

高性能钠离子电池负极材料 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

李 静, 陶华超, 杨学林

(三峡大学电气与新能源学院, 湖北省微电网创新协同中心, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 通过一步溶剂热法制备了层间距 0.75 nm 的三元 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, 扩大的层间距改善了 Na^+ 首次循环过程中扩散速率。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 作为钠离子电池负极在 0.1 A/g 电流密度循环 100 圈后可逆容量为 285 mA·h/g, 同时显示出较好倍率性能(5 A/g 电流密度下容量为 178 mA·h/g)。通过 X 射线光电子能谱仪和透射电子显微镜对循环前后电极材料进行了表征, 分析 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 在循环过程中的电化学反应机理。结果表明: $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 与 Na^+ 发生不可逆转换反应, 多次循环后生成 Fe-Mo 合金和 S。

关键词: 钠离子电池; 负极; 二硫化钼; 反应机理; 不可逆反应

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0204-08

网络出版时间: 2021-11-26

 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ as Anode for High-Performance Sodium Ion Batteries

LI Jing, TAO Huachao, YANG Xuelin

(College of Electrical Engineering and New Energy, Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Abstract: $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ with an expanded interlayer spacing of 0.75 nm was prepared via a simple solvothermal method. The larger interlayer spacing enhances the rate of Na^+ diffusion during initial cycle. $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ as an anode for sodium ion batteries exhibits a high capacity of 285 mA·h/g at 0.1 A/g after 100 cycles and an excellent rate capability of 178 mA·h/g at 5 A/g. The fresh and cycled electrodes were characterized by *in-situ* X-ray photoelectric spectroscopy and transmission electronic microscopy to investigate electrochemical reaction mechanism of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ during cycling. The results indicate that the irreversible conversion reaction of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ with Na^+ results in the formation of main products of Fe-Mo alloy and S.

Keywords: sodium ion battery; anode; molybdenum sulfide; reaction mechanism; irreversible reaction

钠离子电池因钠资源丰富、价格低廉、分布广泛, 使其在大规模储能领域具有重要应用潜力^[1-3]。然而, 钠离子电池因循环稳定性和倍率性能差等问题而限制了其实际应用^[4-6]。过渡金属硫化物 MoS_2 ^[7-9], 因具有较高理论容量和较大内层间距 (0.62 nm), 被认为是一种很有前景的钠离子电池负极材料。与合金化型材料相比, 层状结构 MoS_2 脱嵌钠过程更容易, 体积膨胀更小^[10-12]。然而, 由于其低电子电导率及循环过程中结构变化, 导致其容

量衰减快, 倍率性能差。通常扩大 MoS_2 内层间距, 可减小钠离子扩散阻力, 有效改善其循环性能和倍率性能。离子掺杂可改变 MoS_2 能级结构及缺陷浓度, 从而改善其电化学性能。

此外, MoS_2 在 Na^+ 嵌入/脱出过程中的电荷储存机制仍然存在争议^[13-15], 目前研究认为 MoS_2 有 2 种不同的充放电机理。一种观点认为, MoS_2 与 Li^+/Na^+ 的电化学反应是可逆的, Li^+/Na^+ 嵌入过程中形成产物 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$ 和 Mo, 脱出过程中 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$

收稿日期: 2021-05-12。 修订日期: 2021-07-01。

基金项目: 国家自然科学基金(22179071, 51772169)。

第一作者: 李 静(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陶华超(1984—), 男, 博士, 副教授;

杨学林(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-12. Revised date: 2021-07-01.

First author: LI Jing (1995—), female, Master candidate.

E-mail: 18271692982@163.com

Correspondent author: TAO Huachao (1984—), male, Ph.D., Associate Professor, YANG Xuelin (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huachaotao@ctgu.edu.cn (TAO Huachao);

xlyang@ctgu.edu.cn (YANG Xuelin)

和 Mo 可逆转化为 MoS_2 ^[16-18]。另一种观点认为, MoS_2 与 Li^+/Na^+ 的电化学反应是不可逆的, Li^+/Na^+ 嵌入过程中形成产物 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$ 和 Mo, 脱出过程中 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$ 被氧化成 S, Mo 不参与后续反应, MoS_2 无法再被还原^[19-21]。因此, 理解 MoS_2 储钠机理可以针对性对其改性, 加速 MoS_2 电极材料的实际应用。本研究通过一步溶剂热法制备出层间距扩大的 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 材料, 扩大的层间距可降低首次循环过程中 Na^+ 扩散阻力。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 作为钠离子电池负极表现出良好循环性能和倍率性能。通过对比循环前后 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极结构变化, 进一步研究其储钠机理。

1 实验

1.1 样品合成

如图 1 所示, 将 1 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、30 mmol $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 和 0.1 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 35 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 以上试剂均购自国药试剂)和去离子水(体积比 5:2)混合溶液中, 搅拌 2 h。将此悬浮液转移到 50 mL 水热反应釜中, 在 200 °C 水热反应 24 h, 得到黑色粉末。清洗干燥后得到 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 。作为对比, 采用同样的方法但不添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 制备出 MoS_2 。

水热过程中, 钼酸铵分解生成大量 NH_3 , 少量 NH_3 水解为 NH_4^+ , 可插入到 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 层间, 层间距从 0.62 nm 扩大到 0.75 nm, 密闭环境下, NH_3 对 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 具有一定的扩层作用^[22-24]。DMF 作为溶剂可以促进 Fe 与 Mo 离子之间的取代交换。

