

2018-04-28

Electrochemical Performance of MoO₂-C Composite Coatings

Quan-yi LI

Qi YANG

School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620,;
qiyang@163.com

Yan-hong ZHAO

Recommended Citation

Quan-yi LI, Qi YANG, Yan-hong ZHAO. Electrochemical Performance of MoO₂-C Composite Coatings[J].

Journal of Electrochemistry, 2018 , 24(2): 160-165.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170409

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss2/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170409

Artical ID:1006-3471(2018)02-0160-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(2): 160-165

Http://electrochem.xmu.edu.cn

二氧化钼-碳复合涂层的电化学性能研究

李全一, 杨 琪*, 赵艳红

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

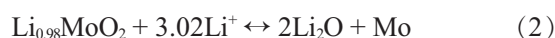
摘要: 应用简单的刮涂法以及真空煅烧可制备出承载于铜箔表面的二氧化钼-碳(MoO₂-C)复合涂层, 并对样品的形貌、成分、结构和电化学性能进行分析。结果表明, 该复合涂层由单斜结构的 MoO₂ 纳米粒子和无定形碳组成。一些 MoO₂ 纳米粒子承载在碳基体表面, 其尺寸为 5~30 nm; 一些 MoO₂ 纳米粒子包覆在碳基体内部, 其尺寸约为 5 nm。MoO₂-C 复合涂层为多孔结构, 其孔隙尺寸为 1~3 nm。该复合涂层与铜箔结合紧密, 界面处没有裂纹。承载在铜箔表面的 MoO₂-C 复合涂层的比容量高、循环和倍率性能良好。在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, 该负极经过 100 次循环后的比容量为 814 mAh·g⁻¹, 在循环过程中没有出现明显的容量衰减。即使在 5000 mA·g⁻¹ 的高电流密度下, 其比容量仍有 188 mAh·g⁻¹。

关键词: 二氧化钼; 碳基复合材料; 涂层; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

随着纯电动汽车的飞速发展, 目前迫切需要开发出具有更高能量密度、更长使用寿命和更快充电性能的新一代锂离子电池以满足日益增长的需要^[1]。由于过渡金属氧化物比目前商业化应用的石墨负极材料具有更高的理论比容量, 近年来, 过渡金属氧化物负极材料成为材料科学工作者的研究热点^[2-4]。在过渡金属氧化物中, 二氧化钼(MoO₂)具有较高的理论容量(838 mAh·g⁻¹)、良好的导电性(> 1×10⁴ S·cm⁻¹)和离子传输性能^[5], 有望在新一代锂离子电池中替代石墨负极材料。作为锂离子电池负极材料的 MoO₂ 在充放电过程中发生的电化学反应如方程式(1)和(2)所示^[5-7, 19], 对应的理论容量为 838 mAh·g⁻¹。然而, MoO₂ 在充放电过程中体积变化大, 所产生的应力会引起电极材料开裂和粉化, 导致其容量迅速衰减^[5-7]。这一问题限制了 MoO₂ 在锂离子电池负极材料中的应用。



尺寸小于临界尺寸的活性物质在充放电过程中不会出现开裂和粉化。活性物质的临界尺寸一般小于 100 nm, 制备多种纳米结构的 MoO₂ 是解

决上述问题的有效途径之一^[6-8]。碳基材料具有良好的导电性, 并且在充放电过程中的体积变化比过渡金属氧化物小得多, 将 MoO₂ 与碳基材料复合是解决上述问题的另一种有效途径。目前, 制备碳包覆过渡金属氧化物纳米粒子的主要工艺有溶剂热法^[9]、水热法^[7-8]、溶胶-凝胶法^[9]和静电纺丝法^[6]等。

在传统的电极制备过程中, 需要在活性物质中加入粘结剂和导电剂, 使活性物质粘结在集流体铜箔表面, 并提高活性物质的导电性^[10-12]。粘结剂和导电剂的容量较低甚至没有容量, 因此这些添加剂将增加电极的重量, 从而降低其比容量。以金属氧化物作为活性物质通过传统工艺制备的电极, 在充放电过程中容易出现活性物质从集流体表面脱落的现象^[13]。在集流体铜箔表面直接合成活性物质的一体化电极无需添加粘结剂和导电剂, 并且活性物质与铜箔结合紧密, 因此一体化电极通常具有良好的循环性能^[10-12]。目前, 制备一体化电极的方法主要有化学气相沉积^[1]、水热法^[14]、静电纺丝^[15-16]和磁控溅射^[17]等。

