

2019-02-28

## Synthesis of Flower-Like Vanadium Disulfide for Lithium Storage Application

Pan LI

Jian LIU

Wei-yi SUN

Hai-xia LI

*Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; lihaixia@nankai.edu.cn*

Zhan-liang TAO

---

### Recommended Citation

Pan LI, Jian LIU, Wei-yi SUN, Hai-xia LI, Zhan-liang TAO. Synthesis of Flower-Like Vanadium Disulfide for Lithium Storage Application[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(1): 104-111.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180549

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss1/8>

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.180549

Artical ID:1006-3471(2019)01-0104-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(1): 104-111

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 花球状二硫化钼的制备及其储锂研究

李攀, 刘建, 孙维祎, 李海霞\*, 陶占良

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 采用一步水热法并添加表面活性剂聚乙二醇 400 制备出花球状二硫化钼, 利用 X 射线粉末衍射仪、场发射扫描电子显微镜等方法对产物的物相和形貌进行了表征. 观测生长过程发现花球状二硫化钼由若干六边形二硫化钼纳米片堆叠穿插组成, 该花球状结构使材料拥有较高的比表面积及出色的结构稳定性. 将花球状二硫化钼用于锂离子电池正极材料测试, 结果表明花球状二硫化钼在电压区间为 1~3 V, 电流密度为 200 mA·g<sup>-1</sup> 时具有出色的循环稳定性且循环 50 周之后容量可达 450 mAh·g<sup>-1</sup>.

**关键词:** 二硫化钼; 表面活性剂; 自组装; 锂离子电池

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池凭借其出色的电化学性能被广泛应用于各类型电子产品中, 随着科技迅速发展以及实际应用对于锂离子电池的要求日益提高, 高性能锂离子电池成为研究的热点<sup>[1-5]</sup>.

在有关电极材料的研究中, 过渡金属硫属化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 作为转化型材料被广泛研究, 例如 MoS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub> 等<sup>[6-7]</sup>. 二硫化钼作为过渡金属硫属化合物中的一种具有类石墨烯的层状结构, 层间距达到 5.75 nm, 为锂离子的脱嵌提供了足够的空间, 同时其出色的导电性也为其成为合适的电极材料提供了可能<sup>[8]</sup>. 理论计算研究表明, 当放电至 1.0 V 时, 每个二硫化钼晶格可以嵌入 2 个锂离子, 理论比容量可达 466 mAh·g<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>; 将二硫化钼纳米片与还原石墨烯 (rGO) 负载作为锂离子电池电极材料, 在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 容量可以达到 525 mAh·g<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>. 但是, 应用于锂离子电池的二硫化钼多为无规则片层结构, 这种无规则结构在一定程度上限制了其电化学性能, 需通过添加 rGO 等材料来提高其性能. 研究表明, 通过调控材料的形貌结构, 可以有效提升电极材料的电化学性能, 如通过控制刻蚀时间获得两种形貌不同的 FeS<sub>2</sub>@C 颗粒, FeS<sub>2</sub>@C-45 相较 FeS<sub>2</sub>@C-0 可逆容量有大幅提升<sup>[11]</sup>; 经可控制备的具有中空结构的 H-CoS<sub>2</sub> 表现出优异的电化学性

能<sup>[11-12]</sup>; 通过调整 C 含量比例制备出的 MoS<sub>2</sub> 微球, 不仅提升了材料的振实密度, 而且当 C 含量为 31% 时, MoS<sub>2</sub> 微球具有最佳的倍率性能<sup>[13]</sup>.

基于以上研究, 本文运用一步水热法, 可控制备了三维自组装花球状二硫化钼并应用于锂离子电池正极材料, 通过改变二硫化钼无规则片层结构增强其结构稳定性, 有效提升了二硫化钼的电化学性能.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

正钼酸钠 (Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 硫代乙酰胺 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 聚乙烯吡咯烷酮 [(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>, PVP K90, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司]; 聚乙二醇 400 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS, PEG-400, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵 (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr, CTAB, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 十二烷基苯磺酸钠 (C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>3</sub>S, SDBS, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 无水乙醇 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 分析纯, 天津市化学试剂一厂); 乙炔黑导电剂 (电池级, 日本电气公司); 聚偏氟乙烯 (PVDF, 纯度 99.9%, 东莞聚氟新材料有限公司); N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 纯度 99%, 山东庆云长信化学科技有限公司); LiPF<sub>6</sub> (纯度 99.9%, 金锦乐化学有限公司); 碳酸乙烯酯 (EC, 纯

度 99.8%, 泰达精细化工有限公司); 碳酸二甲酯 (DMC, 优级品, 天津盛通泰化工有限公司)。

MimFLex600 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司); JEOL JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社); DXR 型共焦拉曼光谱仪 (Raman, 美国 Thermo Fisher 公司); CT2001 电池测试系统 (武汉市蓝电电子股份有限公司); Zahner IM6e 电化学工作站 (德国 Zahner 公司); Mikrouna Universal 2440/750 型手套箱 (上海米开罗那机电技术有限公司)。

