

Water System Aluminum Ion Supercapacitors of MoS₂/C Materials and Their Electrochemical Properties

Lun Huang, Mengqi Zhang*, Dan Liu, Guohong Pu

School of Materials Science & Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei
Email: *1589404838@qq.com

Received: Nov. 21st, 2019; accepted: Dec. 4th, 2019; published: Dec. 11th, 2019

Abstract

In this paper, MoS₂/C composite was prepared by hydrothermal method and carbonization sintering of MoS₂. The effect of aluminum ion concentration in electrolyte on the electrochemical properties of MoS₂/C composites was discussed. The results show that the electrochemical properties perform better with smaller resistance in equivalent series and higher specific capacitance in MoS₂/C electrode material when the concentration of aluminum ion becomes lower in the electrolyte. Under the current density of 40 A/g, the equivalent series resistance of 1 mol/L AlCl₃ electrolyte is 1.083 Ω, and the specific capacitance reaches 189 F/g, which shows excellent capacitance performance.

Keywords

MoS₂, Supercapacitor, Aqueous Aluminum Ion Electrolyte, Electrochemical Property

MoS₂/C材料的水系铝离子超级电容器及其电化学性能

黄 伦, 张梦琦*, 刘 丹, 蒲国宏

湖北汽车工业学院材料科学与工程学院, 湖北 十堰
Email: *1589404838@qq.com

收稿日期: 2019年11月21日; 录用日期: 2019年12月4日; 发布日期: 2019年12月11日

*通讯作者。

摘要

本文采用水热法制备花状的 MoS_2 、对 MoS_2 进行碳化烧结制备 MoS_2/C 复合材料。本文讨论水系电解液中的铝离子浓度对 MoS_2/C 复合材料电化学性能的影响。结果表明,当电解液中的铝离子浓度较低时, MoS_2/C 电极材料的比电容较高,等效串联电阻较小,电化学性能较好。 1 mol/L 的 AlCl_3 电解液在 40 A/g 的电流密度下,等效串联电阻为 $1.083\ \Omega$,比电容达到 189 F/g ,表现出优良的电容性能。

关键词

二硫化钼, 超级电容器, 水系铝离子电解液, 电化学性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,超级电容器(电化学电容器,是一种性能介于电池与传统电容器之间的一种新型储能装置)因其高功率密度、对环境友好、价格低廉、充放电时间短、循环寿命长等优点被人们关注。影响超级电容器性能关键在于其电极材料,其中,纳米过渡金属硫化物 MoS_2 作为一种独特的纳米结构材料,在光伏、催化、润滑和储能等领域获得了广泛关注,成为了研究热点[1][2][3]。为进一步拓宽超级电容器的电位窗口并提高电荷存储容量,新型电极材料和电解质体系的开发与应用成为两大方向,传统电池会出现电解液的分解、燃烧甚至爆炸的重大事故,过充电和过放电会对电池造成不可挽回的损坏,同时,充电和放电过程中的结晶很容易刺穿隔膜,短路会导致安全问题,而水系铝离子超级电容器的理论容量大于传统电池的理论容量,且具有良好的安全特性、低的可燃性等优势,且铝离子电化学电容成本低、安全性高、离子半径小、相对介电常数高,因此具有很大的发展潜力,被视为新一代的能源存储希望[4]-[12]。

本文通过水热法制备纳米花状 MoS_2 , 然后对 MoS_2 进行碳化烧结制备复合材料 MoS_2/C , 研究电解液铝离子浓度对 MoS_2/C 电化学性能影响,并用 XRD, SEM 等技术手段对所产物进行表征,并用循环伏安法、恒电流充放电等测试评价其电化学性能。

2. 实验

2.1. 试剂

二水钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、F127、N-甲基吡咯烷酮(NMP)购买于国药集团化学试剂有限公司。所有药品均为分析纯。

2.2. 实验过程

将 75 mg 的 F127, 0.1047 g 的硫脲和 0.1665 g 的二水钼酸钠加入到 50 ml 去离子水中溶解,充分搅拌后,放入 100 ml 反应釜内胆中, 200°C 反应 24 h , 得到 MoS_2 产物。将 MoS_2 在管式炉中 500°C 的温度下进行碳化烧结(氩气氛围),此过程要求隔绝氧气,得到复合材料 MoS_2/C 。

