

混合金属协同助力钠离子电池硫化物负极实现 超大电流密度下的长循环稳定性

杨 林¹, 黄思鸣¹, 马竞雄¹, 冯元龙¹, 代文静¹, 周颖宁¹, 秦秋石¹, 李阳光¹, 王明珊^{1,2}

(1. 西南石油大学新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610500)

摘 要: 为了改进单金属硫化物循环性能较差, 不满足大电流充放电的缺点, 选用 Fe、Co、Ni、Cu、Sn 金属离子, 通过共沉淀法和高温煅烧硫化成功制备了一种混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/碳纳米管复合材料。在充放电过程中, 多重金属离子还原成金属单质, 促进了离子和电子的传输, 抑制了电池极化。Fe、Co、Ni、Cu、Sn 金属可以作为活性催化中心以及导电位点增强电池稳定性和倍率性能。NiS 和 Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄ 之间的异质界面形成了一个内置电场, 促进了电化学反应动力学。此外, 碳纳米管的引入作为材料间的桥梁, 提供了电子传输路径, 维持了材料的结构稳定性。对所制备的材料进行储钠性能研究, 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 1000 圈后, 放电比容量为 626 mA·h·g⁻¹, 并且在 20 A·g⁻¹ 超大电流密度下循环 8000 圈之后, 还具有 399 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量。NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 混合金属硫化物负极在大电流密度下展现了优异的电化学性能, 解决了金属硫化物导电性差的缺点, 为混合金属硫化物负极材料的研究和改性提供了新的视角和思路。

关键词: 混合金属硫化物; 负极; 钠离子电池; 超大电流密度

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2001-12

网络出版时间: 2025-05-26



随着全世界坚持可持续发展原则, 加速储能装置技术的进步对于实现清洁可再生能源的高效利用具有至关重要的作用^[1-2]。近年来, 钠离子电池(SIBs)因其原材料丰富、成本优势显著以及反应机理与锂离子电池相似, 被认为是一种具有前景的大规模电化学储能技术。然而, 尽管其具有较大的应用潜力, 钠离子电池的发展仍面临多重挑战, 例如钠离子半径较大导致动力学过程缓慢, 以及电极材料技术成熟度不足等问题^[3]。因此, 迫切需要设计具有优异钠离子储存性能和快速反应动力学的创新材料^[4]。其中, 具有高理论比容量和良好电化学可逆性的过渡金属硫化物(TMS)已成为研究热点, 硫化亚锡(SnS)、硫化镍(NiS)、硫化铁(FeS)、硫化钴(CoS)、硫化铜(CuS)等金属硫化物因其优异的电化学活性和高理论容量而成为 SIBs 的负极材料^[5]。然而, 其实际应用仍面临挑战, 包括本征电导率偏低以及钠化和脱钠过程中显著的体积变化, 这些问

题会引发电池循环性能下降、倍率性能较差以及容量迅速衰减等不利影响。

当前, 混合金属硫化物在锂离子电池、钠离子电池、混合超级电容器等电化学储能器件中受到越来越多的关注^[6]。相较于单金属硫化物, 混合金属硫化物不仅具有更多的氧化还原活性位点, 还表现出更出色的电导率^[6-7]。多种金属的引入会使费米能级降低, 导致电荷在异质界面附近分布, 产生电位差, 电位差的存在进一步诱发内置电场的产生和电荷再分配^[8]。内置电场可以加速电极材料的离子扩散、降低离子扩散能垒、改善电极材料的结构稳定性; 电荷再分配可以提高电荷转移效率, 同时为氧化还原反应提供更多的电化学活性位点, 从而加速电极的反应动力学过程并改善离子传输性能^[9]。

此外, 不同组分的协同作用使电化学反应过程中形成的中间纳米晶体均匀分布, 从而有效避免生

收稿日期: 2024-12-12。 修订日期: 2025-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072322); 四川省科技计划项目重点研发项目(2025YFHZ0172, 2024ZDZX0033)。

第一作者: 杨 林(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王明珊(1986—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-12. Revised date: 2025-01-13.

First author: YANG Lin (1997—), male, Master candidate.

E-mail: yanglin12082022@163.com

Correspondent author: WANG Mingshan (1986—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: ustbwangmingshan@163.com

成的金属纳米颗粒发生聚集。同时,由于各组分的氧化还原电位差异,有助于缓解钠嵌入和脱嵌过程中产生的应变,从而提升循环性能^[10–11]。将金属硫化物与碳材料复合也是改善混合金属硫化物负极导电性能以及循环稳定性的常见手段,碳材料不仅可以进一步提高杂化物的电子导电性,还能够在充放电过程中有效缓解剧烈的体积变化,从而提高材料的循环稳定性^[12–13]。

基于上述分析,引入 Fe、Co、Ni、Cu、Sn 多重金属,通过共沉淀法和高温煅烧硫化成功制备出了一种 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 混合金属硫化物复合材料,与单金属硫化物 NiS/CNT 相比,电化学性能显著提升。两相之间形成的异质界面和多金属离子的协同作用可以加速反应动力学和降低钠离子扩散能垒,有效缩短电子传输和 Na⁺ 扩散路径。在充放电过程中, NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 中的多重金属离子还原成金属单质,促进了离子和电子的传输,阻碍了多硫化物的穿梭,削弱了电池极化,解决了金属硫化物导电性差的缺点,同时与碳纳米管复合,进一步提升了材料的导电性和结构稳定性。在电流密度为 5 A·g⁻¹ 下, NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 经过 1000 次循环后,仍能保持 626 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量。尤其是在 20 A·g⁻¹ 的超大电流密度下,循环 8000 次后依然保持 399 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量,展现出优异的高倍率充放电性能和长循环稳定性,显示了其在先进钠离子电池负极材料领域的广泛应用潜力。

1 实验

1.1 制备

1.1.1 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 的制备 首先,分别称取 4 mmol 的硫酸亚铁、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铜和硫酸亚锡,溶解于 400 mL 去离子水中,并在室温条件下搅拌 30 min,制备溶液 A。同时,称取 3.5 g 的碳纳米管浆料(固液比为 0.6%),超声分散于 50 mL 去离子水中,得到溶液 B;另称取 40 mmol 氢氧化钠溶解于 50 mL 去离子水中,室温搅拌 30 min,制备溶液 C。然后,将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中搅拌 30 min,得到溶液 D;再将溶液 C 倾倒入溶液 D,生成 Fe, Co, Ni, Cu, Sn 共沉淀前驱体。取制备好的 Fe, Co, Ni, Cu, Sn 共沉淀前驱体 0.5 g 放入坩埚中,再取 2.5 g 硫代乙酰胺放入另外一个坩埚中,将装有前驱体的坩埚和盛有硫代乙酰胺的坩埚分别放置在管式炉的上游和下游位置,在

氮气气氛中以 5 °C/min 的升温速率加热至 500 °C 并保温 2 h,最终得到 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 混合金属硫化物。

1.1.2 NiS/CNT 的制备 首先,称取 20 mmol 硫酸镍溶解于 400 mL 去离子水中,并在室温条件下搅拌 30 min,制备溶液 A;同时,称取 3.5 g 的碳纳米管浆料(固液比 0.6%)超声分散在 50 mL 去离子水中,得到溶液 B;另称取 40 mmol 氢氧化钠溶解于 50 mL 去离子水中,室温搅拌 30 min,制备溶液 C。然后,将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中搅拌 30 min,得到溶液 D;再将溶液 C 倾倒入溶液 D,生成共沉淀前驱体。取制备好的共沉淀前驱体 0.5 g 放入坩埚中,再取 2.5 g 硫代乙酰胺放入另外一个坩埚中,将装有前驱体的坩埚和盛有硫代乙酰胺的坩埚分别放置在管式炉的上游和下游位置,在氮气气氛中以 5 °C/min 的升温速率加热至 500 °C 并保温 2 h,最终得到单金属硫化物 NiS/CNT。作为对照组, NiS/CNT 的制备过程除将原材料硫酸亚铁、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铜和硫酸亚锡变成了单独的硫酸镍以外,其余的制备过程与参数均与 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 相同。