## 1.2 实验

本文在一步水热法的基础上, 通过尝试添加不同种类表面活性剂 (聚乙二醇 400, 十六烷基三甲基溴化铵, 聚乙烯吡咯烷酮 K90, 十二烷基苯磺酸钠) 可控制备了多种不同形貌的二硫化钒, 通过对比最终选定表面活性剂为聚乙二醇 400, 制备的二硫化钒为花球状。具体实验方法经过多组调控后, 确定如下: 将 1 mL 表面活性剂聚乙二醇 400 及 2 mmol (0.367 g) 正钒酸钠溶于 30 mL 去离子水中, 充分搅拌 20 min 得到均匀白色悬浊液, 然后加入 10 mmol (0.751 g) 硫代乙酰胺, 搅拌 15 min 至溶液呈乳黄色悬浊液; 将上述前驱液转移至 50 mL 反应釜中, 并将反应釜置于烘箱中, 高温 (160 °C) 高压反应 15 h; 待反应装置冷却至室温, 倾倒入反应釜中上层清液, 收集底部黑色沉积物, 使用超纯水、无水乙醇各洗涤 3 次, 将所得产物置于真空干燥箱中 80 °C 烘干。

将活性物质、乙炔黑导电剂和黏结剂 PVDF 按 8:1:1 的质量比, 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中制成浆料, 充分研磨, 混合均匀。配好的浆料均匀涂抹在预处理的金属片上, 烘干之后作为测试电池的正极, 金属锂片作为对电极, 聚乙烯复合膜为隔膜, 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>/EC + DMC + EMC (体积比为 1:1:1) 溶液为电解液, 在高纯氩气手套箱中组装成 CR2032 型纽扣电池。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同表面活性剂作用下的 VS<sub>2</sub> 形貌分析

本文对添加不同表面活性剂所制备的 VS<sub>2</sub> 进行了 SEM 及 BET 比表面积测试, 结果如图 1 和图 2 所示。其中图 1(A, B) 为 PEG-400 作为表面活性剂合成出的花球状 VS<sub>2</sub>, 花球大小相对均匀, 但部分花球形成的并不完整, 饱满度较低, 从图 1(B) 中可以看出, 花球状 VS<sub>2</sub> 单体由片层 VS<sub>2</sub> 插入、重叠

构成, 片层间距较大。图 1(C, D) 为 CTAB 作为表面活性剂合成出的立方体状 VS<sub>2</sub>, 由实心正方体及长方体组成, 此外产物中有较多未形成方块状的 VS<sub>2</sub>。图 1(E, F) 为 SDBS 作为表面活性剂合成出的针状 VS<sub>2</sub> 纳米棒, 纳米棒长度相对一致, 约为 5 ~ 10 μm; 图 1(G, H) 为 PVP K90 作为表面活性剂合成出的不均匀球形 VS<sub>2</sub>, 图中可见团聚现象严重, VS<sub>2</sub> 微米球大小不一, 且微米球表面有分层趋势。

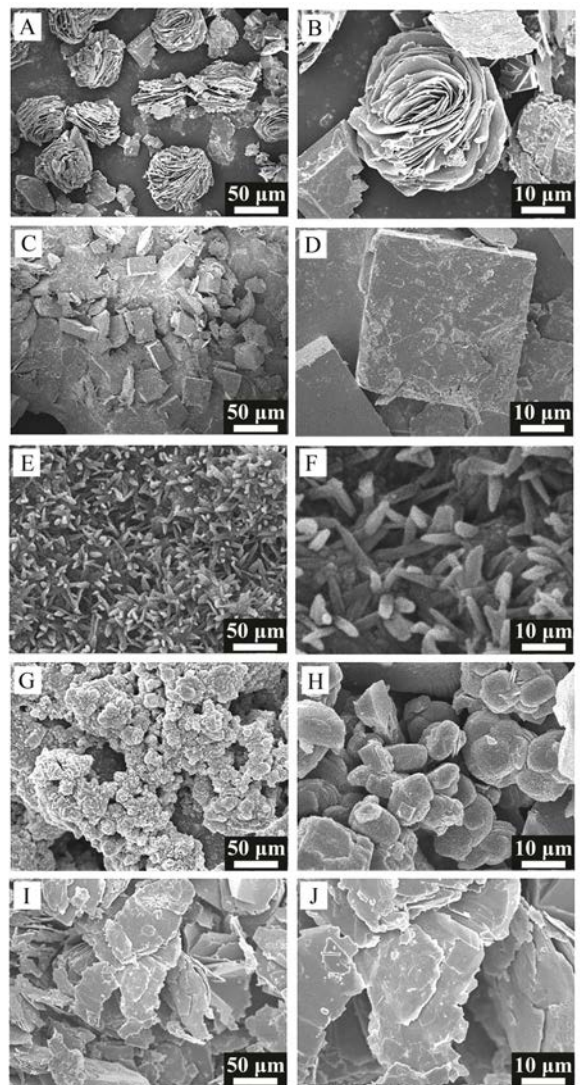


图 1 不同表面活性剂制备所得 VS<sub>2</sub> 扫描照片 (A, B) 花球状 (PEG-400); (C, D) 立方体状 (CTAB); (E, F) 针状纳米棒 (SDBS); (G, H) 球形 (PVP-K90); (I, J) 片层 (无表面活性剂)

Fig. 1 SEM images of VS<sub>2</sub> prepared by different surfactants (A, B) flower-like (PEG-400), (C, D) cube-like (CTAB), (E, F) needle nanorods (SDBS), (G, H) ball-like (PVP-K90), and (I, J) layered (without surfactant)

图 1(I, J)为未添加任何表面活性剂的 VS<sub>2</sub> 产物,产物由不规则片层组成,片层面积不一.