在本文中, 作者提出一种简单新颖的刮涂工艺, 通过在铜箔表面刮涂含有聚合物和 MoO₂ 前驱体的胶体, 然后在真空炉中煅烧, 制备出承载于铜

箔表面的 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层, 并将其直接用作锂离子电池的一体化负极。

1 实验

1.1 试样制备

称取 0.2 g 聚丙烯腈(PAN)、0.2 g 四水合钼酸铵($\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6(\text{NH}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、6 g 二甲基甲酰胺(DMF)和 0.8 g 去离子水。将 0.2 g PAN 加入到 6 g DMF 中, 在 80 °C 下搅拌 1 h 后制得溶液 A。将 0.2 g 钼酸铵溶于 0.8 g 去离子水中制得溶液 B。在超声振荡的条件下, 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 得到稳定的乳白色胶体。将该胶体刮涂在铜箔表面, 干燥后, 放入热处理炉内, 在真空条件下升温至 400 °C 保温 1 h, 得到承载于铜箔表面的 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层。

1.2 试样表征

使用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射(XRD)和 Renishaw in Via 型拉曼光谱(Raman)分析试样的晶体结构和化学组成。使用 Mettler Toledo 型热重分析仪(TGA)测定试样的碳含量, 测试的温度范围为 20 ~ 800 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 大气气氛。使用 JEOL 7500FA 型扫描电镜(SEM)和 JEOL 2010 型透射电镜(TEM)分析试样的微观形貌和结构。

1.3 电化学性能测试

装配 R-2032 型扣式电池用于该试样的电化学性能测试。将承载在铜箔表面的 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层冲成直径为 16 mm 的圆片用作工作电极。锂片和 Celgard2400 分别用作对电极和隔膜。电解液为 1 mol·L⁻¹ $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (EC:DMC:

EMC 的体积比为 1:1:1)。使用 Neware-CT3008 型充放电测试仪测试试样的充放电性能, 电压范围为 0.01 ~ 3.00 V。使用华辰 CHI660A 型电化学工作站测试试样的循环伏安曲线(CV)和交流阻抗谱(EIS)。CV 测试的扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹, 电压范围为 0.01 ~ 3.00 V。EIS 测试的信号振幅为 5 mV, 频率范围为 0.01 ~ 1 × 10⁶ Hz。

2 结果与分析

图 1A 是 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层的 XRD 图谱。位于 26.04°、37.08° 和 53.57° 的衍射峰分别对应于单斜相 MoO_2 (JCPDS 73-1249)的(110)、(211)和(220)晶面。这 3 个衍射峰强度较弱, 可能是由于 MoO_2 的尺寸较小或结晶度较低的缘故。在该 XRD 图谱中没有出现碳的衍射峰, 表明该复合涂层中的碳为无定形结构。图 2B 是 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层 Mo_{3d} 的 XPS 图谱。位于 229.34 eV 和 232.64 eV 的峰分别对应于 $\text{Mo}^{4+}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{4+}3d_{3/2}$ 。因此, PAN 和钼酸铵在 400 °C 下真空煅烧后, 将转变为无定型碳和 MoO_2 。

图 2A 是 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层表面不同放大倍数的 SEM 微观形貌, 可以看出, 尺寸为 5 ~ 30 nm 的 MoO_2 纳米粒子均匀分布在碳基体表面。图 2B 是该复合涂层横截面的 SEM 照片, 可见该涂层与铜箔紧密结合在一起, 其结合界面没有裂纹。TEM 能进一步提供 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合材料微观形貌和结构的相关信息。从图 2C 中可以看出, 该复合材料为多孔结构, 其孔尺寸为 1 ~ 3 nm, 一些尺寸约为 5 nm 的 MoO_2 纳米粒子包覆在碳基体中。从图 2D 的 HRTEM 照片可以看出, 纳米粒子的晶面间距为

