

# Fabrication and Application of Dopamine-Induced Molybdenum Disulfide Supported Carbon Nanofiber Composites

Xiaofei Luo, Na Li, Xiaoya Guo\*

School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai  
Email: \*gxy@shu.edu.cn

Received: Feb. 26<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 17<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 24<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

The dopamine-induced MoS<sub>2</sub>-supported carbon nanofiber composite (MoS<sub>2</sub>@CNF) was prepared by electrospinning and hydrothermal method and used in the anode of lithium battery. The experimental results and analysis results of MoS<sub>2</sub>@CNF show that the interconnected MoS<sub>2</sub> nanosheets grow well on carbon nanofibers. Dopamine acts as a nitrogen source and binder to anchor and evenly disperse MoS<sub>2</sub> nanosheets, especially promoting the transport of lithium ions and electrons in the composite structure. The electrochemical performance test results show that the carbon nanofiber prepared by electrospinning can improve the electrical conductivity of the composite and reduce the internal resistance when MoS<sub>2</sub>@CNF is used in lithium battery as anode. After 100 cycles of charge and discharge at a current density of 0.1 A/g, the MoS<sub>2</sub>@CNF composite can still maintain a capacity of 826 mAh/g. After a capacity of 500 charge and discharge cycles at a current density of 1 A/g, it can be stabilized at 524 mAh/g, which reflects the good electrochemical performance of MoS<sub>2</sub>@CNF composite.

## Keywords

MoS<sub>2</sub>, Lithium Ion Battery, Anode, Electrospinning, Dopamine, Carbon Nanofiber

---

# 多巴胺诱导二硫化钼负载碳纳米纤维复合材料的制备及应用

罗小飞, 李娜, 郭晓亚\*

上海大学环境与化学工程学院化工系, 上海  
\*通讯作者。

Email: \*gxy@shu.edu.cn

收稿日期: 2020年2月26日; 录用日期: 2020年3月17日; 发布日期: 2020年3月24日

## 摘要

本文通过静电纺丝和水热法制备了多巴胺诱导 $\text{MoS}_2$ 负载碳纳米纤维复合材料( $\text{MoS}_2@\text{CNF}$ ), 并用于锂电池的阳极。实验结果及分析结果表明, 在 $\text{MoS}_2@\text{CNF}$ 中, 互连的 $\text{MoS}_2$ 纳米片很好地垂直生长在碳纳米纤维上。多巴胺作为一种氮源以及粘合剂可以锚定和均匀分散 $\text{MoS}_2$ 纳米片, 从而促进锂离子和电子在复合结构中的传输。用于锂电池阳极时, 电化学性能测试结果显示: 通过静电纺丝制备的碳纳米纤维可以提高复合材料的电导率, 降低内阻。 $\text{MoS}_2@\text{CNF}$ 复合材料在 $0.1 \text{ A/g}$ 的电流密度下进行100次充放电循环后, 其仍能保持 $826 \text{ mAh/g}$ 的容量, 在 $1 \text{ A/g}$ 的电流密度下进行500次充放电循环后容量能稳定在 $524 \text{ mAh/g}$ , 体现出 $\text{MoS}_2@\text{CNF}$ 复合材料良好的电化学性能。

## 关键词

$\text{MoS}_2$ , 锂离子电池, 阳极, 静电纺丝, 多巴胺, 碳纳米纤维

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

目前, 由于大量化石燃料的使用对环境造成了严重的污染。为了应对日益严重的全球污染和避免快速消耗不可再生能源, 科学家们在探索能量存储过程中提出了锂离子电池(LIBs)。由于能量密度高, 重量轻, 循环寿命长, 锂离子电池(LIBs)被认为是最有前途和高效的能量存储装置之一, 广泛应用于便携式电子设备。此外, LIBs 还在电动汽车中发挥着关键作用。在 LIBs 组件中, 电极材料被认为是影响电池性能的关键因素。因此, 开发具有高性能的电极材料一直是 LIBs 研究的重点。目前, 商用化 LIBs 主要采用石墨作为阳极材料, 而石墨的理论容量低至  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ , 限制其进一步应用于具有高能量和功率密度的下一代电池。因此, 探索具有更高容量和优异循环稳定性的新型阳极材料作为石墨基阳极的替代品对于高性能 LIBs 是至关重要的。二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )由于其成本低, 环境友好, 天然丰富且易于合成而被认为是最具前景的二维材料之一。其理论容量为石墨的 1.8 倍( $670 \text{ mAh g}^{-1}$ ), 且具有与石墨类似的层状结构[1] [2]。然而, 在循环过程中  $\text{MoS}_2$  作为 LIBs 的阳极材料受到体积膨胀和离子传导性的影响, 导致颗粒粉碎聚集。最终使得容量迅速衰减, 电化学性能差。为了解决这一问题, 我们采用静电纺丝和多巴胺诱导水热法构建了  $\text{MoS}_2@\text{CNF}$  三维(3D)复合结构, 这种结构能大大提高锂电阳极性能。原因如下: 1) CNT 的高表面积和高纵横比可以增大接触面积并有效地充当相邻  $\text{MoS}_2$  纳米片之间的桥梁, 提高了离子间的传输速率。2) CNT 的高导电率可以提高阳极的倍率性能。3) 在多巴胺的诱导下,  $\text{MoS}_2$  紧密的锚定在 CNT 上不易脱落可有效抑制在充放电过程中  $\text{MoS}_2$  的体积变化。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯(LiPF<sub>6</sub>/EC)和碳酸二甲酯(DMC)按质量比为 1:1 混合的电解质溶液、聚丙烯腈(PAN)、钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)、多巴胺、盐酸、乙醇、锂片、2300 型微孔聚丙烯膜、2032 型电池壳。以上试剂均为分析纯无需进一步纯化。

