# 具有扩展层间距的花球状 $MoS_2$@CNT 复合材料的制备及其电化学性能研究

司　立,李中林,卢锋奇

(桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林　541004)

**摘要**:研究了采用一步水热法,以尿素($H_2NCONH_2$)为扩层调控剂,促使二硫化钼($MoS_2$)在碳纳米管(CNT)构建的三维导电网络中的原位生长,制备了 $MoS_2$@CNT 复合材料并用作钠离子电池的负极材料,同时考察了其电化学性能。研究结果表明,$MoS_2$@CNT 复合材料在钠离子嵌入与脱出过程中起到缓解体积膨胀的作用,改善了其储钠反应动力学及结构稳定性。结构分析结果表明,加入 $H_2NCONH_2$ 后,$MoS_2$ 的层间距由 0.62 nm 扩展至 0.71 nm,能提供更多反应活性位点,并有效缩短离子迁移路径。电化学性能测试结果表明,该材料在 0.1 A/g 电流密度条件下循环 100 次后,可逆容量仍可保持在 387.2 mAh/g,保持率达 97.5%;经过不同电流密度测试后,其比容量还能恢复至 402.3 mAh/g,倍率性能良好,具有优异的循环稳定性。

**关键词**:钠离子电池;二硫化钼;碳纳米管;复合材料;电化学性能;制备

**中图分类号**:O657.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0723-11

**DOI**:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.012

钠离子电池(SIB)因具有资源丰富、成本低、充放电容量稳定、安全性好等优点,被认为是最具发展前景的储能系统之一。因此,开发满足高性能电化学储能装置要求的合适负极材料是实现其实用化的关键环节。过渡金属二硫化物(TMDs)由于具有层状晶体结构、较大的层间距及较高的理论比容量,被认为是极具潜力的一类储能材料[1-2]。其中,二硫化钼($MoS_2$)是最具代表性的 TMDs 材料之一,其晶体结构由 S-Mo-S 三明治单元沿层间方向堆叠形成,层间距约为 0.62 nm[3-5]。该结构特征不仅能为 $Na^+$ 的嵌入与脱出提供相对宽阔的扩散通道,还可在一定程度上缓冲钠离子嵌入过程中产生的体积变化,因此在钠离子电池负极材料研究领域受到广泛关注[6-8]。但 $MoS_2$ 在实际应用中仍存在电子导电性不足、结构稳定性较差,以及循环过程中易发生结构坍塌等问题,在一定程度上限制了其进一步应用。

近年来,研究人员围绕“层间调控”和“导电网络构建”已开展了一些研究工作,包括通过有机分子插层、离子预嵌入或缺陷工程实现层间距扩展,或以碳材料为载体构建复合结构增强导电性等[9-10]。但这些研究仍存在一些不足:1)层间扩展手段往往伴随结构不稳定或循环过程中层间塌陷问题;2)部分复合结构中 $MoS_2$ 易发生团聚或过度生长,限制活性位点的有效利用;3)导电网络与层间结构调控之间缺乏协同设计,难以同时兼顾电子与离子输运性能[11-12]。因此,如何在调控层间结构的同时构建稳定的导电骨架,实现结构稳定性与电化学性能的协同提升,仍是当前亟待解决的关键问题。

基于上述研究现状,采用简单高效的一步水热法制备了 $MoS_2$@CNT 复合材料并用作钠离子电池的负极材料。以碳纳米管(CNT)为导电骨架,在水热反应过程中 $MoS_2$ 原位生长,同时引入

**收稿日期**:2026-04-28;**修订日期**:2026-05-25

**基金项目**:国家自然科学基金资助项目(22269006)。

**第一作者简介**:司立(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为钠离子电池负极材料。

**通信作者简介**:卢锋奇(1984—),男,博士,副研究员,主要研究方向为锂/钠离子电池电极及导体的合成、结构和性能分析。E-mail:lufengqi@glut.edu.cn。

尿素($H_2NCONH_2$)作为扩层调控剂实现层间结构与导电网络的协同优化。具体而言,CNT 可作为“模板”和导电载体,构建连续电子传输通道,并有效抑制 $MoS_2$ 微球的过度生长与团聚;$H_2NCONH_2$ 在水热条件下分解产生的 $CO_3^{2-}$、$NH_4^+$ 与 $NH_3$、$CO_2$ 气体可插层进入 $MoS_2$ 层间,从而实现层间距的进一步扩展,并抑制层片重新堆叠,以期以 $MoS_2$@CNT 作为钠离子电池负极材料,提高电池储钠能力。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及试剂

原料:硫脲($SC(NH_2)_2$),尿素($H_2NCONH_2$),钼酸钠($Na_2MoO_4$),羧基碳纳米管(CNT)。

试剂:羧甲基纤维素钠($C_8H_{16}NaO_8$),炭黑(C),去离子水,铜箔(Cu),钠片(Na),六氟磷酸钠电解液($NaPF_6$),隔膜(GF/D)。

### 1.2 材料的制备

采用一步水热法合成 $MoS_2$@CNT 复合材料。首先将 $Na_2MoO_4$(3 mmol,0.618 g)与硫脲(24 mmol,1.824 g)依次溶解于 60 mL 去离子水中,之后加入尿素(1.2 g,作为结构调控剂)和羧基碳纳米管(0.1 g)。在室温条件下将混合溶液磁力搅拌1 h,以获得均一的前驱体溶液。将该溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜并置于烘箱中,在 200 ℃下水热反应 24 h。反应结束后,自然冷却至室温,收集产物,并通过离心、洗涤和干燥处理,最终得 $MoS_2$@CNT 复合材料。为考察尿素添加对所制备材料性能的影响,在不加尿素情况下,按上述步骤合成 $MoS_2$@CNT-0 复合材料,进行对比试验。

### 1.3 材料的表征测试

样品的物相通过 X-射线衍射(XRD,PANalytical Empyrean)表征,采用 Cu Kα 辐射(λ = 1.541 8 Å);样品的形貌通过扫描电子显微镜(SEM,GeminiSEM300)表征;材料的微观结构通过透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F)观察;元素分布图通过能量色散 X-射线谱(EDS)在 SEM 测试过程中获得;样品的分子结构采用拉曼光谱(Thermo Fisher-Scientific DXR)进行测试,激光波长为 532 nm。

### 1.4 电极片的制备及电化学性能测试

电极通过浆料涂覆法制备。首先,按质量比 7∶2∶1 称取 $MoS_2$@CNT-0(或 $MoS_2$@CNT)、导电剂(炭黑)、黏结剂(羧甲基纤维素(CMC)),并置于研钵中混合,加入适量去离子水作为溶剂,充分研磨至均匀制成浆料。将所得浆料均匀涂覆在铜箔集流体表面,制得电极极片,并组装成 CR2032 纽扣电池,用于电化学性能测试。

电池组装在充满高纯 Ar 的手套箱中进行,其中 $O_2$ 和 $H_2O$ 质量浓度均控制在 0.1 mg/L 以下。以制备好的电极极片为工作电极、金属钠片为对电极、玻璃纤维隔膜(GF/D)为隔膜、$NaPF_6$ 溶液(1 mol/L,EC∶DMC∶EMC 体积比为 1∶1∶1)为电解液。将所有组件按照标准顺序组装于 CR2032 纽扣电池壳中。组装完成后,将电池静置一段时间,以确保电解液充分浸润电极材料。随后使用 Neware 电池测试系统(CT-4008T-5V10mA-164,中国深圳)进行恒流充放电测试,并在电化学工作站(CHI760E,上海辰华,中国)中完成相关电化学性能测试。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 材料的表征测试

#### 2.1.1 结构表征

采用 XRD 对 $MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 复合材料的晶体结构进行表征,结果如图 1(a)所示,测试前对碳纳米管进行相同预处理。可以看出:26°与 44°附近出现的衍射峰属于 CNT 的典型特征峰;$MoS_2$@CNT-0 样品的衍射图谱与 2H-$MoS_2$ 标准卡片(JCPDS No. 37-1492)高度吻合,其中,14.2°、33.3°、39.3°及 58.5°处出现的衍射峰分别对应于(002)、(100)、(103)和(110)晶面,其余峰位同样匹配良好,且未检测到明显杂质峰,说明通过一步水热法制备的 $MoS_2$@CNT-0 具有较高的相纯度[13];对比发现,$MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 的主要衍射峰出现的位置基本相近,但 $MoS_2$@CNT 在(002)晶面对应的峰位明显向低角度移动至约 12.6°处。该变化说明,引入 $H_2NCONH_2$ 后,材料整体晶体结构未发生破坏,但 $MoS_2$ 层间距得到了有效扩展。

为进一步验证材料的物相组成,对 2 种复合材料样品进行拉曼光谱测试,结果如图 1(b)所示。可以看出:在 388 $cm^{-1}$($E_2^1$)与 413 $cm^{-1}$($A_1g$)处出现的特征峰分别来源于 $MoS_2$ 的典型振动模式;而 1 360 $cm^{-1}$ 和 1 601 $cm^{-1}$ 处出现的峰则分别对应碳材料的 D 带(反映结构无序)和 G 带(来源于 $sp^2$

杂化石墨结构)[14-15]。拉曼光谱分析结果进一步证明了 $MoS_2$@CNT 复合结构的成功合成。

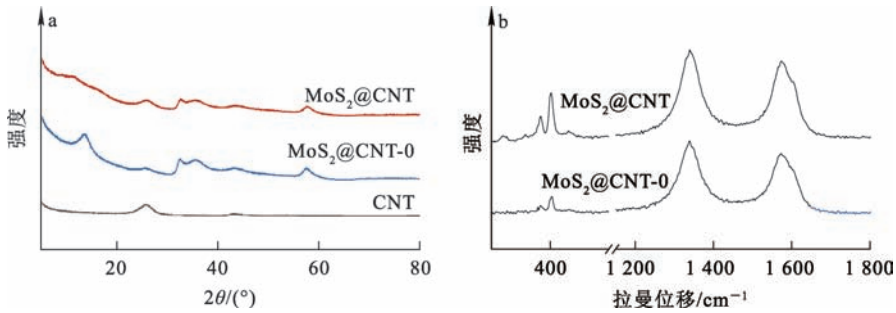


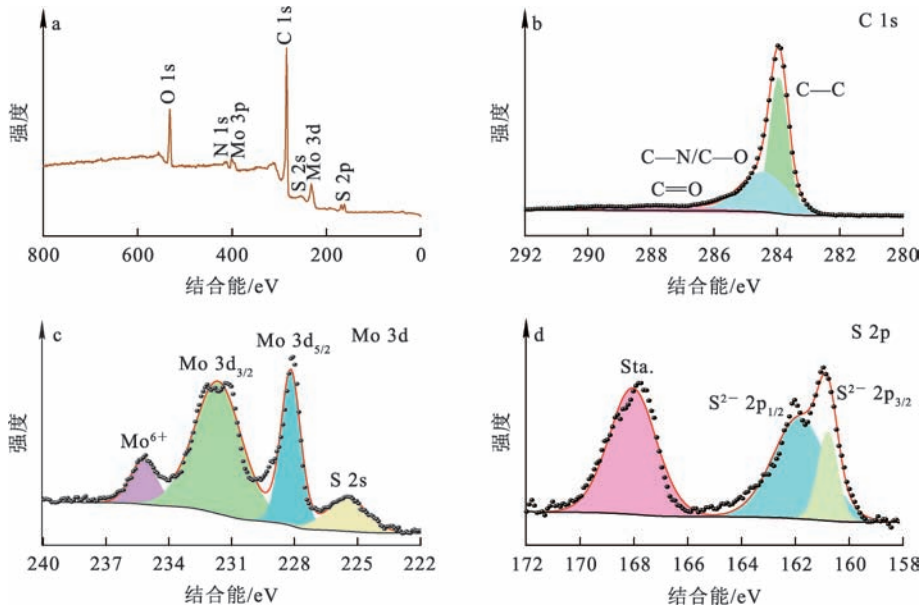

**图 1　$MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 复合材料的 XRD 图谱(a)及拉曼图谱(b)**

**Fig. 1　XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of $MoS_2$@CNT-0 and $MoS_2$@CNT composites**

### 2.1.2　元素及价态表征

通过 XPS 对 $MoS_2$@CNT 材料样品的表面元素组成及其化学价态进行深入分析，结果如图 2(a)所示。可以看出：该材料主要包含 Mo、S、C、N 和 O 五种元素；O 元素的存在，一方面来源于水热反应过程中硫化不完全生成的少量 $MoO_3$，另一方面则归因于材料表面吸附的含氧官能团。