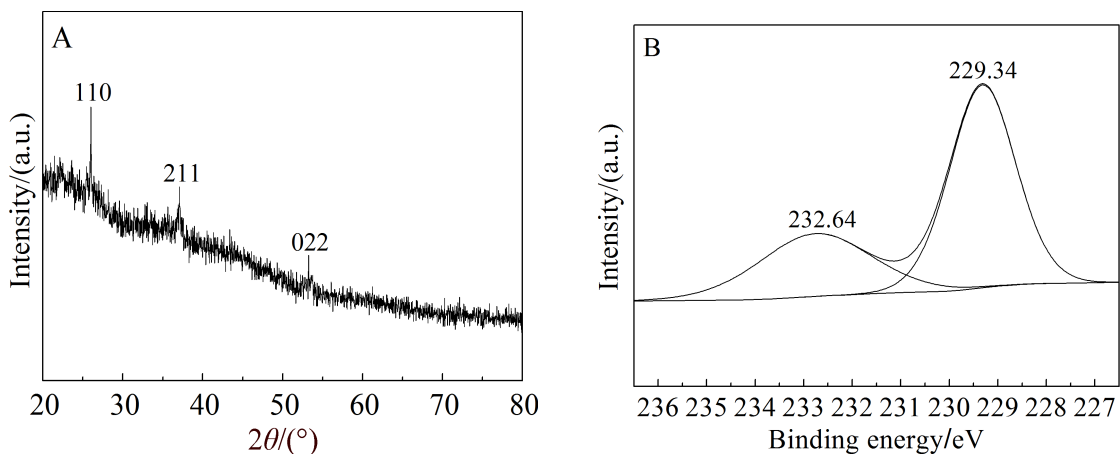


图 1 A. $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层的 XRD 图谱; B. Mo_{3d} 的 XPS 图谱

Fig. 1 A. XRD pattern of the $\text{MoO}_2\text{-C}$ composite coating; B. XPS spectrum of Mo_{3d}

0.34 nm, 与单斜结构 MoO_2 (JCPDS 73-1249) 的 (110) 晶面间距吻合. 图 2E 至图 2G 分别是 MoO_2 -C 复合涂层表面 Mo、O 和 C 元素的面扫描, 可以看出 MoO_2 在该涂层中分布均匀.

通过热重分析可确定 MoO_2 -C 复合材料中的碳含量, 其 TGA 曲线如图 3 所示. TGA 曲线分为五部分: 1) 从 20 °C 升温至 100 °C, 其 6% 的重量损失对应其物理吸附水的蒸发; 2) 从 100 °C 升温至 400 °C, 其 5% 的重量损失对应其内部残留化学吸附水的蒸发; 3) 从 400 °C 升温至 580 °C, 该复合材料中的碳被氧化成 CO_2 , Mo^{4+} 被氧化成 Mo^{6+} , 其重量损失为 46.5%; 4) 从 580 °C 升温至 710 °C, 其重量保持不变; 5) 从 710 °C 升温至 800 °C, MoO_3 会发生升华, 导致其重量损失 14.5%. 从理论上来说, MoO_2 转变为 MoO_3 时, 其重量会增加 12.5%^[19], 由此可见, MoO_2 -C 复合材料中的碳含量为 34%.

制备包含钼酸铵和 PAN 的均匀稳定胶体是刮涂工艺的关键. PAN 溶于 DMF 但不溶于水, 而钼酸铵溶于水但不溶于 DMF. 当钼酸铵水溶液加入 PAN 的 DMF 溶液中时, 会出现 PAN 的脱溶剂现

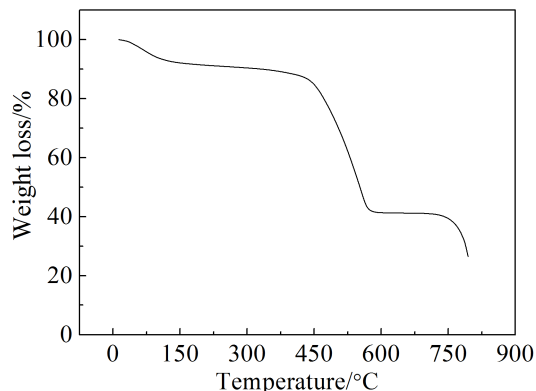


图 3 MoO_2 -C 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curve of MoO_2 -C composite