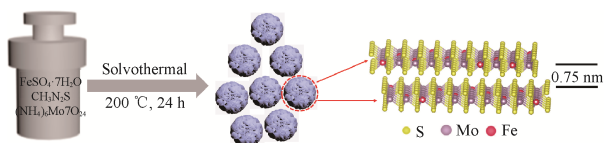


图 1 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

1.2 电化学性能测试

$\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 和 MoS_2 分别作为活性物质, 乙炔黑(购自日本电化学工业株式会社)为导电剂, 聚偏氟乙烯(购自美国苏威)作为黏结剂, N-甲基吡咯烷酮(购自国药试剂)作为溶剂。将活性物质、乙炔黑、聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 制备成浆料均匀涂覆在铜箔上, 真空烘干后, 采用切片机(深圳科晶 T-06 型)进行处理, 切割成直径为 14 mm 圆形电极片, 并置于 120 °C 的真空干燥箱内 12 h。在充满氩气的手套箱(上海米开罗那 Super 1220/750 型)中组装电池, 金属钠(购自阿拉丁)作为对电极, 电解液为 1 mol/L

NaPF_6 /碳酸乙酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(购自苏州佛赛新材料有限公司), 隔膜为玻璃纤维膜(购自美国通用电气医疗集团 Whatman), 泡沫镍(购自深圳科晶)作为填充物, 将其组装成 CR2025 扣式电池。采用蓝电电池测试系统(武汉 LAND CT2001A 型)进行恒流充放电测试及恒电流间歇滴定技术(GITT)测试, 电压范围为 0.01~3.00 V。采用电化学工作站(上海辰华 CHI614C 型)进行循环伏安测试(CV), 电压范围 0~3 V。采用电化学工作站进行交流阻抗测试(EIS), 振幅 5 mV, 频率范围 0.01 Hz~10⁵ Hz。

1.3 结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 日本理学)进行物相分析; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, 日本电子)观察材料形貌; X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS Supra, 日本岛津)分析样品的元素组成、含量、价态及化学键等; 场发射高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本电子)和能谱仪(EDS)对材料的微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

$\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 和 MoS_2 具有相似的 XRD 谱(图 2), 9.8° 的峰值对应于(002)晶面, 根据 Bragg 方程计算层间距为 0.75 nm。相对于 MoS_2 标准卡片, (002)晶面明显左移, 层间距显著扩大。根据 XPS 和 EDS 结果, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 中 $x=0.015$, 与理论值 0.014 较为接近。

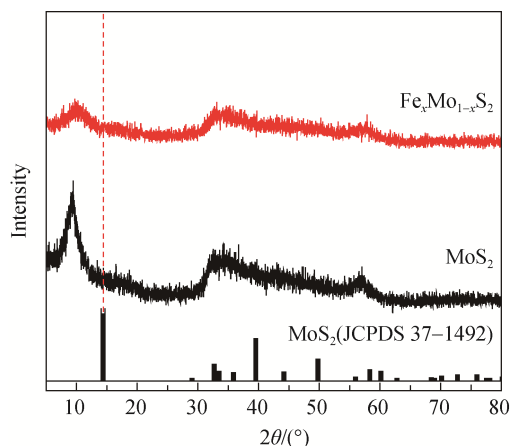


图 2 MoS_2 和 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of MoS_2 and $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

$\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 形貌为不规则花朵状球形纳米片, 粒径为 500~700 nm(图 3a)。TEM 进一步证实该材料为纳米片层结构(图 3b)。高分辨率 TEM 照片表明 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 晶格间距为 0.75 nm(图 3c), 与 XRD 层

间距计算结果一致,不连续的晶格条纹表明晶格畸变和大量缺陷的存在,可以为 Na^+ 的嵌入提供更多的活性位点。EDS(图 3d)显示 Fe、Mo、S 在整个区域内分布均匀,这些结果证实了通过一步溶剂热法制备出富含缺陷的扩层 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 。

2.2 电化学性能分析

图 4 对比了 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 和 MoS_2 作为钠离子电池负极材料的电化学性能。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极前 3 圈 CV

曲线显示(图 4a):在首次放电过程中(Na^+ 嵌入),0.8 V 峰对应于 Na^+ 插入 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 形成 $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 及 0.70 V 处 $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 进一步转换。0.1 V 处尖锐峰对应 $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 与 Na^+ 进一步发生转换反应,形成 Na_2S 和 Fe-Mo 合金。在首次充电过程(Na^+ 脱出)中,约 1.8 V 峰对应于 Na_2S 向 S 的多级转换。在接下来的循环中,Fe-Mo 合金不参与后续电化学反应, $\text{Na}_2\text{S}/\text{S}$ 是主要的氧化还原电极。