表面活性剂不仅对样品的形貌有影响,比表面积也有差异.图 2 为不同 VS<sub>2</sub> 的氮气吸脱附曲线,均表现为典型的 IV 型曲线,在较高的相对气压( $p/p_0 > 0.6$ )下有一个陡升的趋势,说明材料中含有大量的介孔.经过计算,花球状 VS<sub>2</sub> 具有最高的比表面积 202.54 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,其次为纳米棒状 VS<sub>2</sub>,比表面积为 68.49 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,不均匀球型 VS<sub>2</sub> 的比表面积为 34.47 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,未添加表面活性剂的片层 VS<sub>2</sub>,比表面积为 23.64 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,立方体状 VS<sub>2</sub> 的比表面积最

小,仅为 8.95 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.相比较,初步制得的花球状 VS<sub>2</sub> 具有最大的比表面积,比表面积越大,暴露的活性位点越多,可以提高活性物质的利用率,基于此选择 PEG-400 为表面活性剂制备花球状 VS<sub>2</sub>.

## 2.2 花球状 VS<sub>2</sub> 生长过程分析及表征

为探索花球状 VS<sub>2</sub> 的生长机制,通过 SEM 观察其生长过程.图 3 为反应不同时间所得 VS<sub>2</sub> 的 SEM 照片.由于 PEG-400 是一种非离子表面活性剂,分子式为 H(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH,其中的醚官能团-O-为亲水基,烃基部分-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-为亲油基,在碱性或中性条件下,溶液中的离子易与分子的 C-O-C

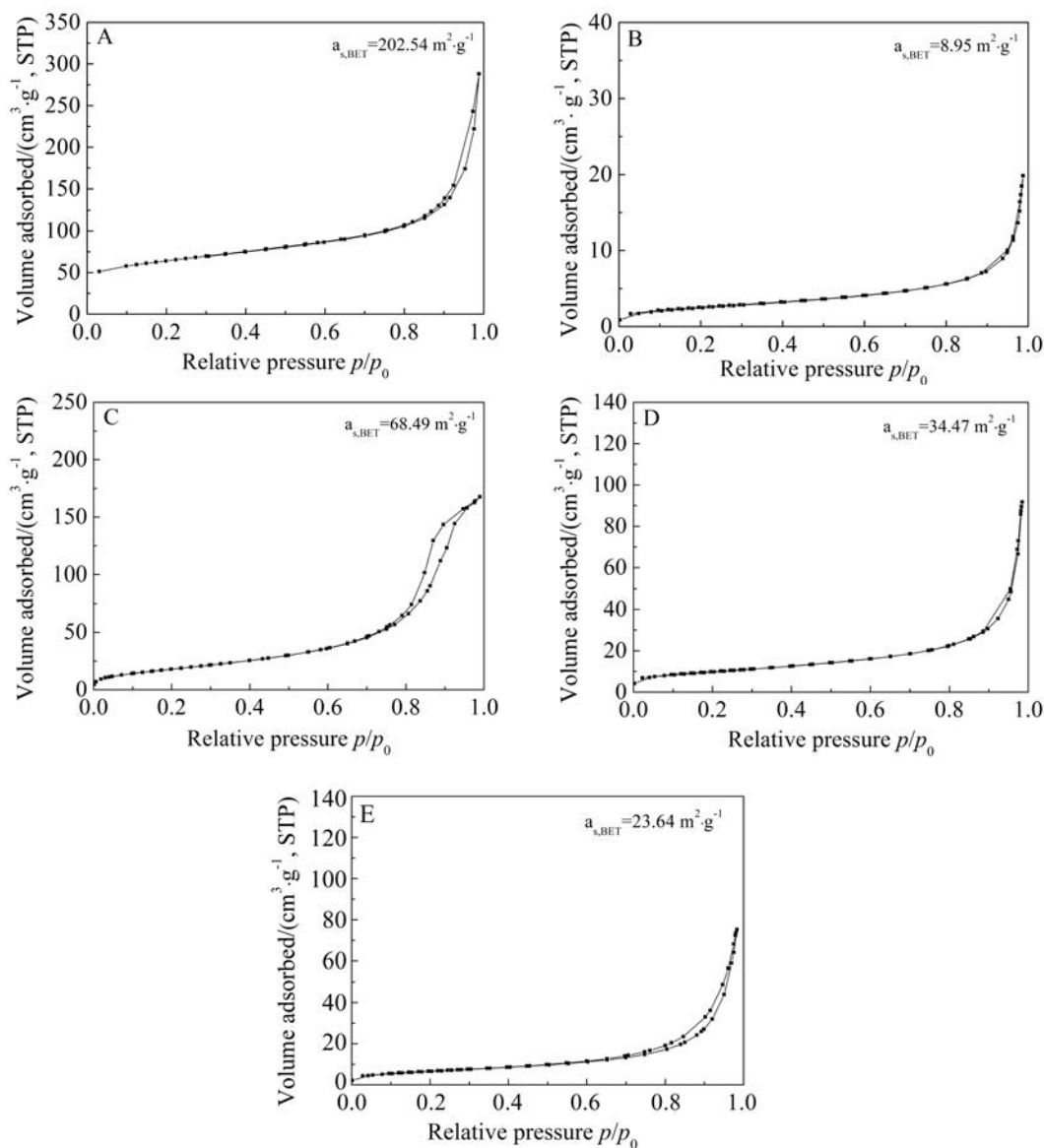


图 2 不同表面活性剂制备 VS<sub>2</sub> 的氮气吸脱附曲线. (A)PEG-400;(B)CTAB;(C)SDBS;(D)PVP K90;(E)未添加表面活性剂  
Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of VS<sub>2</sub> prepared by different surfactants (A) PEG400, (B) CTAB, (C) SDBS, (D) PVP K90, and (E) without surfactant