象, PAN 长链会出现卷曲、析出, 最后团聚形成 PAN 的块体. 控制水的滴加速度和滴加量是形成均匀稳定胶体的关键. 本实验在超声振荡条件下, 将钼酸铵水溶液缓慢加入到 PAN 的 DMF 溶液中, 能形成包含钼酸铵和 PAN 的稳定胶体. 将该胶体刮涂在铜箔表面, 干燥后在 400 °C 下真空煅烧, PAN 碳化形成碳基体, 钼酸铵热分解后形成 MoO_2 纳米粒子, 钼酸铵热分解产生的气体将在碳基体中形成大量的微孔.

图 4 是该负极材料循环前 3 周的 CV 曲线. 在第 1 周 CV 曲线中, 位于 0.65 V 的还原峰对应于电极表面固体电解质界面膜 (SEI 膜) 的形成^[19]. 在第 2 周与第 3 周的 CV 曲线中, 该还原峰完全消失, 表明与 SEI 膜形成有关的不可逆电化学反应在第 1 周循环基本完成. 位于 0.02 V 的还原峰对应于锂离子嵌入碳基体中^[21-22]. 位于 0.2 V 和 1.45 V 的氧化峰分别对应于锂离子从碳基体中脱出^[21-22]以及 Li_xMoO_2 由正交结构转变为单斜结构^[19-20]. 第 2 周与第 3 周的 CV 曲线几乎完全重合, 说明 MoO_2 -C 复合材料在充放电循环中具有良好的结构稳定性. 在第 2 周与第 3 周循环中, 位于 1.15 V 的还原峰对应于 Li_xMoO_2 由单斜结构转变为正交结构^[19-20].

在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度和 0.01 ~ 3 V 电压范围的测试条件下, 测得的 MoO_2 -C 复合材料前 3 周充放电曲线如图 5 所示. 第 1 周的放电比容量、充电比容量和首次库仑效率分别为 $1342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $959 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 71.44%. 形成 SEI 膜的不可逆电化学反应导致 28.56% 的容量损失. 第 2 周和第 3 周充放电循环的库仑效率分别为 98.53% 和 99.17%, 表明 SEI 膜的形成在第 1 周循环中基本完成.

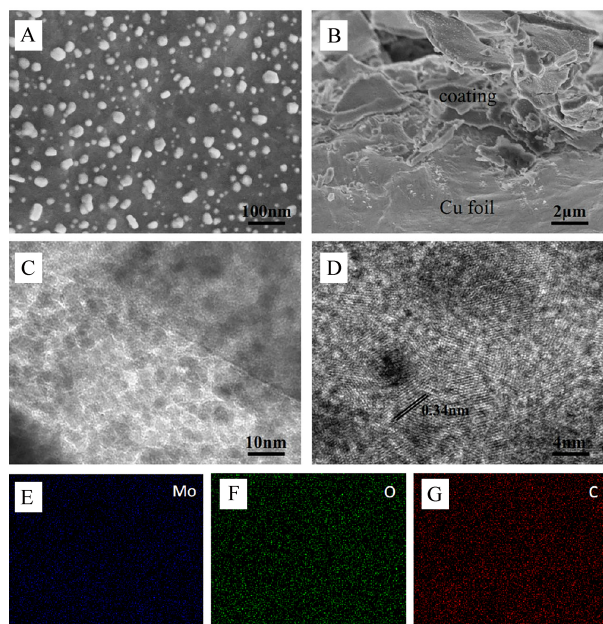


图 2 MoO_2 -C 复合涂层: A. 表面的 SEM 照片; B. 横截面的 SEM 照片; C. TEM 照片; D. HRTEM 照片; E-G. Mo、O 和 C 元素的面扫描

Fig. 2 MoO_2 -C composite coating: A. Top view SEM image; B. Cross sectional SEM image; C. TEM image; D. HRTEM image. E-G. Mapping of Mo, O and C elements