1.2 表征

复合材料的晶粒大小和形态通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI Quanta 650 FEG)进行观察。结合透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200)和能量色散光谱(EDS)对复合材料的晶体结构和元素分布进行了分析。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex 600)在 Cu K_α 辐射下获取样品的 X 射线衍射(XRD)谱。使用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha)进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,以研究样品表面的元素组成和化学状态。

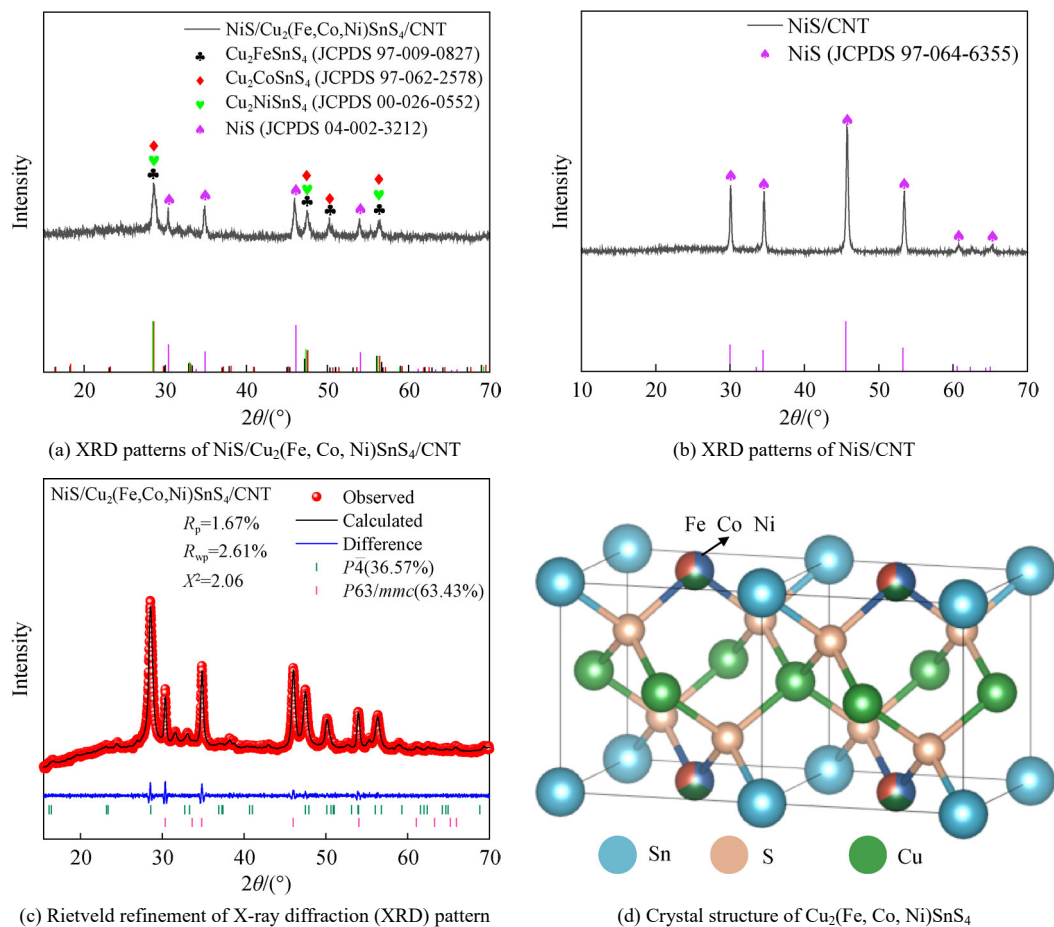
1.3 电化学测试

所有电池的组装工作都在充氩气的手套箱中进行,确保水分和氧气的体积分数均低于 0.1×10⁻⁶。使用 CR2032 电池壳进行组装,工作电极的制备是将活性材料、导电剂(Super P)和黏结剂(PVDF)按 7:2:1 的质量比混合研磨,并加入适量 NMP 溶剂,调制成浆料。将制得的浆料均匀涂覆在厚度为 50 μm 的铜箔上,然后在真空干燥箱中以 80 °C 真空干燥 12 h,待样品自然冷却至室温后取出,并用冲片机将其冲压成直径为 14 mm 的圆形电极片作为工作电极,活性材料的质量负载控制在 1.2~1.5 mg/cm²。半电池的对电极采用金属钠,隔膜为 Whatman GF/D 玻璃纤维,电解液为 1 mol/L NaPF₆

溶解在二甲醚(DME)中。组装完成后的半电池需开路静置至少 8 h 后再进行性能测试。使用 Neware (BTS-5V-20 mA) 电池测试系统在恒定温度(30 °C) 进行恒电流充电/放电测试和恒电流间歇滴定技术(GITT)。通过辰华电化学工作站(CHI760E)测试了电极在 0.01~3.00 V 之间不同扫描速率下的循环伏安曲线。在 CHI760E 型电化学工作站上记录了电极的电化学阻抗谱(EIS), 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 交流振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

为了深入分析所制备材料的成分, 采用 X 射线衍射(XRD)对样品进行了表征。NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 样品的 XRD 谱如图 1 a 所示。衍射峰分别与 Cu₂FeSnS₄(JCPDS 97-009-0827), Cu₂CoSnS₄(JCPDS 97-062-2578), Cu₂NiSnS₄(JCPDS 00-026-0552) 和 NiS(JCPDS 97-064-6355)的标准谱对应良好, 未检测到可观察到的杂质相。图 1b 为 NiS/CNT 的



Atom	x	y	z	Occ	Uiso
Sn1	0	0	0	1	0.003 13
Cu1	0	0.500 00	0.490 89	1	0.010 59
S1	0.246 23	0.248 21	0.254 85	1	0.029 67
Fe1	0.500 00	0.500 00	0	0.333 3	0.002 32
Co1	0.500 00	0.500 00	0	0.333 3	0.002 32
Ni1	0.500 00	0.500 00	0	0.333 3	0.002 32
$a=b=5.353\ 46(23)\ \text{\AA}$ $c=5.439\ 4(27)\ \text{\AA}$ Volume = 155.89(7) $\text{\AA}^3$					

(e) Structural parameters of the conducted Rietveld refinement

图 1 各个样品的 XRD 谱和精修参数
Fig. 1 XRD patterns and structural parameters of the Rietveld refinement

XRD 谱。衍射峰与标准谱对应良好, 没有其他杂相的生成。为了进一步研究材料的晶体结构和物相占比, 对 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 样品进行进一步的 XRD 结构精修, 结果如图 1c 所示。 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 样品为双相结构, 在 28.5° 、 47.5° 和 56.6° 出现的峰代表的是 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 的 (112)、(204) 和 (116) 晶面, 对应空间群为 $P\bar{4}$ 的立方晶系。在 34.8° 、 33.5° 、 45.5° 、 53.2° 出现的峰代表的是 NiS 的 (101)、(002)、(511) 和 (110) 晶面, 对应空间群为 $P63/mmc$ 的六方晶系。精修结果表明, 空间群为 $P\bar{4}$ 的 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 相占比为 36.57%, 空间群为 $P63/mmc$ 的 NiS 相占比为 63.43%。 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 的结构参数如图 1e 所示, 晶格参数 $a=b=5.353\ 46(23)\ \text{\AA}$, $c=5.4394(27)\ \text{\AA}$, 晶胞体积为 $155.89(7)\ \text{\AA}^3$ 。 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 的晶体结构如图 1d 所示, $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 是一种独特的固溶体, Cu、Sn、S 分别位于立方体中的 $2g$ 、 $1a$ 和 $4h$ 位置, Fe、Co、Ni 则共同占据 $1c$ 位置, 这种多金属元素