2.3. 分析表征

采用 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪对样品的物相特征及晶相结构进行分析；采用扫描电子显微镜 (JSM-6510LA) 观察颗粒的形貌和尺寸；采用差示扫描量热仪 Q200DSC (TA Instruments-wast) 分析样品在氩气氛中的失重曲线。

2.4. 电化学性能测定

按活性物质样品、PVDF (聚偏氟乙烯)、乙炔黑质量比为 10:15:75 混合均匀，加入溶剂 NMP，研磨成均匀粘稠状液体。涂覆在 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 泡沫镍上，涂覆面积约为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ，干燥 5 h 后待测。

以三电极体系进行电化学性能测试， MoS_2/C 电极为工作电极，甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。循环伏安法测试及交流阻抗测试使用 CH-660E 电化学工作站。

计算超级电容器电极材料的质量比电容 ($C_m \text{ Fg}^{-1}$)，计算公式如下：

$$C_m = \frac{A}{s \cdot \Delta V \cdot m} \quad (1)$$

$$C_m = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (2)$$

1) A : CV 曲线所围成的面积； s : 扫描速率； ΔV : 电压窗口；

2) i : 放电电流； Δt : 放电时间； ΔV : 放电时间所对应的电势差； m : 活性材料的质量。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的性能表征

图 1 为 200°C 温度下制备的 MoS_2 的 XRD 谱图。从图中可以看出样品在 2θ 分别观察到 14.2° , 32.6° , 39.8° 和 58.5° 的衍射峰，它们对应着六方晶型 2H- MoS_2 的 (002)、(100)、(103) 和 (110) 晶面。此外，未发现其他杂峰，说明所制备样品的纯度较高；衍射峰尖锐，基线平坦说明其结晶性较好。图 2 是 MoS_2 的 SEM 图。从图中可以看出，通过水热法制备的二硫化钼由大量的花瓣状纳米片交织在一起形成花球形，直径约为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ ，尺寸分布较为均匀。