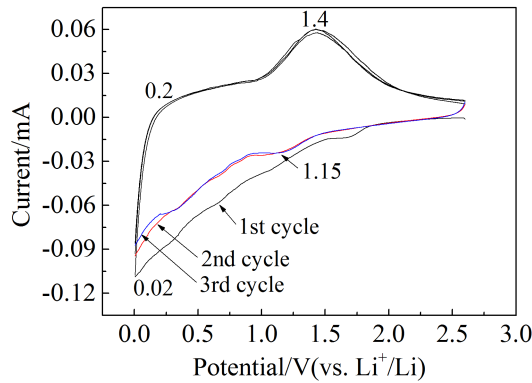


图 4 MoO₂-C 复合涂层前 3 周的 CV 曲线
Fig. 4 The first three CV curves of MoO₂-C composite

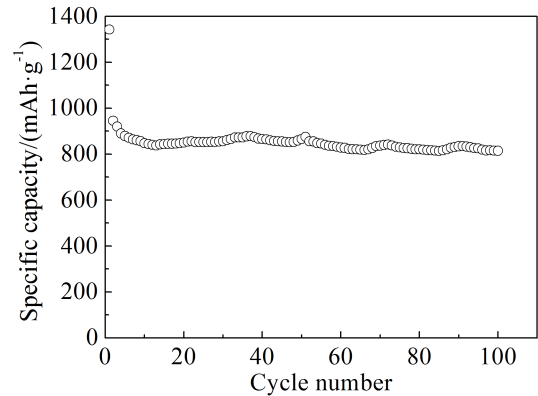


图 6 MoO₂-C 复合涂层循环性能
Fig. 6 Cycle performance of the MoO₂-C composite

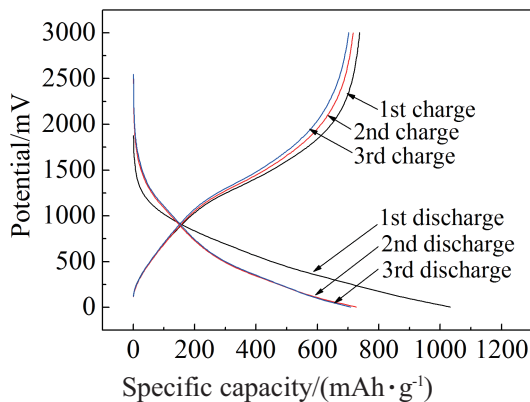


图 5 MoO₂-C 复合涂层前 3 周的充放电曲线
Fig. 5 The first three charge-discharge curves of MoO₂-C composite

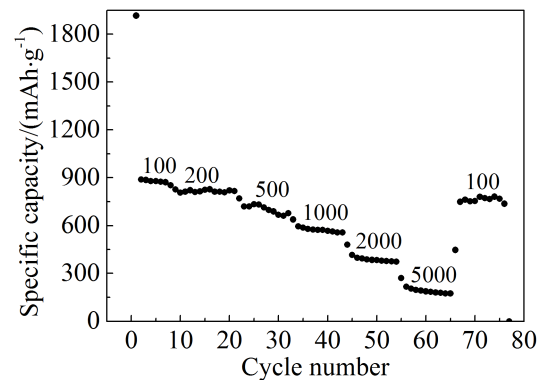


图 7 MoO₂-C 复合涂层倍率性能
Fig. 7 Rate performance of the MoO₂-C composite

MoO₂-C 复合材料的循环性能如图 6 所示。在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下循环 10、20、50 和 100 周后, 该负极材料的比容量分别为 848、850、865 和 814 mAh·g⁻¹, 表明该负极材料具有较高的比容量, 并且经过 100 次循环后其比容量没有出现明显的衰减。

该负极材料还具有良好的倍率性能(图 7), 在 100、200、500、1000、2000、5000 和 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下, 其比容量分别为 826、809、697、568、383、188 和 817 mAh·g⁻¹。该负极材料在 200、500、1000、2000 和 5000 mA·g⁻¹ 的电流密度下的比容量为 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下比容量的 97.9%、84.4%、68.8%、46.4% 和 22.8%。当电流密度从 5000 mA·g⁻¹ 返回至 100 mA·g⁻¹ 时, 其比容量从 188 mAh·g⁻¹ 提高至 817 mAh·g⁻¹ 时, 与最初在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环时的比容量基本一致, 表明该负极材料具有良好的循环和倍率性能。