链中的氧原子键结合<sup>[4]</sup>,因此反应初始,PEG-400 与  $\text{VO}_4^{3-}$  结合生成复合物,并迅速发生均相成核过程,逐渐形成不规则块体(图 3A); $\text{VS}_2$  属于六方晶系,随着反应进行,PEG-400 分子通过  $\text{O}-\text{VO}_4^{3-}$  选

择性地吸附在晶体的某些晶面上,导致晶体各向异性生长形成规则的正六边形纳米片,纳米片之间通过氢键或受范德华力影响层层堆叠起来<sup>[15-16]</sup>,形成多片层六方纳米片(图 3B);反应进行至 6 小

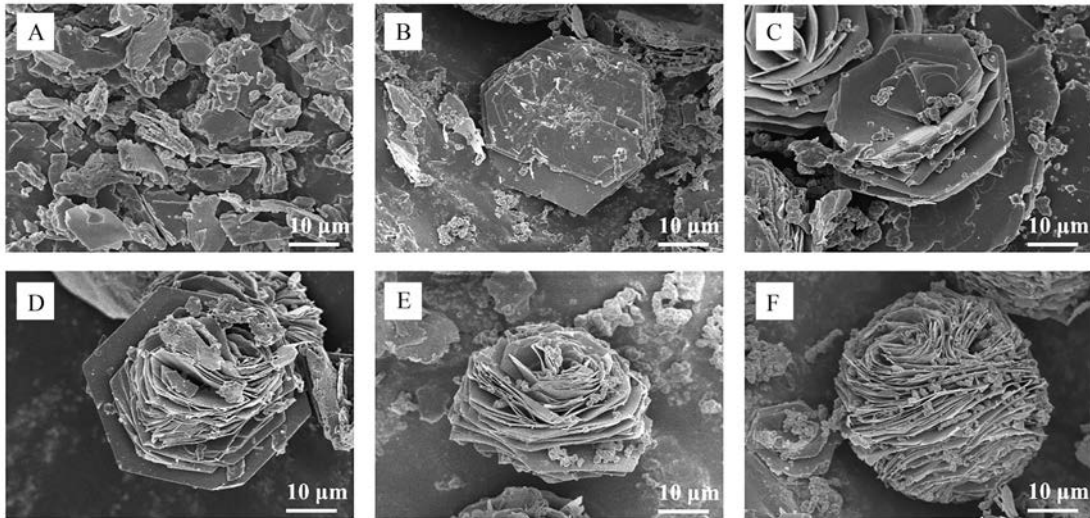


图 3 不同反应时间((A) 0 h, (B) 3 h, (C) 6 h, (D) 9 h, (E) 12 h, (F) 15 h)所得花球状  $\text{VS}_2$  的扫描照片

Fig. 3 SEM images of flower-like  $\text{VS}_2$  prepared with different reaction time ((A) 0 h, (B) 3 h, (C) 6 h, (D) 9 h, (E) 12 h, (F) 15 h)