共享原子位点的稳定固溶体可以提升材料的构型熵, 较大的构型熵能够稳定晶体结构^[14], 而多阳离子混合的鸡尾酒效应有助于提升离子电导率^[15]。同时由于双相结构的存在, 两相之间能够形成异质界面, 界面处电子会从功函数较低的一侧转移到功函数较高的一侧^[16], 电子和空穴会在界面两侧积聚形成内建电场, 从而加速离子和电荷转移的速度^[17]。

图 2a、图 2b 通过扫描电子显微镜(SEM)展示了 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 、 NiS/CNT 的表面形貌, 在扫描电镜图中可以清晰地看到金属硫化物球状颗粒包裹在 CNT 上, CNT 在材料中类似于钢筋混凝土中的钢筋, 在材料中有助于提升电子传输的能力^[18]。 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 、 NiS/CNT 样品的尺寸都在 $30\sim 50\ \text{nm}$ 之间, 纳米尺寸的材料在充放电过程中能够减小体积效应, 并保证了电解质和钠离子的较短扩散距离, 这有利于钠离子电池的循环稳定性^[19]。

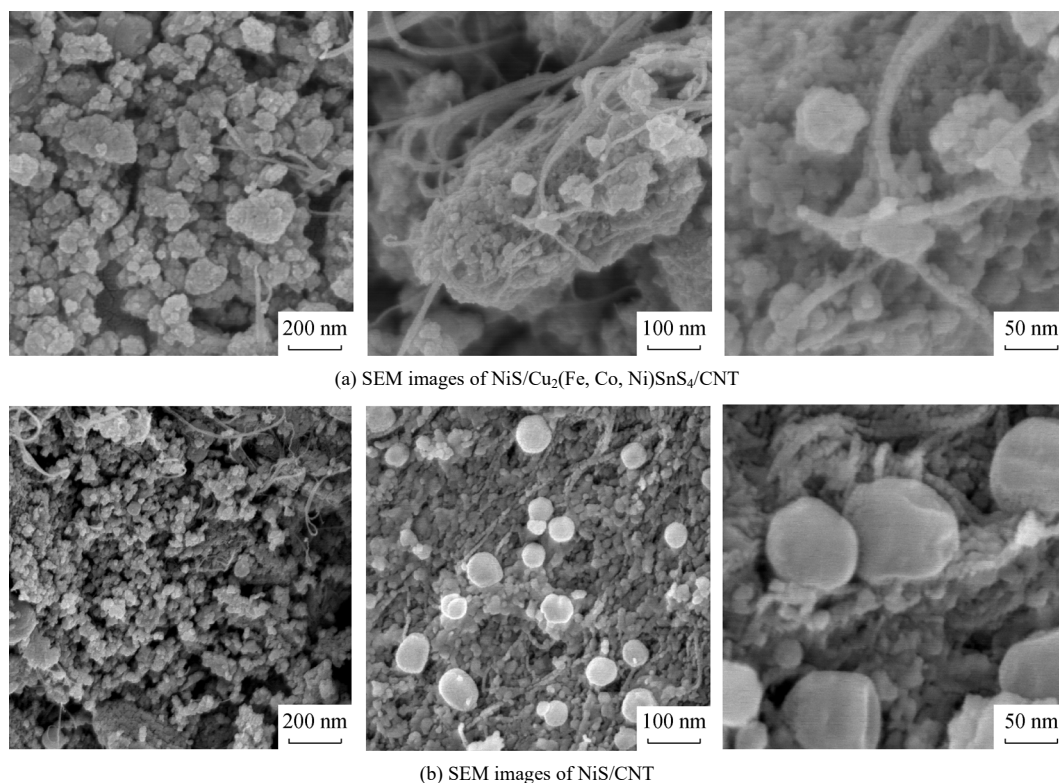


图 2 各个样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of each sample

进一步, 对 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 样品进行了 TEM 测试以及元素映射。图 3a 为 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 复合材料的低倍透射电子显微镜照片, 可以清晰地看见混合金属硫化物颗粒和

CNT 交错分布。通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析了材料的相结构, 如图 3b 所示, 其中 $0.26\ \text{nm}$ 的晶格条纹代表的是 NiS 的 (002) 晶面, $0.31\ \text{nm}$ 的晶格条纹代表的是 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 的

(112)晶面,可以观察到 2 个晶格条纹之间具有明确的异质界面,并且由于 NiS 和 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 之间的晶格失配,导致界面附近存在明显的缺陷和晶格畸变。此外,可以清楚地观察到包裹在 NiS 和 $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ 周围的碳纳米管框架,这不仅增强了材料的导电性,而且抑制了材料在嵌钠/脱钠过程中的体积膨胀。图 3c 展示了 NiS/ $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ /CNT 的晶格衍射环,进一步验证了混合金

属硫化物的成功制备。图 3d 是 NiS/ $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ /CNT 的元素映射图,从图 3d 可以看出过渡金属元素均匀致密分布在所选区域之中,没有元素的局部聚集,这进一步证明了材料的合成成功。其中 C 元素也均匀分散在金属元素周围,这说明碳纳米管在混合金属硫化物中均匀分布^[20],这不仅提升了材料的导电性能,还有效抑制了材料在钠嵌入/脱嵌过程中的体积膨胀。

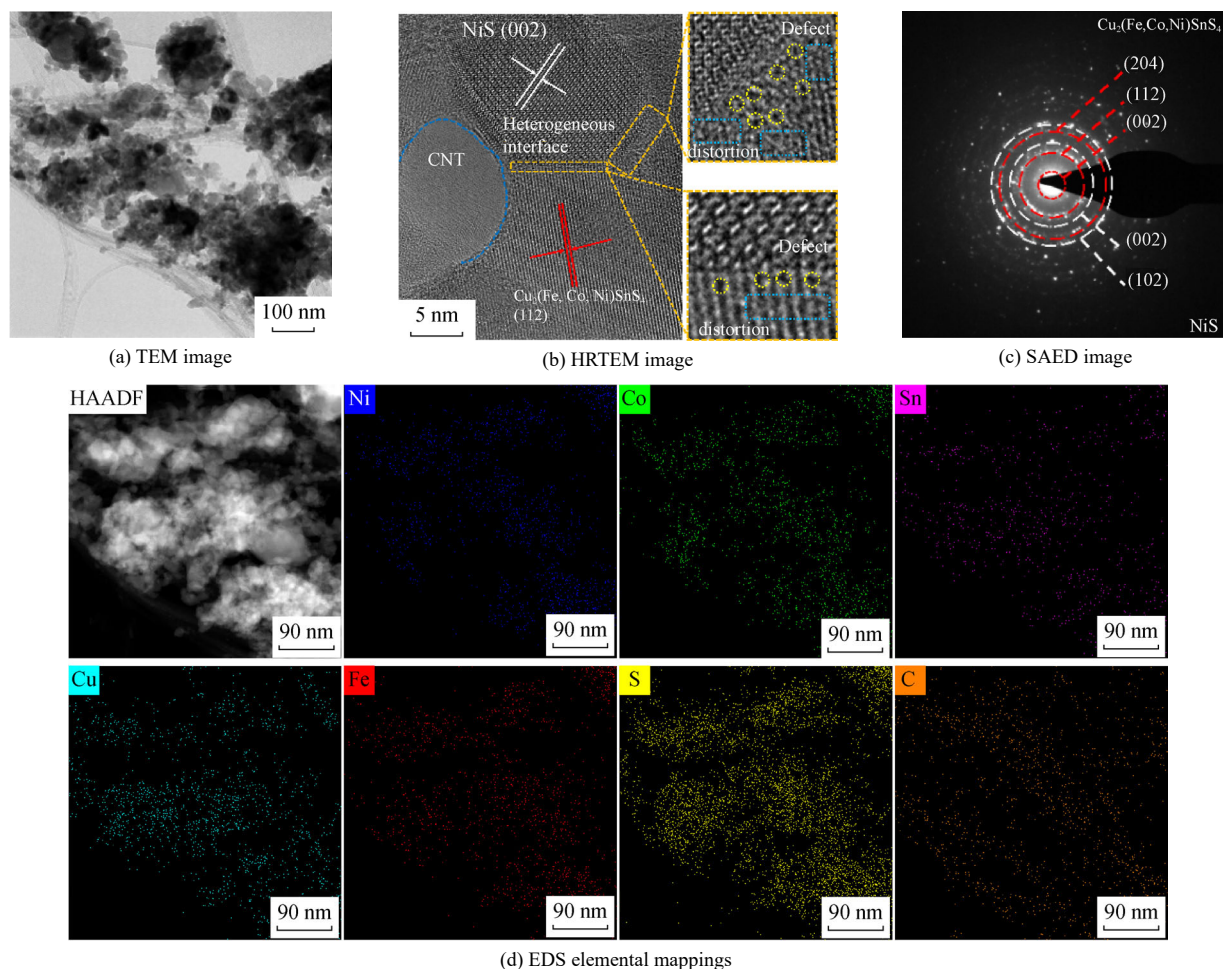


图 3 NiS/ $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ /CNT 的 TEM 照片和元素映射图
Fig. 3 TEM images and elemental mappings of NiS/ $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ /CNT