图 8A 和 8B 是 MoO₂-C 复合涂层在电流密度为 100 mA·g⁻¹ 下循环 100 周后表面和横截面的 SEM 照片, 可以看出, 涂层中出现裂纹, 但并未出现活性物质破碎、粉化和脱落现象, 涂层与铜箔之间结合紧密, 它们之间的界面没有出现裂纹, 表明该涂层的结构和界面在循环过程中具有良好的稳定性。

3 结论

本文使用简单的刮涂工艺, 在集流体铜箔表面成功制备出 MoO₂-C 复合涂层。该复合涂层由无定形碳和单斜结构的 MoO₂ 纳米粒子组成, 碳含量约为 34%。一些 MoO₂ 纳米粒子承载在碳基体表面, 其尺寸为 5~30 nm; 一些 MoO₂ 纳米粒子包覆在碳基体内部, 其尺寸约为 5 nm。复合材料具有多孔结构, 包含大量尺寸为 1~3 nm 的微孔。承载于铜箔表面的 MoO₂-C 复合涂层可直接用作锂离子电池一体化负极, 其比容量较高, 循环和倍率性能

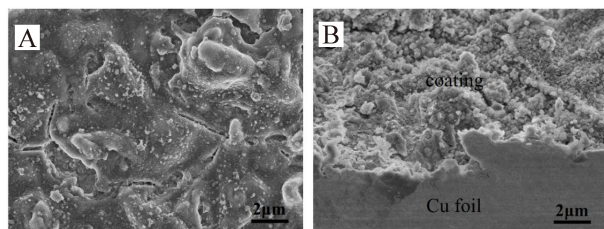


图 8 循环 100 次后 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层表面(A)和横截面(B)的 SEM 照片

Fig. 8 $\text{MoO}_2\text{-C}$ composite after 100 cycles: A. Top view SEM image; B. Cross sectional SEM image

良好. 在首次充放电过程中, 其放电比容量、充电比容量和库仑效率分别为 $1342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $959 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 71.44% . 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 周, 其容量仍高达 $814 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且在循环过程中没有出现明显的容量衰减. 在 200 、 500 、 1000 、 2000 和 $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其容量分别为 809 、 697 、 568 、 383 和 $188 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量的 97.9% 、 84.4% 、 68.8% 、 46.4% 和 22.8% .

承载在铜箔表面的 $\text{MoO}_2\text{-C}$ 复合涂层之所以具有良好的电池性能, 与其具有碳包覆 MoO_2 纳米粒子的结构、多孔结构以及一体化电极的特点有关. 包覆 MoO_2 纳米粒子的碳基体能提高其导电性, 缓冲其在充放电过程中的体积变化, 防止其充放电过程中发生团聚; 具有多孔结构的复合材料能增加活性物质与电解液的接触面积, 缩短锂离子的扩散距离, 提供空间以缓冲 MoO_2 纳米粒子在充放电过程中的体积变化; 一体化负极无需使用容量较低或没有容量的粘结剂和导电剂, 活性物质与集流体铜箔结合紧密.

参考文献(References):