### 2.2. 实验仪器

扫描电子显微镜(SIGMA 300)、X 射线衍射仪(AL-Y3000)、拉曼光谱分析仪(Finder Insight Pro)、管式炉(SKGL-1200-II)、电化学工作站(CHI760E)、蓝电测试仪(CT2001A)、真空干燥箱(DZF-6020)、超声波清洗机(KMH1-1100U8101)

### 2.3. 实验方法

#### 2.3.1. 碳纳米纤维(CNT)的制备

取 2 g 聚丙烯腈粉末(PAN)溶于 8 ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 超声 30 min 后得到均相溶液后连续搅拌 10 小时得到纺丝溶液。将纺丝溶液收集至 10 ml 规格注射器中并且固定在注射泵上, 在电压为 20 KV, 流速 0.6 ml/h, 滚筒转速 150 r/min, 收集距离 18 cm 的条件下进行静电纺丝。将聚丙烯腈纤维置于真空干燥箱中 60°C 下干燥 10 h, 干燥好后置于管式炉中以 1°C/min 的升温速度到 280°C, 保温 2 h 进行预氧化处理。将预氧化后的聚丙烯腈纤维放置管式炉中央, 氩气氛围中从室温以 5°C/min 的升温速率到 850°C, 保温 1 h。最后等管式炉冷却至室温得到碳纳米纤维。

#### 2.3.2. MoS<sub>2</sub> 负载碳纳米纤维复合材料(MoS<sub>2</sub>@CNF)的制备

取 0.5 g 碳纳米纤维和 90 mg 多巴胺加入 60 ml 配好的 Tris-HCL 缓冲溶液中震荡 30 min。再加入 0.2 g 硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)和 0.1 g 钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)搅拌 15 min 后一并倒入 100 ml 水热反应釜中, 在 220°C 下反应 24 h。将反应后的混合物倒入砂芯漏斗中抽滤并用乙醇和去离子水洗涤数次后放入真空干燥箱中 80°C 下干燥过夜。

### 2.4. 物理表征与电化学测试

#### 2.4.1. 表面形貌观察

采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜(SEM)通过调节不同的放大倍数, 来观察处理前和处理后样品的表面形貌。

#### 2.4.2. 晶型结构测试

对所得样品粉末试样用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku-D/MAX-2200VPC)进行晶型结构测试。扫描速度 8°/min, 扫描范围为 5°到 80°。

#### 2.4.3. 分子结构分析

采用英国 Renishaw 公司的拉曼光谱仪(Raman spectroscopy)对样品中所含物质成分进行测试, 激发波长 785 nm, 激发能量 3 mW, 光斑尺寸 ≤ 1.2 μm。

#### 2.4.4. 电化学性能测试

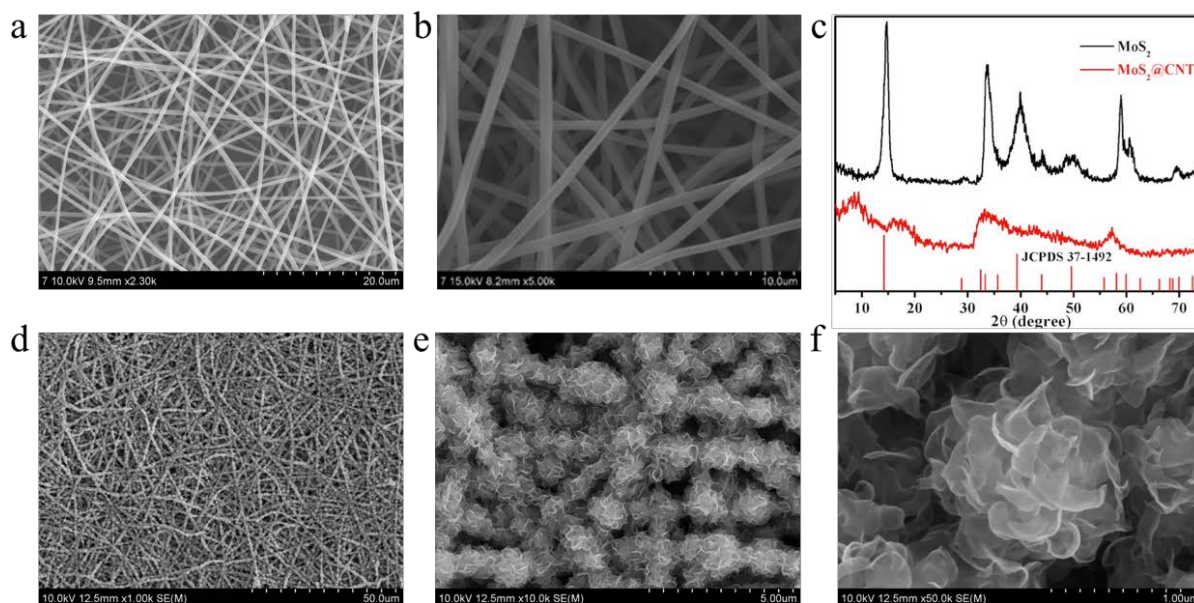
在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 型纽扣电。按照活性材料:炭黑:聚偏二氟乙烯(PVDF) = 8:1:1 的质

量比混合在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中打浆涂覆到面积为  $1.36 \text{ cm}^2$  的圆形铜片上并在真空烘箱中  $60^\circ\text{C}$  下干燥 10 小时作为工作电极。在电化学工作站上进行电化学测试。使用蓝电电池测试系统测试电池的充放电性能, 循环电压为  $0.001\sim 3 \text{ V}$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. CNF 以及 $\text{MoS}_2$ @CNF 纳米纤维结构形貌分析

图 1(a)和(b)分别是 CNT 在  $280^\circ\text{C}$  预氧化和  $850^\circ\text{C}$  碳化后的扫描电镜图, 从图中可以看出 CNT 形貌表面光滑且相互交错形成网状结构, 形状大小均匀, 比表面积大, 孔隙率高直径约为  $400 \text{ nm}$ 。高温碳化后 CNT 仍能保持网状纤维结构。(d)~(f)是通过水热法制备的  $\text{MoS}_2$ @CNF 复合材料在扫描电镜下不同放大倍数的 SEM 图, 从(d)~(e)图中可以看出合成  $\text{MoS}_2$  的两种前驱体在水热和多巴胺的诱导条件下生成的片状  $\text{MoS}_2$  纳米片均匀包覆在 CNT 的表面。为了进一步验证  $\text{MoS}_2$ @CNF 复合材料的晶体结构, 使用了 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行了测试, 如图(c)所示。衍射图显示了具有六方结晶结构的  $\text{MoS}_2$  的相纯度(JCPDS No.37-1492)。衍射图上没有观察到硫化物或钼的其他衍射峰, 证实通过  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  之间的水热反应生成纯的  $\text{MoS}_2$ 。对于  $\text{MoS}_2$ @CNF, 位于  $33.8^\circ$  和  $58.2^\circ$  的显著衍射峰分别对应  $\text{MoS}_2$  的(100)和(110)晶面, 表明  $\text{MoS}_2$  成功生长在 CNT 的表面上[3] [4]。



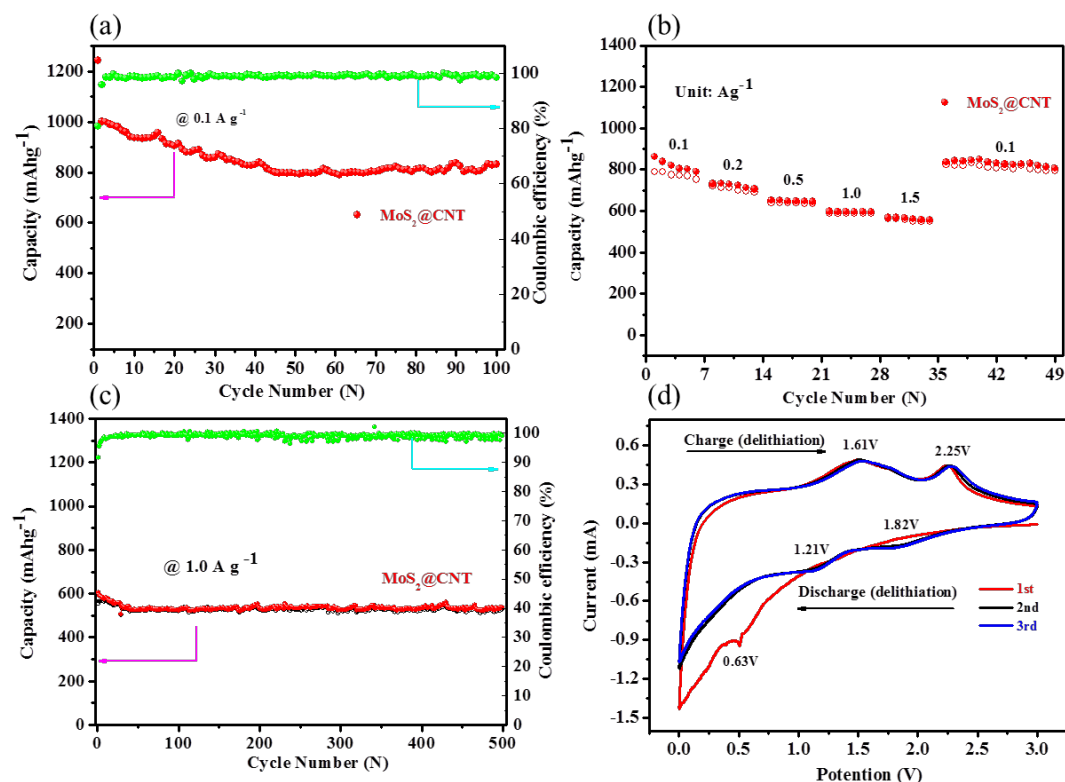
**Figure 1.** SEM and XRD of carbon nanotubes after hydrothermal loading of  $\text{MoS}_2$  at different temperatures: (a) CNT preoxidation at  $280^\circ\text{C}$ , (b) CNT carbonization at  $850^\circ\text{C}$ , (c) X-ray diffraction of  $\text{MoS}_2$  @ CNF, (d)~(f) images of  $\text{MoS}_2$  @ CNF at different magnification

**图 1.** 碳纳米管在不同温度处理下、水热负载  $\text{MoS}_2$  后的 SEM 图及 XRD 图: (a)  $280^\circ\text{C}$  预氧化后的 CNT; (b)  $850^\circ\text{C}$  碳化后的 CNT; (c)  $\text{MoS}_2$ @CNF X 射线衍射图; (d)~(f)  $\text{MoS}_2$ @CNF 在不同放大倍数下的图像

#### 3.2. $\text{MoS}_2$ @CNF 纳米纤维电化学性能分析

图 2(a)是  $\text{MoS}_2$ @CNF 复合材料电极以  $0.1 \text{ A/g}$  充放电时分别提供高的初始放电容量  $1230 \text{ mAh g}^{-1}$  和  $820 \text{ mAh g}^{-1}$  的充电容量, 首圈库仑效率为  $66.67\%$ 。首圈库仑效率低归因于  $\text{Mo/Li}_2\text{S}$  脱锂过程中 SEI 膜的形成和  $\text{Li}_2\text{S}$  的不完全转化。随着充放电循环次数的增加, 库仑效率增加至高达  $99\%$  并且未观察到明显的容量损失。此外, 在 100 次循环充放电后容量仍能保持在  $826 \text{ mAh g}^{-1}$ , 表明  $\text{MoS}_2$ @CNF 电极的高可逆





**Figure 2.** Electrochemical performance test of MoS<sub>2</sub>@CNF composite (a) 100 cycles at 0.1 A/g current density; (b) multiple cycles at 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 A/g current density; (c) 500 cycles at 1 A/g current density; (d) first three CV cycles at 0.5 mVs<sup>-1</sup> sweep speed

**图 2.** MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料的电化学性能测试图(a) 0.1 A/g 电流密度下 100 次循环充放电; (b) 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 A/g 电流密度下的倍率循环; (c) 1 A/g 电流密度下 500 次循环充放电; (d) 0.5 mVs<sup>-1</sup> 扫速下前三个 CV 循环

性, 其由 MoS<sub>2</sub> 纳米片与 CNT 良好复合组成。图(b)为 MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料电极在 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 A/g 不同电流密度下的倍率循环。从图中可以看出, 即使在 1.5 A/g 最大电流密度下, MoS<sub>2</sub>@CNF 电极仍然保持 590 mAh g<sup>-1</sup> 高容量。此外, 当电流密度恢复到 0.1 A/g 时, MoS<sub>2</sub>@CNF 电极保持有 830 mAh g<sup>-1</sup> 的更高容量, 体现了 MoS<sub>2</sub>@CNT 复合材料电极的优异倍率性能。图(c)为 MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料电极在 1 A/g 电流密度下的充放电曲线, 如图所示, MoS<sub>2</sub>@CNF 电极在经过 500 次循环充放电之后容量保持在 524 mAh g<sup>-1</sup> 几乎没有衰减。体现了 MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料稳定的循环电化学性能。图(d)为扫描速率为 0.5 mVs<sup>-1</sup> 时 MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料的前三个循环 CV 曲线。在第一次阴极扫描中, 在 0.63 V 左右出现峰值归因于锂离子嵌入 MoS<sub>2</sub> 晶格中, 在后面的阴极扫描中, 有两个新的峰值在 1.2 V 和 1.8 V 左右, 这表明可能存在多步锂插入机制( $2\text{Li}^+ + \text{S} + 2\text{e} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2 + x\text{Li}^+ + xe \rightarrow \text{Li}_x\text{MoS}_2$ ) [5] [6]。在阳极扫描中, 有两个峰在 1.61 V 和 2.25 V 左右, 前者主要是由于 Mo 的部分氧化形成 MoS<sub>2</sub>, 而后者通常表明硫的形成( $\text{Li}_2\text{S} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{S}$ )。

#### 4. 结论

首先, 我们通过静电纺丝制备了碳纳米纤维。再采用一锅水热法合成了 MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料。在复合材料中, 互连的 MoS<sub>2</sub> 纳米片在多巴胺的诱导下垂直包覆在碳纳米纤维上, 形成具有高比表面积和孔隙率的网状结构。MoS<sub>2</sub> 纳米片通过强相互作用力耦合在碳纳米纤维上保证了复合材料结构的稳定性。这种稳定的结构可以有效防止 MoS<sub>2</sub> 纳米片团聚在充放电过程中结构坍塌。MoS<sub>2</sub>@CNF 复合材料用作锂电池

阳极时表现出高的可逆容量：在 0.1 A/g 的电流密度下进行 100 次充放电循环后，仍能保持 826 mAh/g 的容量，在 1 A/g 的电流密度下进行 500 次充放电循环后容量能稳定在 524 mAh/g。复合材料也表现出优异的循环稳定性和良好的倍率性能，此制备方法为开辟下一代锂电阳极复合材料提供了新的思路。

## 参考文献

- [1] Liu, H., Su, D., Wang, G. and Qiao, S. (2012) An Ordered Mesoporous WS<sub>2</sub> Anode Material with Superior Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17437-17440. <https://doi.org/10.1039/c2jm33992g>
- [2] Xiao, J., Wang, X., Yang, X., Xun, S., Liu, G., Koech, P.K., Liu, J. and Lemmon, J.P. (2011) Electrochemically Induced High Capacity Displacement Reaction of PEO/MoS<sub>2</sub>/Graphene Nanocomposites with Lithium. *Advanced Functional Materials*, **21**, 2840-2846. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002752>
- [3] Ren, H., Gu, C., Zhao, J., Joo, S.W. and Huang, J. (2019) Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@MoS<sub>2</sub> Core-Shell Nanostructure Anchored on Reduced Graphene Oxide with Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **473**, 918-927. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.257>
- [4] Lei, Z., Xu, L., Jiao, Y., Du, A., Zhang, Y. and Zhang, H. (2018) Strong Coupling of MoS<sub>2</sub> Nanosheets and Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Pseudocapacitance Lithium Storage. *Small*, **14**, 1704410. <https://doi.org/10.1002/sml.201704410>
- [5] Wang, R., Xu, C., Sun, J., Liu, Y., Gao, L., Yao, H. and Lin, C. (2014) Heat-Induced Formation of Porous and Free-Standing MoS<sub>2</sub>/GS Hybrid Electrodes for Binder-Free and Ultralong-Life Lithium Ion Batteries. *Nano Energy*, **8**, 183-195. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.05.009>
- [6] Wang, Z., Chen, T., Chen, W., Chang, K., Ma, L., Huang, G., Chen, D. and Lee, J.Y. (2013) CTAB-Assisted Synthesis of Single-Layer MoS<sub>2</sub>-Graphene Composites as Anode Materials of Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 2202-2210. <https://doi.org/10.1039/C2TA00598K>