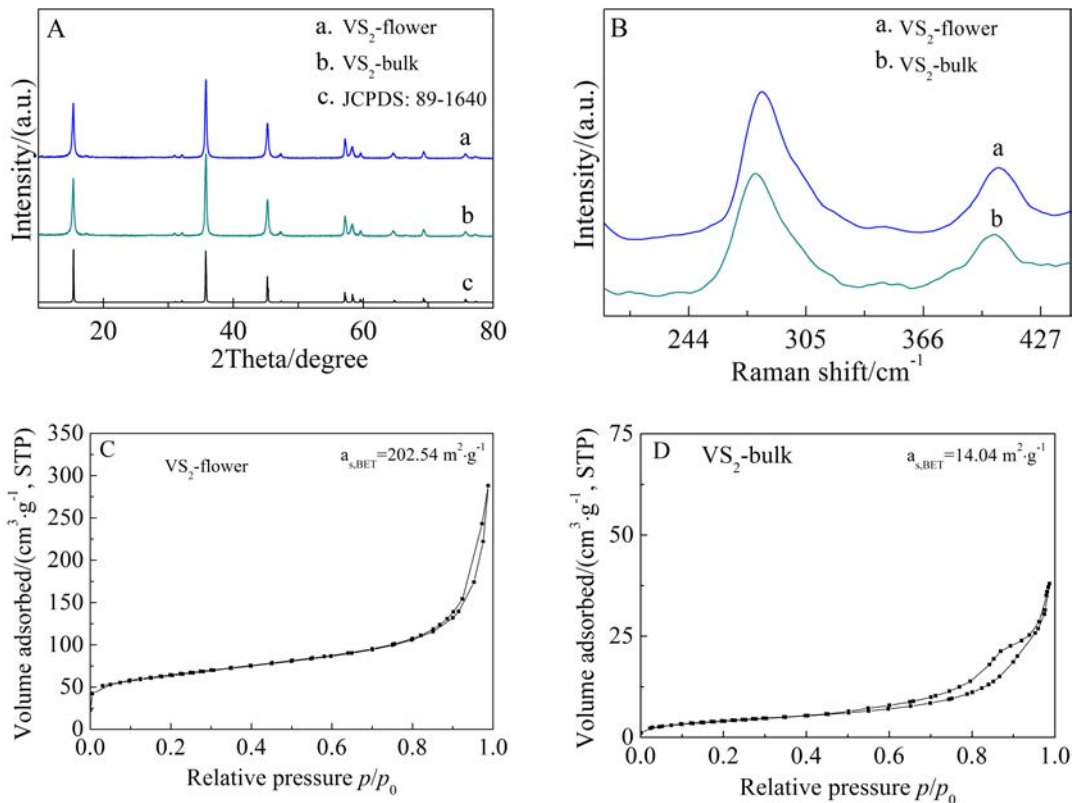


图 4 花球状  $\text{VS}_2$  与商业化  $\text{VS}_2$  的(A)X 射线粉末衍射图谱和(B)拉曼光谱和(C, D) $\text{N}_2$  吸附脱附曲线

Fig. 4 (A) XRD patterns, (B) Raman spectra and (C, D)  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of flower-like  $\text{VS}_2$  and bulk  $\text{VS}_2$

时(图 3C),在基底上出现了斜插的  $\text{VS}_2$  纳米片,由于基底面积较大,故表面能较高,需要继续堆叠纳米片降低表层表面能,但随着堆叠的继续,新生纳米片将沿着  $\text{PEG-400-VO}_4^{3-}$  的各向异性生长,因此相较于基底存在不同的角度;反应至 9 小时(图 3D),花球俯视图可见陆续堆叠的  $\text{VS}_2$  纳米片越来越小,相较于基底,角度也逐渐变大;反应 12 小时(图 3E),纳米片由基底同时向两侧堆叠,基本形成半球状;最终反应 15 小时(图 3F),完整的花球堆叠成形,至此,整个花球的表面能也降至最低,结构稳定性最强。

图 4(A)所示为产物的 X 射线粉末衍射图谱,花球状  $\text{VS}_2$  ( $\text{VS}_2$ -Flower)与商品化  $\text{VS}_2$  ( $\text{VS}_2$ -Bulk)皆与标准卡片(JCPDS No.89-1640)匹配良好,无杂峰且特征峰尖锐,表明合成的花球状  $\text{VS}_2$  与商业化  $\text{VS}_2$  的结晶度和纯度较高。图 4(B)所示为商业化与花球状  $\text{VS}_2$  的拉曼图谱,均在  $280\text{ cm}^{-1}$  和  $404\text{ cm}^{-1}$  处表现出了两个振动峰,分别对应具有 1T 结构的过渡金属二硫属化合物硫-硫键  $\text{E}_{2g}^1$  和  $\text{A}_{1g}$  特征振动模式,这也与文献报道的硫-硫键振动峰一

致<sup>[17-18]</sup>。图 4(C、D)所示为花球状及商业化的  $\text{VS}_2$  的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线,花球状  $\text{VS}_2$  的比表面积高达  $202.54\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,而商业化的  $\text{VS}_2$  仅为  $14.04\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。花球状  $\text{VS}_2$  作为锂离子电池的电极材料,较大的比表面积将有助于提升其电化学性能。

### 2.3 花球状 $\text{VS}_2$ 生长过程分析及表征

图 5(A)所示为  $\text{VS}_2$ -Flower 作为锂离子电池正极材料在电压区间  $0.01\sim 3\text{ V}$  的前 3 周充放电曲线,首周放电容量达到  $1020\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 5(B)循环伏安曲线中可以看出,首次扫描中,位于  $0.8\text{ V}$  和  $2.1\text{ V}$  处有两个还原峰,两个氧化峰位于  $1.6\text{ V}$  及  $2.4\text{ V}$ 。在后续扫描过程中,位于  $0.8\text{ V}$  及  $2.1\text{ V}$  的还原峰分别偏移至  $1.0\text{ V}$  及  $2.25\text{ V}$ 。结合充放电曲线,发生峰位置偏移的原因是:1)首周锂离子嵌入晶体结构中,由于不可逆脱嵌引起的晶体结构发生部分变化导致后续嵌入电压发生偏移;2)由于深度放电至  $0.01\text{ V}$ ,首周放电容量高达  $1020\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,远高于脱嵌理论容量,其不仅发生锂离子的脱嵌反应,同时还伴有转化反应生成  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{V}$  单质,故不可逆的转化反应同样可能使初始结构

