

天然辉钼矿尺寸调控对锂离子电池的电化学性能影响

史明明^{1,2}, 徐奥琴^{1,2}, 彭成龙^{1,2}, 李珍^{1,2*}

1. 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074;
2. 中国地质大学 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0085-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.07.008

摘要 负极材料的尺寸对锂离子电池性能有着重要影响,设计研磨时间制备不同尺寸的天然辉钼矿,探究尺寸与锂离子电池的电化学性能之间的联系。粒度分布仪得出分别研磨 30 (M30)、60 (M60) 和 90 min (M90) 的样品其平均尺寸分别为 19.45、13.14 和 11.23 μm ; XRD 和 SEM 表明尺寸越小,晶粒尺寸越小,边缘破碎越严重;电化学性能测试表明,三者首圈容量分别为 851、797 和 649 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 圈后容量保持率分别为 30%、38% 和 85%。M90 具有最大的锂离子扩散系数为 3.29×10^{-10} , 以 $0.1 \sim 0.8 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的不同 CV 扫描速率计算得出赝电容为主要的容量贡献,可实现电子和离子的快速穿梭。天然辉钼矿的尺寸越小,首圈容量越小,但循环和倍率性能更好和反应动力学更快,并提出类似天然辉钼矿层状储锂模型来阐明天然辉钼矿尺寸与锂离子电池性能关系。

关键词 天然辉钼矿;尺寸;锂离子电池;电化学性能;动力学分析

0 引言

面对日益严重的环境和能源问题,开发高效的储能材料成为研究热点^[1-3]。目前商用石墨作为主要锂离子电池负极材料,其理论容量只有 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,已不能满足日益增长的商业需求,因此亟需开发一种高容量的锂离子电池负极材料^[4,5]。天然辉钼矿主要化学成分为 MoS_2 ,理论容量是天然石墨的 2 倍。同时天然辉钼矿资源丰富、结构稳定、环境友好等独特优点,是合成材料无法比拟的巨大优势。相较于其它应用在锂离子电池负极材料的矿物而言,天然辉钼矿也有着独特的优势,如理论容量远高于天然石墨,循环稳定性和倍率性能远远优于黄铁矿,资源远比黑钨矿、白钨矿丰富^[6-8]。

目前针对天然辉钼矿在储锂方面研究较少,主要集中于合成 MoS_2 领域。Li 等^[9]发现天然辉钼矿具有良好的结晶性和较大的晶格距离,能更有效地提供有

序的离子扩散通道,试验主要对比了黏结剂 PVDF 和羧甲基纤维素对天然辉钼矿电化学的影响。Wang 等^[10]则通过控制离子在天然辉钼矿中嵌入的深度和优化黏结剂,来提高其电池性能。天然辉钼矿的形状、表面结构、杂质含量和晶体结构等都会影响其储锂性能^[8-11]。Luo 等^[12]人通过 PVP 辅助合成了不同粒径大小的 MoS_2 花球,结果表明, MoS_2 亚微米球电极具有最佳电化学性能,100 次循环后的比容量为 $575 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充放电容量则高达 $1\ 037 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liang 等^[13]采用水热法制备了也制备了纳米 MoS_2 , 20 圈后容量仍有 $1\ 001 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而关于天然辉钼矿尺寸对储锂性能影响的研究较少,尚未报道过天然辉钼矿尺寸与储锂性能特征联系,本工作调节天然辉钼矿尺寸,提高容量及离子传输性能,并提出天然辉钼矿层状储锂模型。该研究对天然辉钼矿在锂离子电池商业化过程中的原料选择和工业生产有着指导意义,可通过合理配置不同尺寸比例以达到优化电池特性的目的。

收稿日期: 2021-07-13

基金项目: 中国科学院矿物与成矿学重点实验室广州地球化学研究所合作基金(2020B1212060055); 国家级大学生创新创业训练计划项目(S202010491109)

作者简介: 史明明(2000-),女,山东济南人,在读本科生,从事矿物材料在能源领域的应用研究。

通信作者: 李珍(1963-),女,山西临汾人,博士,教授,主要从事矿物材料功能化研究。

1 试验部分

1.1 天然辉钼矿锂离子电池负极材料制备

试验原料天然辉钼矿产自河南栾川,在显微镜下进行手动剔除杂质,得到纯净的天然辉钼矿,设计了不同研磨时间(30、60和90 min)制备不同尺寸天然辉钼矿材料,编号分别为M30、M60和M90。天然辉钼矿电极材料制备工艺流程见图1。