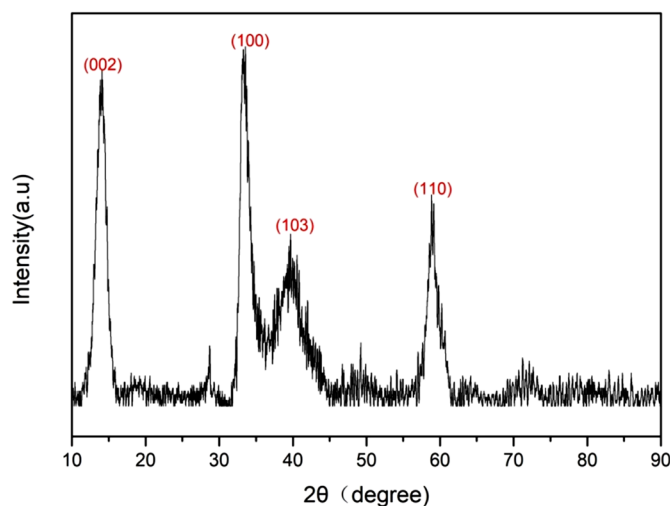


Figure 1. XRD of MoS_2 sample prepared at 200°C

图 1. 200°C 条件下制得的 MoS_2 样品 XRD 图像

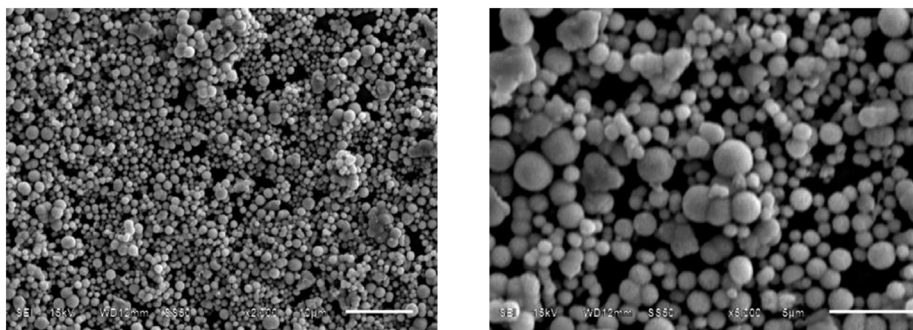


Figure 2. SEM Images of MoS₂ sample prepared at 200°C

图 2. 200°C条件下制得的 MoS₂ 样品和 SEM 图像

图 3 为 F127 在氩气氛围中的热重曲线。可发现，在 199.6°C 时失重速率较快，失重率达 2.23%。这主要是由于 F127 开始发生分解引起的，到 500°C 时失重速率变缓。由此认为，通过在氩气氛围中对水热法制备的 MoS₂ 进行烧结可以得到 MoS₂/C。

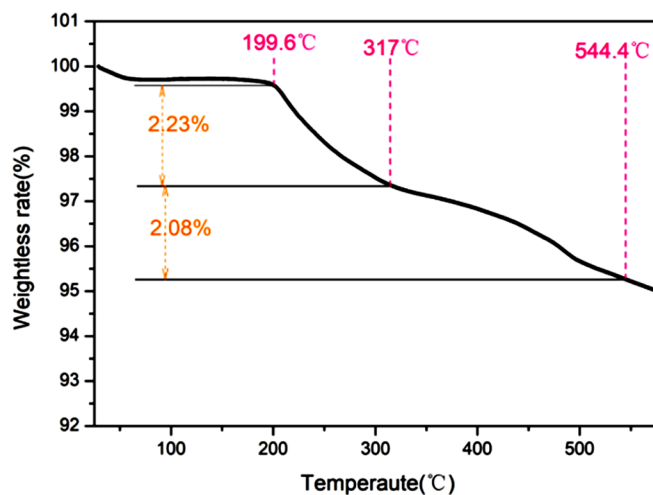


Figure 3. TG Diagram of F127

图 3. F127 的 TG 曲线图

图 4 为经 500°C 后续碳化烧结后得到的 MoS₂/C 复合材料样品，从图像可看出实验合成的 MoS₂/C 样品尺寸大小分布均匀，花球形态较好地保持，但存在较为明显的团聚现象。

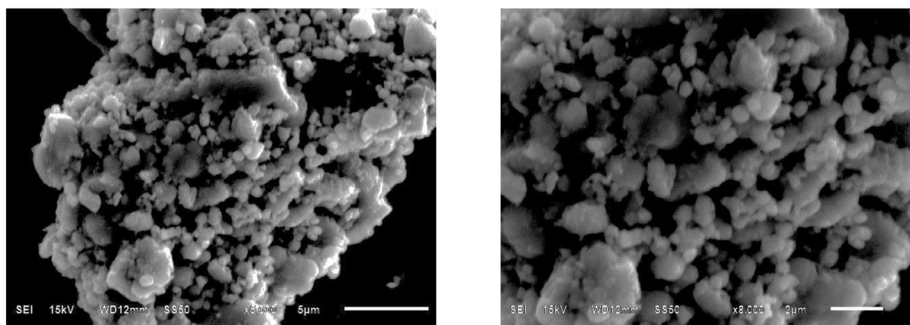


Figure 4. SEM images of MoS₂/C after carbonation and sintering at 500°C

图 4. 500°C 碳化烧结后 MoS₂/C 的 SEM 图像

3.2. 电化学性能测试

3.2.1. 循环伏安测试(CV)

图 5 为 500℃ 碳化后合成 MoS_2/C 电极材料在 10、20、50、100 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线，扫描电压范围为 $-0.65\sim-0.15$ V，电解液为 0.5、1、2、3 mol/L 的 AlCl_3 溶液。由图 5 可以看出 CV 曲线在各扫描速率下都没有出现氧化还原峰，并且在正向和反向扫描过程中具有好的对称性，表明电极材料表现出良好的可逆性。其形状近似矩形可以看出静电物理吸附是电极材料主要的储能方式， MoS_2/C 电极材料的电容容量是由双电层电容提供的。然而，由于 MoS_2/C 中的大量微孔，电解质渗透方法和正负离子渗透方式不同，导致存在不同的等效串联电阻(ESR)，CV 曲线在某些范围偏离理想基本矩形。图 6 为 MoS_2/C 电极材料分别在 10、20、50、100 mV/s 扫描速率下的比电容，从图中数据横向比较可得，在相同的电解质浓度下，电极的比容量随着扫描速率的增加而降低。如果扫描速度增加，则电极与电解质之间的界面处的离子浓度变得太快，电解质从固液界面扩散到电极材料内部的速率变得不足，并且电极劣化，该材料不能满足电化学反应的要求，活性物质利用率降低，比容量降低。

