



金属有机框架衍生 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 空心球的制备及其储钠性能

李崇伟, 李晓月, 蒋诗琪, 姚珠君, 杨叶锋

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 开发高性能钠离子电池负极材料, 亟须解决过渡金属硫化物在充放电过程中存在的容量快速衰减问题。以 Ni-MOF 为前驱体, 通过溶剂热处理引入 Fe 元素并进行气相硫化, 制备了含双金属硫化物的 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 多孔空心球材料。电化学测试结果表明: 该材料作为钠离子电池的负极, 与 NiS_2/C 相比, 其可逆比容量、循环稳定性以及倍率性能均得到显著提高; 利用电化学阻抗测试和不同扫速下的循环伏安测试对电极材料的电子传输和离子扩散速率进行分析, 证实复合材料优异的电化学性能表现归因于其增强的反应动力学。该研究表明, 金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 衍生的双金属硫化物具有优异的电化学性能, 是一种具有良好应用前景的高性能钠离子电池负极材料。

关键词: 钠离子电池; 双金属硫化物; 金属有机框架; 负极材料; 空心球; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 11-0829-12

Preparation of MOFs-derived $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ hollow spheres and their sodium-ion storage performance

LI Chongwei, LI Xiaoyue, JIANG Shiqi, YAO ZhuJun, YANG Yefeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to develop high-performing anode material for sodium-ion batteries, it is imminent to solve the problem of rapid capacity decay of transition metal sulfides during charge and discharge. By using Ni-MOF as the precursor, Fe was introduced through solvent thermal treatment and sulfurized in the gas phase, and $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ porous hollow spheres containing bimetallic sulfide were prepared. The results of electrochemical test showed that the reversible specific capacity, cycling stability and rate capability of the hollow bimetallic sulfide $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ composite were significantly enhanced compared with NiS_2/C when it was used as the cathode of sodium-ion battery. What's more, the electron transport and ion diffusion rate of the electrode materials were analyzed by electrochemical impedance measurements and cyclic voltammetry tests at different scanning speeds, which confirmed that the excellent electrochemical properties of the composite were attributed to their enhanced reaction kinetics. Our study suggests that the metal-organic frameworks (MOFs)-derived bimetallic sulfides exhibit excellent electrochemical properties, and are promising anode materials for high-performing sodium-ion batteries.

Key words: sodium-ion battery; bimetallic sulfide; metal-organic frameworks; anode; hollow sphere; electrochemical properties

收稿日期: 2022-03-16 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY21E020010); 国家自然科学基金项目 (52102315)

作者简介: 李崇伟 (1995—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料及应用方面的研究。

通信作者: 杨叶锋, E-mail: yangyf@zstu.edu.cn

0 引言

钠离子电池因钠资源的储量丰富、分布广泛与价格低廉等优势,有希望成为传统锂离子电池的替代品,尤其是在电动汽车以及大规模电网式储能应用上具有良好的运用前景^[1-4]。然而,钠离子(Na^+)具有较大的离子半径(0.102 nm),导致电极材料在充放电过程中嵌钠/脱钠的反应速度缓慢,体积变化较大,因而在循环过程中比容量较低,倍率性能较差^[5-6]。因此,对于钠离子电池来说,设计合成具有高比容量、高倍率性能和长循环寿命的负极材料是一个刻不容缓的问题。

在众多负极材料中,过渡金属硫化物(M_xS_y)因其较高的储钠比容量、良好的氧化还原反应可逆性、高电子导电性和多电子反应特性等优点,成为研究者关注的热点^[7-9]。然而,在钠储过程中,过渡金属硫化物不可避免地会发生较大的体积变化,导致其结构的破坏和材料的粉化,最终在钠离子电池中表现出快速衰减的比容量^[10-12]。将其进行纳米结构工程设计与与导电碳质材料结合的处理方法,可有效提高电极材料在充放电过程中的储钠能力^[13-15]。例如,Jiang等^[16]在低温下合成了超细 SnS_2 纳米晶体锚定在氨基官能化石墨烯上的复合材料,优异的纳米结构设计使其在 1 A/g 的电流密度下,经过 1000 次循环后仍可保持 480 mAh/g 的可逆容量。此外,Zang等^[17]以聚吡咯包覆普鲁士蓝,制备了蛋黄壳状的 N 掺杂碳包覆 FeS_2 纳米笼复合材料,通过 N 掺杂碳提高了该材料的电子导电性,有效地抑制了多硫化物的溶解,最终在 5 A/g 的电流密度下依然保持 375 mAh/g 的高比容量。MOFs 作为一类由金属离子和有机配体组装而成的新型配位聚合物,因其表面积大、孔隙率高、结构多样和成分可调等特点,成为制备各种过渡金属化合物的一种通用前驱体材料^[18-22]。MOFs 衍生后的金属硫化物与碳结合的复合材料,具有良好的导电性与丰富的多孔空心结构,可以为电极材料中电子传输与离子扩散提供高速和有效的传输通道,同时缓解体积膨胀,提高钠离子电池的循环寿命。

本文以 Ni-MOF 初步退火处理得到的多孔空心球为前驱体,通过溶剂热处理引入 Fe^{3+} , 结合气相硫化,制备得到空心球状的双金属硫化物与碳的复合材料($\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$)。采用 SEM、XRD、TEM、XPS、循环伏安和恒流充放电等测试表征了 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 的微观形貌、晶体结构、元

素价态和电化学性能。此外,还通过电化学阻抗测试和多扫速循环伏安测试对钠离子电池的反应动力学进行分析,进一步探究复合材料的电子传输与离子扩散速率以及 Na^+ 在循环过程中的储存机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%)购于阿拉丁试剂有限公司;九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.5%)、均苯三甲酸(H_3BTC , 98%)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99%)购于上海麦克林生化科技有限公司;升华硫(S, 99.5%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30, GR)购于国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, AR)和无水乙醇(AR)购于杭州高晶精细化工有限公司;导电碳黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF, AR)购于深圳市科晶智达科技有限公司;钠离子电池电解液购买于苏州多多化学科技有限公司。

1.2 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 负极材料的制备

1.2.1 Ni-MOF 的制备

将 3 g PVP 充分溶解在 60 mL 水、乙醇和 DMF 的混合溶剂($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}:V_{\text{DMF}}=1:1:1$)中,加入 283 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,再加入 300 mg H_3BTC 。溶液均匀搅拌 1 h 后,将清澈的淡绿色溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,使其在电热鼓风干燥箱内 150 °C 保温 15 h。待其自然冷却至室温后,将产物用乙醇进行多次离心洗涤(5000 r/min, 6 min)。最后,将材料转移到 80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,得到浅绿色的 Ni-MOF 粉末。

1.2.2 Fe-Ni-O 前驱体材料的制备

将 200 mg Ni-MOF 粉末放入石英舟中,置于氮气保护的管式炉中以 2 °C/min 的升温速率升至 350 °C 并保温 2 h,得到初步热处理的 Ni-MOF/Ni/C 空心球。取 60 mg 产物分散到 60 mL 无水乙醇中,再加入 404 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解。将溶液超声处理 10 min 后搅拌 20 min,再转移到反应釜中,在 90 °C 电热鼓风干燥箱中反应 6 h。最后,将红棕色产物用乙醇清洗 3 次,转移到 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,得到 Fe-Ni-O 前驱体材料。