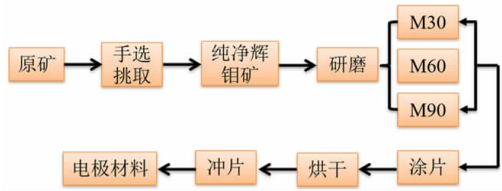


图1 天然辉钼矿电极材料制备工艺流程

Fig. 1 Process flow chart for preparation of molybdenum electrode materials

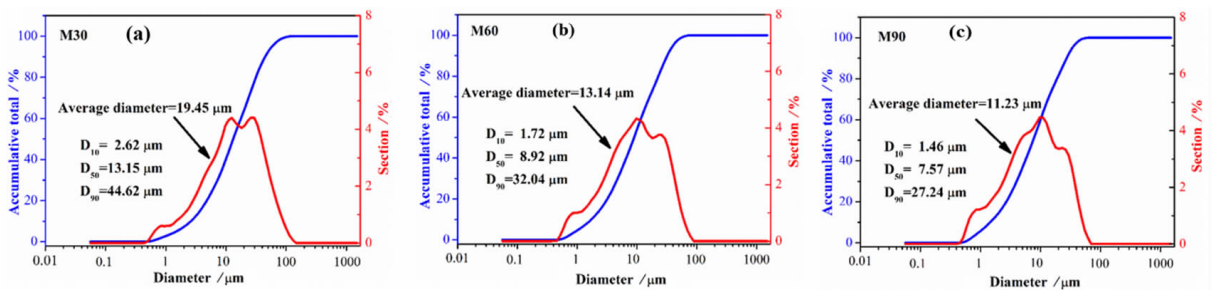


图2 天然辉钼矿尺寸分布图 (a) M30、(b) M60 和 (c) M90

Fig. 2 Size distribution of natural molybdenite (a) M30, (b) M60 and (c) M90

由图2可知,天然辉钼矿精粉通过研磨时间可控制尺寸大小,研磨时间越长,其平均尺寸越小,比表面积越大。M30、M60和M90的体积平均径分别为19.45、13.14和11.23 μm 。尺寸下降趋势先快后慢。其比表面积分别为0.149、0.369、0.515和0.590 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 天然辉钼矿的物相组成和微观结构

采用XRD对不同尺寸天然辉钼矿样品进行测试分析,结果如图3所示。

由图3可知,天然辉钼矿的XRD与标准图谱(JCPDS, NO. 65-0160)相匹配,在 $2\theta = 14.78^\circ$ 、 32.69° 和 60.16° 分别对应于(002)、(100)和(110)晶面,通过半定量分析,手动剔除后可获得纯净的辉钼矿($\sim 100\%$),未见杂质相。对比M30、M60和M90的XRD图谱,可知天然辉钼矿的尺寸越大,衍射峰强度越高,这是由于尺寸越大晶体越完整;比较三者的半高宽分别为0.136、0.140和0.142,尺寸越小其半高宽越

具体步骤:(1)将天然辉钼矿精粉分别研磨30、60和90 min;(2)对研磨天然辉钼矿精粉进行粒度表征;(3)将不同尺寸的天然辉钼矿精粉、乙炔黑和海藻酸钠按照7:2:1的质量比制片;(4)将样片放置于 80°C 的真空干燥箱中进行12 h烘干获得电池负极材料。

1.2 天然辉钼矿锂离子电池负极材料的表征

采用Bruker公司的X-射线衍射仪(测试角度 $5^\circ - 70^\circ$, $10^\circ/\text{min}$)对不同尺寸天然辉钼矿晶体结构进行测试。采用Hitachi公司SU8010型扫描电子显微镜观察天然辉钼矿样品的形貌特征。

2 试验结果与讨论

2.1 天然辉钼矿尺寸分布特征

采用激光尺寸分布仪对天然辉钼矿样品M30、M60和M90进行尺寸分布特征分析,结果如图2所示。

大,这是由于研磨减小了其晶粒尺寸。三者的(002)晶面间距 d 分别为0.6113、0.6117和0.6121 nm,说明尺寸越小,晶面间距越大,此时可具有较大的储锂空间,相对较快的反应动力学。