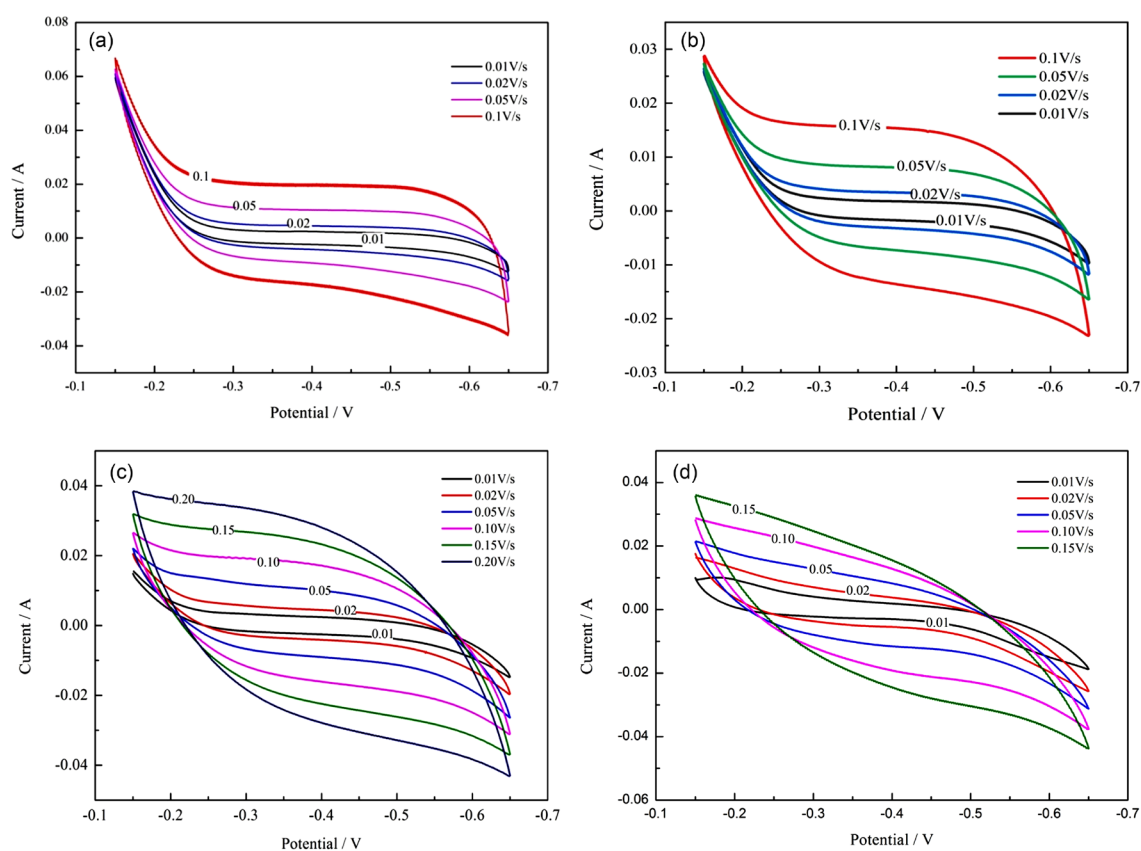


Figure 5. Cyclic volt-ampere curves of MoS_2/C samples at different scanning rates in different concentration of Al^{3+} : (a) 0.5 mol/L; (b) 1 mol/L; (c) 2 mol/L; (d) 3 mol/L