- [1] Wu J X, Qin X Y, Zhang H R, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. *Carbon*, 2015, 84: 434-443.
- [2] Zhang Q W(张勤伟), Li Y Y(李运用), Shen P K(沈培康). Nanosized Fe_2O_3 on three dimensional hierarchical porous graphene like matrices as high performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(1): 66-71.
- [3] Bai C D(白成栋), Chen J J(陈嘉嘉), Zhang Q(张琦), et al. Preparation and application of nano-NiO as anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(4): 363-365.
- [4] Huang F(黄峰), Yuan Z Y(袁正勇), Zhou Y H(周运鸿), et al. Nano-sized cobalt-based oxides as negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2002, 8(4): 397-403.
- [5] Zhou Y, Liu Q, Liu D B, et al. Carbon-coated MoO_2 dispersed in three-dimensional graphene aerogel for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 8-14.
- [6] Luo W, Hu X L, Sun Y M, et al. Electrospinning of carbon-coated MoO_2 nanofibers with enhanced lithium-storage properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(37): 16735-16740.
- [7] Liu B Y, Shao Y F, Zhang Y L, et al. Highly efficient solid-state synthesis of carbon-encapsulated ultrafine MoO_2 nanocrystals as high rate lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Nanoparticles Research*, 2016, 18(12): Article Number: 375.
- [8] Gao H, Liu C L, Liu Y, et al. MoO_2 -loaded porous carbon hollow spheres as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(1/2): 218-224.
- [9] Li H P, Wei Y Q, Zhang Y G, et al. *In situ* sol-gel synthesis of ultrafine ZnO nanocrystals anchored on graphene as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(10): 12371-12377.
- [10] Yu J Y, Sun T, Yang Q, et al. Porous carbon networks containing Si and SnO_2 as high performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 169-172.
- [11] Qin Y L, Li F, Bai X B, et al. A novel Si film with Si nanocrystals embedded in amorphous matrix on Cu foil as anode for lithium ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2015, 138: 104-106.
- [12] Tang Y P, Hong L, Wu Q L, et al. TiO_2 (B) nanowire arrays on Ti foil substrate as three-dimensional anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 195(20): 27-33.
- [13] Wang J X, Zhang Q B, Li X H, et al. Three-dimensional hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ nanowire heterostructure arrays on nickel foam for high-performance lithium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 6: 19-26.
- [14] Wang B B, Wang G, Wang H. *In situ* synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ electrode and its high performance for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2014, 122: 186-189.
- [15] Gu C D, Mai Y J, Zhou J P, et al. Non-aqueous electrodeposition of porous tin-based film as an anode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 200-207.

- [16] Zhao H P, Jiang C Y, He X M, et al. A novel composite anode for LIB prepared via template-like-directed electrodeposition of Cu-Sn alloy process[J]. *Ionics*, 2008, 14(2): 113-120.
- [17] Wu M, Li X W, Zhou Q, et al. Fabrication of Sn film via magnetron sputtering towards understanding electrochemical behavior in lithium-ion battery application[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123: 144-150.
- [18] Hassan M F, Rahman M M, Guo Z P, et al. SnO₂-NiO-C nanocomposite as a high capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(43): 9707-9712.
- [19] Zeng L X, Zheng C, Deng C L, et al. MoO₂-ordered mesoporous carbon nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(6): 2182-2187.
- [20] Yoon S K, Jung K N, Jin C S, et al. Synthesis of nitrified MoO₂ and its application as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 536: 179-183.
- [21] Yang Q, Zhao J C, Sun T, et al. Enhanced performance of SnO₂-C composite fibers containing NiO as lithium-ion battery anodes[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11213-11220.
- [22] Kim D, Lee D H, Kim J S, et al. Electrospun Ni-added SnO₂-carbon nanofiber composite anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5408-5415.

Electrochemical Performance of MoO₂-C Composite Coatings

LI Quan-yi, YANG Qi*, ZHAO Yan-hong

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract: The molybdenum dioxide-carbon (MoO₂-C) composite coatings on the surface of Cu foils were prepared by a simple knife coating route and followed by sintering in vacuum. The morphology, composition, structure and electrochemical performance of the MoO₂-C composite coatings were investigated. The results demonstrated that the MoO₂-C composite coatings consisted of MoO₂ nano-particles with monoclinic crystal structure and amorphous carbon. Some MoO₂ nano-particles with a size range of 5 ~ 30 nm were loaded on the surface of carbon matrices, while some MoO₂ nano-particles with a size of ~ 5 nm were encapsulated inside. The composite coatings showed porous structure with the pore size ranging 1 ~ 3 nm. The composite coatings attached firmly on the surface of Cu foils without any cracks occurred at their interface. The Cu-supported MoO₂-C composite coatings delivered high capacity and good cyclic performance with a capacity of 814 mAh·g⁻¹ at a current density of 100 mA·g⁻¹ after 100 cycles without apparent capacity fading during cycling, and good rate performance with a capacity of 188 mAh·g⁻¹ even at a high current density of 5000 mA·g⁻¹.

Key words: molybdenum dioxide; carbon based composite; coating; anode materials; electrochemical performance