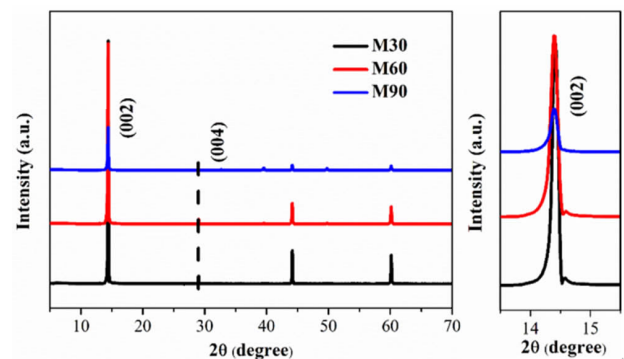


图3 不同尺寸天然辉钼矿 XRD 图谱

Fig. 3 XRD plots of natural molybdenite with different particle sizes

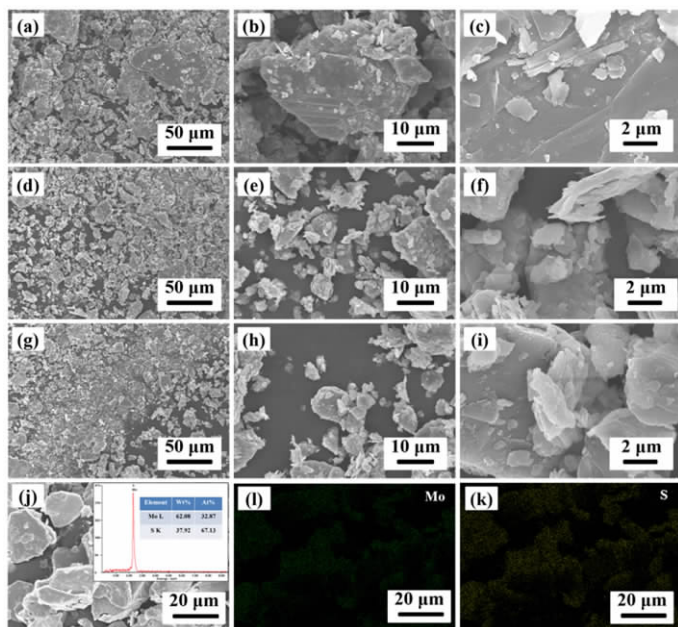


图 4 天然辉钼矿 SEM 图谱(a - c) M30、(d - f) M60、(g - i) M90 和(j - l) 辉钼矿的 EDX 元素映射图
Fig. 4 SEM spectra of natural molybdenite at (a - c) M30, (d - f) M60, (g - i) M90, and (j - l) EDX elemental mapping images of molybdenite

对 M30、M60 和 M90 进行形貌分析,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着研磨时间增加,天然辉钼矿的尺寸减小,天然辉钼矿为紧密的片层堆积结构。鳞片尺寸厚度大体一致,集中在 1 μm 左右。研磨后天然辉钼矿表面会出现更多的小碎片,边缘突起,破碎的边缘有效增加其活性位点和比表面积,有利于加快其反应动力

学。通过对辉钼矿的 EDX 测试结果可知其主要元素为 Mo 和 S,谱中并没有出现其他杂质峰,且 Mo、S 比约 1 : 2,表明为纯净的 MoS₂,结论与 XRD 相一致。

2.3 天然辉钼矿储锂性能和动力学分析

将不同尺寸天然辉钼矿进行充放电性能测试以及动力学分析,结果如图 5 所示。

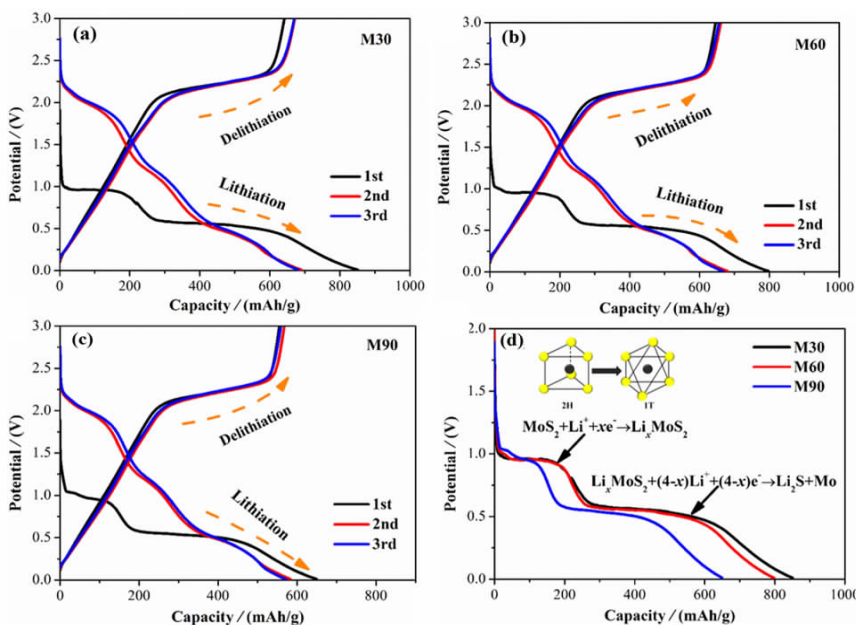


图 5 天然辉钼矿前三圈充放电曲线图(a) M30、(b) M60、(c) M90 和(d)首圈放电性能对比
Fig. 5 Charge - discharge curves of natural molybdenite in the first three cycles (a) M30, (b) M60, (c) M90, and (d) discharge performance comparison in the first cycle