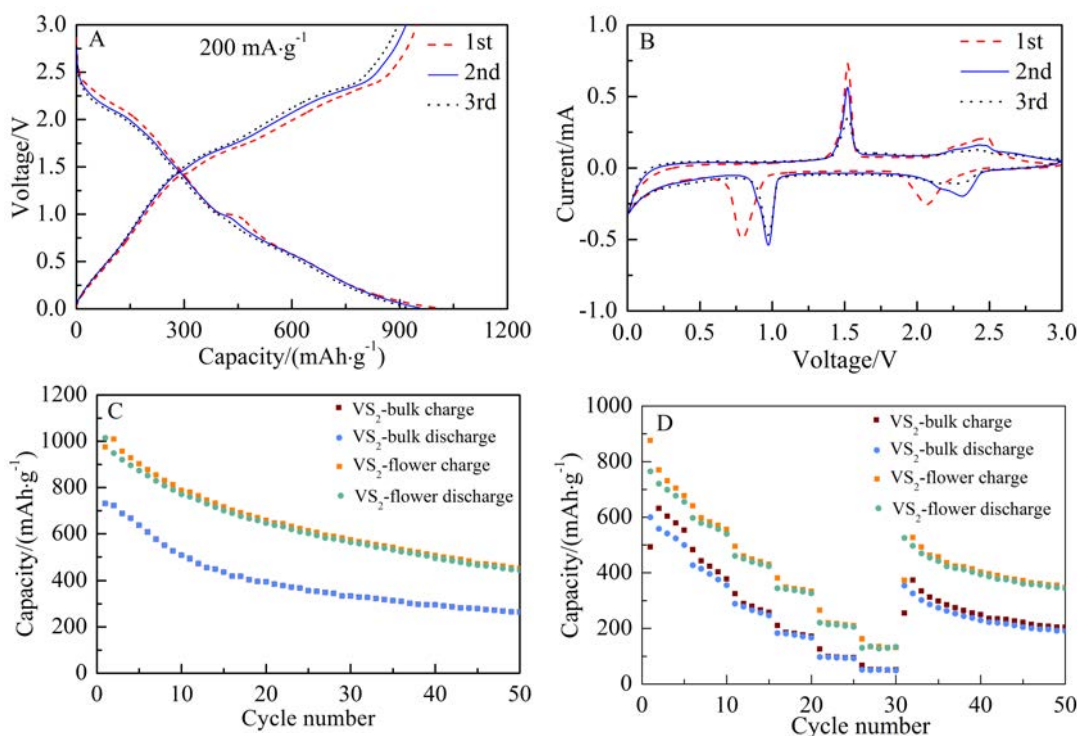


图 5 (A)  $\text{VS}_2$ -Flower 在电压区间  $0.01\sim 3\text{ V}$ 、电流密度  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时的充放电曲线图;(B)  $\text{VS}_2$ -Flower 的循环伏安曲线图;(C)  $\text{VS}_2$ -Bulk 及  $\text{VS}_2$ -Flower 在电压区间为  $0.01\sim 3\text{ V}$  的循环图;(D)  $\text{VS}_2$ -Bulk 及  $\text{VS}_2$ -Flower 的倍率性能图

Fig. 5 (A) Galvanostatic discharge/charge curves of flower-like  $\text{VS}_2$  at  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $0.01\sim 3\text{ V}$ ); (B) CV profiles of flower-like  $\text{VS}_2$  measured at  $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0.01\sim 3\text{ V}$ ); (C) Cycling and (D) rate performances of flower-like  $\text{VS}_2$  and bulk  $\text{VS}_2$  ( $0.01\sim 3\text{ V}$ )

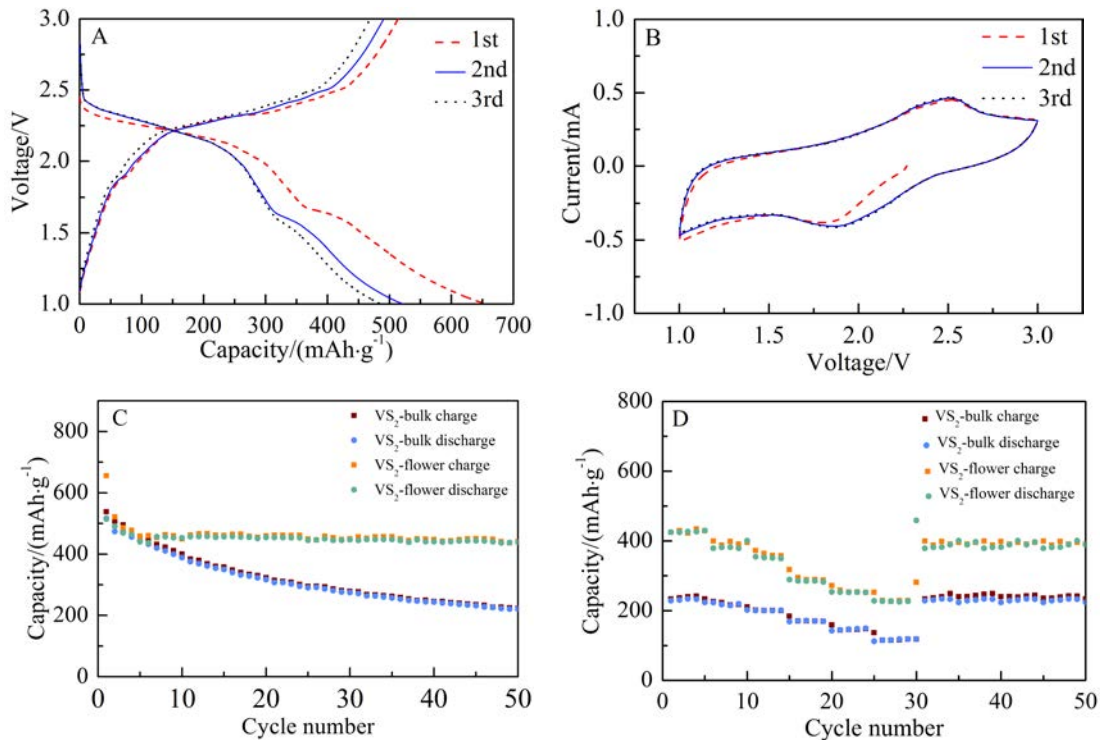


图 6 (A)VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 1 ~ 3 V 的充放电曲线图;(B)VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 1 ~ 3 V 的循环伏安曲线图;(C)VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 1 ~ 3 V 的循环图;(D)VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 1 ~ 3 V 的倍率性能图

