验技术与管理,2019,36(8): 218-220,224.
- [3] 朱效华,陈超,吴萃艳,邓文芳,刘美玲.科教融合的新型综合化学实验设计[J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版),2021,47(2):124-128.
- [4] 王薇, 韩帅, 唐晓亮, 郭礼荣, 唐瑜. 牛奶碳量子点的制备与梯度萃取分离——科研转化的综合化学实验[J]. 大学化学, 2021, 36(4): 150-158.
- [5] 吴小帅,杨晓刚,史转转,沈杨彬,郭春显.协同培养新能源材料与器件特色人才:以创新力培养为杠杆[J].当 代化工研究,2022(5):105-107.
- [6] Li, W., Kheimeh Sari, H.M. and Li, X. (2020) Emerging Layered Metallic Vanadium Disulfide for Rechargeable Metal-Ion Batteries: Progress and Opportunities. *ChemSusChem*, 13, 1172-1202. <u>https://doi.org/10.1002/cssc.201903081</u>
- [7] Liu, Y.Y., Xu, L., Guo, X.T., Lv, T.T. and Pang, H. (2020) Vanadium Sulfide Based Materials: Synthesis, Energy Sto-

rage and Conversion. Journal of Materials Chemistry A, 8, 20781-20802. https://doi.org/10.1039/D0TA07436E

[8] Mendoza-Sánchez, B., Coelho, J., Pokle, A. and Nicolosi, V. (2016) A Study of the Charge Storage Properties of a MoSe₂ Nanoplatelets/SWCNTs Electrode in a Li-Ion Based Electrolyte. *Electrochimica Acta*, **192**, 1-7. <u>https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.114</u>