由图 5(a - c) 可知,不同尺寸天然辉钼矿的充放电曲线均由 1.1 V 和 0.6 V 的两处平台和斜坡组成。1.1 V 对应着 Li_xMoS_2 的形成,从 $2\text{H} - \text{MoS}_2$ 三角棱镜结构向 $1\text{T} - \text{Li}_x\text{MoS}_2$ 八面体结构转变^[13]。0.6 V 放电平台对应着 Li_xMoS_2 转化为 Mo 和 Li_2S 的过程,即 $\text{Li}_x\text{MoS}_2 + (4 - x)\text{Li}^+ + (4 - x)\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 2\text{Li}_2\text{S}$ ^[15, 16]。0.6 V 以下的放电斜坡对应着固体电解质的生成。M30、M60 和 M90 的首圈放电比容量分别为 851、797 和 649 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首圈库伦效率分别为 80.6%、82% 和 91.5%。图 5(d) 显示,放电平台高低依次为 M90、M60 和 M30,说明 M90 具有更好的离子扩散动力学。综上,天然辉钼矿尺寸越大,首圈容量越大,但库伦效率越小,反应动力学越差。

对不同尺寸天然辉钼矿进行循环和倍率性能测试,其结果如图 6 所示。

由图 6(a) 可知,电流密度为 100 mA/g 时,M30、M60 和 M90 首次放电比容量分别为 850、797 和 627 mAh/g ,循环 100 圈后容量分别为 258、302 和 532 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率仅分别为 30%、38% 和 85%。天然辉钼矿尺寸越大,容量衰减越快。在循环过程中,尺寸越大,应变越大,结构被破坏,故稳定性差。图 6(b) 倍率特性可知,容量随着电流密度增大而变小,这是由于电流增大,极化现象增大。当电流密度回到 100 mA/g 时,M30、M60 和 M90 的比容量分别为 491、536 和 537 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,分别为初始容量的 58%、72% 和 78%。当以 1000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度放电,M90 的容量略高于 M30,这是由于随着充放电进行大粒径的 M30 会粉碎

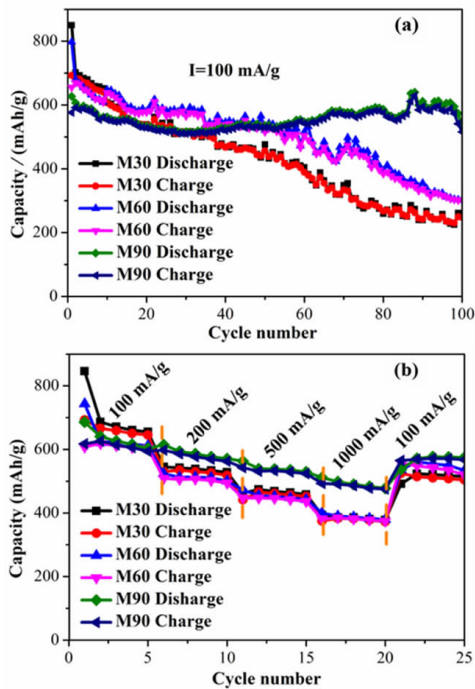


图 6 不同尺寸天然辉钼矿的(a)循环特性和(b)倍率曲线
Fig. 6 (a) Cyclic characteristics and (b) magnification curves of natural molybdenite with different particle sizes

更快,故容量衰减更快使其接近 M90 的容量。综上,天然辉钼矿的尺寸越小,倍率性能越好。这是由于尺寸小,有利于锂离子的传输,缩短锂离子传输路径,可以在大电流放电过程中减小极化作用。

CV 曲线可用来表示电极活性物质变化过程,不同尺寸天然辉钼矿的 CV 曲线如图 7 所示。

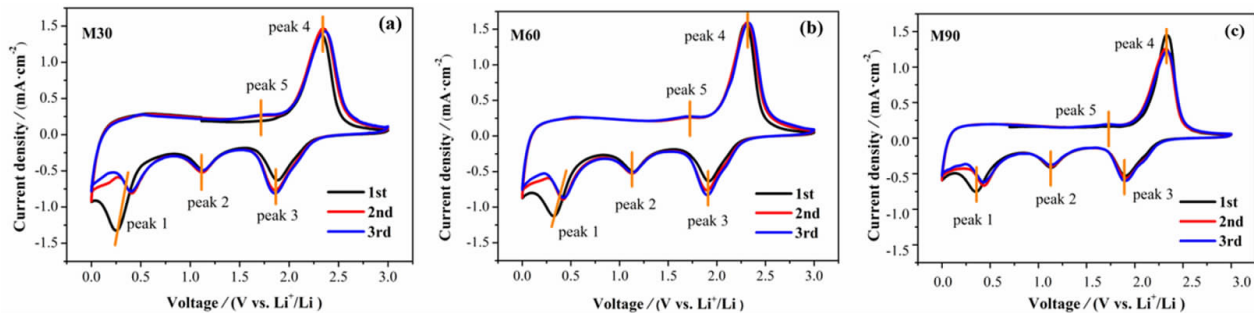


图 7 天然辉钼矿的 CV 图(a) 30M、(b) 60M 和(c) 90M
Fig. 7 CV figures of natural molybdenite (a) 30M, (b) 60M and (c) 90M