为了进一步分析 NiS/ $\text{Cu}_2(\text{Fe, Co, Ni})\text{SnS}_4$ /CNT 材料的化学组成和元素价态,对样品进行了 XPS 分析,图 4a~图 4f 分别代表的是 Sn 3d、Cu 2p、S 2p、Ni 2p、Co 2p 和 Fe 2p 的精细谱。在 Sn 3d 的精细谱中,486.2 eV 和 494.7 eV 的 2 个峰分别代表的是 Sn^{2+} 的 $\text{Sn}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Sn}2\text{p}_{1/2}$,表明 Sn 在材料中是以 +2 价存在。Cu 的精细谱也是分成 2 个峰,分别是在 932 eV 的 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 和 952.1 eV 的 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ ^[21]。如图 4c 所示, S 2p 精细谱在 162.2 eV 和 163.5 eV 处的 2 个峰可以解释为 S 的 $2\text{p}_{3/2}$ 和 $2\text{p}_{1/2}$,在

168.5 eV 出现的峰是代表的是在碳纳米管表面被氧化成 $\text{C}-\text{SO}_x-\text{C}$ 的峰^[22]。有趣的是,剩余 Ni, Co, Fe 的峰相比前面 2 种金属元素 Cu 和 Sn 的峰强有一定的降低,并且 XPS 曲线信噪比较强,这说明了 Ni, Co, Fe 3 种元素在材料晶格中占据的位置较少^[23]。图 4d Ni 2p 的 XPS 精细谱中,除了 Ni 的卫星峰外,在 855.4 eV 和 874.3 eV 出现的主峰分别代表的是 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $2\text{p}_{1/2}$,表明材料中 Ni 存在的价态是 +2 价^[24]。Co 2p 的精细谱可以分为 3 个峰,除了在 782 eV 出现的卫星峰,在 779.5 eV 和 794.8 eV

出现的峰分别代表的是 Co^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 表明 Co 的价态为 +2 价^[25]。在图 4f 中, 710.5 eV 和 715.6 eV 出现的峰分别代表的是 Fe^{2+} $2p_{3/2}$ 和 Fe^{3+} $2p_{3/2}$ 价态, 证明在材料中 Fe 的价态是以 +2 和 +3 价态出现的^[26–27]。

基于以上的分析表征, 分别对 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 和 NiS/CNT 2 种样品组装钠离子半电池并测试电化学性能。图 5a 显示了 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒流充放电曲线, 其中初始放电容量为 $865.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次

库伦效率 (ICE) 为 82.7%。在后续的循环中, $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 充放电曲线的重合度较高, 这表明通过引入多种金属元素制备的混合金属硫化物展现出良好的循环稳定性。在图 5b 中, 混合金属硫化物在倍率性能方面的提升得到了进一步验证, $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 在 0.1、0.3、0.5、1、3、5、10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其放电比容量分别为 733、691、649、613、573、541 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 496 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 当电流密度恢复至 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 容量回升至 657 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

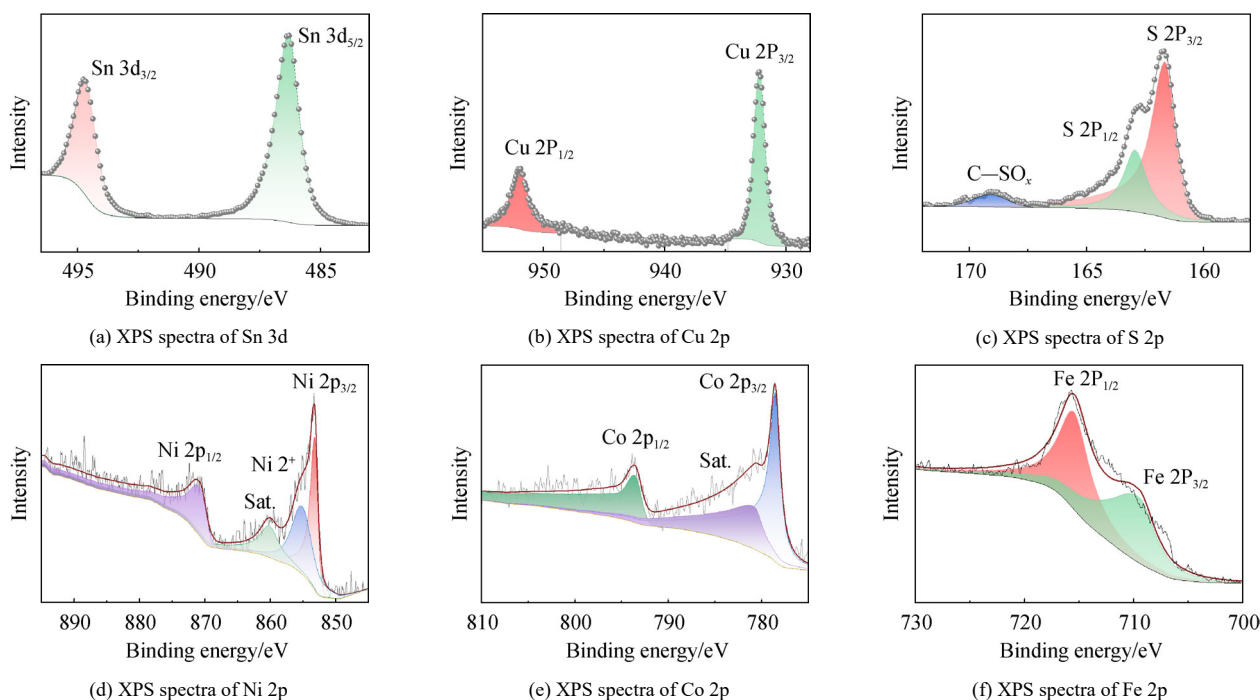


图 4 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 的各元素 XPS 精细谱

Fig. 4 XPS fine spectra of each element of $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$

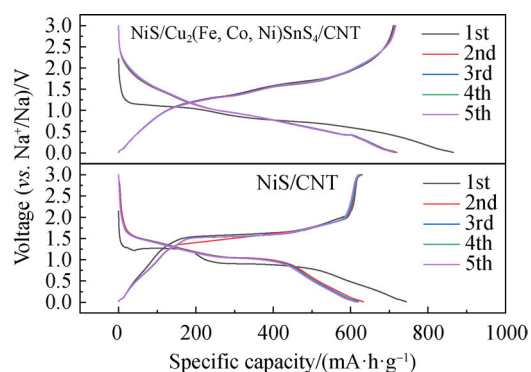
各个样品的循环性能如图 5c 所示, $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 具有更高的放电比容量, 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1000 圈后, 放电比容量仍有 $626 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 88%, 并且充放电效率为 100%。为了进一步验证混合金属硫化物在大电流下的循环性能, 图 5d 对 $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 进行 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的大电流充放电, 在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环了 8000 圈后放电比容量为 $399 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 82%, 充放电效率为 100%。在大电流循环的初期, 电池充放电效率出现了较大的波动, 最高的充放电效率为 120%, 这说明了在充放电初期, 电极材料内存在较大的电极极化, 导致了充放电效率的波动, 而随着循环的进行, 混合金属硫化物中的过渡金属逐渐还

原成金属单质, 从而提升了电极的导电性能, 降低了电极极化, 在后面的循环过程中, 充放电效率逐渐稳定到 100%。

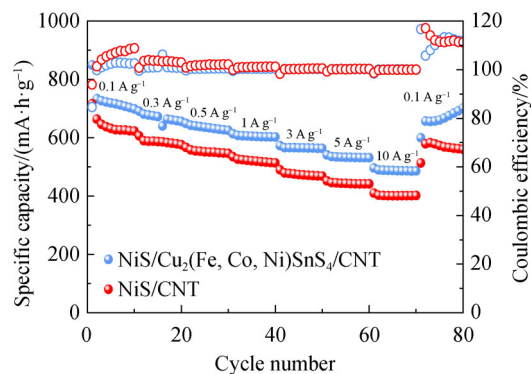
相比于 NiS/CNT 单金属硫化物, $\text{NiS}/\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{SnS}_4/\text{CNT}$ 表现出了更优异的电化学性能, 这是由于异质界面的存在, 产生了内置电场和更丰富的缺陷, 使得 Na^+ 的迁移速率和 Na^+ 的活性存储位点数量显著增加。同时, 由于 Fe、Co、Ni、Cu、Sn 多金属的协同效应, 在电池循环过程中提供了进一步的催化作用, 放电过程中形成的金属单质可以提升材料在充放电过程中的导电性, 并且通过引入 CNT 作为材料间的电子传输介质, 进一步提升了材料的导电性能, 减小了钠离子电池的充放电过程中的极化问题。

进一步对电极进行循环后的 SEM 和 HRTEM 表征。如图 6a 所示, 在循环前 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT

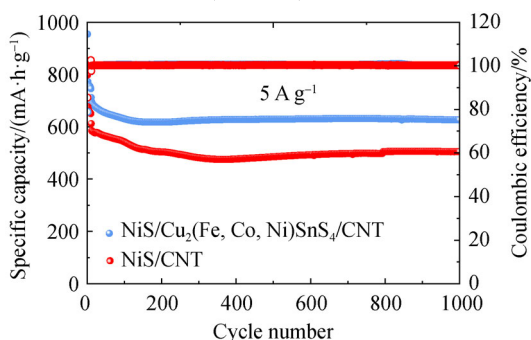
Ni)SnS₄/CNT 和 NiS/CNT 电极表面均较为平整, 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 10 圈以后, 电极表面



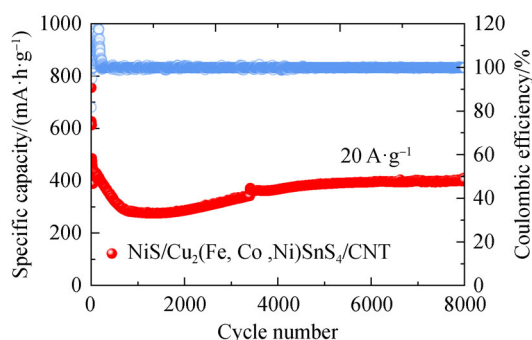
(a) Galvanostatic charge/discharge curves of NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT



(b) Rate performance of each sample



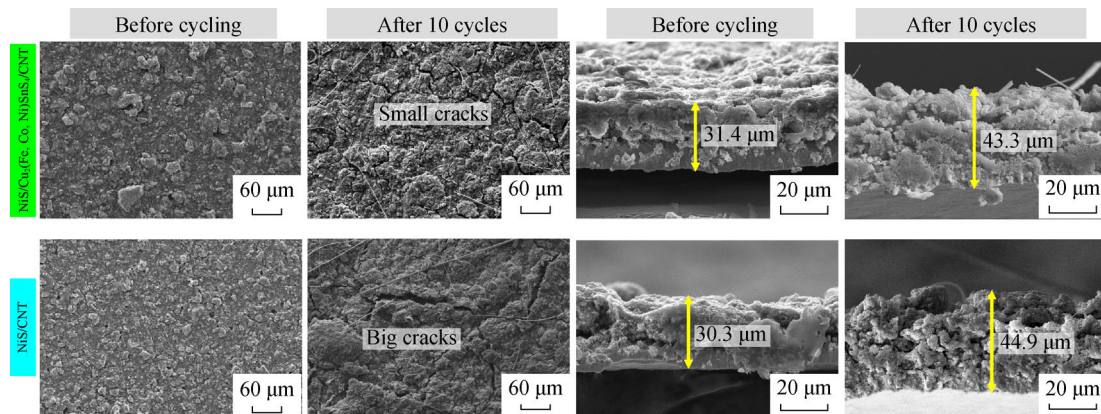
(c) Cycling performance at 5 A·g⁻¹ of each sample



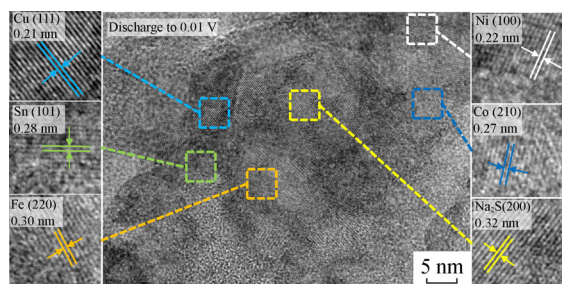
(d) Cycling performance at 20 A·g⁻¹ of NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT

图 5 各个样品的电化学性能测试

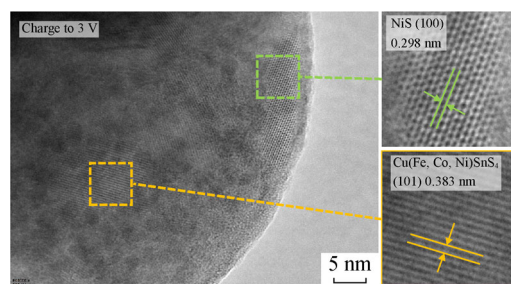
Fig. 5 Electrochemical performance testing of each sample



(a) SEM images of electrode sheets before and after cycling



(b) HRTEM images of electrode sheets after cycling (Discharge to 0.01 V)



(c) HRTEM images of electrode sheets after cycling (Charge to 3 V)

图 6 各个样品循环前后的 SEM 和 HRTEM 照片

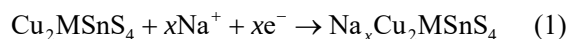
Fig. 6 SEM and TEM images of each sample before and after cycling

变得粗糙且均出现了一些裂纹, 与 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 电极相比, NiS/CNT 电极出现更大的裂纹, 这意味着混合金属硫化物由于体积变化带来的结构破坏更小, 能够在电极表面形成更完整的 SEI 膜。从电极截面的 SEM 图像可以看出, 循环后 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 相较于 NiS/CNT 电极更加致密, NiS/CNT 电极明显出现了一些裂缝和孔洞。此外, NiS/CNT 电极厚度从 30.3 μm 增加到了 44.9 μm, 体积膨胀率为 48.2%, 而 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 电极在循环后厚度从 31.4 μm 增加到了 43.3 μm, 体积膨胀率为 37.9%。说明混合金属硫化物在循环过程中的体积变化更小, 更有利于形成稳定的 SEI 层。图 6b 为 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 电极在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 10 圈后放电至 0.01 V 的 HRTEM 图像, 可以观察到晶面间距为 0.21、0.28、0.30、0.22、0.27 nm 和 0.32 nm 的晶格条纹, 它们分别对应金属 Cu 单质的(111)晶面、金属 Sn 单质的(101)晶面、金属 Fe 单质的(220)晶面、金属 Ni 单质的(100)晶面、金属 Co 单质的(210)晶面和 Na₂S 的(200)晶面, 这是由于 NiS 和 Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄ 在放电过程中发生的插层和转化反应生成了金属单质和 Na₂S, 与后续 CV 测试中的结果相对应。在充电至 3.0 V 电极的 HRTEM 中, 晶面间距为 0.298 nm 和 0.383 nm 的晶格条纹分别对应 NiS Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄ 和 NiS 的可逆恢复, 表明储钠过程具有高度的可逆性。

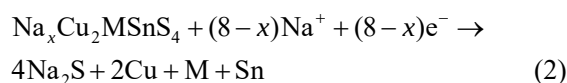
为了进一步探究 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 和 NiS/CNT 的储钠机理, 在 0.01~3.00 V 电压范围内以 0.1 mV·s⁻¹ 的扫描速率进行循环伏安测试。NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 的 CV 曲线如图 7a 所示, 第 1 次放电过程中, 在 1.04 V 出现的还原峰代表的是对应 Na⁺ 嵌入 Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄ 层间形成 Na_xCu₂MSnS₄, 随后 0.7 V 出现的还原峰则对应 Na_xCu₂MSnS₄ 进一步转变为金属单质和 Na₂S^[28], 其中的过渡金属作为催化中心在电池循环的过程中起到了促进电化学反应的作用。在随后的放电过程中, 仍然可以观察到与上述反应相对应的典型峰, 1.50 V 和 0.93 V 的峰对应插层, 0.43 V 的峰对应转化反应^[29]。另外, 第一次阴极扫描的面积与后续循环相比更大, 这归因于电解质分解形成 SEI 膜。在充电过程, 几乎所有峰位在不同循环中都相似, 1.35 V 处的氧化峰与可逆转化反应有关。在随后的 3 次循环扫描中, CV 曲线呈现出良好的重合性, 表明该材料在循环过程中具有出色的循环稳定

性。图 7b 为 NiS/CNT 的 CV 曲线, 在第一次扫描过程中, 1.16 V 处出现的不可逆尖峰对应电解质的分解, 形成固体电解质界面(SEI)膜, 在 1.26 V 和 0.81 V 出现的还原峰分别是 Na 离子的插入反应和转化反应, 在随后的放电过程中, 仍然可以观察到对应的还原峰, 包括 1.43 V 处的峰(插层)和 0.94 V 处的峰(转化反应), 在充电过程中, 可以观察到对应的可逆转化反应的峰^[30]。这与图 6 中的 HRTEM 结果一致。因此, Cu₂M(M=Fe, Co, Ni)SnS₄ 的可逆储钠机制总结如下:

插层反应:



转化反应:



为了探究 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 高倍率性能的原因并进一步研究其电荷存储机制, 采用基于 CV 方法的电化学动力学来进行赝电容分析。图 7c~图 7d 分别为 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 和 NiS/CNT 在 0.2 mV·s⁻¹ 到 1.0 mV·s⁻¹ 不同扫描速率下得到的 CV 曲线。氧化还原峰值电流 i 和扫描速率 v 之间的关系遵循以下公式:^[31-32]

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

式中: a 和 b 都是可变常数; i 和 v 分别是电流和扫描速率, 进一步通过拟合得出直线斜率 b 值, b 值接近 1 表示理想的表面控制电容行为^[33]。通过线性拟合得到了 4 种材料的 b 值, 可以看到混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 的放电态 b 值和充电态 b 值分别为 0.96 和 0.86, 均大于单金属硫化物 NiS/CNT 的 0.63 和 0.66。这表明由于异质界面和多重金属原子在材料中存在, 提升了负极材料整体的导电性能, 使得 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 的容量主要由电容型储钠提供^[34]。

为了印证上述分析, 进一步通过 GITT 技术对材料在电池充放电过程中的钠离子扩散系数进行分析, 根据 Fick 第二定律, Na⁺ 的扩散系数可用公式(4)计算:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left[\left(\frac{n_b V_b}{S} \right) \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right]^2 \quad (4)$$

式中: τ 表示恒电流时间; V_b 为活性物质的摩尔体积; S 为电极表面积; n_b 为活性物质的摩尔量; ΔE_s 和 ΔE_t 分别为瞬态电压和恒流充放电电压的变化^[35-36]。计算结果如图 8a~图 8b 所示, 无论是放电态还是充电态, 混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe,

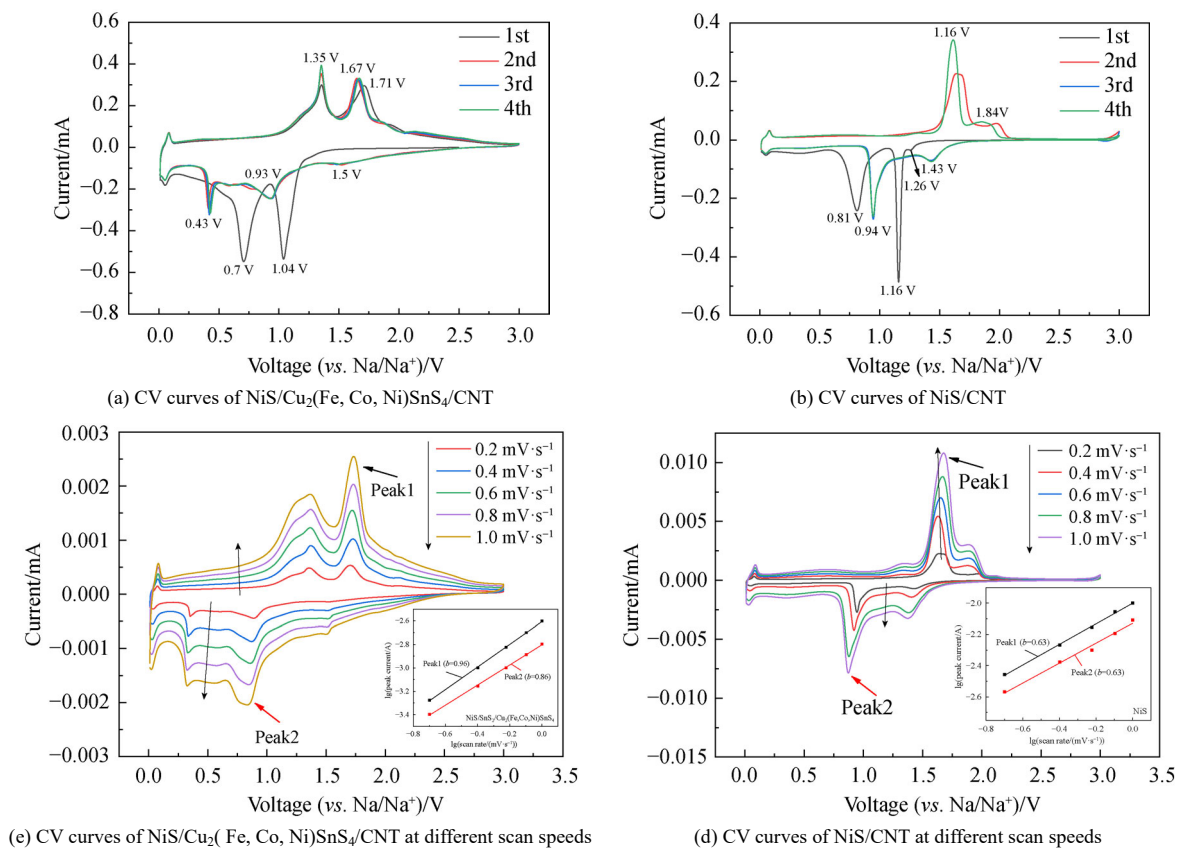


图 7 各个样品在不同扫速下的 CV 曲线和 b 值
Fig. 7 CV curves and b -values for each sample at different scan speeds

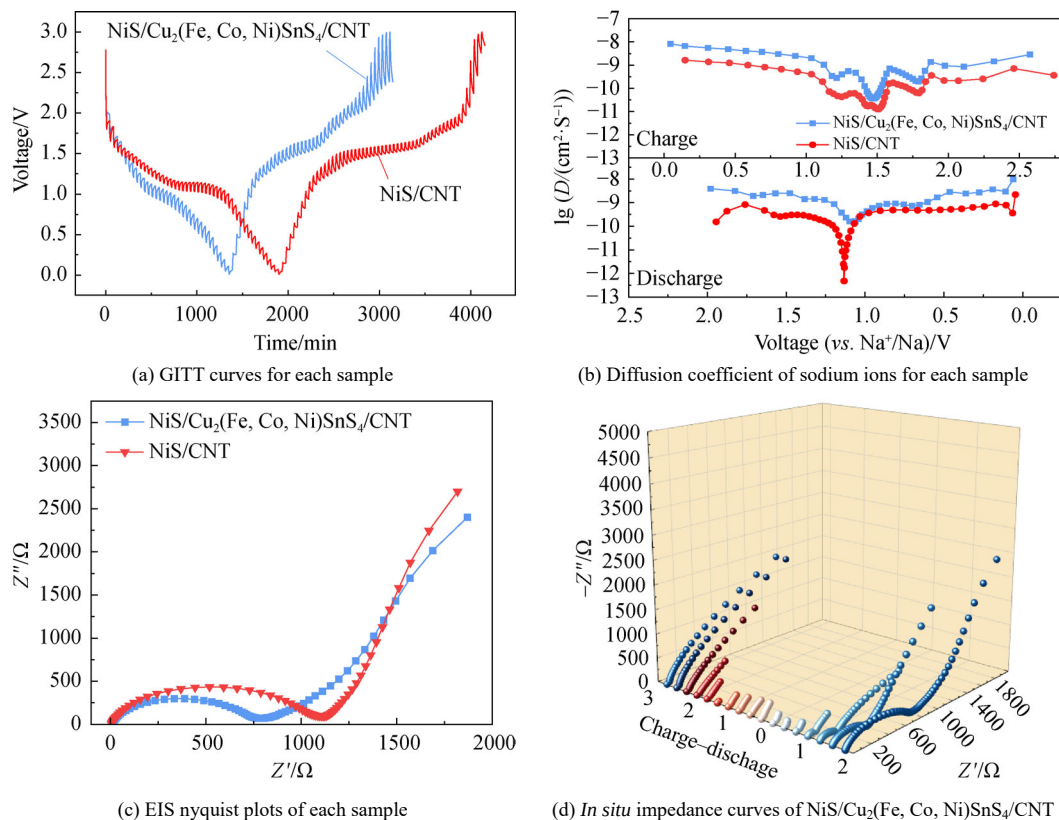


图 8 电极的 GITT 扩散系数和阻抗曲线
Fig. 8 GITT diffusion coefficient and impedance curves for electrodes

Co, Ni)SnS₄/CNT 都具有更大的钠离子扩散系数, 得益于异质界面形成的内建电场和过渡金属的催化作用, 不仅促进了材料界面之间的电子运输, 而且促进了钠离子的扩散, 这意味着 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 具有更为优异的倍率性能以及快速的钠离子反应动力。

对 2 种复合材料进行交流阻抗测试(EIS), 电化学阻抗测试曲线如图 8c 所示。2 种样品在高频区域均出现 1 个半圆, 在低频区域则表现为 1 条斜线, 在高频区域的半圆直径代表电荷转移阻抗 R_{ct} , 有等效电路拟合可得混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 的 R_{ct} 值为 762.1 Ω , 明显低于单金属硫化物 NiS/CNT, 较低的电荷转移阻抗有利于电极材料长期循环的稳定性^[37]。

为了进一步说明在循环过程中电荷转移阻抗的变化, 通过原位阻抗测试计算了混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 在首次充放电过程中不同电压下的阻抗变化。如图 8d 所示, 电荷转移阻抗 R_{ct} 在放电过程中不断减小, 最后充电态的 R_{ct} 值为 22 Ω 。这说明在放电过程中随着金属离子还原为金属单质, 电荷转移能力在不断提升, 这进一步证明了混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 具有更好的导电性和电化学性能。

3 结论

成功引入 Fe、Co、Ni、Cu、Sn 制备了混合金属硫化物 NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 复合材料。由于异质界面形成的内建电场和多金属阳离子的协同作用提升了离子和电荷转移的速度, 在充放电过程中, 多重金属离子还原成金属单质促进了离子和电子的传输, 有效抑制了多硫化物的穿梭现象, 从而降低了电池的极化。碳纳米管的引入在混合金属硫化物之间形成类似于钢筋混凝土结构, 在充放电过程中, 进一步提升了材料的稳定性能, 削弱了电池极化。与单金属硫化物 NiS/CNT 进行对比, NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT 展现出了更加优异的电化学性能。在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 1000 次后, 仍然保持 626 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量, 在 20 A·g⁻¹ 的超大电流密度下经过 8000 次循环后, 材料依然具有 399 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量。揭示了混合金属硫化物在高倍率和高循环稳定性钠离子电池负极材料中的巨大应用潜力。

参考文献:

- [1] DELMAS C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(17): 1703137.
- [2] LI C, YAN L J, WANG M J, et al. Synthesis strategies and applications for pitch-based anode: From industrial by-products to power sources[J]. *Chem Rec*, 2023, 23(2): e202200216.
- [3] YANG C, XIN S, MAI L Q, et al. Materials design for high-safety sodium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(2): 2000974.
- [4] WANG J M, WANG B B, SUN H M, et al. Heterogeneous interface containing selenium vacancies space-confined in double carbon to induce superior electronic/ionic transport dynamics for sodium/potassium-ion half/full batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 394–405.
- [5] GOIKOLEA E, PALOMARES V, WANG S J, et al. Na-ion batteries: Approaching old and new challenges[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(44): 2002055.
- [6] YU X Y, LOU X W. Mixed metal sulfides for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1701592.
- [7] GUAN B Y, YU L, WANG X, et al. Formation of onion-like NiCo₂S₄ particles via sequential ion-exchange for hybrid supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(6): 1605051.
- [8] MA L L, ZHOU X M, SUN J, et al. Synergy mechanism of defect engineering in MoS₂/FeS₂/C heterostructure for high-performance sodium-ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2023, 82: 268–276.
- [9] REN G Y, TANG T T, SONG S S, et al. Prussian blue analogue derived CoS₂/FeS₂ confined in N, S dual-doped carbon nanofibers for sodium storage[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6(19): 18071–18082.
- [10] CHOI S H, KANG Y C. Synergetic effect of yolk-shell structure and uniform mixing of SnS-MoS₂ nanocrystals for improved Na-ion storage capabilities[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(44): 24694–24702.
- [11] FANG Y J, LUAN D Y, LOU X W D. Recent advances on mixed metal sulfides for advanced sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(42): e2002976.
- [12] LIU Y, FANG Y J, ZHAO Z W, et al. Sodium-ion batteries: A ternary Fe_{1-x}S@Porous carbon nanowires/reduced graphene oxide hybrid film electrode with superior volumetric and gravimetric capacities for flexible sodium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(9): 1970026.
- [13] DONG C F, GUO L J, LI H B, et al. Rational fabrication of CoS₂/Co₄S₃@N-doped carbon microspheres as excellent cycling performance anode for half/full sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 679–686.
- [14] ZHAO J, ZHANG Y, CHEN X, et al. Entropy-change driven highly reversible sodium storage for conversion-type sulfide[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(45): 2206531.
- [15] WEI Y Q, YAO R Z, LIU X H, et al. Understanding the configurational entropy evolution in metal-phosphorus solid solution for highly reversible Li-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(9): e2300271.
- [16] GABRIEL E, MA C R, GRAFF K, et al. Heterostructure engineering in electrode materials for sodium-ion batteries: Recent progress and perspectives[J]. *eScience*, 2023, 3(5): 100139.
- [17] WANG S J, ZHAO S, GUO X, et al. 2D material-based heterostructures for rechargeable batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(4): 2100864.
- [18] YIN J P, YANG H N, WEN Z S. FeS₂@CNT composite with synergistic battery/capacitor builds outstanding sodium-ion storage[J].

- Mater Lett, 2021, 284: 128926.
- [19] JIANG Y Z, HU M J, ZHANG D, et al. Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes[J]. Nano Energy, 2014, 5: 60–66.
- [20] GABRIEL E, HOU D W, LEE E, et al. Multiphase layered transition metal oxide positive electrodes for sodium ion batteries[J]. Energy Sci Eng, 2022, 10(5): 1672–1705.
- [21] ZHAI X G, ZUO Z C, XIONG Z C, et al. Large-scale CuS nanotube arrays@graphdiyne for high-performance sodium ion battery[J]. 2D Mater, 2022, 9(2): 025024.
- [22] XIAO Y H, SU D C, WANG X Z, et al. Batteries: CuS microspheres with tunable interlayer space and micropore as a high-rate and long-life anode for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(22): 1870099.
- [23] JE J, LIM H, JUNG H W, et al. Ultrafast and ultrastable heteroarchitected porous nanocube anode composed of CuS/FeS₂ embedded in nitrogen-doped carbon for use in sodium-ion batteries[J]. Small, 2022, 18(6): e2105310.
- [24] XIA G H, LI X B, GU Y, et al. Flower-like NiS/C as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Ionics, 2021, 27(1): 191–197.
- [25] ZENG T B, CHEN Q D, DING Y H, et al. Multiphase nano Co₉S₈/CoS encapsulated in N-doped carbon for high capacity sodium-ion battery anode[J]. J Energy Storage, 2024, 76: 109849.
- [26] LU Z X, WANG W X, ZHOU J, et al. FeS₂@TiO₂ nanorods as high-performance anode for sodium ion battery[J]. Chin J Chem Eng, 2020, 28(10): 2699–2706.
- [27] FU L K, XIONG W Q, LIU Q M, et al. Metal-organic framework derived FeS/MoS₂ composite as a high performance anode for sodium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2021, 869: 159348.
- [28] INAMDAR A I, SALUNKE A S, HOU B, et al. Highly durable and sustainable copper–iron–tin–sulphide (Cu₂FeSnS₄) anode for Li-ion batteries: Effect of operating temperatures[J]. Dalton Trans, 2023, 52(34): 12020–12029.
- [29] WANG X, WANG B J, YANG J C, et al. *In situ* formed FeS₂@CoS cathode for long cycling life lithium-ion battery[J]. Chin Phys B, 2021, 30(8): 088201.
- [30] JIANG M, FAN W T, LIU G Z, et al. One-dimensional NiS-CNT@Li₇P₃S₁₁ nanocomposites as ionic/electronic additives for LiCoO₂ based all-solid-state lithium batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 398: 139280.
- [31] YUAN Z Y, WANG L L, LI D D, et al. Carbon-reinforced Nb₂CT_x MXene/MoS₂ nanosheets as a superior rate and high-capacity anode for sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2021, 15(4): 7439–7450.
- [32] ZHANG G, OU X W, YANG J H, et al. Molecular coupling and self-assembly strategy toward WSe₂/carbon micro-nano hierarchical structure for elevated sodium-ion storage[J]. Small Methods, 2021, 5(8): e2100374.
- [33] YU S H, JIN A H, HUANG X, et al. SnS/C nanocomposites for high-performance sodium ion battery anodes[J]. RSC Adv, 2018, 8(42): 23847–23853.
- [34] RU J J, HE T, CHEN B J, et al. Covalent assembly of MoS₂ nanosheets with SnS nanodots as linkages for lithium/sodium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(34): 14621–14627.
- [35] SHEN Z, CAO L, RAHN C D, et al. Least squares galvanostatic intermittent titration technique (LS-GITT) for accurate solid phase diffusivity measurement[J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(10): A1842–A1846.
- [36] WANG Y H, ZHANG Y Y, LI H, et al. Realizing high reversible capacity: 3D intertwined CNTs inherently conductive network for CuS as an anode for lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2018, 332: 49–56.
- [37] GAO Y, ZHANG H, LIU X H, et al. Low-cost polyanion-type sulfate cathode for sodium-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(42): 2101751.

Mixed-Metal Synergies Enables Sodium-Ion Battery Sulfide Anodes to Achieve Long Cycle Stability at Ultra-High Currents Density

YANG Lin¹, HUANG Siming¹, MA Jingxiong¹, FENG Yuanlong¹, DAI Wenjing¹, ZHOU Yingning¹, QIN Qinshi¹,
LI Yangguang¹, WANG Mingshan^{1,2}

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu 610500, China)

Extended Abstract

Introduction It is critical for large-scale energy storage to develop sodium-ion batteries (SIBs) due to their cost-effectiveness and abundant sodium resources. However, some challenges like sluggish kinetics from large Na⁺ radii and poor structural stability of electrode materials hinder their practical application. Transition metal sulfides (TMS) like SnS, NiS, and FeS exhibit high theoretical capacities, but suffer from some intrinsic drawbacks (*i.e.*, low conductivity and severe volume expansion during cycling). To address these limitations, this study was to propose a novel strategy, *i.e.*, designing a mixed-metal sulfide composite of (NiS/Cu₂(Fe,Co,Ni)SnS₄/CNT) with heterointerfaces and multi-metal synergy. The integration of Fe, Co, Ni, Cu, and Sn could enhance electronic/ionic transport, mitigate volume changes, and leverage catalytic effects of transition metals. Carbon nanotube (CNT) were introduced to further improve conductivity and structural integrity. This mixed-metal sulfide composite exhibited the excellent performance at a ultra-high current density.

Methods The composite was synthesized *via* a co-precipitation method and a subsequent high-temperature sulfidation. For NiS/Cu₂(Fe,Co,Ni)SnS₄/CNT, stoichiometric amounts of FeSO₄, CoSO₄, NiSO₄, CuSO₄, and SnSO₄ were dissolved and co-precipitated with NaOH. The CNT slurry was ultrasonically dispersed and incorporated into the precursor. After sulfidation with thioacetamide in N₂ at 500 °C, the final product was obtained. NiS/CNT (control sample) followed the similar process using only

NiSO₄. The crystallinity, morphology, and elemental states of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). To evaluate their kinetics, rate capability and cycling stability, CR2032 half-cells assembled with Na metal counter electrodes were tested by cyclic voltammetry (CV), constant-current charge/discharge test, galvanostatic intermittent titration (GITT) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively.

Results and discussion The results show that the complex consists of Cu₂(Fe,Co,Ni)SnS₄ and NiS biphasic phases, and the heterogeneous interfaces exist, which are confirmed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The built-in electric field at the heterogeneous interface accelerates the charge transfer, and the multimetal synergy (Fe/Co/Ni/Cu/Sn) provides abundant catalytic sites and reduces the Na⁺ diffusion barrier (*i.e.*, 32% reduction in the diffusion barrier according to density-functional theory calculations). The three-dimensional conductive network constructed by the CNTs inhibits the volume expansion efficiently (*i.e.*, the thickness of the electrodes increases by only 37.9% after cycling, which is significantly lower than that of the NiS/CNT). For the electrochemical performance, NiS/Cu₂(Fe, Co, Ni)SnS₄/CNT exhibits an excellent high rate charge/discharge performance and a long cycle stability, and still maintains a discharge specific capacity of 626 mA·h·g⁻¹ after 1000 cycles at a current density of 5 A·g⁻¹, and 399 mA·h·g⁻¹ after 8000 cycles at an ultra-high current density of 20 A·g⁻¹. Capacitive-dominated storage and enhanced Na⁺ diffusivity outperform monometallic NiS/CNT. The TEM images and CV indicate a reversible phase transition between sulfide and Na₂S, thus validating the reaction mechanism.

Conclusions The built-in electric field formed by the heterogeneous interface and the synergistic effect of polymetallic cations could enhance the ion and charge transfer rate, and the reduction of polymetallic ions to metal monomers facilitated the ion and electron transport during the charging and discharging process, effectively suppressing the polysulfide shuttling phenomenon, thus decreasing the polarization of the battery. The introduction of carbon nanotubes provided electron transport paths, which further enhanced the structural stability of the material. This study could have a great potential of mixed metal sulfides for application in anode materials for sodium-ion batteries.

Keywords mixed metal sulfides; anode; sodium-ion battery; ultra-high current density