Fig. 6 (A) Galvanostatic discharge/charge curves of flower-like VS<sub>2</sub> at 200 mA·g<sup>-1</sup> (1 ~ 3 V); (B) CV profiles of flower-like VS<sub>2</sub> measured at 0.1 mV·s<sup>-1</sup> (1 ~ 3 V); (C) Cycling and (D) rate performances of flower-like VS<sub>2</sub> and bulk VS<sub>2</sub> (1 ~ 3 V)

发生变化。

图 5(C)所示为 VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 0.01 ~ 3 V、电流密度 200 mA·g<sup>-1</sup> 时的循环图, 图中可见 VS<sub>2</sub>-Flower 的首周放电为 1020 mAh·g<sup>-1</sup>, VS<sub>2</sub>-Bulk 的首周放电为 720 mAh·g<sup>-1</sup>, 高达 290 mAh·g<sup>-1</sup> 的容量差异是因为单个 VS<sub>2</sub>-Flower 是由众多间距 VS<sub>2</sub> 均匀的纳米片堆叠而成, 这样独特的结构比 VS<sub>2</sub>-Bulk 拥有更大的比表面积, 从而拥有更多的储锂活性位点, 因此首周的容量显著高于商业化 VS<sub>2</sub>. 循环 50 周后, 两者放电容量皆有所降低, 分别降至 512 和 294 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率分别为 50.2% 及 40.8%, VS<sub>2</sub>-Bulk 在没有结构优势的基础上衰减更为严重. 图 5(D)所示为相同电压区间内, VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电流密度为 100、200、500、1000、2000、5000 mA·g<sup>-1</sup> 时的倍率性能. 类似于循环性能中的表现, VS<sub>2</sub>-Flower 在各个电流密度下容量皆高于 VS<sub>2</sub>-Bulk, 但是倍率性能并没有达到预期的效果. 循环性能及倍率性能表现不佳的原因, 除了锂离子不可逆脱嵌以及部分不可逆转化反应外, 还有反复的可逆转化反应也

会导致花球状结构无法回到初始状态, 使微观结构出现不稳定坍塌、粉末化等现象。

图 6(A, B)为 VS<sub>2</sub>-Flower 作为锂离子电池电极材料在电压区间 1 ~ 3 V 的前 3 周充放电曲线及循环伏安曲线图. 充放电曲线显示, 首周和随后的反应平台位置一致, 表明发生了相同的反应. 循环伏安图中可以看出, 放电和充电过程中分别都只有一个还原峰和氧化峰, 表明在充放电过程中仅发生了锂在 VS<sub>2</sub> 中的嵌入/脱出反应. 根据图 5 (B)及图 6(B)所示的循环伏安曲线可以看出, VS<sub>2</sub> 是否发生转化反应与控制的放电电压范围有关. 当放电到较低电压 (1.0 V 以下) 时 VS<sub>2</sub> 会发生转化反应, 受制于放电过程中的部分不可逆转化反应, 造成容量较快衰减. 因此, 为了保持高初始容量及容量保持率, 将电压范围控制在 1 ~ 3 V 进行测试, 而没有考虑 0.8 V ~ 3 V 的电压范围, 类似的做法在 MoS<sub>2</sub> 中也有所应用<sup>[19]</sup>.

图 6(C)所示为 VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电压区间 1 ~ 3 V、电流密度 200 mA·g<sup>-1</sup> 时的循环图. 相较于 0.01 ~ 3 V 的循环性能, 因为通过截止电压



控制电极材料仅发生脱嵌反应,容量保持率明显提升.以 VS<sub>2</sub>-Flower 为电极材料的锂离子电池首周容量达到 630 mAh·g<sup>-1</sup>,经过 5 周的活化,容量降为 455 mAh·g<sup>-1</sup>,循环 50 周后,容量依然为 450 mAh·g<sup>-1</sup>;而以 VS<sub>2</sub>-Bulk 为电极材料的锂离子电池首周容量为 524 mAh·g<sup>-1</sup>,随后容量持续衰减,50 周后容量仅为 212 mAh·g<sup>-1</sup>.图 6(D)所示为 VS<sub>2</sub>-Bulk 及 VS<sub>2</sub>-Flower 在电流密度为 100、200、500、1000、2000、5000 mA·g<sup>-1</sup> 时的倍率性能.上述电流密度下,VS<sub>2</sub>-Flower 分别具有 420、400、386、320、288、240 mAh·g<sup>-1</sup> 的电化学容量,而 VS<sub>2</sub>-Bulk 仅能达到 240、220、196、170、143、110 mAh·g<sup>-1</sup>.可以看出,通过控制的放电电压范围(1~3 V),可以有效提升 VS<sub>2</sub>-Flower 的容量保持率和循环稳定性.

### 3 结 论

本文在水热法的基础上通过添加表面活性剂 PEG-400 制备出了尺寸均一的三维自组装花球状 VS<sub>2</sub>,并探讨了花球状结构的形成原因.同时,对比了花球状和商业化 VS<sub>2</sub> 的电化学储锂性能.测试结果表明,当测试电压区间为 0.01~3 V 时,由于花球状 VS<sub>2</sub> 拥有较高的比表面积和更多的活性位点,电池初始容量高达 1020 mAh·g<sup>-1</sup>,而商业化 VS<sub>2</sub> 的初始容量为 720 mAh·g<sup>-1</sup>,在该电压区间内充放电,除发生脱嵌锂反应外还存在着 VS<sub>2</sub> 的转化反应,经 50 周循环,两种材料的容量皆明显衰减;通过控制放电电压范围(1~3 V)的方式,使 VS<sub>2</sub> 在储锂过程中仅发生脱嵌反应,虽然初始容量有所降低,但容量保持率和循环稳定性有了很大提升,说明花球状结构有效提升了 VS<sub>2</sub> 作为锂离子电池电极材料的性能.

### 参考文献(References):

- [1] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [2] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] Guo Y G(郭玉国), Wang Z L(王忠丽), Wu X L(吴兴隆), et al. Nano/micro-structured electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2010, 16(2): 119-124.
- [4] Wang Q(王琴), Zhou L L(周丽丽), Shen C H(沈重亨), et al. Structural and dynamic studies of spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode material during initial charge/discharge processes [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(4): 312-318.
- [5] Liu J Z(刘建哲), Guo P F(郭鹏飞). VS<sub>2</sub> nanosheets: a potential anode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2015, (12): 1339-1344.
- [6] Feng H J(冯慧杰), Zheng W J(郑文君). Synthesis of MoS<sub>2</sub> hierarchical nanostructure and its performance for lithium-ion battery[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2018, 38(7): 1134-1139.
- [7] Sridhar V, Park H. Carbon nanofiber linked FeS<sub>2</sub> mesoporous nano-alloys as high capacity anodes for lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 799-805.
- [8] Li P(李攀), Liu J(刘建), Sun W Y(孙惟祎), et al. Synthesis of coin-like vanadium disulfide and its sodium storage performance[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2018, (4): 286-291.
- [9] Jing Y, Zhou Z, Cabrera C R, et al. Metallic VS<sub>2</sub> Monolayer: A promising 2D anode material for lithium ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(48): 25409-25413.
- [10] Fang W Y, Zhao H B, Xie Y P, et al. Facile Hydrothermal synthesis of VS<sub>2</sub>/graphene nanocomposites with superior high-rate capability as lithium-ion battery cathodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23): 13044-13049.
- [11] Liu Z M, Lu T C, Song T, et al. Structure-designed synthesis of FeS<sub>2</sub>@C yolk-shell nanoboxes as a high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1576-1580.
- [12] Liu X, Zhang K, Lei K X, et al. Facile synthesis and electrochemical sodium storage of CoS<sub>2</sub> micro/nano-structures[J]. *Nano Research*, 2016, 9(1): 198-206.
- [13] Lu Y Y, Zhao Q, Zhang N, et al. Facile spraying synthesis and high-performance sodium storage of mesoporous MoS<sub>2</sub>/C microspheres[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(6): 911-918.
- [14] Wang W Z, Wang G H, Wang X S, et al. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>O nanowires by a novel reduction route[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 67-69.
- [15] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [16] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>[J]. *Advanced Materials*, 2011, 37(23): 4248-4253.
- [17] Liu X, Shuai H L, Huang K J. A label-free electrochemi-



- cal aptasensor based on leaf-like vanadium disulfide-Au nanoparticles for the sensitive and selective detection of platelet-derived growth factor BB[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(19): 8277-8284.
- [18] Zhou J H, Wang L, Yang M Y, et al. Nanosheet assemblies: a universal host material for the reversible storage of alkali metal ions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(35): 1702061.
- [19] Hu Z, Wang L X, Zhang K, et al. MoS<sub>2</sub> nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12794-12798.

## Synthesis of Flower-Like Vanadium Disulfide for Lithium Storage Application

LI Pan, LIU Jian, SUN Wei-yi, LI Hai-xia\*, TAO Zhan-liang

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** In order to improve the electrochemical properties of vanadium disulfide (VS<sub>2</sub>) as an electrode material in Li-ion battery, the flower-like VS<sub>2</sub> was prepared by a one-step hydrothermal method with the addition of polyethylene glycol 400. The phase and morphology of the product were characterized by using X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. During the growth process, it was observed that the flower-like VS<sub>2</sub> was interspersed with several hexagonal vanadium disulfide nanosheets, which had a high specific surface area and excellent structural stability. The flower-like VS<sub>2</sub> was used for the cathode material test in lithium ion batteries. The results showed that the spheroidal VS<sub>2</sub> had excellent cycle stability at a voltage range of 1 ~ 3 V and current density of 200 mA · g<sup>-1</sup>, while after 50 cycles the discharge capacity was 450 mAh · g<sup>-1</sup>.

**Key words:** vanadium disulfide; surfactant; self-assembly; lithium-ion batteries