由图 7 可知,不同尺寸的天然辉钼矿 CV 曲线有着相似的行为特征,均出现 5 个氧化还原峰。在第一次阴极扫描的时候,在 1.1/0.5 V 处各有一个明显的还原峰,此时发生了嵌锂反应,分别对应着 Li_xMoS_2 的生成和 Li_2S 、Mo 的生成。此外,在 1.75 和 2.3 V 处发生氧化反应,1.75 V 处 Li_2S 氧化为 S 或者 Li_xMoS_2 ,在

2.3 V 处 Li_xMoS_2 继续氧化为 MoS_2 或者多硫化物^[17]。峰 4 是氧化峰 3 所对应的还原峰,典型的硫基电极的氧化还原对。表明不同尺寸天然辉钼矿有着相似的反应变化,其峰型尖锐,重合度高,可逆性好。

为了更直观分析不同尺寸天然辉钼矿的反应动力学的快慢程度,对其进行 EIS 测试,结果如图 8 所示。

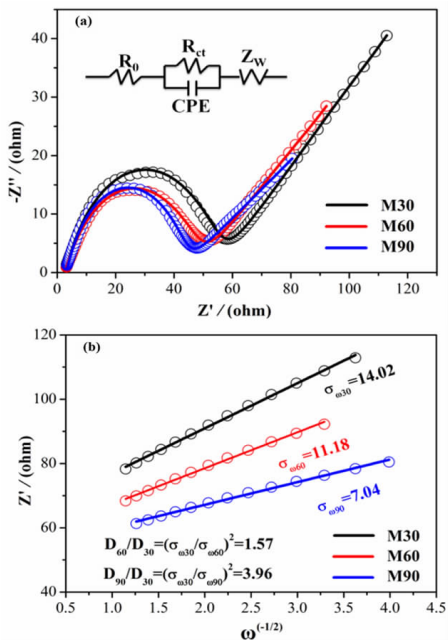


图 8 不同尺寸天然辉钼矿的 (a) Nyquist 图和 (b) 低频区的拟合图

Fig. 8 (a) Nyquist diagram and (b) fitting diagram of low frequency region of natural molybdenite with different particle sizes

由图 8(a)可知,不同尺寸天然辉钼矿都由高频区的一个半圆和低频区的一条斜线组成^[18]。Li⁺嵌入天然辉钼矿主要有三个过程:离子和电子在活性颗粒内

部的传输, Li⁺通过 SEI 膜,相变以及固态扩散过程。通过拟合电路,结果如表 1 所示,平均尺寸越小其接触电阻 R_e和电荷转移电阻 R_{ct}越小。

根据公式(1)^[1]拟合出低频区域 Z 与 ω^{1/2}的关系,并计算材料的 Li⁺扩散系数,结果如图 8(b)所示。

$$Z' = R_e + R_{ct} + \delta\omega^{-1/2} \quad (1)$$

表 1 不同尺寸天然辉钼矿的交流阻抗谱的拟合值

Table 1 Fitting values of alternating current impedance spectra of natural molybdenite with different particle sizes

Electrode	M30	M60	M90
R _e	2.79	2.59	2.51
R _{ct}	51.44	44.25	38.77

表 2 不同尺寸天然辉钼矿的因子和 DLi⁺值

Table 2 Different granularity of natural molybdenite factor and DLi⁺ values

Electrode	M30	M60	M90
σ	14.02	11.18	7.04
D _{Li⁺}	8.31 × 10 ⁻¹¹	1.30 × 10 ⁻¹⁰	3.29 × 10 ⁻¹⁰

通过拟合得到 Warburg 因子和公式(2)^[19]可以获得 Li⁺扩散系数(D_{Li⁺})。

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2n^4 F^4 C^2 \sigma^2 A^2} \quad (2)$$

