

碘蒸气辅助合成Chevrel相纳米片 Mo_6S_8 及其在镁/铝电池中的应用

Chevrel相化合物是一种钼基硫族化合物，是由 Mo_6T_8 或 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ 组成（M为过渡金属，T为S，Se或Te）。Chevrel相结构中，六个Mo原子位于一个立方体的六个面心，形成一个八面体的 Mo_6 原子簇，八个T原子占据立方体的八个角上，在这些紧密堆积的原子簇之间有较大的三维开放式孔道。由于这种独特的结构，Chevrel相化合物被应用于超导，热电，催化和电池中。自2000年Chevrel相 Mo_6S_8 被首次应用于镁电池正极以来，它的应用范围已经被拓宽到几乎所有的二次电池体系。直至今日，Chevrel相 Mo_6S_8 仍然是最成功的镁电池正极材料。但是大规模，高质量地合成Chevrel相的 Mo_6S_8 纳米材料仍然面临很大挑战。现行的方法包括固相法，熔盐法，自传输高温法，高能球磨法，以及两步溶液法合成都具有能耗大，产物不纯，并且无法控制颗粒生长等问题。目前最常用的固相法，以CuS和 MoS_2 作为硫源，将反应物密封到充满氩气的接头式不锈钢管中，在900摄氏度下反应24小时。但是该方法只能合成微米尺寸的 Mo_6S_8 ，且由于CuS在高温下会分解产生硫蒸汽并逸出，导致杂质 MoS_2 的生成。

鉴于此，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源实验室E01组毛明磊博士、林泽京博士生，在索鏊敏副研究员的指导下，利用碘的气相传质反应合成了大规模、高纯度的 Mo_6S_8 纳米片。利用Cu，Mo，以及 MoS_2 作为反应物，避免了反应物的分解，以及硫蒸汽的逸出。碘用来调节固相反应的动力学，降低了反应温度和时间，并且引发 Mo_6S_8 进行择优平面生长形成纳米片。作为一种典型的三维材料，纳米片状的 Mo_6S_8 被第一次获得。在镁电池和铝电池中，该 Mo_6S_8 纳米片比用传统方法合成的微米颗粒，具有更快的离子嵌入动力学和更好的电化学性能。该研究结果近日发表在《ACS Nano》上（ACS Nano, 2019, DOI: 10.1021/acsnano.9b08848），文章题为Iodine Vapor Transport-Triggered Preferential Growth of Chevrel Mo_6S_8 Nano sheets for Advanced Multivalent Batteries。文章链接: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsnano.9b08848>

研究团队首先探究了最佳的合成条件，通过对不同反应温度和反应时间下的产物进行XRD测试，发现800摄氏度，24小时是合成的最佳条件。同时，进一步对反应路径的研究发现，碘蒸汽首先和铜反应生成CuI，然后再和Mo单质以及 MoS_2 反应生成中间产物 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 。将该中间产物进一步酸洗生成目标产物 Mo_6S_8 纳米片。然后作者利用XRD，SEM，TEM，STEM等手段确认了合成的 Mo_6S_8 纳米片的晶相和形貌。随后将 Mo_6S_8 纳米片应用到镁电池和铝电池中， Mo_6S_8 纳米片展现了更快的反应动力学，优异的循环稳定性，以及良好的低温性能。除此之外，研究团队还利用非原位的XRD，EDS，和XPS证明了 Mo_6S_8 纳米片在镁离子嵌入脱出过程中发生了明显的相变，并且电荷转移首先从硫离子开始发生，然后过渡到钼离子。除了可以应用到电池材料中， Mo_6S_8 纳米片因其具有的高比表面积，显著的各向异性，以及独特的表面性质，还可以广泛应用于超导，热电和催化中。碘的气相传质反应将为大规模合成无机化合物提供一种全新的路径。

相关工作得到了国家重点研发计划（2018YFB0104400）、国家自然科学基金（51872322; 21905299）、中国博士后科学基金（2019TQ0346）、以及壳牌公司（PT76419）的支持。

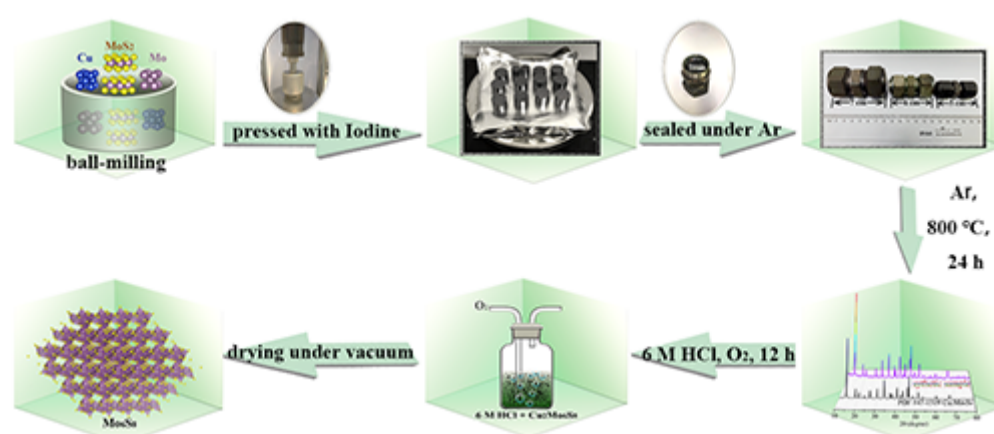


图1. 碘气相传质反应合成 Mo_6S_8 纳米片的示意图。

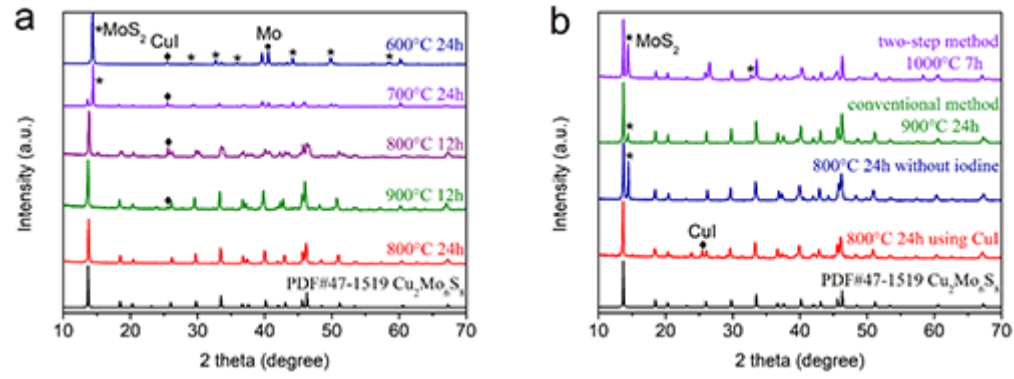


图2. 利用XRD探究合成 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 的最优条件以及反应路径。

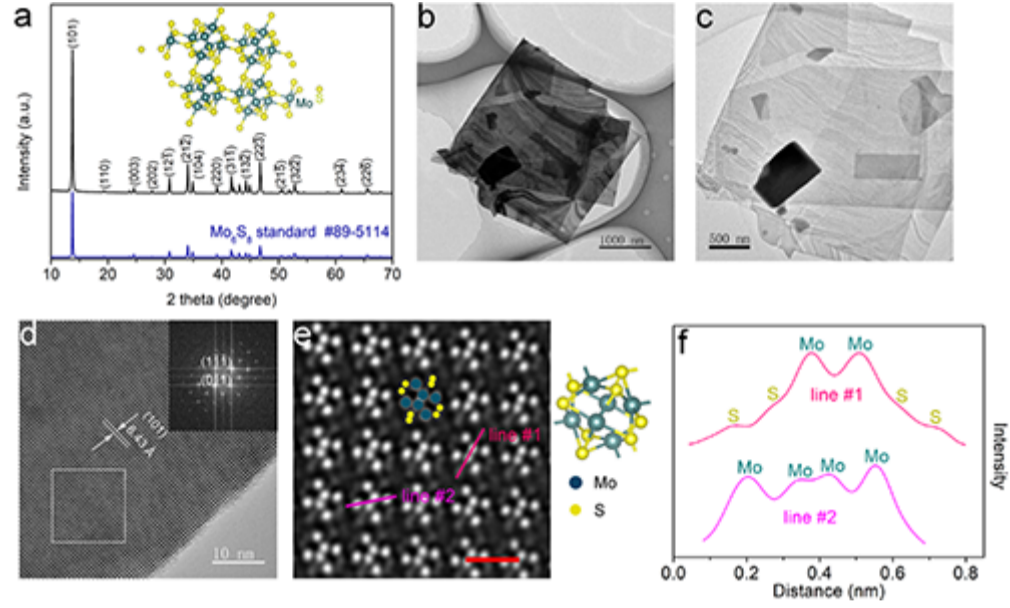


图3. Mo_6S_8 纳米片的表征

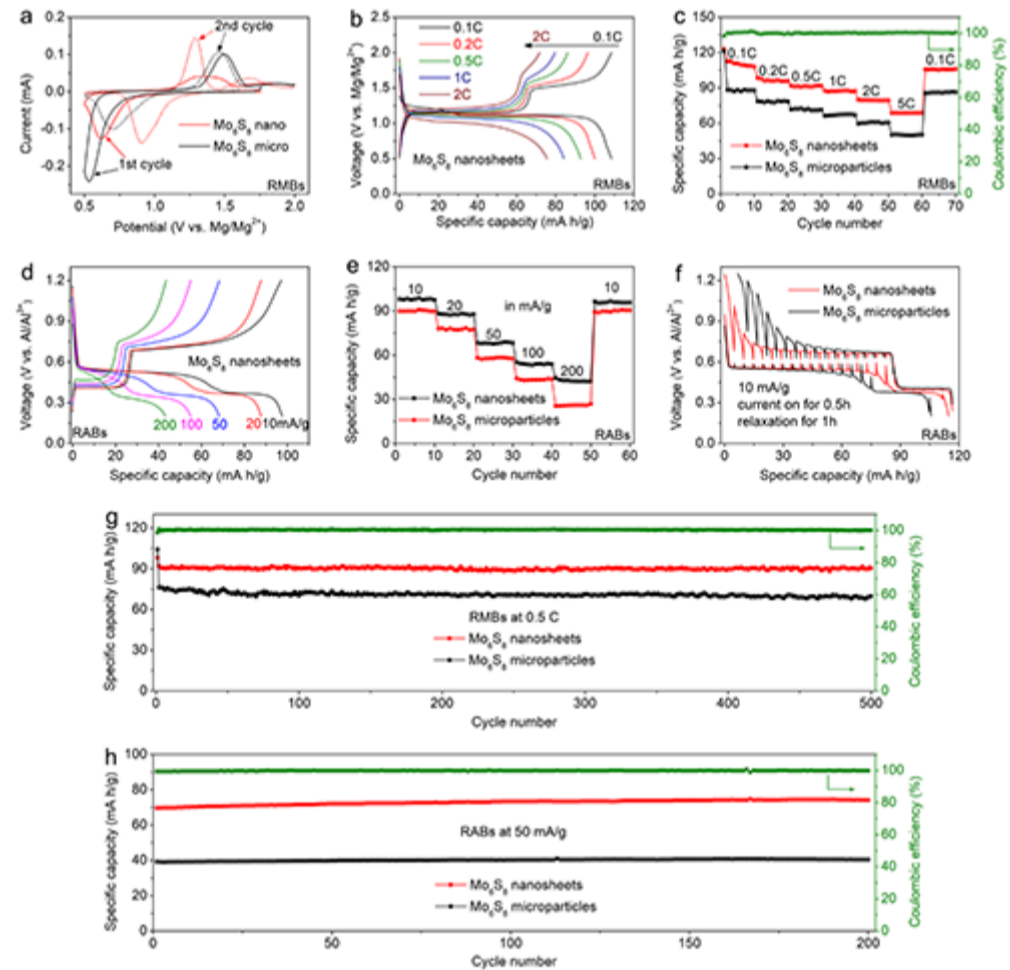


图4. Mo_6S_8 纳米片在镁电池和铝电池中的电化学性能

acs.nano.pdf

公开课 微信 联系我们 友情链接 所长信箱 违纪违法举报