图 5. 不同扫描速率下 MoS_2/C 样品的循环伏安曲线: AlCl_3 浓度依次为(a) 0.5 mol/L; (b) 1 mol/L; (c) 2 mol/L; (d) 3 mol/L

3.2.2 恒电流充放电测试(GCD)

从图 7 可以看出，在充电开始时，电解液离子从 MoS_2/C 表面脱离，并向负极方向运动；随着充电的进行，存储在 MoS_2/C 的电解液离子脱层进入到电解液中，电解液中的离子继续向负极方向运动，在充电曲线上是一段斜率较小的线段，放电开始时，电解液离子从负极向正极移动，首先在 MoS_2/C 表面

聚集，在放电曲线上表现为斜率较大的线段；随着放电的进行，电解液中的离子继续向正极运动，开始进入 MoS₂/C 纳米片的层间进行插层，在放电曲线上是斜率较小的线段。从图 8 可以看出在相同电流密度下，随着 AlCl₃ 电解液浓度的增加，放电时间在逐渐减小，比电容也随之减小。

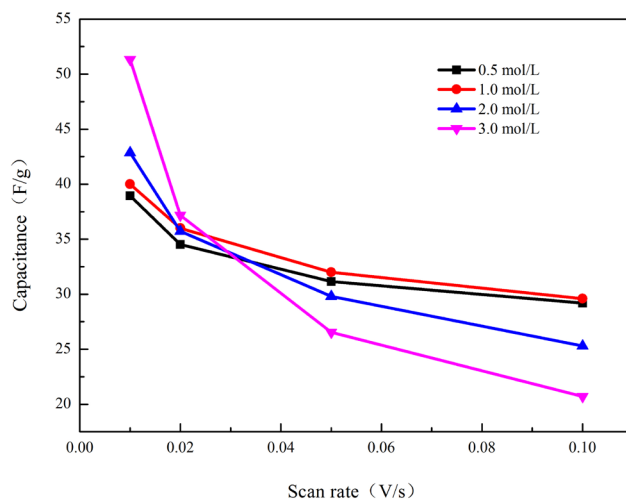


Figure 6. Relationship curve of mass specific capacitance of MoS₂/C samples with scanning rate in different concentrations of AlCl₃