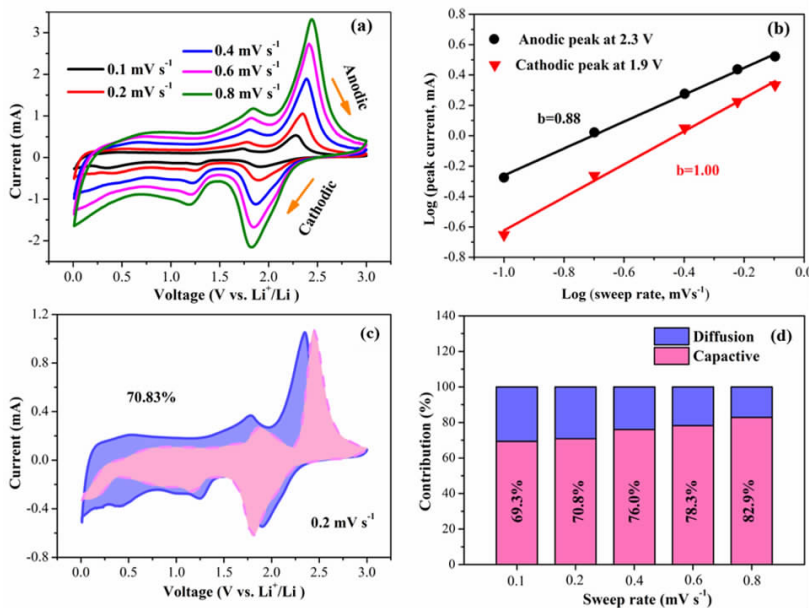


图 9 M90 电化学动力学分析图:(a) 0.1 ~ 0.2 mV · s⁻¹的扫描速率 CV 曲线;(b) 氧化态和还原态的 log i vs log v 曲线; (c) 0.2 mV · s⁻¹时的 CV 曲线由电容和扩散控制贡献;(d) 柱状图显示了不同扫描速率下天然辉钼矿电极的赝电容和扩散控制贡献的比值

Fig. 9 Electrochemical kinetic analysis diagram of M90: (a) CV curve of scanning rate from 0.1 to 0.2 mV s⁻¹; (b) log i vs. log v plots at oxidation and reduction state; (c) Capacitance and diffusion control contribute to the CV curve at 0.2 mV s⁻¹; (d) Bar chart showing the contribution ratio of pseudocapacitive and diffusion - controlled contribution of the natural molybdenite electrode at t at different scan rate.

R 为通用气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, n 为在氧化还原反应中转移 Li^+ 的转移量, A 为电极材料的面积, C 为锂离子的摩尔浓度, σ 为 Warburg 因子, 计算结果见表 2。M90 的扩散系数分别是 M60 和 M30 扩散系数的 1.51 和 3.96 倍。结果表明, 天然辉钼矿尺寸越小, 电化学阻抗越小, 锂离子扩散系数也越大, 这是由于天然辉钼矿尺寸越小, 与电解液的接触面积越大, 传输路径越短。

为了更加深入地理解天然辉钼矿的动力学, 对样品 M90 进行 CV 曲线测量了从 0.1 到 0.8 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的各种扫描速率, 如图 9 所示。

CV 曲线的速率 (v) 和电流 (i) 遵循公式 (3)^[20]:

$$i = aV^b \quad (3)$$

根据该公式 (3) 可以评价电化学电荷的存储机制, 绘制 $\text{Log}(v)$ 作为 $\text{Log}(i)$ 的函数, 拟合如图 9b 所示。电池容量可分为, 扩散控制电池容量和表面伪电容。由图 9(b) 可知, M90 在 2.3 V 和 1.9 V 处阳极峰和阴极峰的 b 值分别为 0.88 和 1。 b 值结果表明, M90 具有良好的电荷存储性能, 表明了电容控制行为的主导快速动力学, 其具有更快的反应动力学。

利用公式 (4)^[21] 对 CV 曲线进行分析, 可以进一步验证上述推断, 结果分别如图 9(c-d) 所示:

$$i = k_1 V + k_2 V^{1/2} \quad (4)$$

其中 $k_1 V$ 和 $k_2 V^{1/2}$ 分别表示赝电容和扩散控制。在给定电压的情况下, K_1 和 K_2 是常数。由图 9(c) 所示, 在扫描速度 0.2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, M90 的赝电容贡献率的 70.8%。图 9(d) 可知, 随着扫描速率从 0.1 到 0.8 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的增加, 赝电容贡献率逐渐增大。这表明, 随着电流密度增加, 赝电容过程在电荷存储过程中起着重要作用, 这将利于离子和电子的快速转移, 从而有利于倍率性能。