1.2.3 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 复合材料的制备

称取 100 mg Fe-Ni-O 前驱体粉末进行研磨分散,并与 200 mg 硫粉分别置于石英舟内两侧,并用铝箔密封。将材料置于充满氮气的管式炉中,以

2 ℃/min 的升温速率升温到 500 ℃ 反应 2 h,最后自然冷却至室温,获得黑色 FeS₂/NiS₂/C 粉末。此外,在相同的条件下,直接将初步热处理的 Ni-MOF/Ni/C 进行气相硫化,获得了对比样 NiS₂/C 空心球。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征

采用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance)对样品进行物相与晶体结构分析,在 10°~80°扫描范围以 5(°)/min 的扫描速度进行测试。分别使用扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Ultra 55)和透射电子显微镜(TEM,FEI TF20)表征样品的形态和微观结构信息。通过 X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific K-Alpha)用单色 Al K_α 辐射源研究表面化学成分。

1.3.2 电化学测试

在 NMP 溶剂中以 7:2:1 的质量比将制备得到的活性材料、Super P 和 PVDF 混合均匀,再将黑色浆料均匀地涂布到铜箔上,并转移到 80 ℃ 真空环境中干燥 12 h。将材料取出切片成直径 12 mm 的圆片,极片上活性物质平均负载量为 1.2 mg/cm²。在充满氩气的手套箱(水氧含量均低于 0.1 mg/L)中用 CR 2025 型纽扣电池壳组装半电池,其中金属钠箔和玻璃纤维膜(Whatman,GF/D)分别作为对电极和隔膜,六氟磷酸钠(NaPF₆)溶解在二甲醚溶液

(DME)中作为电解液。使用辰华电化学工作站(CHI 1000C)以 0.1 mV/s 的扫描速率在 0.01~3.00 V 的电压范围对半电池进行循环伏安测试(CV)。采用新威多通道电池测试系统进行恒流充放电测试(GCD),测试电压范围为 0.01~3.00 V,测试温度保持恒温 25 ℃。在电化学工作站(Autolab PGSTAT 302 N)上进行电化学阻抗测试(EIS),频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,幅度为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 FeS₂/NiS₂/C 的制备原理分析

图 1 是 FeS₂/NiS₂/C 复合材料的制备示意图。首先,分别以 Ni(NO₃)₂ 和 H₃BTC 作为镍源和有机配体,并借助 PVP 活化分散^[23],通过溶剂热法在奥斯特瓦尔德熟化机制下合成了 Ni-MOF 空心球^[24]。其次,将制备的 Ni-MOF 作为前驱体在氮气中进行初步热分解,去除其中残留的部分客体溶剂并稳定配位结构,形成 Ni-MOF/Ni/C 空心纳米复合材料。然后,把 Fe(NO₃)₃ 与 Ni-MOF/Ni/C 均匀分散在无水乙醇溶液中,在一定温度和压力的作用下,部分游离的 Ni²⁺ 与 Fe³⁺ 被吸附并结合在多孔结构的空心球上,形成 Fe-Ni-O 前驱体。最后,利用一步气相硫化,将硫化与碳化处理结合,使前驱体转化为 FeS₂/NiS₂/C 复合材料。

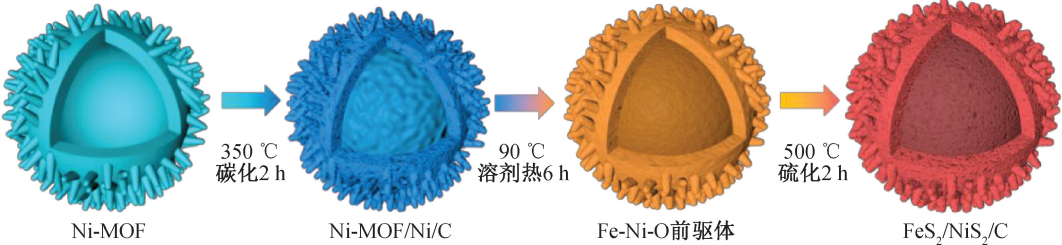


图 1 FeS₂/NiS₂/C 制备过程示意图

2.2 FeS₂/NiS₂/C 的结构表征

通过 SEM 对 FeS₂/NiS₂/C 制备过程中的产物进行微观结构表征,结果如图 2 所示。从图 2(a)Ni-MOF 材料的 SEM 图中可看到,Ni-MOF 直径约为 2 μm,球状表面生长出许多锥形凸起,在破损的球体处可以明显观察到材料的空心结构。经过碳化热解处理后(见图 2(b)),Ni-MOF/Ni/C 保留了原材料的主要结构,仅在表面出现部分微小孔洞。在引入 Fe³⁺ 后的 Fe-Ni-O 前驱体中(见图 2(c)),材料变得粗糙且有絮状物质覆盖在表面。经过硫化处理后 FeS₂/NiS₂/C 结构变得更加粗糙(见图 2(d)),表面

絮状物质转化为微小颗粒。在整个制备过程中,Ni-MOF 的初始空心球结构均得到良好的保持,并未造成明显结构坍塌。材料的空心球与表面锥形突起结构能形成较大的比表面积,电极材料暴露出更多的活性位点,使其具有足够的空间缓解在循环过程产生的体积膨胀^[25]。

为了分析材料的晶体结构与物相组成,通过 XRD 对材料进行表征,结果图 3 所示。在图 3(a)前驱体材料的 XRD 图谱中,合成的 Ni-MOF 曲线与 Bi 等^[26]研究中的 XRD 曲线一致,表明 Ni-MOF 合成成功。Ni-MOF/Ni/C 的 XRD 曲线中可以明显

观察到在 12.6°处保留了 Ni-MOF 的特征峰,并且在 44.6°处出现立方相金属镍 (JCPDS No. 70-1849)^[27]的(111)特征晶面对应的衍射峰,表明部分 Ni-MOF 转化为金属镍。在 Fe-Ni-O 前驱体的 XRD 图谱中,在 26°及 43°处分别有一个宽的衍射峰,分别对应于石墨 (JCPDS No. 41-1487)^[28]的(002)和(100)晶面(见图 3(a)),表明复合材料中部分碳基体被转化为石墨化结构,Ni-MOF 与金属镍则在溶剂热处理中与 Fe³⁺反应,形成无定形的 Fe-Ni-O 混合物。在硫化后 FeS₂/NiS₂/C 的 XRD 曲线图 3(b)中,同时存在同为立方晶相结构的 NiS₂

与 FeS₂。其中,27.3°、31.6°、35.3°、38.9°、45.2°、53.6°、58.6°和 61.1°处的衍射峰对应于 NiS₂ (JCPDS No. 89-3058)^[26]的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(023)和(321)晶面,而 28.3°、32.7°、36.8°、40.4°、47.1°、56.0°、58.6°、61.1°和 64.0°处的衍射峰对应于 FeS₂ (JCPDS No. 42-1340)^[17]的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(222)、(023)和(321)晶面。对比样 NiS₂/C 显示了立方相 NiS₂ 对应的衍射峰,峰位与标准卡片对比无明显偏移。

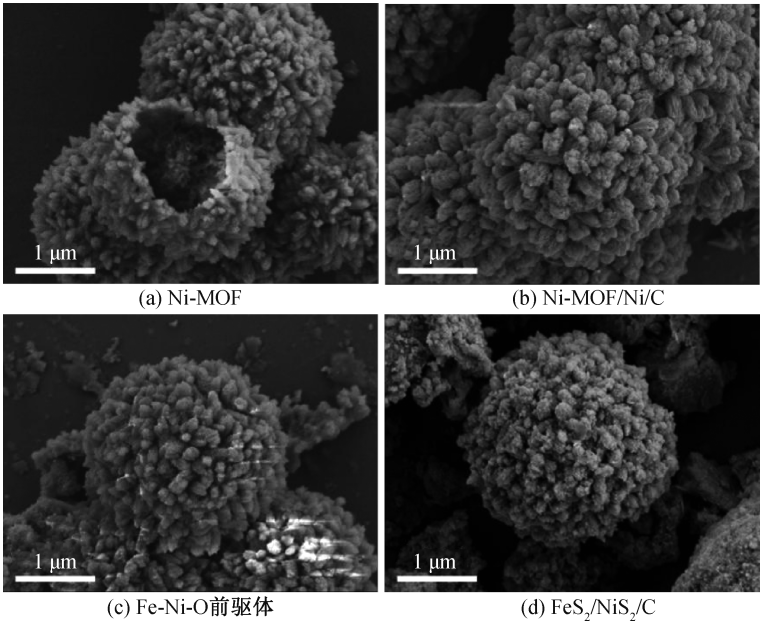


图2 不同材料的 SEM 图

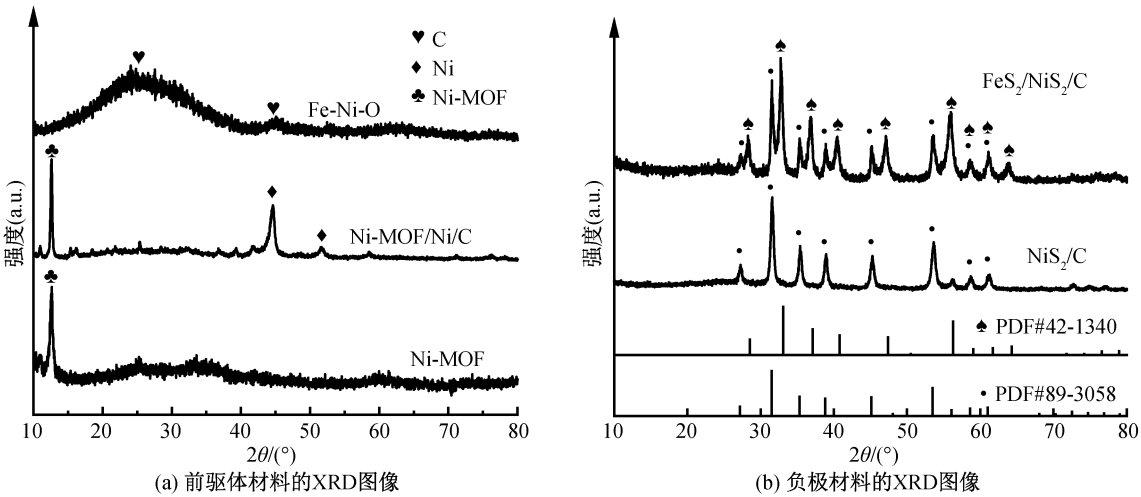


图3 不同材料的 XRD 图像

此外,FeS₂/NiS₂/C 中的 NiS₂ 实际衍射峰位与 NiS₂ 标准卡片相比都略微向高角度方向偏移,而其中的 FeS₂ 的衍射峰位均向低角度方向偏移一定角

度,具体峰位信息及偏移情况如表 1 所示。由于原材料中 Ni²⁺ 与 Fe³⁺ 的离子半径大小相似而互相取代,形成互相掺杂的结构,进而引起晶格间距的改

变。其中 NiS₂ 由于大部分 Ni²⁺ 被 Ni-MOF 固定,减少了金属离子的替换,因此表现出更小的峰位偏移。互相掺杂的晶体结构会引起晶格畸变,形成更多的缺陷位点,使材料具有更高的电化学活性^[29-30]。

表 1 FeS₂/NiS₂/C 复合材料中 XRD 峰位与标准卡片峰位

晶面	NiS ₂			FeS ₂		
	实际峰位/(°)	标准峰位/(°)	差值/(°)	实际峰位/(°)	标准峰位/(°)	差值/(°)
(111)	27.29	27.19	0.10	28.27	28.51	−0.24
(200)	31.55	31.49	0.06	32.74	33.08	−0.34
(210)	35.33	35.32	0.01	36.84	37.11	−0.27
(211)	38.89	38.82	0.07	40.47	40.78	−0.31
(220)	45.18	45.14	0.04	47.09	47.41	−0.32
(311)	53.57	53.49	0.08	55.96	56.28	−0.32

注:差值由实际峰位减去标准峰位计算。

通过 TEM 测试表征制备得到的 FeS₂/NiS₂/C 复合材料的微观结构,如图 4 所示。从图 4(a)的 FeS₂/NiS₂/C 完整结构图中可以看到,由众多微小的 FeS₂ 和 NiS₂ 纳米粒子所共同构成的空心球结构,这与 SEM 中前驱体的空心球结构一致。FeS₂/NiS₂/C 边缘的放大 TEM 图(见图 4(b))进一步证实了纳米粒子直径约为 50 nm,且被锚定在 Ni-MOF 衍生的碳基体中。在图 4(c)FeS₂/NiS₂/C 的高分辨 TEM 图中可以清楚地观察到,FeS₂ 晶面间距为 0.223 nm 对应的(211)晶面,以及 NiS₂ 晶面

间距为 0.324 nm 和 0.227 nm 对应的(111)和(211)晶面。同时,可以观察到石墨碳间距为 0.344 nm 的(002)晶面,进一步证实了材料中碳基体的部分石墨化,这有利于增强复合材料的导电性^[31]。能量色散 X 射线光谱元素分布表明,Fe、Ni、S、C 和 N 元素在空心球 FeS₂/NiS₂/C 中均匀分布(见图 4(d))。碳基体的 N 元素来源于原材料中的 PVP^[32],C 和 N 的元素分布表现出高度重合且 N 元素强度相对较低,表明少量的 N 元素成功掺杂到碳材料中。

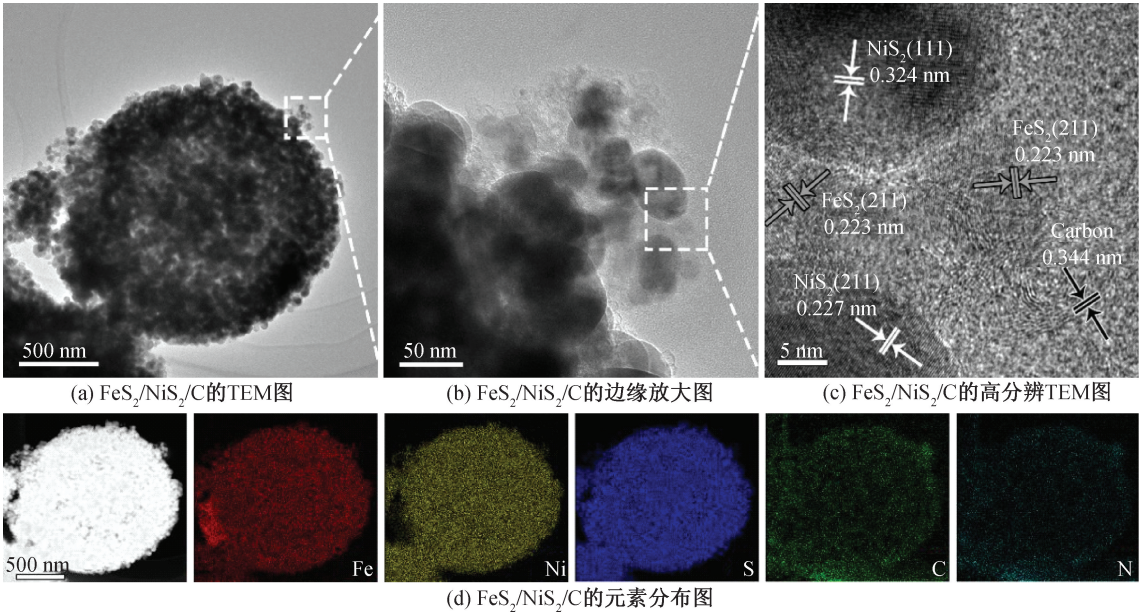


图 4 FeS₂/NiS₂/C 复合材料的 TEM 图和元素分布图

为了进一步分析材料的元素组成与价态关系,通过 XPS 对 FeS₂/NiS₂/C 复合材料进行表征。根据图 5(a)的 XPS 全谱结果可知,材料中含有 Ni、Fe、S、C、N 和 O 元素,材料中存在的 O 元素可能是由于 Ni-MOF 中羧酸根热处理后的部分残留,或是样品在制作过程暴露在空气中时造成少量氧化^[33]。

在图 5(b)的 Ni 2p 高分辨谱图中可以观察到在 853.6、870.9、854.9 eV 和 872.2 eV 处分别对应的 Ni²⁺ 2p_{1/2}、Ni²⁺ 2p_{3/2}、Ni³⁺ 2p_{1/2} 和 Ni³⁺ 2p_{3/2} 的轨道峰。Ni³⁺ 价态的存在可能是由于材料中部分 Ni²⁺ 被氧化成 Ni³⁺^[34]。从 Fe 2p 轨道的分峰结果(见图 5(c))来看,在 707.4 eV 和 720.3 eV 处出现

的峰分别对应于 FeS_2 中的 Fe^{2+} 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道峰^[35]。在图 5(d)显示了 S 2p 的高分辨谱图,可以看到在 162.9 eV 和 164.1 eV 处存在 S_2^{2-} 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的两个主峰,以及在 164.9 eV 和 169.0 eV 处对应的 C—S 和 S—O 的特征峰^[36]。在 C 1s 的 XPS 精细光谱(见图 5(e))中,位于 284.6、285.3、286.5 eV 和 289.3 eV 附近的峰与 C=C/C—C、C—N、C—S 和 O—C=O 相匹配^[37]。在 N 1s 光谱(见图 5(f))中可以看出 N 掺杂在碳基体

中形成吡啶氮、吡咯氮和石墨氮,分别对应位于 398.7、400.1 eV 和 401.8 eV 处的三个轨道峰^[38]。XPS 测试结果中 C—S 键的形成,可能与 S 掺杂在碳基体中或硫化物与碳的结合有关。C—S 键的存在可以改善电子传输速率^[39]以及增强材料的结构稳定性^[40]。此外,对碳进行修饰的 N 掺杂不仅可以诱导更多缺陷作为 Na^+ 插入的活性位点,更能进一步提高碳基体的电导率^[41]。

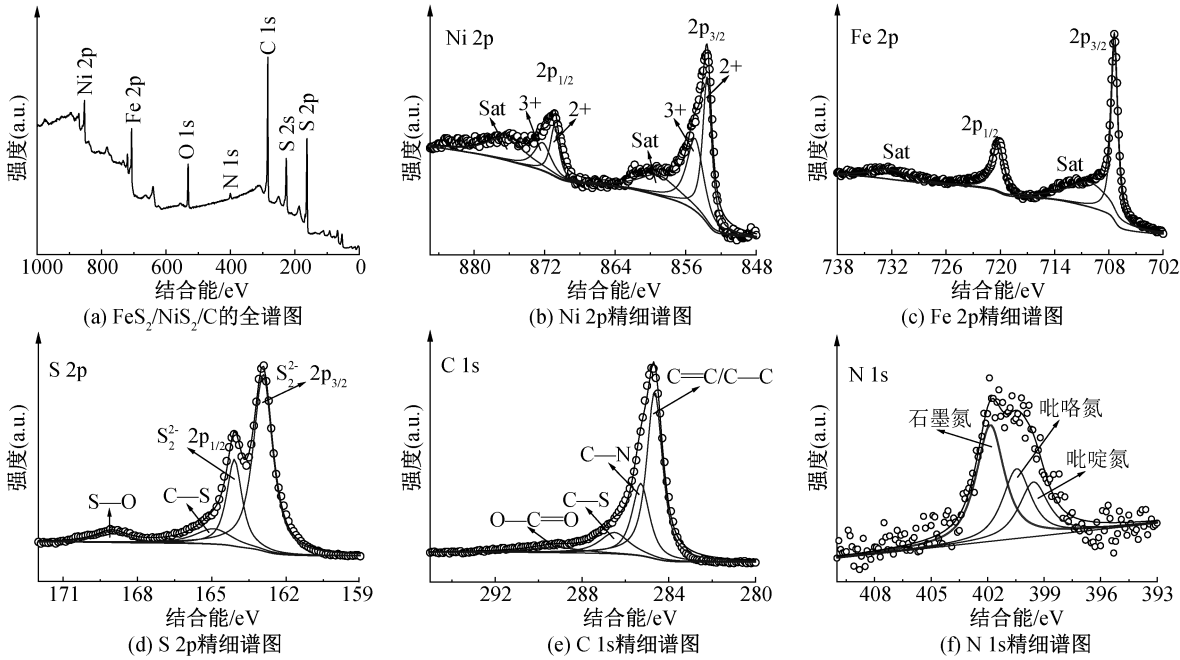


图 5 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 复合材料的 XPS 全谱图和元素精细谱图

2.3 电化学性能测试

为研究 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 在储钠过程中的反应机理,通过对 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 组装的钠离子电池以 0.1 mV/s 的扫描速率进行 CV 测试,以获得电池前三圈循环的 CV 曲线,结果如图 6(a)所示。图 6(a)表明:首圈嵌钠过程中,在 1.27 V 和 1.15 V 电压处出现两个较强的还原峰,分别对应于 Na^+ 大量嵌入 NiS_2 和 FeS_2 晶格中形成 Na_xNiS_2 和 Na_yFeS_2 ,以及在首圈充放电过程中电极材料表面形成固体电解质界面膜(SEI 膜)的电化学反应^[37,42];在随后的 0.95 V 处出现的一个小肩峰则对应于 Na_xNiS_2 的转化反应;在 0.44 V 至 0.26 V 处存在的还原峰则归因于 Na_yFeS_2 与 Na^+ 反应生成铁单质和 Na_2S ^[43];在后续的脱钠过程中,金属铁和镍分别发生逆转化反应,在 1.27 V 和 1.70 V 处出现对应的氧化峰^[36,44];在 1.96 V 以及 2.16 V 至 2.52 V 处的氧化峰则分别对应 Na_xNiS_2 和 Na_yFeS_2 的可逆

脱嵌反应,使材料部分还原为 NiS_2 和 FeS_2 ^[45-46];由于材料的结构重新排列,在第 2 圈以后的反应过程中 Na^+ 嵌入反应的还原峰分别由 1.27 V 和 1.15 V 迁移到 1.55 V 和 2.12 V 处,其他的氧化还原峰位置并未发生明显改变;此外,第 3 圈的 CV 曲线几乎与第 2 圈重叠,表明 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 复合材料在连续嵌钠/脱钠过程中具有良好的电化学可逆性。根据上述对 CV 结果的分析, $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 负极材料的储钠机理可以归纳为以下等式:

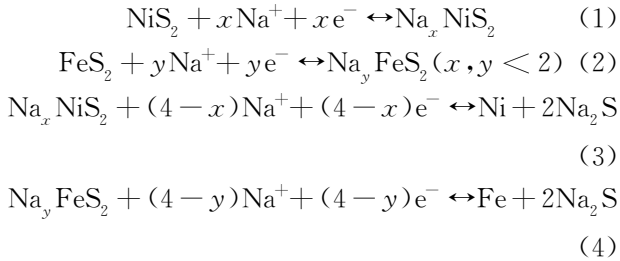


图 6(b)对比了 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 和 NiS_2/C 在不同电流密度下的倍率性能,当电流密度为 0.2、0.5、

1.0、2.0 A/g 和 5.0 A/g 时,FeS₂/NiS₂/C 分别表现出 836、740、687、641 mAh/g 和 504 mAh/g 的平均可逆容量。并且在电流密度增大到 10.0 A/g 时,材料比容量保持在 330 mAh/g,仍然具有初始容量(0.2 A/g)的 39.5%。即使电流密度重新回到 0.2 A/g 时,材料依然能保持 761 mAh/g 的放电容量。而对比样的 NiS₂/C 倍率性能表现较差,尤其是在 10.0 A/g 的大电流密度下充放电时,材料的比容量仅保持在 22 mAh/g。二者的对比表明,合成的 FeS₂/NiS₂/C 复合材料具有良好的可逆性和优异的倍率性能。图 6(c)展示了不同电流密度下 FeS₂/NiS₂/C 的 GCD 曲线,几乎相同形状的 GCD

曲线,以及保持良好的电压平台表明复合材料在不同电流密度下具有良好的稳定性和较小的极化^[47]。FeS₂/NiS₂/C 和 NiS₂/C 材料在 1.0 A/g 下的长循环性能如图 6(d)所示。NiS₂/C 的放电容量由循环开始时的 1074 mAh/g 迅速衰减到 30 圈后的 467 mAh/g,并随后缓慢衰减至趋于稳定,最终在循环 350 圈后保持 421 mAh/g 的放电容量。FeS₂/NiS₂/C 则具有 920 mAh/g 和 801 mAh/g 的首圈放电容量和充电容量,对应高达 87.0%的首圈库伦效率。此外,FeS₂/NiS₂/C 的比容量在循环一段时间后趋于稳定,最终在循环 350 圈后保持 692 mAh/g 的放电容量。

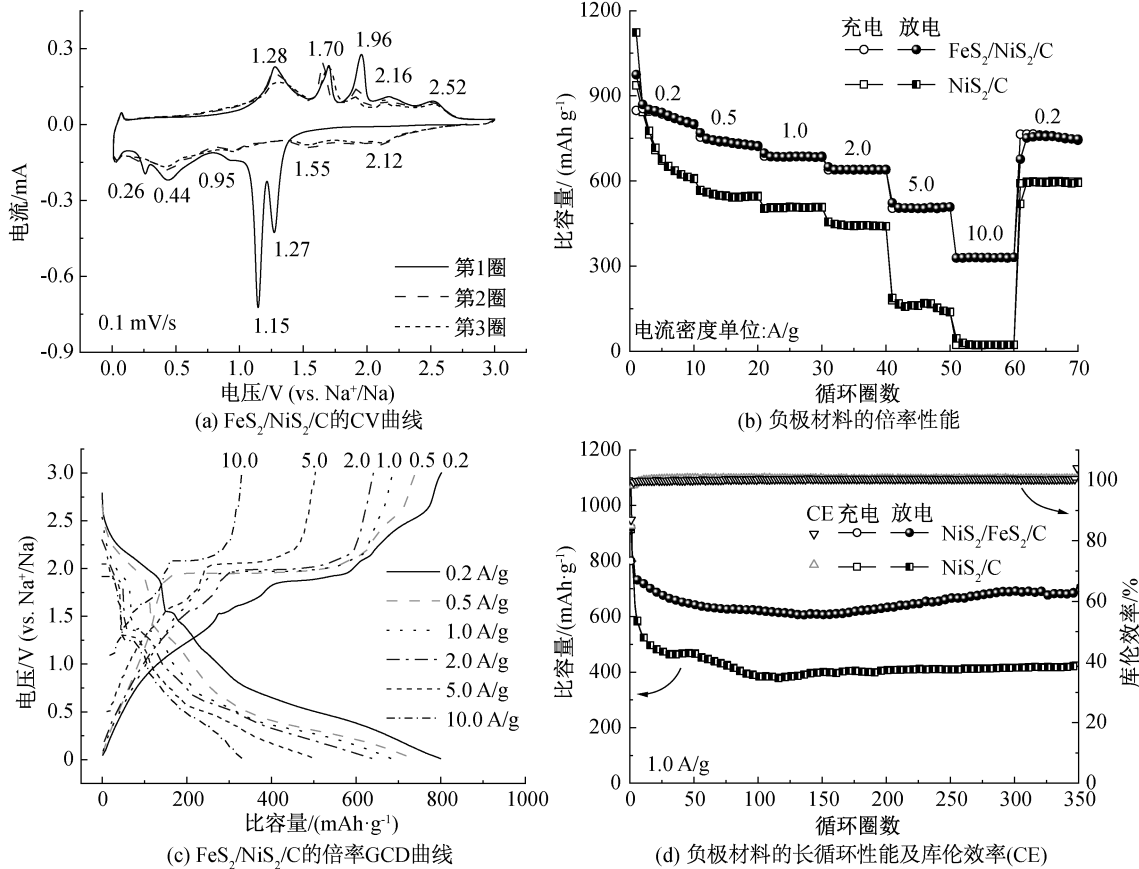


图 6 FeS₂/NiS₂/C 的 CV 曲线、GCD 曲线及与 NiS₂/C 电化学性能对比

循环 350 圈后 FeS₂/NiS₂/C 的 SEM 图如图 7 所示。由图 7 可知,材料的原始球状结构得到保留,证明空心球结构可以有效缓解充放电过程的体积膨胀,保持电极材料的结构稳定性。

将 FeS₂/NiS₂/C 的循环与倍率性能与最近报道的过渡金属硫化物的储钠性能进行比较,结果如表 2 所示。由表 2 可知,以 Ni-MOF 衍生的 FeS₂/NiS₂/C 负极材料在众多过渡金属硫化物负极材料中表现优异,显示出较高的循环与倍率性能。表明

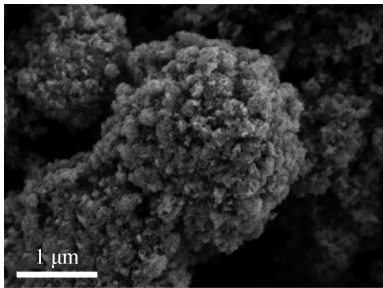


图 7 FeS₂/NiS₂/C 在 1 A/g 电流密度下循环 350 圈后的 SEM 图

制备 MOFs 衍生双金属硫化物是一种具有良好运用前景的钠离子电池负极材料。

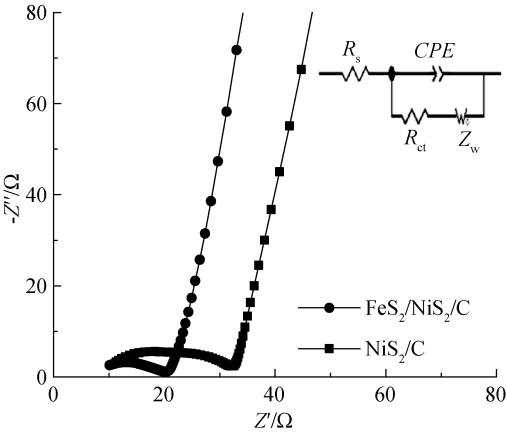
表2 FeS₂/NiS₂/C与最近过渡金属硫化物负极材料的储钠性能

材料	循环性能	倍率性能	文献
FeS ₂ @NSC	1 A/g 循环 100 圈后, 476 mAh/g	4 A/g, 235 mAh/g	[43]
NiS ₂ 空心球	1 A/g 循环 300 圈后, 530 mAh/g	2 A/g, 528 mAh/g	[26]
hs-SnS ₂	1 A/g 循环 500 圈后, 486 mAh/g	4 A/g, 390 mAh/g	[48]
NiS ₂ /CuS	2 A/g 循环 750 圈后, 410 mAh/g	20 A/g, 274 mAh/g	[49]
ZnS-NC/SnS ₂	1 A/g 循环 500 圈后, 376 mAh/g	5 A/g, 406 mAh/g	[50]
Ni ₃ S ₂ /Co ₉ S ₈ /NC	0.1 A/g 循环 100 圈后, 419 mAh/g	2 A/g, 323 mAh/g	[51]
SnS ₂ /SnS	0.1 A/g 循环 100 圈后, 476 mAh/g	5 A/g, 289 mAh/g	[52]
Co ₉ S ₈ /WS ₂ @NC	1 A/g 循环 100 圈后, 405 mAh/g	5 A/g, 354 mAh/g	[53]
SnS/MoS ₂	1 A/g 循环 800 圈后, 287 mAh/g	5 A/g, 273 mAh/g	[54]
CoS ₂ /NC@MoS ₂	1 A/g 循环 1000 圈后, 494 mAh/g	5 A/g, 395 mAh/g	[55]
NiS ₂ /FeS ₂ /C	1 A/g 循环 350 圈后, 692 mAh/g	5 A/g, 504 mAh/g; 10 A/g, 330 mAh/g	本文

2.4 反应动力学分析

通过 EIS 技术探索了电极材料的电化学反应动力学,以研究其中电子的传输与 Na⁺ 的扩散情况。图 8(a)为未循环的 FeS₂/NiS₂/C 和 NiS₂/C 的钠离子电池在开路状态下测试的奈奎斯特图。EIS 曲线通常是由高频区的半圆和低频区的斜线所构成,分别对应电极/电解质界面上的电荷转移电阻(R_{ct})和与 Na⁺ 扩散密切相关的 Warburg 阻抗^[56]。根据如图 8(a)插图中的等效电路拟合分析发现 FeS₂/NiS₂/C 的 R_{ct} (14.2 Ω) 明显小于 NiS₂/C (26.6 Ω)。此外,根据式(5)对材料的 Warburg 阻抗进行计算,分析电极材料的 Na⁺ 扩散系数:

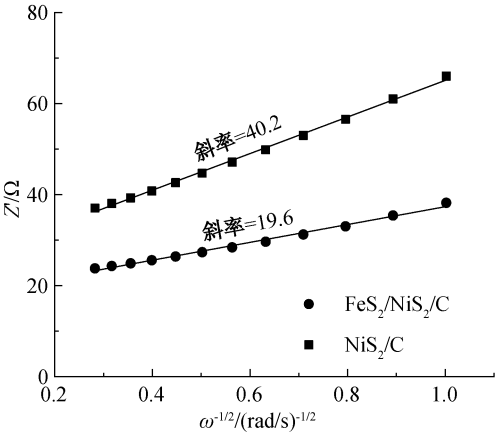
$$D_{Na}^{+}=0.5R^2T^2/S^2n^4F^4C^2\sigma^2 \tag{5}$$



(a) FeS₂/NiS₂/C和NiS₂/C未循环电池的EIS曲线

其中: R 代表气体常数, T 为绝对温度, S 为电极面积, n 是反应电子数, C 是电解质中 Na⁺ 的浓度, F 是法拉第常数,Warburg 因子 σ 则通过绘制 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的拟合线斜率计算获得^[57]。

在图 8(b)所示的 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合图中, FeS₂/NiS₂/C 和 NiS₂/C 的 σ 值分别为 40.2 和 19.6, 根据式(5)计算得到 FeS₂/NiS₂/C 和 NiS₂/C 的 D_{Na}^{+} 分别为 $2.68 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $6.36 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。FeS₂/NiS₂/C 的 Na⁺ 扩散系数为 NiS₂/C 的 4.2 倍, 表明由于 FeS₂ 的结合, FeS₂/NiS₂/C 中 Na⁺ 的扩散速率得到明显加强,可能归因于复合材料中金属离子的相互掺杂所形成的更多晶格缺陷,以及双金属硫化物之间的相互协同作用促进 Na⁺ 迁移。



(b) FeS₂/NiS₂/C和NiS₂/C的 $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 的关系

图8 FeS₂/NiS₂/C和NiS₂/C未循环电池的 EIS 曲线及对应的 $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 的关系

为了分析 FeS₂/NiS₂/C 优异的倍率性能产生的原因,以 0.2~1.0 V/s 的不同扫描速率进行 CV 测试,以评估赝电容对电荷存储的贡献,结果如图 9 (a)所示。通过不同电压下的电流(i)和扫描速率

(v)之间的关系来分析电荷存储行为,计算公式可用式(6)和式(7)表示:

$$i=av^b \tag{6}$$

$$i=k_1v+k_2v^{1/2} \tag{7}$$

其中: a 和 b 是可调参数,当 b 接近 0.5 时表示电池反应过程中电荷存储机制主要为扩散控制, b 接近 1 时则表示该过程主要为赝电容控制; k_1 和 k_2 为计算过程中的系数^[58]。

通过 CV 曲线的峰值电位处的数据以式(6)进行 $\log(i)$ 与 $\log(v)$ 斜率的拟合,计算得到在还原峰 1 和氧化峰 2 处的 b 值分别为 0.66 和 1.05(见图 9(b)),表明 FeS₂/NiS₂/C 在储钠过程中由扩散储能和赝电容储能共同构成。再根据式(7)对不同扫速下的赝电容贡献比例进行量化,其中 k_1v 代表赝电容贡献部分, $k_2v^{1/2}$ 代表扩散贡献部分。图 9(c)显

示了电极在 1.0 mV/s 的扫描速率下所测的 CV 曲线,其中阴影区域表示赝电容储钠占总容量的 83.0%。此外,随着扫描速率由 0.2 mV/s 增大到 1.0 mV/s,FeS₂/NiS₂/C 电极材料的赝电容贡献占比逐渐增大(见图 9(d)),分别占总容量的 67.5%、73.7%、76.9%、79.0% 和 83.0%,表明在电池充放电过程中表面赝电容储钠机制占主导地位,尤其是在高扫描速率下表现更加明显^[49]。基于上述电化学反应动力学分析,FeS₂/NiS₂/C 稳定的循环性能和优异的倍率性能来自于增强的 Na⁺ 扩散速率和占主导作用的赝电容储钠行为。

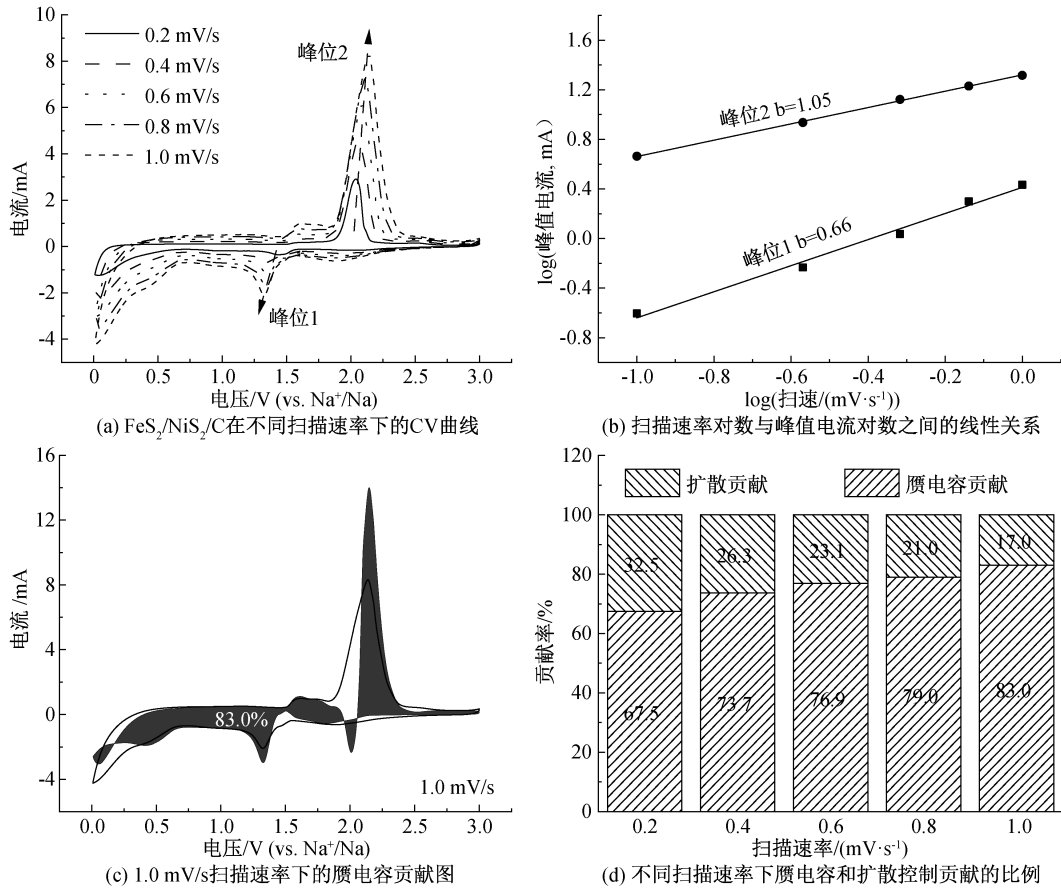


图 9 FeS₂/NiS₂/C 的不同扫速下的 CV 曲线及电容贡献分析

综合上述分析,FeS₂/NiS₂/C 复合材料作为钠离子电池负极材料时表现出优异的电化学性能可归因于以下原因:

a) Ni-MOF 具有的大比表面积、多孔和空心球结构在制备过程中得到良好保留,为储钠过程提供了更多的活性位点和快速的离子扩散通道,同时缓解了充放电过程中材料的体积膨胀;

b) Ni-MOF 衍生的 N 掺杂碳基体限制了循环过程中纳米粒子的团聚,为充放电过程提供了快速的电子传输通道;

c) 双金属硫化物具有丰富的充放电电位,良好的协同作用促使材料可以充分发生氧化还原反应,进而提高电极材料的比容量;

d) NiS₂ 和 FeS₂ 晶体中形成的金属离子互相掺杂结构,形成了丰富的晶格缺陷,有利于电极材料中 Na⁺ 的快速扩散。

3 结 论

本文通过溶剂热处理结合气相硫化的方法,制备了 Ni-MOF 衍生的空心多孔 FeS₂/NiS₂/C 复合

材料。通过一系列的结构表征、电化学储钠性能测试及反应动力学分析对该材料进行研究,得到以下结论:

a)源于 Ni-MOF 的空心结构在合成过程中得到完整的保留,Fe 元素成功引入后形成了金属离子互相掺杂的 FeS_2 和 NiS_2 的结构,并且 $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2$ 与 N 掺杂碳基体具有紧密的结合;

b) $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 钠离子电池表现出丰富的充放电电位,与 NiS_2/C 相比,具有更高的比容量、更强的循环稳定性以及更好的倍率性能;

c) $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2/\text{C}$ 复合材料中良好的电子传输/离子扩散速率以及占主导作用的赝电容储钠行为,使其表现出优异的电化学储钠性能。

参考文献:

- [1] Zheng X Y, Bommier C, Luo W, et al. Sodium metal anodes for room-temperature sodium-ion batteries: Applications, challenges and solutions [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 6-23.
- [2] Perveen T, Siddiq M, Shahzad N, et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109549.
- [3] Luo W, Shen F, Bommier C, et al. Na-ion battery anodes; materials and electrochemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(2): 231-240.
- [4] Liu T F, Zhang Y P, Jiang Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1512-1533.
- [5] Wang T Y, Su D W, Shanmukaraj D, et al. Electrode materials for sodium-ion batteries: considerations on crystal structures and sodium storage mechanisms[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(2): 200-237.
- [6] Liu T, Zhang L Y, Cheng B, et al. Hollow carbon spheres and their hybrid nanomaterials in electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9 (17): 1803900.
- [7] Xiao Y, Lee S H, Sun Y K. The application of metal sulfides in sodium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(3): 1601329.
- [8] Wang Y, Pang H. Nickel-based sulfide materials for batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3 (45): 12967-12986.
- [9] Zhao Y, Wang L P, Sougrati M T, et al. A review on design strategies for carbon based metal oxides and

- sulfides nanocomposites for high performance Li and Na ion battery anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(9): 1601424.
- [10] Tan H T, Feng Y Z, Rui X H, et al. Metal chalcogenides: paving the way for high-performance sodium/potassium-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2020, 4(1): 1900563.
- [11] Yun Q B, Lu Q P, Zhang X, et al. Three-dimensional architectures constructed from transition-metal dichalcogenide nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(3): 626-646.
- [12] 夏广辉, 王丁, 李雪豹, 等. 钠离子电池金属硫化物负极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35 (13): 13041-13051.
- [13] Fang Y J, Luan D Y, Lou X W. Recent advances on mixed metal sulfides for advanced sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): 2002976.
- [14] Lu C, Chen X. Nanostructure engineering of graphitic carbon nitride for electrochemical applications[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 18777-18793.
- [15] Reddy R C K, Lin J, Chen Y Y, et al. Progress of nanostructured metal oxides derived from metal-organic frameworks as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 420: 213434.
- [16] Jiang Y, Wei M, Feng J K, et al. Enhancing the cycling stability of Na-ion batteries by bonding SnS_2 ultrafine nanocrystals on amino-functionalized graphene hybrid nanosheets [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1430-1438.
- [17] Zang R, Li P X, Guo X, et al. Yolk-shell N-doped carbon coated FeS_2 nanocages as a high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14051-14059.
- [18] Cai Z X, Wang Z L, Kim J, et al. Hollow functional materials derived from metal-organic frameworks: synthetic strategies, conversion mechanisms, and electrochemical applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(11): 1804903.
- [19] Li X R, Yang X C, Xue H G, et al. Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications [J]. *EnergyChem*, 2020, 2(2): 100027.
- [20] Zhong M, Kong L J, Li N, et al. Synthesis of MOF-derived nanostructures and their applications as anodes in lithium and sodium ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 388: 172-201.
- [21] 李震东, 王振华, 张仕龙, 等. MOFs 及其衍生物作为

- 锂离子电池电极的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(1): 18-24.
- [22] Xiao X, Zou L L, Pang H, et al. Synthesis of micro/nanoscaled metal-organic frameworks and their direct electrochemical applications [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(1): 301-331.
- [23] Vu T T, Park S, Park J, et al. Investigation of superior sodium storage and reversible Na_2S conversion reactions in a porous $\text{NiS}_2 @ \text{C}$ composite using in operando X-ray diffraction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24401-24407.
- [24] Zou F, Chen Y M, Liu K, et al. Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni /graphene composites for lithium and sodium storage [J]. ACS nano, 2016, 10(1): 377-386.
- [25] Yang H Z, Wang X. Secondary-component incorporated hollow MOFs and derivatives for catalytic and energy-related applications [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1800743.
- [26] Bi R, Zeng C, Huang H W, et al. Metal-organic frameworks derived hollow NiS_2 spheres encased in graphene layers for enhanced sodium-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(29): 14077-14082.
- [27] Li Z Q, Yin L W. Sandwich-like reduced graphene oxide wrapped MOF-derived ZnCo_2O_4 - ZnO -C on nickel foam as anodes for high performance lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21569-21577.
- [28] Shi S S, Li Z P, Sun Y, et al. A covalent heterostructure of monodisperse Ni_2P immobilized on N, P-co-doped carbon nanosheets for high performance sodium/lithium storage[J]. Nano Energy, 2018, 48: 510-517.
- [29] Shi L W, Fang H L, Yang X X, et al. Fe-cation doping in NiSe_2 as an effective method of electronic structure modulation towards high-performance lithium-sulfur batteries[J]. ChemSusChem, 2021, 14(7): 1710-1719.
- [30] Zhang Z, Shao A H, Xiong D G, et al. Efficient polysulfide redox enabled by lattice-distorted Ni_3Fe intermetallic electrocatalyst-modified separator for lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19572-19580.
- [31] Xu Z P, Huang Y, Chen C, et al. MOF-derived hollow $\text{Co}(\text{Ni})\text{Se}_2/\text{N}$ -doped carbon composite material for preparation of sodium ion battery anode [J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4532-4542.
- [32] Cao D W, Kang W P, Wang S L, et al. In situ N-doped carbon modified $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_9\text{S}_8$ solid-solution hollow spheres as high-capacity anodes for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(14): 8268-8276.
- [33] Wang P, Huang J, Zhang J, et al. Coupling hierarchical iron cobalt selenide arrays with N-doped carbon as advanced anodes for sodium ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(11): 7248-7256.
- [34] Wang L Q, Han Z L, Zhao Q Q, et al. Engineering yolk-shell P-doped NiS_2/C spheres via a MOF-template for high-performance sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(17): 8612-8619.
- [35] Huang S Z, Fan S, Xie L X, et al. Promoting highly reversible sodium storage of iron sulfide hollow polyhedrons via cobalt incorporation and graphene wrapping[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(33): 1901584.
- [36] Zhao W X, Ci S Q, Hu X, et al. Highly dispersed ultrasmall NiS_2 nanoparticles in porous carbon nanofiber anodes for sodium ion batteries [J]. Nanoscale, 2019, 11(11): 4688-4695.
- [37] Lu Z X, Zhai Y J, Wang N N, et al. FeS_2 nanoparticles embedded in N/S co-doped porous carbon fibers as anode for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122455.
- [38] Cao J H, Lei C J, Yang B, et al. Zeolitic imidazolate framework-derived core-shell-structured $\text{CoS}_2/\text{CoS}_2$ -N-C supported on electrochemically exfoliated graphene foil for efficient oxygen evolution [J]. Batteries & Supercaps, 2019, 2(4): 348-354.
- [39] Xiong X, Wang G, Lin Y, et al. Enhancing sodium ion battery performance by strongly binding nanostructured Sb_2S_3 on sulfur-doped graphene sheets[J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 10953-10959.
- [40] He S, Huang J, Li J, et al. Dual carbon composited with Co_9S_8 through CS bond as a high performance binder-free anode for sodium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2022: 152406.
- [41] Zhao D, Yin M, Feng C, et al. Rational design of N-doped $\text{CuS} @ \text{C}$ nanowires toward high-performance half/full sodium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(30): 11317-11327.
- [42] Sun R M, Liu S J, Wei Q L, et al. Mesoporous NiS_2 nanospheres anode with pseudocapacitance for high-rate and long-life sodium-ion battery[J]. Small, 2017, 13(39): 1701744.

- [43] Ding Y, Zeng P Y, Fang Z. Spindle-shaped FeS_2 enwrapped with N/S Co-doped carbon for high-rate sodium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227688.
- [44] Lu Z X, Wang N N, Zhang Y H, et al. Pyrite FeS_2 @C nanorods as smart cathode for sodium ion battery with ultra-long lifespan and notable rate performance from tunable pseudocapacitance [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 755-761.
- [45] Voronina N, Yashiro H, Myung S T. Marcasite iron sulfide as a high-capacity electrode material for sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (35): 17111-17119.
- [46] Guan S D, Wang T S, Fu X L, et al. Coherent $\text{SnS}_2/\text{NiS}_2$ hetero-nanosheet arrays with fast charge transfer for enhanced sodium-ion storage[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145241.
- [47] Zhang S L, Ying H J, Huang P F, et al. Rational design of pillared $\text{SnS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for superior lithium-ion storage[J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (12): 17665-17674.
- [48] Wang J, Huang J, Huang S, et al. Rational design of hierarchical SnS_2 microspheres with S vacancy for enhanced sodium storage performance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (25): 9519-9525.
- [49] Zhao W, Wang X, Ma X, et al. In situ tailoring bimetallic-organic framework-derived yolk-shell NiS_2/CuS hollow microspheres; an extraordinary kinetically pseudocapacitive nanoreactor for an effective sodium-ion storage anode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(28): 15807-15819.
- [50] Yuan J, Qu B, Zhang Q, et al. Ion reservoir enabled by hierarchical bimetallic sulfides nanocages toward highly effective sodium storage[J]. *Small*, 2020, 16 (31): 1907261.
- [51] Liu X, Zou F, Liu K, et al. A binary metal organic framework derived hierarchical hollow $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{N}$ -doped carbon composite with superior sodium storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(23): 11781-11787.
- [52] Su X, Su D, Sang Z, et al. Shielded SnS_2/SnS heterostructures on three-dimensional graphene framework for high-rate and stable sodium-ion storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137800.
- [53] Fu L, Kang C, Xiong W, et al. WS_2 nanosheets@ZIF-67-derived N-doped carbon composite as sodium ion battery anode with superior rate capability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 595: 59-68.
- [54] Cui L, Tan C, Yang G, et al. Constructing an interface synergistic effect from a SnS/MoS_2 heterojunction decorating N, S co-doped carbon nanosheets with enhanced sodium ion storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(43): 22593-22600.
- [55] Xiao F, Yang X, Wang H, et al. Hierarchical CoS_2/N -doped carbon @ MoS_2 nanosheets with enhanced sodium storage performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 54644-54652.
- [56] Hou J C, Zhu Z Y, Li C W, et al. Spatially confined synthesis of SnSe spheres encapsulated in N, Se dual-doped carbon networks toward fast and durable sodium storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4230-4241.
- [57] Yao Z J, Cai C, Li C W, et al. Novel construction of heterostructured $\text{FeTiO}_3/\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ mesoporous nanodisks with both high capacity and stable cycling life for lithium-ion storage [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 10380-10390.
- [58] Fang G Z, Wu Z X, Zhou J, et al. Observation of pseudocapacitive effect and fast ion diffusion in bimetallic sulfides as an advanced sodium-ion battery anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1703155.

(责任编辑:张会巍)