图 6. MoS₂/C 样品的质量比电容在不同浓度 AlCl₃ 中随扫描速率变化的关系曲线

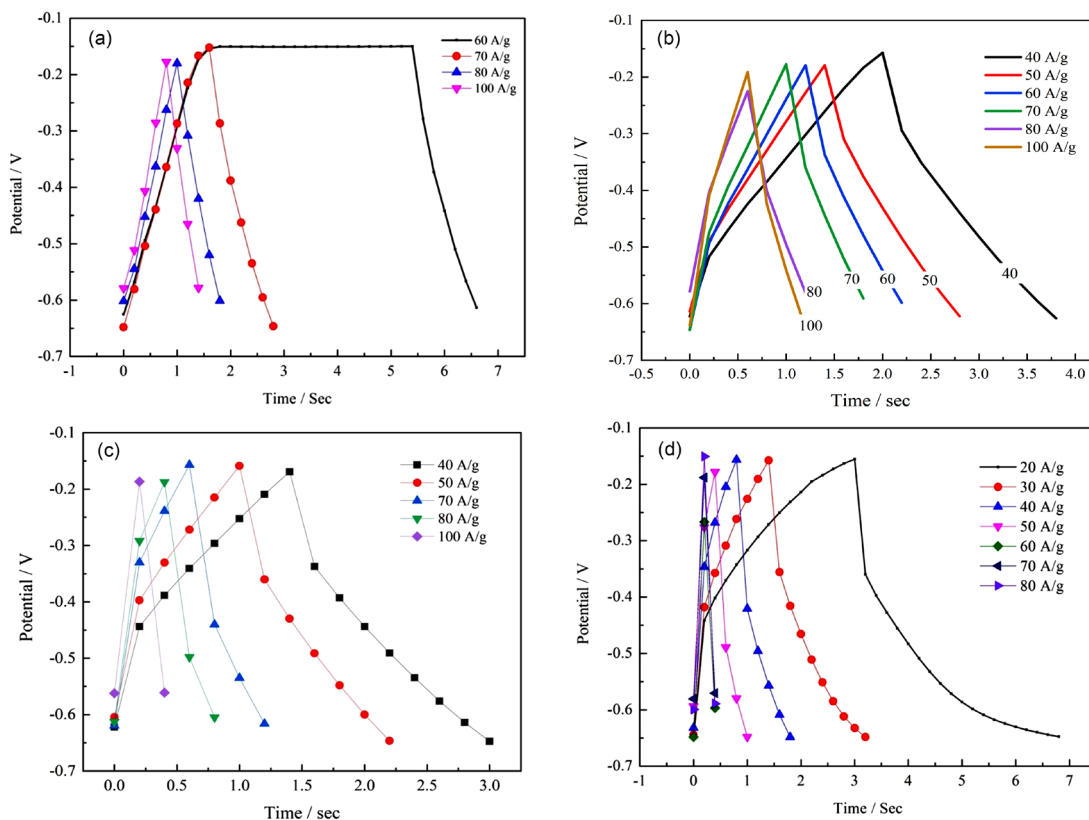


Figure 7. Constant current charge-discharge Curve of MoS₂/C with different current density in different concentrations of AlCl₃: (a) 0.5 mol/L; (b) 1 mol/L; (c) 2 mol/L; (d) 3 mol/L

图 7. 不同电流密度 MoS₂/C 恒电流充放电曲线: AlCl₃ 浓度依次为(a) 0.5 mol/L; (b) 1 mol/L; (c) 2 mol/L; (d) 3 mol/L

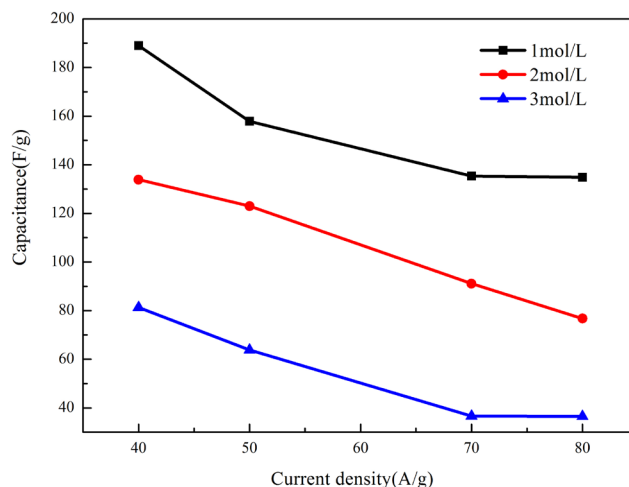


Figure 8. Relationship curve of mass specific capacitance of MoS₂/C samples with current density in different concentrations of AlCl₃

图 8. MoS₂/C 样品的质量比电容在不同浓度 AlCl₃ 中随电流密度变化的关系曲线

3.3.3. 交流阻抗测试(EIS)

电化学阻抗测试时的交流电压为 5 mV，测试频率范围为 100 kHz 到 10 mHz。由实验数据，电解液为 1、2、3 mol/L 的 AlCl₃ 电解液对应的截距分别为 1.083、1.459、1.884，即超级电容器的等效串联电阻分别为 1.083 Ω、1.459 Ω、1.884 Ω，电解液为 1 mol/L 时等效串联电阻较小。从图 9 可以看出 MoS₂/C 电极材料在低浓度的 AlCl₃ 电解液中拥有较低的阻抗和较好的导电性。

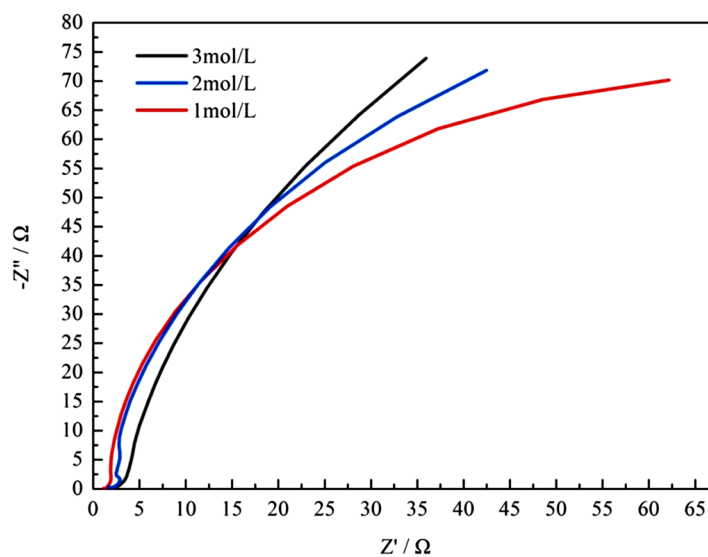


Figure 9. Ac Impedance Spectroscopy of MoS₂/C samples in different concentrations of AlCl₃

图 9. MoS₂/C 样品在不同浓度 AlCl₃ 中的交流阻抗谱图

4. 结论

本文主要通过水热法来制备 MoS₂ 纳米材料、对 MoS₂ 进行碳化烧结，制备 MoS₂/C 复合材料，研究电解液中的铝离子浓度对 MoS₂/C 复合材料电化学性能的影响。得到以下结论：1) 500℃ 碳化后合成的 MoS₂/C 电极材料在 10、20、50、100 mV/s 扫描速率下，在循环伏安曲线中没有氧化还原峰，在正向和

反向扫描过程中具有优异的对称性,表明电极材料具有优异的可逆性;在相同的电解质浓度下,电极比电容随着扫描速率的增加而减小,并随着电流密度的增加而减小;在相同电流密度下,随着 AlCl_3 电解液浓度的增加,放电时间在逐渐减小,比电容也随之减小。2) 1 mol/L 的 AlCl_3 电解液中,40 A/g 的电流密度下,比电容达到极大值 189 F/g;在 80 A/g 的大电流密度下,3 mol/L 的 AlCl_3 电解液中比电容为极小值 36.5 F/g,说明电解液中的铝离子浓度较低时, MoS_2/C 电极材料的比电容较高。3) 与其他浓度相比,1 mol/L 的 AlCl_3 电解液的等效串联电阻最小,为 1.083 Ω ,说明 MoS_2/C 电极材料拥有较低的阻抗和较好的导电性。综上,研究发现 MoS_2/C 电极材料拥有较低的阻抗和较好的导电性,且 MoS_2/C 电极材料在低浓度的 AlCl_3 电解液中电化学性能较好。

基金项目

感谢湖北汽车工业学院大学生创新创业训练计划项目(项目编号:DC2018050)。

参考文献

- [1] 武子茂,兰会林. 水热法制备不同形貌二硫化钼及其电化学电容性能[J]. 兰州理工大学学报, 2016, 42(5): 18-22.
- [2] 黄峰. 二硫化钼复合材料的水热制备及其在超级电容器中的应用[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- [3] 闫珍珍. 金属硫化物/C 复合材料制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2019.
- [4] 宋为涛. 过渡金属硫化物/碳基复合材料的制备及其储钠性能研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [5] 代杰. 二硫化钼及其碳复合材料作为超级电容器电极材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [6] 林珊珊. 二硫化钼/碳复合材料的形貌控制与电解水析氢性能[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 华侨大学, 2019.
- [7] 张凯. 水系铝离子电池负极材料三氧化钼的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [8] 王超强. 基于磷酸钛钠及活性炭的水系钠离子超级电容器的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2017.
- [9] 徐位域. 基于碳纳米管与二硫化钼的复合材料制备及其电催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [10] 侯之国. 高能量密度长循环寿命水系离子电池的电化学行为及应用研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [11] Shang, M.X., Du, C.C., Huang, H., Mao, J.X., Liu, P. and Song, W.B. (2018) Direct Electrochemical Growth of Amorphous Molybdenum Sulfide Nanosheets on Ni Foam for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.127>
- [12] Masikhwa, T.M., Madito, M.J., Bello, A., Dangbegnon, J.K. and Manyala, N. (2017) High Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Molybdenum Disulphide/Graphene Foam and Activated Carbon from Expanded Graphite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **488**, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.095>