综上, 天然辉钼矿电极具有较好的反应动力学, 能够实现锂离子的快速传输。

2.4 不同尺寸的天然辉钼矿储锂机理

分析储锂性能与尺寸之间的联系表明, 天然辉钼矿尺寸越大, 初始容量大, 但循环稳定性较差。因此提

出天然辉钼矿的层状结构储锂模型来解释其规律, 如图 10 所示。

天然辉钼矿属于层状结构, 每层都是 S 层或者 Mo 层。假设天然辉钼矿颗粒是理想的长方体, 其中 S 或 Mo 原子组成的网状面称为天然辉钼矿晶体的基础平面, 叠层边缘组成的面称为天然辉钼矿棱柱曲面。天然辉钼矿嵌锂过程是指 Li^+ 嵌入 MoS_2 层间形成嵌锂化合物 Li_xMoS_2 和 Li_2S 。从形成 Li_xMoS_2 过程就可以确定容量大小。由于天然辉钼矿和石墨都是层状化合物, 根据 Fujimoto 等^[20] 从理论上推导的碳嵌锂的公式, 将其应用于天然辉钼矿形成 Li_xMoS_2 的嵌锂过程。

$$X = \frac{\text{MoS}_2}{\text{Li}} = 2Z(1 + f_{L_c}(1 + f_{L_a})) \quad (5)$$

其中 L_c 和 L_a 分别指天然辉钼矿在 c 轴和 a 轴方向的尺寸大小, f_{L_c} 为 L_c 的相关因子, f_{L_a} 为 L_a 相关的因子, 它们分别随 L_c 和 L_a 值的减小而增大, Z 为常数。公式 (5) 说明在嵌锂化合物 Li_xMoS_2 中, X 随晶体的 L_a 和 L_c 值的降低而增加, 即晶体尺寸越小, 理论嵌锂容量也越小^[23]。在充放电的过程中, 棱柱体是 Li^+ 入口, 低倍率放电时, 固相传递能够满足 Li^+ 的传输, 故可达到较大容量, 高倍率放电时, 则产生浓差极化。天然辉钼矿尺寸越大其比面积就越小, 晶体的棱柱曲面的总面积也就越小, 故会产生更大的极化现象, 与倍率曲线试验结论相一致。控制天然辉钼矿尺寸, 可以有效改变其储锂性能。

3 结论

本研究探究了不同尺寸天然辉钼矿对锂离子电池电化学性能的影响。具有层状紧密堆积结构的天然辉钼矿随着尺寸减小其层间距增大, 晶粒变小, 堆叠层数也减少。对不同尺寸的天然辉钼矿进行电化学性能和动力学分析得出, 尺寸越大, 首次容量越高, 但循环稳定性和倍率性能越差, 电荷转移电阻越大和反应动力学越差。基于上述天然辉钼矿尺寸与储锂性能关系, 提出了一种类似层状结构储锂模型。综上, 优化天然辉钼矿尺寸之间的配比, 可综合提高其储锂性能, 同时可为天然辉钼矿商业化应用和研究其它矿物材料提供一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] BAI J, ZHAO BC, LIN S, et al. Construction of hierarchical V_4C_3 - MXene/ MoS_2 /C nanohybrids for high rate lithium - ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 1144 - 1154.
- [2] GOODENOUGH, J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1053 - 1061.
- [3] LU XH, YU MH, WANG GM, et al. Flexible solid - state supercapaci-