进一步对 C、Mo、S 元素进行高分辨分析，结果分别如图 2(b)～(d)所示。在 C 1s 图谱中，位于 284.8、285.7 及 288.0 eV 处的特征峰分别归属于C—C、C—O和C═O键，说明碳材料中存在不同化学环境的碳原子[16]。在 Mo 3d 图谱中，229.5 与 232.8 eV 处的特征峰分别对应Mo $3d_{5/2}$ 和 Mo $3d_{3/2}$ 轨道，表明 Mo 主要以＋4 价形式存在；同时，在 236.1 eV 附近出现的弱峰可归因于少量 $Mo^{6+}$[17]，该现象同样与表面轻微氧化有关，这也进一步解释了全谱中氧元素信号的来源[18]。在 S 2p 图谱中，162.3 和 163.5 eV 的双峰分别对应 S $2p_{3/2}$ 和 S $2p_{1/2}$ 轨道，表明硫主要以－2 价形式存在[19]；此外，在 168.7 eV 附近检测到的峰归属于高价态 $S^{6+}$，说明样品表面发生了轻微氧化。




a—全谱；b—C 1s；c—Mo 3d；d—S 2p

**图 2　$MoS_2$@CNT 复合材料的 XPS 图谱**

**Fig. 2　XPS spectra of $MoS_2$@CNT composites**

### 2.1.3 微观形貌表征

图 3(a)～(d)为 CNT、$MoS_2$、$MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 的 SEM 图像。由图 3(a)看出，纯 CNT 表现为高度缠结的管状结构，彼此交织连接，构建出连续的三维导电网络。由图 3(b)看出，在未引入 CNT 条件下，纯相 $MoS_2$ 在水热反应过程中呈无序生长状态，最终形成由大量超薄纳米片堆叠并卷曲组成的三维团簇结构，整体呈现类花球形貌，并伴随明显的颗粒聚集现象。由图 3(c)、(d)观察到，当体系中加入 CNT 后，$MoS_2$ 优先在其搭建的三维骨架上生长，形成尺寸较大的超薄纳米花状结构，这是因为 CNT 所构成的导电网络在空间上对 $MoS_2$ 的生长起到约束作用，从而有效抑制其微球结构的过度团聚。该复合结构不仅有利于提升电子传导能力，同时还能在充放电过程中缓冲体积变化带来的应力，从而增强材料的结构稳定性。此外，这种多孔网络也有助于电解液的充分浸润及离子的快速扩散。同时，由图 3(d)看出，$H_2NCONH_2$ 的引入并未对材料整体形貌产生明显影响。元素分布结果进一步证明，Mo、S 与 C 在该三维网络结构中实现了均匀分散(图 3(f)～(h))。

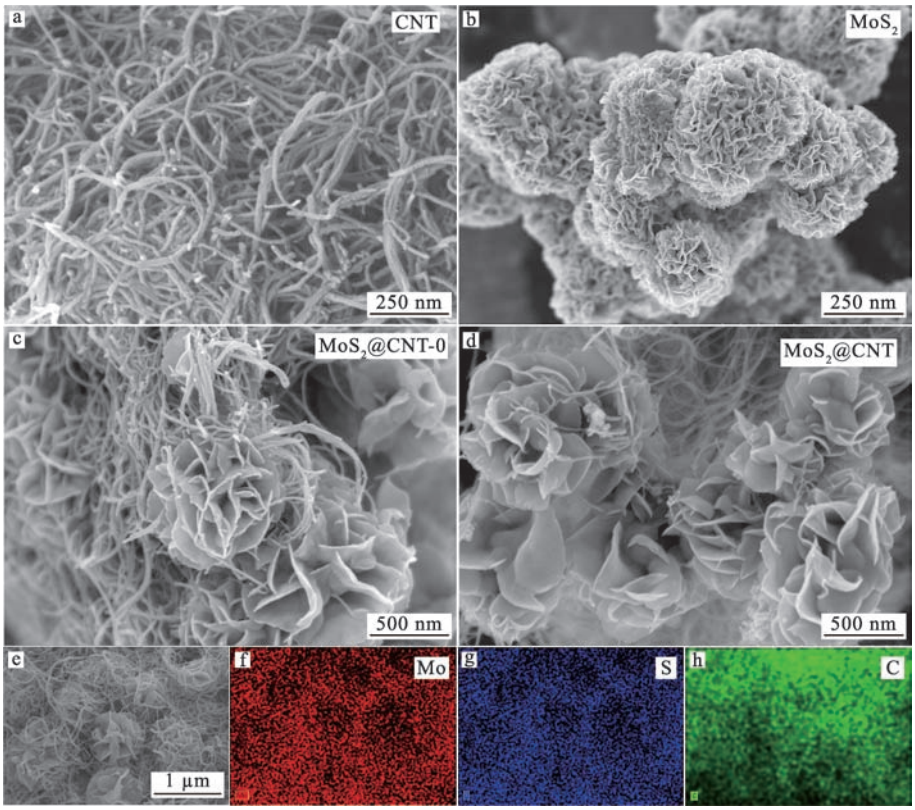



**图 3 CNT(a)、$MoS_2$(b)、$MoS_2$@CNT-0(c)和 $MoS_2$@CNT(d)的 SEM 图像及 $MoS_2$@CNT 的 SEM 图像(e)和元素分布(f～h)**

**Fig. 3 SEM images of CNT (a), $MoS_2$ (b), $MoS_2$@CNT-0 (c), and $MoS_2$@CNT (d), as well as SEM images (e) and elemental mapping (f—h) of $MoS_2$@CNT**

采用透射电子显微镜(TEM)对材料的微观结构与形貌特征进行分析，结果如图 4 所示。由低倍 TEM 图(图 4(a)、(c))看出，该复合材料主要由碳纳米管(CNT)与花状 $MoS_2$ 纳米结构构成。在 $MoS_2$@CNT-0 样品的 HR-TEM 图像中，可以清楚分辨出排列有序的晶格条纹，其对应于 $MoS_2$ 的(002)晶面，测得层间距约为 0.62 nm(图 4(b))。相比之下，在引入 $H_2NCONH_2$ 之后，$MoS_2$@CNT 样品的晶格间距明显增大，其(002)晶面的间距扩展至约 0.71 nm(图 4(d))，该结果与 XRD 分析所得结论相吻合。综合以上表征结果可知，在一步水热法合成过程中加入 $H_2NCONH_2$ 可实现层间距的有效扩展。

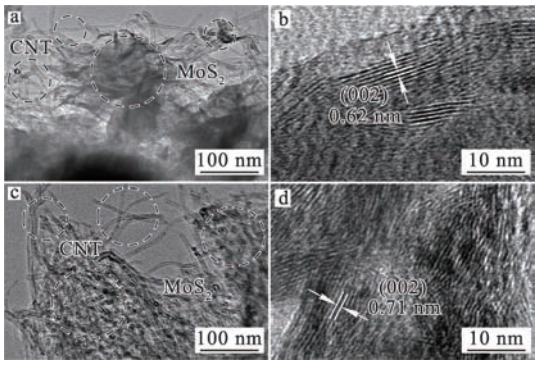



**图 4　$MoS_2$@CNT-0 复合材料的 TEM 图像(a)、HR-TEM 图像(b)及 $MoS_2$@CNT 复合材料的 TEM 图像(c)和 HR-TEM 图像(d)**

**Fig. 4　TEM image (a) and HR-TEM image (b) of $MoS_2$@CNT-0 composite, and TEM image (c) and HR-TEM image (d) of $MoS_2$@CNT composite**

### 2.2　材料的电化学性能测试

#### 2.2.1　充放电循环测试分析

在 0.01～3.0 V 电压范围内，对 2 种负极材料的倍率性能进行系统测试，结果如图 5(a)所示。可知：$MoS_2$@CNT-0 电极在电流密度依次为 0.1、0.2、0.5、1、2 A/g，以及再次恢复至 0.1 A/g时，其平均放电比容量分别为 323.9、285.1、245.9、206.3、143.1 和 308.6 mAh/g，而在相同测试条件下，$MoS_2$@CNT电极对应的放电比容量分别达396.9、366.3、334.5、317.4、284.3和402.4 mAh/g，倍率性能更优；经过不同电流密度循环测试后，$MoS_2$@CNT 比容量仍可恢复至 402.3 mAh/g；与 $MoS_2$@CNT-0 相比，$MoS_2$@CNT 电极在经历高电流密度循环后，在电流密度恢复至较低水平时，其比容量能明显回升，说明在该电压区间内，不同倍率充放电过程对材料结构的破坏程度较小。该性能提升主要归因于 $MoS_2$ 层间距增大，因其有助于有效缓解充放电过程中产生的结构应力。

此外，在不同电流密度(0.1、0.2、0.5、1、2 A/g)条件下，$MoS_2$@CNT 负极材料的首圈库伦效率分别为 55.9%、96.6%、98.7%、98.3%和 99.3%，首圈库伦效率较低现象在过渡金属硫化物负极材料中较为常见。其主要原因在于首次充放电过程中固体电解质界面膜(SEI)的形成、电解液的不可逆分解，以及 $MoS_2$ 转化反应引起的不可逆容量损失。首圈库伦效率虽较低，但在随后的循环过程中，电极的库伦效率迅速提升并趋于稳定，表明其具有良好的电化学可逆性和结构稳定性。此外，$H_2NCONH_2$ 的引入增大了 $MoS_2$ 层间距，加之 CNT 构建了导电网络，二者共同促进了离子/电子传输，使电极的整体电化学性能得以提升。

$MoS_2$@CNT 材料在不同电流密度下的比容量-电压关系曲线如图 5(b)所示。可以看出：其比容量衰减较为缓慢；同时，充放电曲线中的电压平台与循环伏安(CV)测试结果一致，说明电极反应过程稳定且具有良好的可逆性，从而体现出较优的倍率性能。

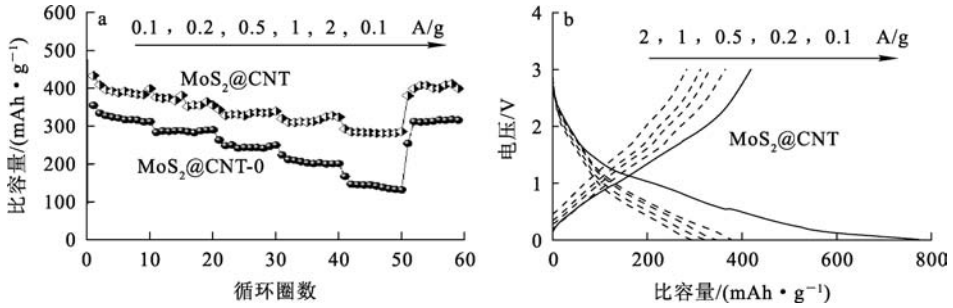


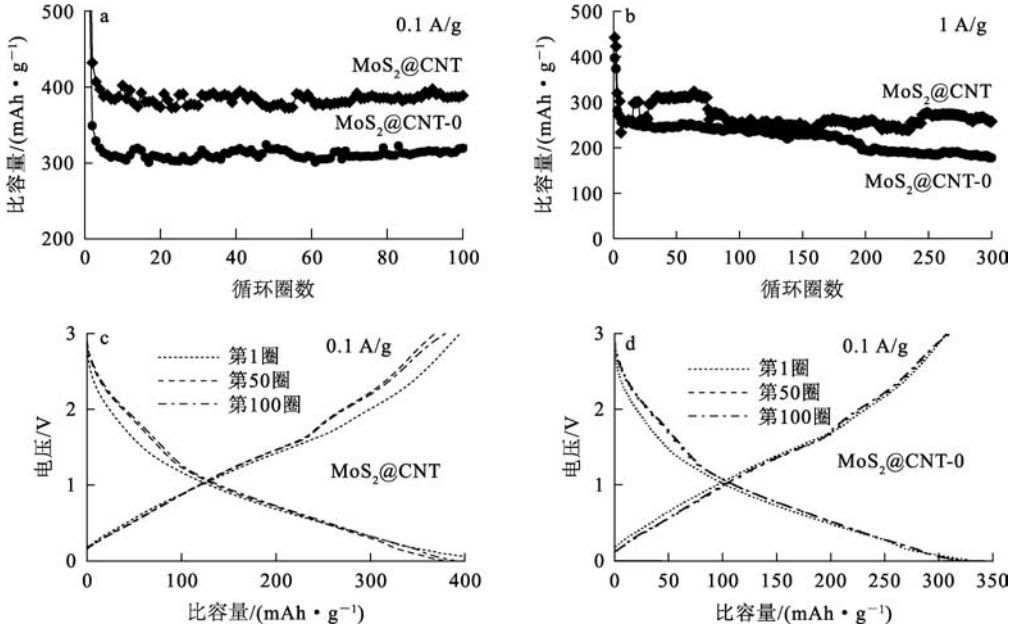

**图 5　$MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 复合材料的倍率性能曲线(a)及 $MoS_2$@CNT 复合材料在不同电流密度下的比容量-电压曲线(b)**

**Fig. 5　Rate performance curves of $MoS_2$@CNT-0 and $MoS_2$@CNT composites (a), and specific capacity-voltage curves of $MoS_2$@CNT composites at different current densities (b)**

在 0.1 A/g 电流密度下，$MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 电极材料的循环性能对比结果如图 6(a)所示。可知：$MoS_2$@CNT 电极整体表现出更优的电化学稳定性，其首圈放电比容量约为

759.9 mAh/g，明显高于 $MoS_2$@CNT-0 电极的 601.6 mAh/g；2 种材料的初始库伦效率均为 55.9%左右。随循环次数增加，$MoS_2$@CNT 在经过 100 次充放电后比容量仍可维持在 387.2 mAh/g左右，同时库伦效率稳定在 98%左右，这表明其具有较好的循环可逆性与结构稳定性。从容量保持情况来看，$MoS_2$@CNT 电极在稳定阶段的容量保持率达 97.5%，优于 $MoS_2$@CNT-0的 95.5%。

在 1 A/g 电流密度下循环 300 圈后，$MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 电极材料的性能对比结果如图 6(b)所示。可知：循环 300 圈后，$MoS_2$@CNT 电极仍能保持较高的充放电比容量，整体性能优于 $MoS_2$@CNT-0。图 6(c)、(d)分别为 $MoS_2$@CNT-0、$MoS_2$@CNT 电极在 0.1 A/g 条件下，经过第 1、50 及 100 圈循环后的充放电曲线。可知：2 种材料均具有较小的极化现象，其中 $MoS_2$@CNT 的曲线重合度更高，反映出更优异的结构稳定性和电化学可逆性。该性能提升主要归因于 $MoS_2$@CNT 复合结构中引入的扩层效应，该效应不仅增强了材料的电子传导能力，还提高了 $Na^+$ 的存储与传输效率，从而使其在循环过程中表现出更优的循环稳定性能。




a—在电流密度为 0.1 A/g 下的循环性能；b—在电流密度为 1 A/g 下的循环性能；
c—$MoS_2$@CNT-0 复合材料在 0.1A/g 电流密度下，第 1、50 和 100 圈电压-比容量曲线；
d—$MoS_2$@CNT 复合材料在 0.1A/g 电流密度下，第 1、50 和 100 圈电压-比容量曲线

**图 6 $MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 复合材料的充放电循环测试分析结果**

**Fig. 6 Analysis of charge-discharge cycling test results for $MoS_2$@CNT-0 and $MoS_2$@CNT composites**

### 2.2.2 循环伏安测试分析

为深入探究 $MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 复合材料的储钠行为，在电压为 0.01～3 V、扫描速率为 0.2 mV/s 条件下测试 2 种材料的电化学性能，绘制循环伏安(CV)曲线，结果如图 7 所示。首圈阴极扫描阶段可观察到 2 个显著的还原峰：在 0.8～1.1 V 处出现的峰通常归因于 $Na^+$ 嵌入 $MoS_2$ 层间生成 $Na_xMoS_2$，同时伴随固态电解质界面膜(SEI)的形成[20]；而在较低电位(0.1～0.4 V)处出现的还原峰则归因于 $Na_xMoS_2$ 进一步转化为金属 Mo 和 $Na_2S$。在随后进行的阳极扫描过程中，在 1.7～1.9 V 处出现明显氧化峰，该峰主要与 Mo 及 $Na_2S$ 的可逆氧化反应有关，并伴随 $MoS_2$ 活性相的重新生成[21]。对比首圈与后续循环曲线发现，二者存在一定差别，这说明在初始循环阶段，电极经历了不可逆的 SEI 膜生成及

结构逐步活化过程。总体来看，2 种复合材料均表现出典型的“嵌入-转化”复合储钠机制；但与 $MoS_2$@CNT-0 相比，$MoS_2$@CNT 电极的极化程度更低，氧化还原峰的重合度更高，循环过程中曲线重复性更好，体现出更优异的电化学可逆性与稳定性。这主要得益于 $H_2NCONH_2$ 引入后实现的层间距扩展，该结构优化有效促进了 $Na^+$ 传输，并提高了整体结构稳定性，从而增强了材料的储钠性能。

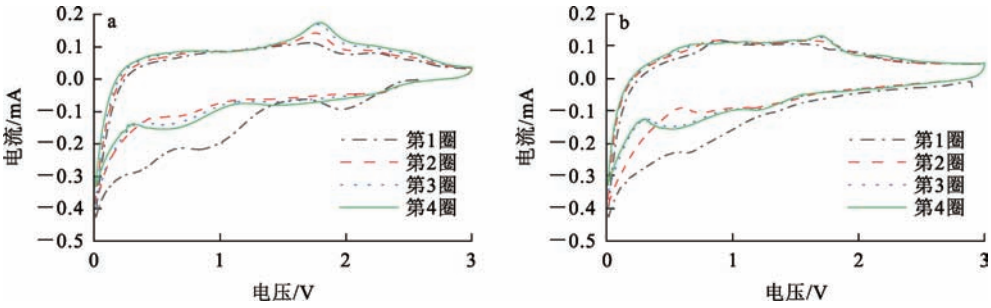



**图 7　$MoS_2$@CNT-0(a)和 $MoS_2$@CNT(b)复合材料的 CV 曲线**

**Fig. 7　CV curves of $MoS_2$@CNT-0 (a) and $MoS_2$@CNT (b) composites**

### 2.2.3　赝电容贡献分析

为进一步探明 $MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 电极的储钠机制及其反应动力学特征，在扫描速率为 0.2～1.0 mV/s 范围内进行循环伏安测试，结果如图 8 所示。由图 8(a)、(d)看出，随扫描速率增大，2 种电极的 CV 曲线整体轮廓变化不大，未观察到明显的峰形畸变，仅伴随轻微的电位偏移现象，表明在不同扫描条件下，电极体系仍能保持较高的反应可逆性及较低的极化程度，说明其电化学反应过程具有良好的稳定性。

通常情况下，峰电流 $i$ 与扫描速率 $v$ 之间满足幂律关系[22-23]：

$$i=av^b \tag{1}$$

式中：$a$、$b$—拟合过程中的可变参数；$i$—峰电流，mA；$v$—扫描速率，mV/s。通过对 lg $i$ 与 lg $v$ 之间的线性关系进行拟合，可以得到对应的 $b$ 值，以此用于分析电极反应的动力学特征。当 $b$ 值接近 0.5 时，说明储钠过程主要受离子扩散控制；而当 $b$ 值趋近于 1，则表明电荷存储以表面赝电容行为为主导。

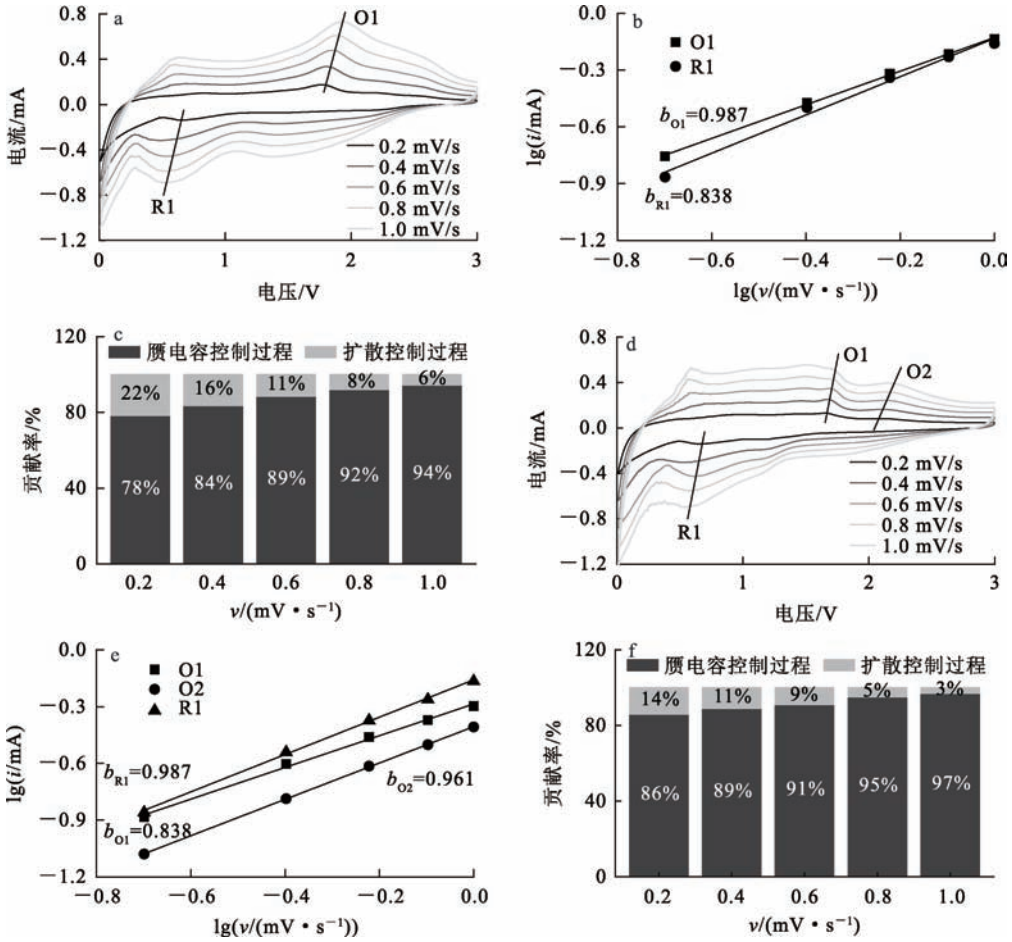
根据拟合结果可知，在 0.2～1.0 mV/s 扫描速率区间内，$MoS_2$@CNT-0 电极的主要氧化还原峰对应的 $b$ 分别为 0.887 和 1.006（图 8(b)）。相比之下，$MoS_2$@CNT 电极各特征峰的 $b$ 值分别为 0.838、0.961 和 0.987（图 8(e)）。总体而言，2 种电极材料的 $b$ 值均接近 1，说明其储钠行为主要以赝电容贡献为主，同时伴随一定程度的离子扩散控制过程。

同时，电容与扩散控制过程之间的容量关系可通过以下关系求得[24-25]：

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

式中：$k_1v$—由表面电容行为主导的贡献；$k_2v^{1/2}$—对应离子扩散控制的过程；$k_1$、$k_2$—常数。通过对不同扫描速率下电流响应进行分离并结合积分计算，可以定量评估电容控制和扩散控制在总容量中的占比。

当扫描速率从 0.2 mV/s 逐步增大至 1.0 mV/s时(图 8(c)、(f))，$MoS_2$@CNT-0 体系中的电容性贡献由 78%升至 94%，而 $MoS_2$@CNT 体系中的电容性贡献则从 86%升至 97%。总体而言，在不同扫描条件下，$MoS_2$@CNT 始终展现出更高比例的电容贡献，这表明其能量存储行为更加依赖于快速发生的表面赝电容反应过程，这有助于改善电极的动力学特性及倍率性能。此外，该结果也进一步说明，该体系的储能机制主要以电容为主导[26]。




a—$MoS_2$@CNT-0 在不同扫描速率下的 CV 曲线；b—$MoS_2$@CNT-0 通过绘制 lg $i$ 比 lg $v$ 计算的 $b$ 值；
c—$MoS_2$@CNT-0 赝电容贡献率；d—$MoS_2$@CNT 在不同扫下的 CV 曲线；
e—$MoS_2$@CNT 通过绘制 lg $i$ 比 lg $v$ 计算的 $b$ 值；f—$MoS_2$@CNT 赝电容贡献率

**图 8 $MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 复合材料的赝电容贡献计算结果**

**Fig. 8 Calculated results of pseudocapacitive contribution of $MoS_2$@CNT-0 and $MoS_2$@CNT composites**

### 2.2.4 钠离子扩散动力学分析

在 0.01～3.0 V 的电压范围内，通过恒电流间歇滴定法（GITT）研究了 $MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 电极在不同电压下、整个循环过程中的钠离子扩散行为，结果如图 9 所示。测试过程中，以 0.05 A/g 的恒电流进行充放电，并根据式（3）计算钠离子扩散系数[27-28]：

$$D_{GITT}=\frac{4}{\pi\tau}\left(\frac{m_B V_m}{M_B S}\right)^2\left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_\tau}\right)^2 \tag{3}$$

式中：$\tau$—每次施加恒定电流后电池静置时间，s；$m_B$—所测电池电极片上活性物质质量，g；$V_m$—所测材料摩尔体积，$cm^3/mol$；$M_B$—所测材料相对分子质量，g/mol；$S$—电极表面积，$cm^2$；$\Delta E_S$—在电池充放电期间电压变化产生的差值，V；$\Delta E_\tau$—脉冲前后稳态下，电池所呈现电压差，V。经计算可得，$MoS_2$@CNT 的平均扩散系数为 $2.16\times10^{-12}$ $cm^2/s$，扩散系数范围为 $1.00\times10^{-13}$～$1.68\times10^{-11}$ $cm^2/s$，而 $MoS_2$@CNT-0 的平均扩散系数为 $1.71\times10^{-12}$ $cm^2/s$，扩散系数范围为 $1.88\times10^{-13}$～$0.61\times10^{-11}$ $cm^2/s$，$MoS_2$@CNT 的平均扩散系数大于 $MoS_2$@CNT-0，说明层间距的扩展有利于钠离子的扩散传输。

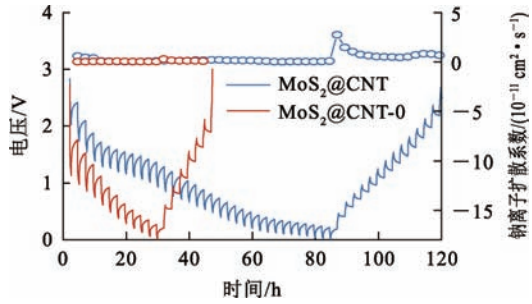



**图 9　$MoS_2$@CNT-0(a)和 $MoS_2$@CNT(b)复合材料在电流密度为 0.05 A/g 时的 GITT 曲线**

**Fig. 9　GITT curves of $MoS_2$@CNT-0 (a) and $MoS_2$@CNT (b) composites at current density of 0.05 A/g**

### 2.2.5　电化学阻抗分析

为进一步分析电极体系的电荷传输特性，对 $MoS_2$@CNT-0 与 $MoS_2$@CNT 复合材料进行电化学阻抗谱(EIS)测试，结果如图 10 所示，在高频至中频范围内，曲线所呈现的半圆弧直径主要表征电荷转移电阻($R_{ct}$)，而在低频区域出现的倾斜直线则反映离子扩散行为，即 Warburg 阻抗($W_0$)[29-30]。

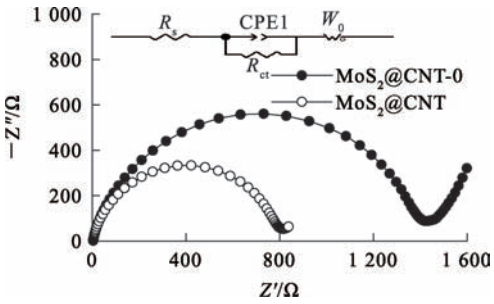



**图 10　$MoS_2$@CNT-0 和 $MoS_2$@CNT 复合材料的 EIS 曲线**

**Fig. 10　EIS curves of $MoS_2$@CNT-0 and $MoS_2$@CNT composites**

由图 10 可知：2 种电极均表现出典型的半圆与斜线组合特征；通过拟合，$MoS_2$@CNT 电极的 $R_{ct}$ 值为 800 Ω，小于 $MoS_2$@CNT-0 的 $R_{ct}$ 值(1 400 Ω)，说明其电荷转移阻抗较低，同时界面电荷传递过程更加迅速；此外，在低频区，$MoS_2$@CNT曲线的倾斜程度更接近于垂直状态，表明其离子扩散阻力较弱，有利于电解质离子在电极内部的高效传输。这一性能提升主要归因于 $H_2NCONH_2$ 处理使材料层间距增大，从而优化了离子传输通道。

## 3　结论

采用简单高效的一步水热法，在引入尿素($H_2NCONH_2$)条件下，使 $MoS_2$ 在 CNT 三维导电网络中的原位生长，并有效扩展其层间距，成功制备了可用作钠离子电池负极的 $MoS_2$@CNT 复合材料。该材料具有多方面结构优势：纳米花状颗粒均匀锚定于 CNT 骨架上，不仅避免了团聚现象，还提供了大量电化学活性位点；同时，CNT 网络能够缓解 $MoS_2$ 在钠离子嵌入/脱出过程中的体积膨胀，从而提升整体结构稳定性；此外，扩展的层间距及引入的晶格缺陷共同促进了储钠性能的提升。在电化学性能方面，作为钠离子电池负极材料，$MoS_2$@CNT 在 0.1 A/g 电流密度下可稳定提供 387.2 mAh/g 的比容量，容量保持率达 97.5%；经过不同电流密度循环测试后，其比容量仍可恢复至 402.3 mAh/g。综合来看，该复合材料兼具较高的可逆容量、优良的循环稳定性及出色的倍率性能，适用于储能器件负极材料领域。该材料设计策略有望推广至其他二维层状材料，推动其在新一代储能器件中的实际应用。

## 参考文献：

[1] Bello I T, Tsotetsi D, Shaku B, et al. Advances in $MoS_2$-based nanomaterials for supercapacitors, batteries and photovoltaics applications[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 103: 114355.

[2] 王伟，刘伟，吴杨，等. 锂离子电池二硫化钼基负极材料研究进展[J]. 无机盐工业，2022，54(10)：87-95.
Wang Wei, Liu Wei, Wu Yang, et al. Research progress on molybdenum disulfide-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(10): 87-95.

[3] Ding Fei, Zhang Yaofang, Lei Yuchen, et al. Application of $MoS_2$ in energy and its performance improvement strategy [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 104: 114605.

[4] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, et al. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer $MoS_2$[J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3626-3630.

[5] 闫煜，王子威，吴海燕，等. 二硫化钼-碳点复合材料制备及其电化学性能研究[J]. 江苏理工学院学报，2021，27(2)：88-94.
Yan Yu, Wang Ziwei, Wu Haiyan, et al. Preparation and electrochemical properties of molybdenum disulfidecarbon dots composite[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2021, 27(2): 88-94.

[6] Zhang Wensi, Zhang Panpan, Su Zhiqiang, et al. Synthesis

and sensor applications of $MoS_2$-based nanocomposites[J]. Nanoscale,2015,7(44):18364-18378.

[7] Tong Xin, Ashalley E, Lin Feng, et al. Advances in $MoS_2$-based field effect transistors (FETs)[J]. Nano-Micro Letters,2015,7(3):203-218.

[8] 张盼盼,侯晓川,王栩,等.二硫化钼基负极材料的研究进展[J].电池,2024,54(2):249-253.
Zhang Panpan, Hou Xiaochuan, Wang Xu, et al. Research progress in molybdenum disulfide-based anode materials [J]. Battery Bimonthly,2024,54(2):249-253.

[9] Singh M K, Pati J, Seth D, et al. Diffusion mechanism and electrochemical investigation of 1T phase Al-$MoS_2$ @ rGO nanocomposite as a high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal,2023,454:140140.

[10] Liu Yuehao, Qu Baihua, Tang Zhimeng, et al. Fast phase transformation enabled by Cu single atom stabilized 1T-rich $MoS_2$ for efficient magnesium ion storage [J]. Advanced Functional Materials,2025,35(37):2502580.

[11] Zhao Lianyu, Wang Yishan, Wen Guangwu, et al. Inter-overlapped 1T-rich phase $MoS_2$/C anode with large-interlayer-spacing to enhance lithium storage performance[J]. Chemical Engineering Science,2025,304:137947.

[12] Yu Xianglin, Li Ruixue, Hu Xingyu, et al. Enhanced 1T phase promotes sodium storage performances of $MoS_2$ flower-like spheres with embedded reduced graphene oxides[J]. Journal of Solid State Chemistry,2021,297:122027.

[13] 詹鉴,许长泽,徐芳芳,等.原位锡复合二硫化钼(Sn/$MoS_2$)微球的制备及储钠性能研究[J].湖北大学学报(自然科学版),2026,48(2):262-271.
Zhan Jian, Xu Changze, Xu Fangfang, et al. Preparation and sodium storage performance of in-situ composite of Sn and $MoS_2$ microspheres[J]. Journal of Hubei University: Natural Science,2026,48(2):262-271.

[14] Wang Haiyan, Jiang Hao, Hu Yanjie, et al. Interface-engineered $MoS_2$/C nanosheet heterostructurearrays for ultrastable sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Science,2017,174:104-111.

[15] 陈超,杨梦梅,孙康,等.木质素与纤维素热解炭结构特性对其高温石墨化过程的影响机制[J].林业工程学报,2022,7(6):124-131.
Chen Chao, Yang Mengmei, Sun Kang, et al. The mechanism of the structural characteristic of the chars pyrolyzed from lignin and cellulose on their graphitization processes under high temperatures[J]. Journal of Forestry Engineering,2022,7(6):124-131.

[16] Lim K, Park H, Ha J, et al. Dual-carbon-confined hydrangea-like SiO cluster for high-performance and stable lithium ion batteries[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2021,101:397-404.

[17] Wu Guozhi, Wang Fan, Yang Jie, et al. Preparation of $MoS_2$ nanosheets/nitrogen-doped carbon nanotubes/$MoS_2$ nanoparticles and their electrochemical energy storage properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1005:176240.

[18] Jeong S Y, Park S K, Kang Y C, et al. One-dimensional nanostructure comprising $MoSe_2$ nanosheets and carbon with uniformly defined nanovoids as an anode for high-performance sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal,2018,351:559-568.

[19] Zhang Xu, Jin Yuhong, Zhang Ke, et al. Polyvinylpyrrolidone-derived nitrogen-doped carbon-coated $MoS_2$ composites for enhanced sodium storage performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2023,630:786-794.

[20] Sun Dongfei, Lin Sen, Kuai Shengxu, et al. Interfacial Mo-N bonding enhancement of N-doped carbon nanosheets-stabilized ultrafine $MoS_2$ enable ultrafast and durable sodium ion half/full batteries[J]. Chemical Engineering Journal,2024,501:157786.

[21] Wang Tian, Xi Qiao, Wang Kang, et al. Covalently binding ultrafine $MoS_2$ particles to N, S co-doped carbon renders excellent Na storage performances[J]. Carbon,2021,184:177-185.

[22] Denis D K, Wang Zhengluo, Sun Xuan, et al. Formation of nanodimensional $NiCoO_2$ encapsulated in porous nitrogen-doped carbon submicrospheres from a bimetallic (Ni, Co) organic framework toward efficient lithium storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32052-32061.

[23] Baskoro F, Ngue C M, Labasan K B, et al. Dual-ligand Zn-based metal-organic framework as reversible and stable anode material for next generation lithium-ion batteries [J]. Energy Technology,2021,9(11):2100212.

[24] Wang Guangming, Bi Xuanxuan, Yue Hailong, et al. Sacrificial template synthesis of hollow C@$MoS_2$@PPy nanocomposites as anodes for enhanced sodium storage performance[J]. Nano Energy,2019,60:362-370.

[25] Dwivedi P K, Sapra S K, Pati J, et al. $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$/NC composite as a negative electrode for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(8): 8076-8084.

[26] Cook J B, Kim H S, Yan Y, et al. Mesoporous $MoS_2$ as a transition metal dichalcogenide exhibiting pseudocapacitive Li and Na-ion charge storage[J]. Advanced Energy Materials,2016,6(9):1501937.

[27] Bai Jin, Si Jianguo, Mao Yunjie, et al. Carbon layer-confined $MoS_2/Ni_3S_2$ heterostructure with enhanced sodium and potassium storage performance[J]. Journal of Materials Chemistry: A,2023,11(23):12102-12113.

[28] Zhang Panpan, Wang Xu, Yang Yangyang, et al. Tuning the electronic properties of 2H-$MoS_2$/C anode materials for sodium-ion batteries via Zn doping [J]. Energy & Fuels,2023,37(19):15095-15104.

[29] Wang Shunchao, Pang Xin, Huang Dequan, et al. Construction of $Co_9S_8$@ C-$MoS_2$ heterostructure for fast charging and superior long-term cycling performance of sodium ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 680: 398-406.

[30] 杨镕彰，李中林，卢锋奇. 共掺杂与多巴胺包覆工艺协同增强 SnS 负极电化学性能研究[J]. 湿法冶金，2024，43(6)：679-688.
Yang Rongzhang, Li Zhonglin, Lu Fengqi. Synergistic enhancement of electrochemical properties of SnS anode by co-doping and dopamine capping process[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 679-688.

## Synthesis of Flower-Like $MoS_2$@CNT Composites with Expanded Interlayer Spacing and Their Electrochemical Properties

SI Li, LI Zhonglin, LU Fengqi

(*Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*)

**Abstract**: A one-step hydrothermal method was employed, using urea ($H_2NCONH_2$) as an interlayer modulation agent, to realize the in situ growth of molybdenum disulfide ($MoS_2$) within a three-dimensional conductive network constructed by carbon nanotubes (CNTs). $MoS_2$@CNT composite was prpared and used as anode materials for sodium ion batteries, and theri electrochemical properties investigated. The results indicate that the $MoS_2$@CNT composite materials can effectively alleviate volume expansion during sodium-ion insertion and extraction, thereby improving the sodium storage reaction kinetics and structural stability. Structural characterization results reveal that the incorporation of $H_2NCONH_2$ increases the interlayer spacing of $MoS_2$ from 0.62 nm to 0.71 nm, thereby providing additional active sites and shortening ion diffusion pathways. Electrochemical properties test results demonstrate that, after 100 cycles at a current density of 0.1 A/g, the composite maintains a reversible capacity of 387.2 mAh/g, corresponding to a capacity retention rate of 97.5%. Furthermore, after cycling at various current densities, the specific capacity recovers to 402.3 mAh/g, indicating excellent rate capability and superior cycling stability.

**Key words**: sodium ion batteries; molybdenum disulfide; carbon nanotubes; composite materials; electrochemical properties; preparation