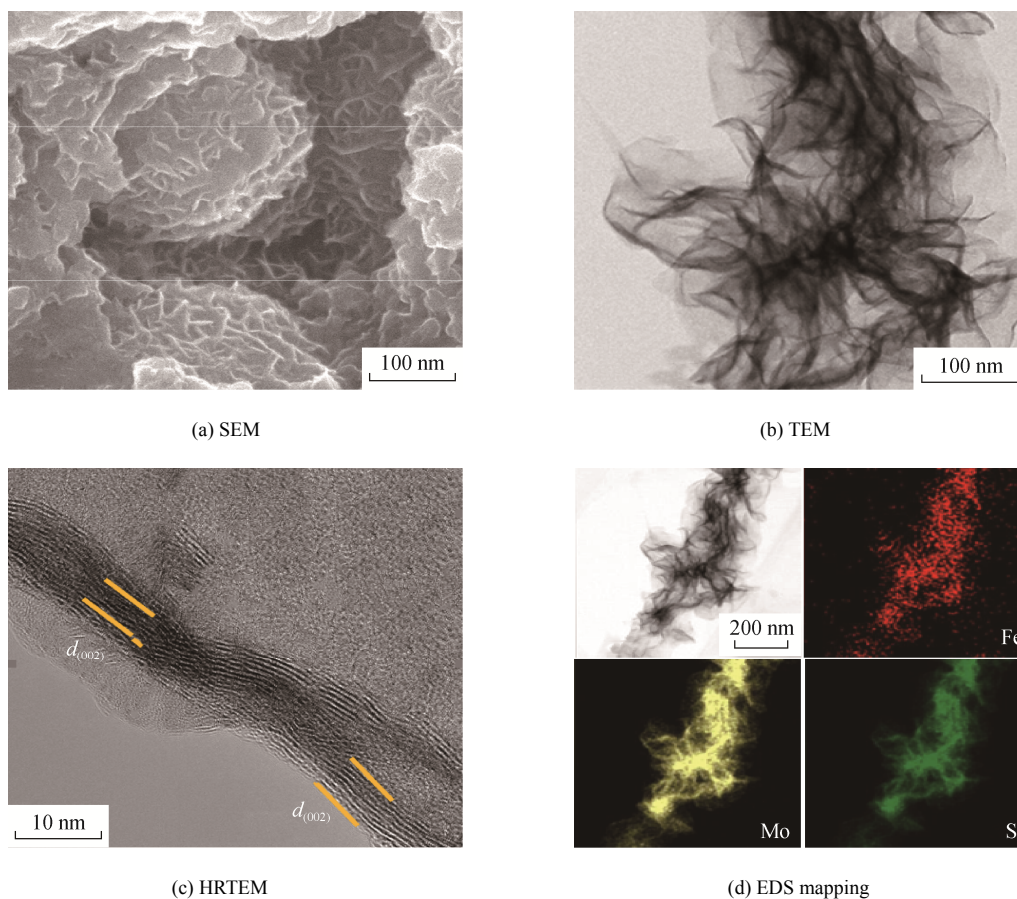


图 3 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 的 SEM, TEM, HRTEM 照片和 EDS 图
Fig. 3 SEM, TEM, HRTEM images and EDS mapping image of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

在 0.1 A/g 电流密度下, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极首次放电容量为 596 mA·h/g, 首次充电容量为 429 mA·h/g(图 4b)。初始不可逆容量可能是由于电解质的分解和固态电解质界面层(SEI 膜)的形成。第 2 次和第 3 次循环的放电和充电曲线基本重合,与 CV 曲线一致。在 0.1 A/g 电流密度循环下, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极比 MoS_2 显示出更高比容量和更好循环稳定性(图 4c)。100 次循环后, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极比容量为 285 mA·h/g, 而 MoS_2 电极比容量衰减非常明显。在各种电流密度下,相比 MoS_2 电极, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极均表现出较高的容量(图 4d)。在 5 A/g 大电流密度下, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极平均容量也达到了

178 mA·h/g。

为了进一步研究 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极扩散动力学,记录了 0.2~1.0 mV/s 扫速下的变速 CV 曲线。如图 5a 所示, 闭合 CV 曲线的面积包含 Faraday(扩散贡献)和非 Faraday(电容贡献)过程。根据式(1), 峰值电流 i 和扫描速率 v 可以计算出电容贡献:

$$i = av^b \quad (1)$$

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

其中: a 、 b 均为可调参数, 斜率 $b=0.5$ 表示扩散控制过程(电池行为), 而 $b=1.0$ 则表示表面控制过程(电容行为)。计算得到的还原峰(peak 1)和氧化峰(peak 2)的 b 值分别为 0.91 和 0.90, 表明该电化学过程是

扩散控制和电容控制的混合贡献(图 5b)。电容控制贡献的比值可根据式(2)量化, 其中: k_1 和 k_2 为常数, 给定电位(V)处的电流(i)可分别量化为 k_1v (电容贡献)和 $k_2v^{1/2}$ (Na^+ 扩散)。在 1.0 mV/s 扫速下, 计算出 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极的电容贡献百分比(灰色区域)为

75.4%(图 5c)。在 0.2 、 0.4 、 0.6 mV/s 和 0.8 mV/s 不同扫描速率下, 电容贡献率分别为 61.5%、65.5%、69.2%和 72.4%(图 5d), 随着扫描速率的增加, 电容贡献的比例逐渐增大。结果表明, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极具有较大的电容贡献。

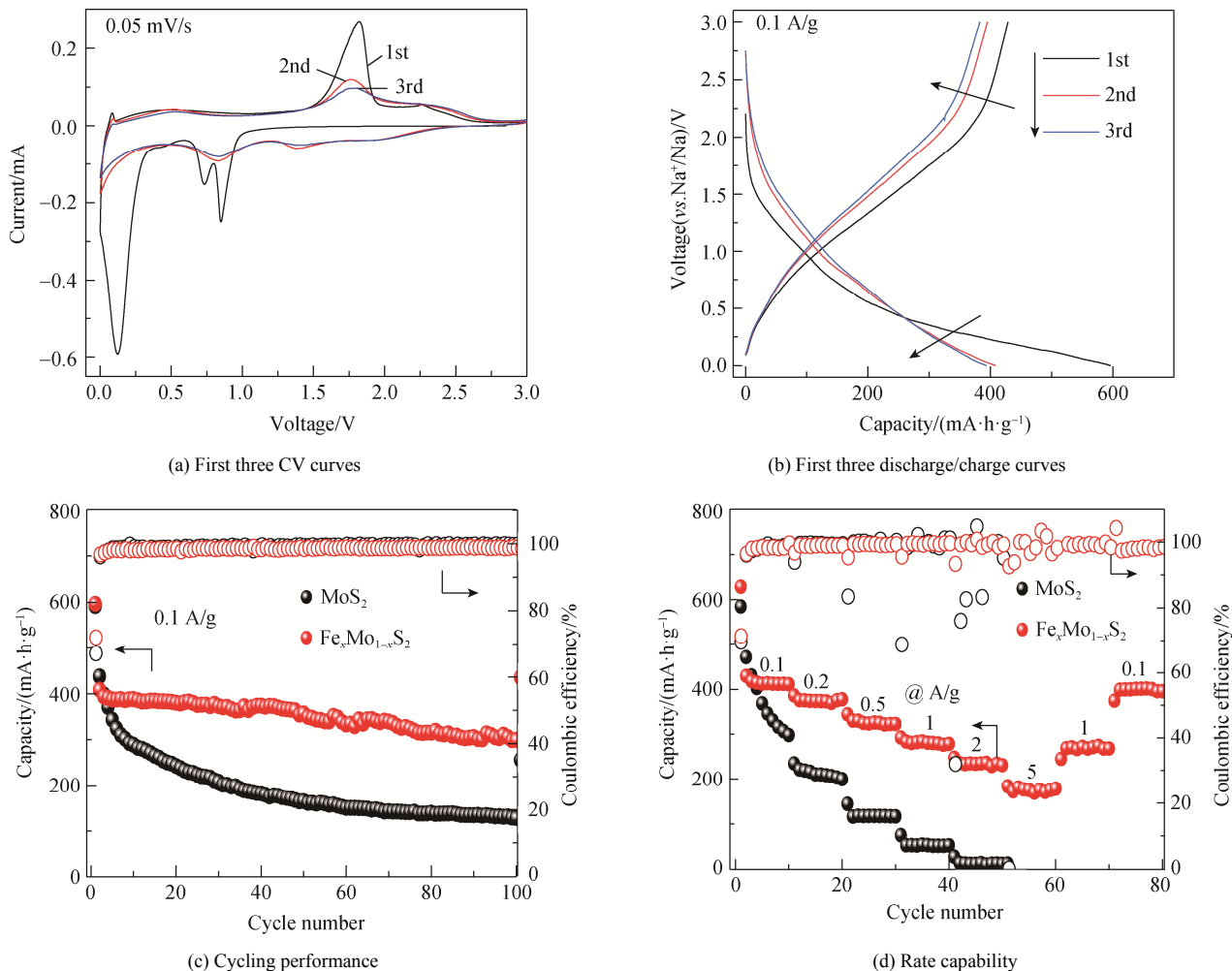
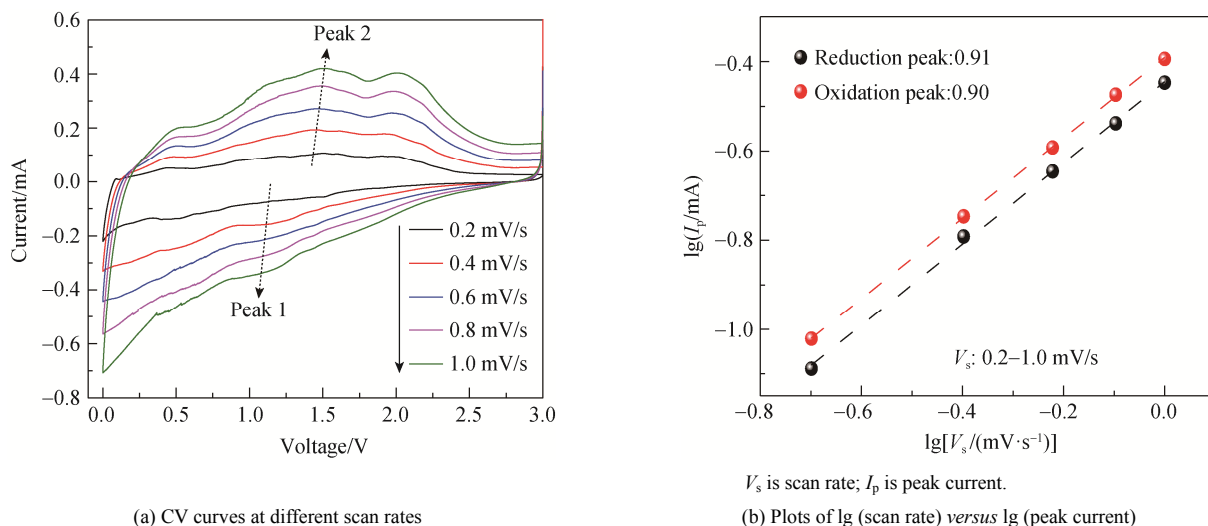


图 4 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环伏安曲线, 充放电曲线, 循环和倍率性能

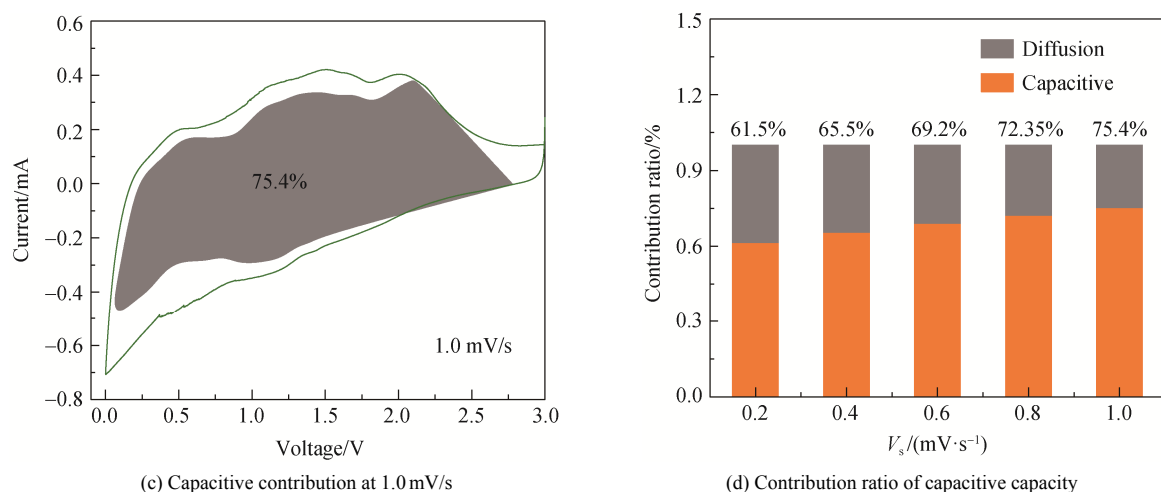
Fig. 4 Cycle voltammetry (CV) curves, discharge/charge curves, cycling performances and rate capability of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrode



(a) CV curves at different scan rates

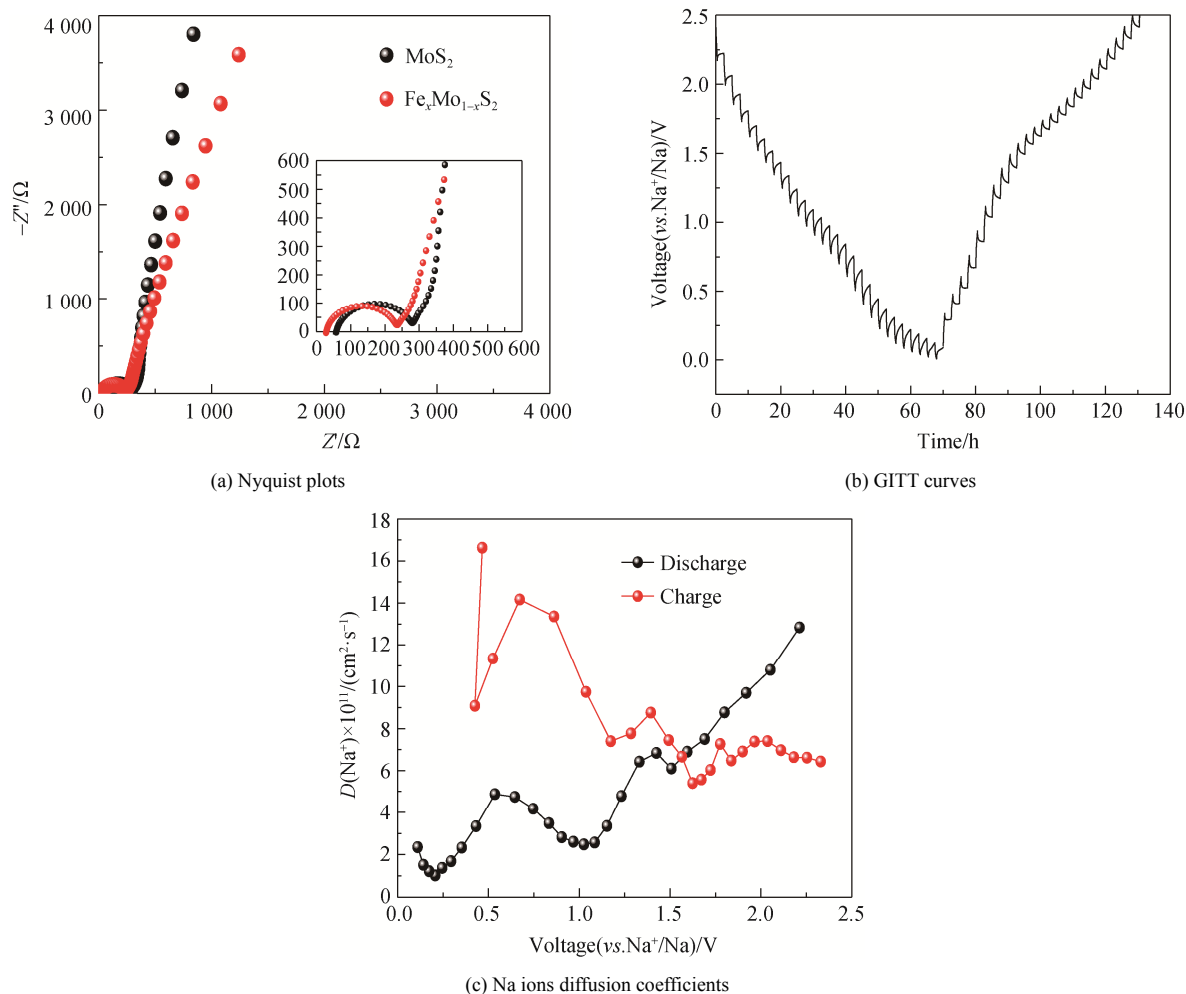
V_s is scan rate; I_p is peak current.

(b) Plots of $\lg$ (scan rate) versus $\lg$ (peak current)

图5 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极不同扫速下的 CV 曲线及电容贡献分析Fig. 5 CV curves and contribution ratio of capacitive capacity of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrode at various scan rates

为了揭示 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极电化学性能改善的原因, 测试样品的 EIS 谱。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 和 MoS_2 电极显示出相似的 EIS 谱, 在中高频区域有 1 个压抑的半圆, 在低频区域有 1 条斜线(图 6a)。半圆对应

电荷转移电阻, 斜线与 Na^+ 的扩散有关。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极的电荷转移电阻比 MoS_2 电极材料小, 说明 Fe^{2+} 掺杂增加了材料的导电性能, 降低了电荷转移电阻。

图6 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极交流阻抗曲线、GITT 曲线及不同充放电状态下的 Na^+ 扩散系数Fig. 6 Nyquist plots, galvanostatic intermittent titration technique (GITT) curves and the corresponding Na ions diffusion coefficients at different discharge/charge states of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrodes

在 0.01~3.00 V 条件下采用 GITT 一步充或放电 0.5 h, 并保持反应平衡 2 h, 然后在 GITT 中进行下一步充放电^[25-27]。根据式(3)计算 Na^+ 扩散系数(D):

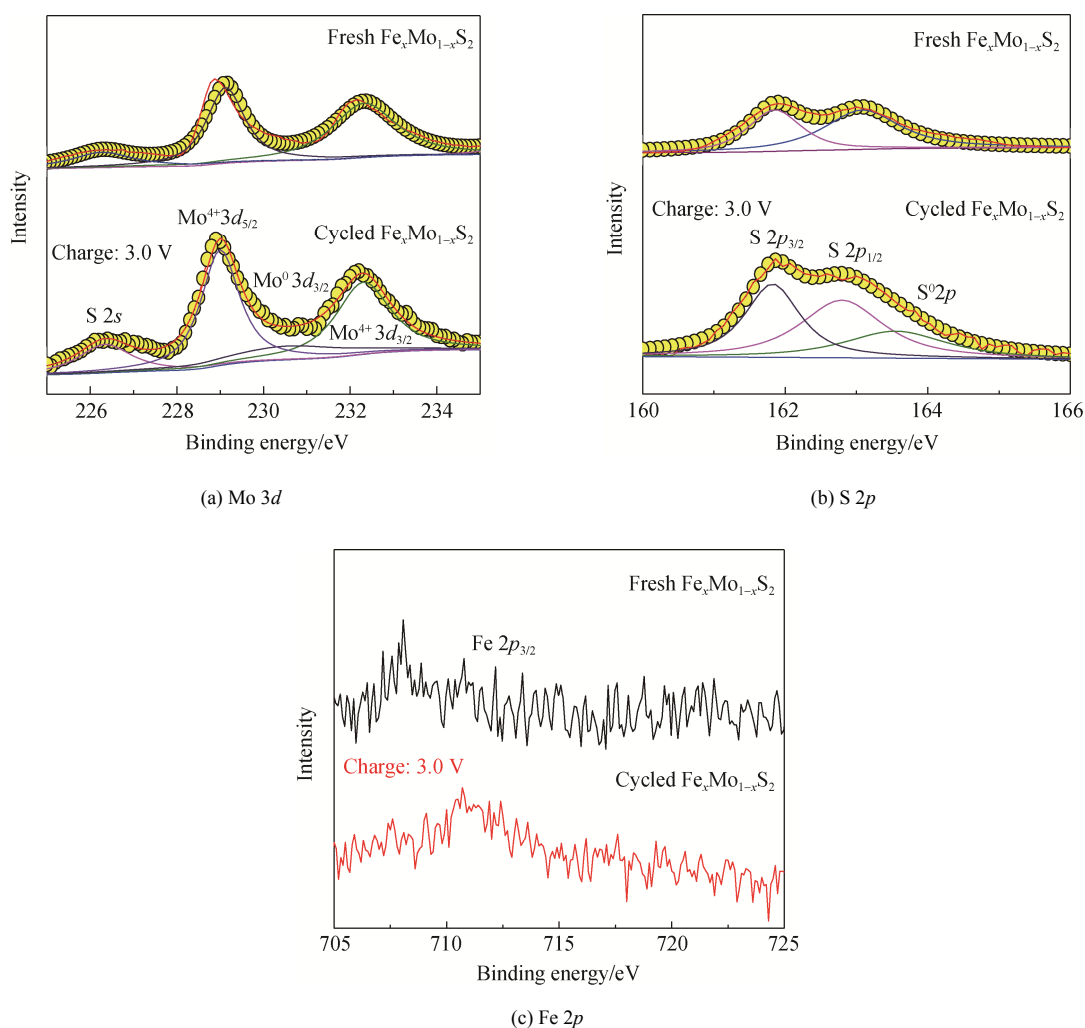
$$D = 4H^2 (\Delta E_s)^2 / \pi \tau (\Delta E_t)^2 \quad (3)$$

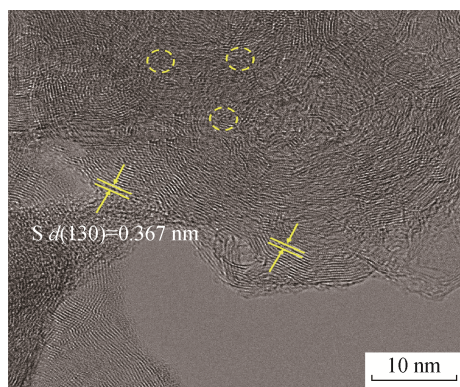
其中: τ 为电流脉冲时间(s); H 为电极材料厚度; ΔE_s 为脉冲引起的电压变化; ΔE_t 为恒电流充放电的电压变化, ΔE_s 和 ΔE_t 可由 GITT 曲线通过计算得到。图 6b 为 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极在 GITT 测量过程中的电位响应。如图 6c 所示, Na^+ 扩散系数为 $0 \sim 18 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。结果表明, 在第 1 次循环中, 扩展的层间距可以提高 Na^+ 的扩散系数。随着放电深度的增加, Na^+ 扩散系数逐渐减小, 这可能是由于低电压下高浓度 Na^+ 影响了 Na^+ 的扩散系数。

2.3 储钠机理分析

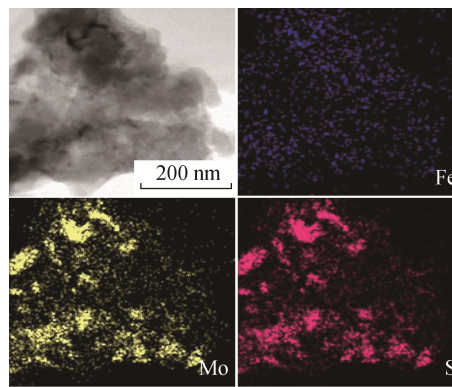
利用非原位 XPS 研究了 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环前后(循环 2 次, 电压为 3.0 V)的化学状态。根据循环前后 Mo 3d 谱(图 7a), 226.5 eV 的峰对应于 $\text{S} 2s$ ^[28-29]。232.3 eV 和 229.0 eV 处的峰对应于 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$, 表

明 2 个循环后, 仍有部分 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 的存在。循环后, 230.9 eV 的峰对应于 $\text{Mo}^0 3d_{3/2}$, 表明存在 Mo 单质^[30-32]。对比 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 循环前后的 S 2p 谱表明 161.8 eV 和 163.0 eV 处 2 个峰分别对应于 $\text{S} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S} 2p_{1/2}$ (图 7b), 说明 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环前后都存在 S^{2-} 。循环后, 约 163.6 eV 的峰值对应于 $\text{S}^0 2p$, 表明 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环后有单质 S 的存在^[33-34]。Fe 2p 谱显示, 706.8 eV 和 710.7 eV 的峰均属于 $\text{Fe} 2p_{3/2}$, 其中 706.8 eV 处的峰对应 Fe^0 ^[35-36], 710.7 eV 的峰对应于 Fe^{2+} (图 7c)。这些结果证实 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环 2 次后, S、Fe-Mo 合金和部分 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 共存。50 次循环后, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极 HRTEM 照片显示出明显单质 S 的晶格条纹, 说明循环后形成单质 S(图 7d)。同时扭曲和不连续的晶格条纹暗示存在大量的缺陷。这些结果证实了 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极在循环过程中发生不可逆转换反应, 多次循环后的主要产物是 Fe-Mo 合金和 S。EDS 结果进一步证实了 Fe、Mo、S 元素的均匀分布(图 7e)。





(d) HRTEM



(e) EDS images

图 7 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环前后(2 次循环)XPS 谱和 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极 50 次循环后 HRTEM 照片及 EDS 图
Fig. 7 XPS spectra of fresh $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ and cycled $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrodes after 2 cycles in charged state, HRTEM and EDS mapping images of cycled $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrode in charged state after 50 cycles

为了进一步研究 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极循环后物相变化, 测试了 50 次循环后样品的 XRD 谱(图 8)。结果显示: $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极 50 次循环后主要转变为单质 S, 与 HRTEM 结果一致。进一步证实了 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极在循环过程中发生不可逆转变反应, 多次循环之后形成 Fe–Mo 合金和 S。由于形成的 Fe–Mo 合金为尺寸较小的纳米晶, XRD 谱没有明显的 Fe–Mo 合金衍射峰。

根据上述表征及电化学性能测试结果可推知, $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 在 0.8 V 放电过程中首先转换为 $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, 文献[37–39]报道 $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 在充电过程可逆转换为 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 和 Na^+ 。随着 Na^+ 的进一步插入, $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 不可逆地转换为 Fe–Mo 合金和 Na_2S (0.01 V)。在充电过程中, Na_2S 被氧化成 S, Na^+ 脱出。后续循环过程中, $\text{Na}_2\text{S}/\text{S}$ 是主要氧化还原对, Fe–Mo 合金不参与后续的电化学反应(图 9)。电化学反应过程可总结如下:

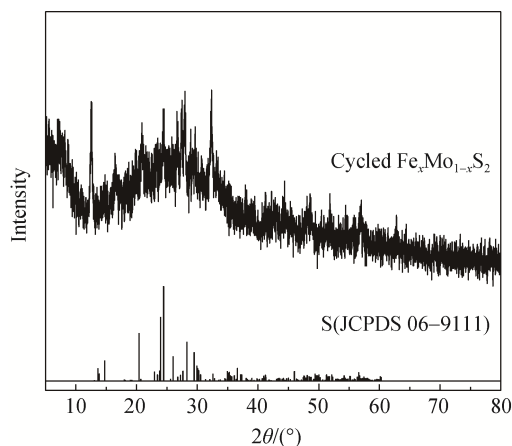


图 8 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电极 50 次循环后的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrode after 50 cycles

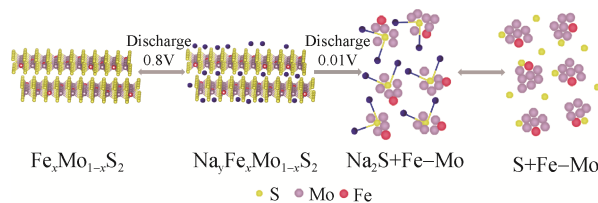
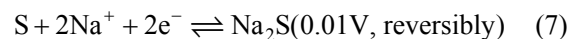
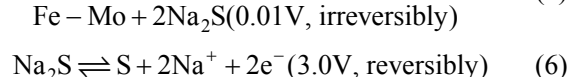
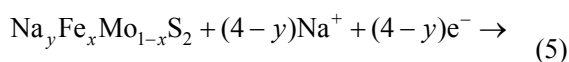
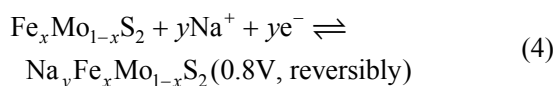


图 9 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 电化学反应机理图

Fig. 9 Proposed electrochemical reaction mechanism of $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ electrode with Na^+

3 结论

采用一步溶剂法合成出具有层间距扩大的 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 材料。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 作为钠离子电池负极显示出优异的电化学性能, 在 0.1 A/g 电流密度循环 100 次后容量为 285 mA·h/g, 在 5 A/g 大电流密度下, 平均容量也达到了 178 mA·h/g。 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ 与 Na^+ 电化学反应为不可逆转换反应, 主要产物为 Fe–Mo 合金和单质 S。相比 MoS_2 循环中转变的 Mo 金属, Fe–Mo 合金对多硫化物具有更加显著的吸附作用, 可有效抑制多硫化物在电解液中的溶解, 避免循环过程中容量的衰减, 提高其循环性能和倍率性能。

参考文献:

- [1] PAN H, HU Y S, CHEN L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energ Environ Sci*, 2013, 6(8): 2338–2360.
- [2] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11636–11682.
- [3] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能钠离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2), 256–271.

- HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(2), 256–271.
- [4] WANG Y, CHEN B, SEO D H, et al. MoS_2 -coated vertical graphene nanosheet for high-performance rechargeable lithium-ion batteries and hydrogen production[J]. *NPG Asia Mater*, 2016, 8(5): e268–e268.
- [5] 魏晨, 江宁波, 张露露, 等. 普鲁士蓝类化合物作为钠离子电池正极材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6), 1078–1090.
- WEI Chen, JIANG Ningbo, ZHANG Lulu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 49(6), 1078–1090.
- [6] WANG J, YU L, ZHOU Z, et al. Template-free synthesis of metallic WS_2 hollow microspheres as an anode for the sodium-ion battery[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 557: 722–728.
- [7] 陶锴, 徐一锋, 刘继宁, 等. 二硫化钨基电极材料空间限域法制备研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 1081–1089.
- XU Kai, XU Yifeng, LIU Jining, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(7): 1081–1089.
- [8] WANG M, LI G, XU H, et al. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS_2 nanoparticles assembled from nanosheets[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(3): 1003–1008.
- [9] JUNG J W, RYU W H, YU S, et al. Dimensional effects of MoS_2 nanoplates embedded in carbon nanofibers for bifunctional Li and Na insertion and conversion reactions[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(40): 26758–26768.
- [10] WANG J, LIU J, YANG H, et al. MoS_2 nanosheets decorated $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2$ coaxial nanofibers: Constructing an ideal heterostructure for enhanced Na-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 1–10.
- [11] ZHU X, LIANG X, FAN X, et al. Fabrication of flower-like $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ hybrid as an anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(61): 38119–38124.
- [12] JEONG Y C, KIM J H, KWON S H, et al. Rational design of exfoliated 1T MoS_2 @ CNT-based bifunctional separators for lithium sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(45): 23909–23918.
- [13] SUN D, HUANG D, WANG H, et al. 1T MoS_2 nanosheets with extraordinary sodium storage properties via thermal-driven ion intercalation assisted exfoliation of bulky MoS_2 [J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 361–369.
- [14] WU J, LIU J, CUI J, et al. Dual-phase MoS_2 as a high-performance sodium-ion battery anode[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(4): 2114–2122.
- [15] YAO K, XU Z, HUANG J, et al. Bundled defect-rich MoS_2 for a high-rate and long-life sodium-ion battery: Achieving 3D diffusion of sodium ion by vacancies to improve kinetics[J]. *Small*, 2019, 15(12): 1805405.
- [16] SUN D, YE D, LIU P, et al. MoS_2 /Graphene nanosheets from commercial bulky MoS_2 and graphite as anode materials for high rate sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(10): 1702383.
- [17] PARK J, KIM J S, PARK J W, et al. Discharge mechanism of MoS_2 for sodium ion battery: Electrochemical measurements and characterization[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 427–432.
- [18] MENG A, HUANG T, LI H, et al. Sulfur vacancies and morphology dependent sodium storage properties of MoS_{2-x} and its sodiation/desodiation mechanism[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2021, 589: 147–156.
- [19] XIAO J, WANG X, YANG X Q, et al. Electrochemically induced high capacity displacement reaction of PEO/ MoS_2 /graphene nanocomposites with lithium[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(15): 2840–2846.
- [20] LI Y, CHANG K, SHANGGUAN E, et al. Powder exfoliated MoS_2 nanosheets with highly monolayer-rich structures as high-performance lithium-/sodium-ion-battery electrodes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1887–1900.
- [21] SEN U K, JOHARI P, BASU S, et al. An experimental and computational study to understand the lithium storage mechanism in molybdenum disulfide[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10243–10254.
- [22] GAO M R, CHAN M K Y, SUN Y. Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4 Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7493.
- [23] JIAO T, YANG Q, WU S, et al. Binder-free hierarchical VS_2 electrodes for high-performance aqueous Zn ion batteries towards commercial level mass loading[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(27): 16330–16338.
- [24] WU M, ZHAN J, WU K, et al. Metallic 1T MoS_2 nanosheet arrays vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(27): 14061–14069.
- [25] DING W, HU L, DAI J, et al. Highly ambient-stable 1T- MoS_2 and 1T- WS_2 by hydrothermal synthesis under high magnetic fields[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1694–1702.
- [26] ZHENG W, SHUI M, SHU J I E, et al. GITT studies on oxide cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by citric acid assisted high-energy ball milling[J]. *Bull Mater Sci*, 2013, 36(3): 495–498.
- [27] SHAJU K M, RAO G V S, CHOWDARI B V R. EIS and GITT studies on oxide cathodes, $\text{O}_2\text{-Li}_{(2/3)+x}(\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85})\text{O}_2$ ($x=0$ and $1/3$)[J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48(18): 2691–2703.
- [28] XU X, ZHOU D, QIN X, et al. A room-temperature sodium-sulfur battery with high capacity and stable cycling performance[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1–12.
- [29] WENZEL S, METELMANN H, RAIB C, et al. Thermodynamics and cell chemistry of room temperature sodium/sulfur cells with liquid and liquid/solid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2013, 243: 758–765.
- [30] LASZCZYŃSKA A, TYLUS W, SZCZYGIEL B, et al. Influence of post-deposition heat treatment on the properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 462: 432–443.
- [31] WINIARSKI J, TYLUS W, WINIARSKA K, et al. The influence of molybdenum on the corrosion resistance of ternary Zn-Co-Mo alloy coatings deposited from citrate-sulphate bath[J]. *Corros Sci*, 2015, 91: 330–340.
- [32] SONG Q T, XU J. $(\text{TiZrNbTa})_{90}\text{Mo}_{10}$ high-entropy alloy: Electrochemical behavior and passive film characterization under exposure to Ringer's solution[J]. *Corros Sci*, 2020, 167: 108513.
- [33] MA Q, DU G, GUO B, et al. Carbon-wrapped cobalt nanoparticles on graphene aerogel for solid-state room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124210.
- [34] ZHAO H, WU H, WU J, et al. Preparation of MoS_2/WS_2 nanosheets by liquid phase exfoliation with assistance of epigallocatechin gallate and study as an additive for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 552: 554–562.
- [35] LIANG D D, WEI X S, CHANG C T, et al. Effects of W addition on the electrochemical behaviour and passive film properties of Fe-Based amorphous alloys in acetic acid solution[J]. *Acta Metall Sin*, 2018, 31(10): 1098–1108.
- [36] LI S, SONG X, KUAI X, et al. A nanoarchitected $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{CNTs}$ cathode for building a low-cost 3.6 V sodium-ion full battery with superior sodium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(24): 14656–14669.
- [37] SUN D, YE D, LIU P, et al. MoS_2 /Graphene nanosheets from commercial bulky MoS_2 and graphite as anode materials for high rate sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(10): 1702383.
- [38] KONG D, CHENG C, WANG Y, et al. Fe_3O_4 quantum dot decorated MoS_2 nanosheet arrays on graphite paper as free-standing sodium-ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(19): 9122–9131.
- [39] HAN F, ZHANG C, YANG J, et al. Well-dispersed and porous $\text{FeP}@C$ nanoplates with stable and ultrafast lithium storage performance through conversion reaction mechanism[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(33): 12781–12789.