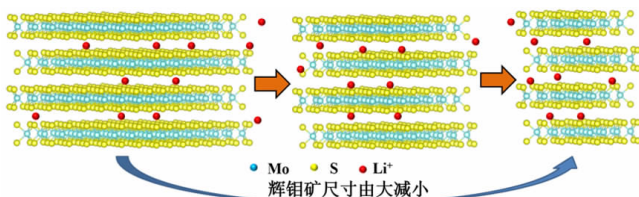


图 10 天然辉钼矿的层状结构储锂模型

Fig. 10 Lithium storage model with the layered structure of natural molybdenite

- tors: design, fabrication and applications[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(7): 2160–2181.
- [4] LIANG P, XING S, SHU HB, et al. Three-dimensional MoS₂/graphene composites for reversible Li storage[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(6): 575–580.
- [5] ZHOU Y, LIU Y, ZHAO WX, et al. Growth of vertically aligned MoS₂ nanosheets on Ti substrate through self-supported bonding interface for high-performance lithium-ion batteries: a general approach[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 5932–5941.
- [6] WANG DG, FAN LR, WANG SP, et al. Electrochemical properties of pyrite as lithium battery cathode materials[J]. *Materials Review*, 2012, 26(18): 93–96.
- [7] RONG H, WANG CG, ZHOU M. Synthesis and electrochemical performance of FeS₂ microspheres as an anode for Li-ion batteries[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(3): 447–455.
- [8] SUN D, YE DL, LIU P, et al. MoS₂/graphene nanosheets from commercial bulky MoS₂ and graphite as anode materials for high rate sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702383.
- [9] LI SJ, TANG HH, GE P, et al. Electrochemical investigation of natural ore molybdenite (MoS₂) as a first-hand anode for lithium storages[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7): 6378–6389.
- [10] WANG XF, LI YJ, Guan ZRX, et al. Micro-MoS₂ with excellent reversible sodium-ion storage[J]. *Chemistry*, 2015, 21(17): 6465–6468.
- [11] VU A, QIAN Y, STEIN A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries how to prepare them and what makes them special[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(9): 1056–1085.
- [12] LUO H, ZHANG LZ, LU Y. Synthesis of MoS₂/C submicrosphere by PVP-assisted hydrothermal method for lithium ion battery[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 531: 471–477.
- [13] LIANG SQ, ZHOU J, LIU J, et al. PVP-assisted synthesis of MoS₂ nanosheets with improved lithium storage properties[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(25): 4998–5002.
- [14] CHANG K, CHEN WX. Single-layer MoS₂/graphene dispersed in amorphous carbon: towards high electrochemical performances in rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43): 17175.
- [15] UTTAM KUMAR SEN, SAGAR MITRA. High-rate and high-energy-density lithium-ion battery anode containing 2D MoS₂ nanowall and cellulose binder[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(4): 1240–1247.
- [16] CHANG K, CHEN WX, MA L, et al. Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6251–6257.
- [17] LEI ZD, XU LQ, JIAO YL, et al. Strong coupling of MoS₂ nanosheets and nitrogen-doped graphene for high-performance pseudocapacitance lithium storage[J]. *Small*, 2018, 14(25): 1704410.
- [18] YE W, WU FF, SHI NX, et al. Metal-Semiconductor phase twinned hierarchical MoS₂ nanowires with expanded interlayers for sodium-ion batteries with ultralong cycle life[J]. *Small*, 2019, 16(3): 1906607.
- [19] ZHU ZQ, TANG YX, LV ZS, et al. Fluoroethylene carbonate enabling robust LiF-rich solid electrolyte interphase to enhance the stability of MoS₂ anode for lithium ion storage[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(14): 3656–3660.
- [20] BAI J, ZHAO BC, SHUAI L, et al. Construction of hierarchical V₄C₃-MXene/MoS₂/C nanohybrids for high rate lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(2): 1144–1154.
- [21] FANG YJ, LUAN DY, YE C, et al. Rationally designed three-layered Cu₂S@Carbon@MoS₂ hierarchical nanoboxes for efficient sodium storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(18): 7178–7183.
- [22] FUJIMOTO H, MABUCHI A, TOKUMITSU K, et al. Effect of crystallite size on the chemical compositions of the stage 1 alkali metal-graphite intercalation compounds[J]. *Carbon*, 1994, 32(2): 193–198.
- [23] ZAGHIB K, BROCHU F, GUERFI A, et al. Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 103(1): 140–146.

Effect of Size Regulation of Natural Molybdenite on Electrochemical Performance for Lithium – ion Batteries

SHI Mingming^{1,2}, XU Aoqin^{1,2}, PENG Chenglong^{1,2}, LI Zhen^{1,2*}

1. Engineering Research Center of Nano – Geomaterials, Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The size of anode materials has an essential effect on the performance of lithium – ion batteries. The grinding time was designed to prepare different sizes of natural molybdenite, and the relationship between the size and the electrochemical performance of lithium – ion batteries was explored. The average sizes of the samples abraded for 30 (M30), 60 (M60), and 90 min (M90) were 19.45, 13.14, and 11.23 μm , respectively. XRD and SEM show that the smaller the particle size, the smaller the grain size, and the more serious the edge crushing is. Electrochemical performance tests showed that the first cycle capacities of the three groups were 851, 797, and 649 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and the capacity retention rates after 100 cycles were 30%, 38%, and 85%, respectively. M90 had the maximum lithium – ion diffusion coefficient of 3.29×10^{-10} , and the pseudocapacitance was the main contribution to the capacity calculated at different CV scanning rates of $0.1 \sim 0.8 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, which could realize rapid electron and ion shuttle. The smaller the size of natural molybdenite, the smaller the first cycle capacity, but better cycle and rate performance and faster reaction kinetics, and similar to the natural molybdenite layered lithium storage model were proposed to clarify the relationship between the size of natural molybdenite and the performance of the lithium – ion battery.

Key words: natural molybdenite; particle size; lithium – ion battery; electrochemical performance; dynamic analysis

引用格式: 史明明, 徐奥琴, 彭成龙, 李珍. 天然辉钼矿尺寸调控对锂离子电池的电化学性能影响[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 85 – 92.

Shi MM, Xu AQ, Peng CL and Li Z. Effect of size regulation of natural molybdenite on electrochemical performance for lithium – ion batteries[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 85 – 92.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn