

基于 Sn-MOF 组装的 C/SnS/MoS₂ 纳米管 及其锂离子电池性能研究

叶淞玮 杨尊先* 郭太良
(福州大学 物理与信息工程学院 福州 350108)

Lithium-Ion Batteries Properties of C/SnS/MoS₂ Hierarchical Nanotubes Constructed from Tin-Based MOF

YE Songwei, YANG Zunxian*, GUO Tailiang
(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Molybdenum disulfide (MoS₂) has been the focus of research on anode materials for lithium-ion batteries with its high theoretical capacity (662 mAhg⁻¹) and large layer spacing (0.62 nm). However, due to the poor inherent electronic/ionic conductivity of MoS₂ and the serious change in the volume of the electrode material during the charge-discharge cycle, the specific capacity of MoS₂ rapidly decays, hindering the MoS₂ material as a battery electrode. In this work, a novel C/SnS/MoS₂ nanotube was designed and synthesized. Specifically, Sn was coated with Sn-MOF on one-dimensional MoO₃ nanoribbons, and then vulcanized to obtain C/SnS/MoS₂ nanotubes that retained the surface nanosheet structure. This preparation method not only retains the nanosheet structure of the surface but also leaves a thin layer of amorphous carbon on the surface. Thanks to the superior structural design, there is a synergy between SnS and MoS₂, which not only improves the conductivity but also improves the stability of the battery cycle. When used as electrode material, the composite can maintain 1110.2 mAhg⁻¹ discharge specific capacity after 80 cycles at 0.1 Ag⁻¹ current density and 801.7 mAhg⁻¹ discharge specific capacity after 860 cycles at 2 Ag⁻¹ high current density.

Keywords Sn-MOF, Hierarchical structure, 1D nanomaterials, Lithium ion batteries

摘要 二硫化钼(MoS₂)以高理论容量(662 mAhg⁻¹)和较大层间距(0.62 nm)一直是锂离子电池负极材料的研究热点。然而,由于 MoS₂ 的固有电子/离子导电率差且充放电循环过程中电极材料的体积变化严重,导致 MoS₂ 的比容量迅速衰减,阻碍了 MoS₂ 材料作为电池电极。在这项工作中,设计并合成了一种新型的 C/SnS/MoS₂ 纳米管。具体来说,将 Sn 以 Sn-MOF 的形态包覆在一维的 MoO₃ 纳米带上,然后硫化得到保留了表面纳米片结构的 C/SnS/MoS₂ 纳米管。这种制备方法不仅保留了表面的纳米片结构,也在表面留下来一层薄薄的非晶碳。得益于优越的结构设计,且 SnS 与 MoS₂ 存在着协同作用,这不仅提高了导电性,并且也提升了电池循环的稳定性。做为电极材料时,复合材料能够在 0.1 Ag⁻¹ 电流密度下 80 次循环后还保持着 1110.2 mAhg⁻¹ 的放电比容量,在 2 Ag⁻¹ 大电流密度下 860 次循环后保持 801.7 mAhg⁻¹ 的放电比容量。

关键词 Sn-MOF 分级结构 一维纳米材料 锂离子电池

中图分类号: TM919 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202401015

由于锂资源的日益枯竭,且商业石墨电极的理论容量低(372 mAhg⁻¹),所以开发一款具有长寿命的高容量负极材料是锂离子电池的研究热点之一^[1-3]。与传统的石墨电极相比,金属硫化物因为其

理论容量高、原料丰富、易于合成等特点受到人们的广泛关注^[4-10]。而 2D 片状结构的材料具有独特的层间结构,以较大的层间距可以在储锂/脱锂时保持良好的稳定性^[11-14]。而二硫化钼(MoS₂)以高理论

收稿日期: 2024-01-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3611203; 2016YFB0401503; 2016YFB0401305; 2016YFB0401103); 国家自然科学基金项目(62374032; 61574039); 福建省自然科学基金项目(2022J01078)

* 联系人: E-mail: yangzunxian@hotmail.com

容量(662 mAhg⁻¹)和较大层间距(0.62 nm),所以一直是锂离子电池负极材料的研究热点^[15-16]。然而,由于 MoS₂ 的固有电子/离子导电率差且充放电循环过程中电极材料的体积变化严重,导致 MoS₂ 的比容量迅速衰减,阻碍了 MoS₂ 材料作为电池电极^[17-18]。

为了解决这些问题,作者采取了几种策略,第一是设计成一维(1D)的材料结构,如纳米线、纳米棒和纳米管等,以此来缓冲材料在充放电循环中产生的径向应力和环向应力^[19-20]。第二是与碳做结合,基本上分两种类型,MoS₂ 被碳包覆和 MoS₂ 生长在碳材料的基底。两种类型都可以提高整体材料导电性,前者还可以避免活性材料直接与电解液接触产生寄生反应,对活性材料保护性强,后者则是提供了一个机械强度高的碳基底且比表面积更高。Zhen 等^[21] 利用两步法合成了 MoS₂ 与氮掺杂碳结合的纳米片,复合材料不仅提供了导电基底,还能抑制多硫化物的穿梭效应,在 1 Ag⁻¹ 的电流密度下循环 500 圈后,材料的可逆容量为 815 mAhg⁻¹。第三则是设计成复合材料,以异质结结构产生协同效应从而提高材料的导电性能。Ke 等^[22] 先利用 SnS 量子点修饰在 3D 交联的碳纳米片上,然后通过溶剂热在表面生长了 MoS₂, MoS₂ 与 SnS 形成了异质结结构,形成内建电场,降低了离子的迁移势垒,提高了电化学性能,在 2 Ag⁻¹ 的电流密度下循环 1000 圈后,材料的可逆容量为 713 mAhg⁻¹。

本工作以 MoO₃ 纳米带作为前驱体,经过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)处理后,在表面生长了一层 Sn-MOF,然后经过硫化得到了 C/SnS/MoS₂ 分级结构纳米管。复合材料具有优秀的循环和速率性能,在电流密度为 0.1 Ag⁻¹ 的情况下,经过 80 次循环后,它们的放电比容量为 1110.2 mAhg⁻¹。在电流密度为 2 Ag⁻¹ 的情况下,经过 860 次循环后,它们也保持了 801.7 mAhg⁻¹ 的可逆容量。这可以归因于以下几个方面:(1)一维的纳米管结构缓解了充放电循环中产生的应力。(2)SnS 与 MoS₂ 之间存在异质结结构,产生协同效应,既有内建电场降低迁移势垒,又相互可以提供活性位点。(3)表层非晶碳为纳米管结构提供了一定的机械强度,也提供给了大量的活性位点。

1 实验

1.1 一维 MoO₃ 纳米带的制备

阴冰浴条件下,将 1.2 g 钼粉(99.5%,阿拉丁)

缓慢加入 10 mL (30%)过氧化氢溶液中。反应完成后,加入 50 mL 去离子水,继续搅拌 30 min。然后转移到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 180℃ 下加热 36 h,用去离子水和乙醇离心,最后在 60℃ 下干燥 12 h。

1.2 Sn-MOF/MoO₃ 纳米棒的制备

0.359 g SnCl₂·H₂O(AR, Aladdin)溶解在 5 mL DMF(标记为溶液 A)中,0.143 g 对苯二甲酸(PTA)(99%, Aladdin)溶解在 5 mL DMF(标记为溶液 B)中。将 4 g PVP(K29-K32, Aladdin)加入到 20 mL DMF 中,分散约 30 min。然后加入 1 mmol (0.144 g) MoO₃ 纳米带,搅拌并分散 6 h。然后添加 A 溶液搅拌 30 min 获得蓝灰色溶液,再添加溶液 B 搅拌 1 h。然后转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 170℃ 下保持 10 h,用去离子水和乙醇离心,在 70℃ 干燥 12 h。在不添加 PVP 和 MoO₃ 的条件下合成了 Sn-MOF。

1.3 C/SnS/MoS₂ 纳米管的制备

将 0.15 g Sn-MOF/MoO₃ 纳米棒和 0.6 g 硫代乙酰胺(TAA)分散和溶解在 30 mL 无水乙醇中,搅拌 1 h 后得到混合溶液,然后转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 160℃ 下保持 12 h,用去离子水和乙醇离心清洗,并在 70℃ 干燥 12 h。然后将粉末转移到管式炉中,在 Ar 气氛 600℃ 下保持 3 h,获得 SnS@C/MoS₂ 纳米管,加热速率为 5℃ min⁻¹。

1.4 对比样品 MoS₂ 和 C/SnS 的制备

将 0.15 g MoO₃ 纳米带和 0.6 g 硫代乙酰胺以分散和溶解在 30 mL 无水乙醇中,搅拌 1 h 后得到混合溶液,然后转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 160℃ 下加热 12 h,用去离子水和乙醇离心清洗,并在 70℃ 干燥 12 h,得到 MoS₂ 纳米棒。

将 0.359 g SnCl₂·H₂O 溶解在 25 mL DMF 中,0.143 g 对苯二甲酸(PTA)溶解在 5 mL DMF 中。将两种溶液混合搅拌 1 h。之后转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜在 170℃ 下加热 10 h,用去离子水和乙醇离心,在 70℃ 干燥 12 h,得到 Sn-MOF。

将 0.15 g Sn-MOF 和 0.6 g 硫代乙酰胺分散和溶解在 30 mL 无水乙醇中,搅拌 1 h 后得到混合溶液,然后转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 160℃ 下保持 12 h,然后用去离子水和乙醇离心清洗,并在 70℃ 干燥 12 h,得到 C/SnS 纳米片。

1.5 材料测试

采用双束扫描电子显微镜(Helios G4 CX)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电镜(HRTEM)(JOEL JEM-2100)对制备好的样品进行形貌测试。采用傅里叶变换红外光谱(Thermo Field iS5)、X射线衍射仪(XRD)(DY5261/Xpert3, CEM)、250x 射线光电子谱仪(XPS)和能量色散 x 射线谱仪(EDX)分析所有样品的组成。拉曼光谱采用 Invia 反射(Renishaw)测量, 激光激发波长为 532 nm。

1.6 电池组装及电化学测试

电极是由 15%PVDF、15% 炭黑、70% 活性物质和 NMP 的混合物, 经过研磨, 然后涂在铜箔上制成的。电极片上的活性物质含量约为 0.6 mg/cm², 纽扣电池中的电解质含量约为 150 μ L。涂层电极片在 120℃ 真空条件下干燥 12 h。使用 DMC/EC/DEC (1:1:1 v/v/v)、Celgard 2400 多孔膜和锂金属箔作为抗电解质、分离器和电极。使用 LAND-CT2011A 仪器来测试样品的循环性能和速率行为。使用 CHI650D 电化学工作站测量了循环伏安法(CV)曲线。

2 结果与讨论

由 Sn-MOF 包覆 MoO₃ 纳米带, 然后硫化得到 C/SnS/MoS₂ 的纳米管的具体制备过程如图 1 所示。首先, MoO₃ 纳米带由钼金属氧化后经过水热反应合成, 然后通过 PVP 的表面处理后诱导了 Sn²⁺ 的吸附, 以此提供 Sn-MOF 的成核位点, 将 PTA 作为 Sn-MOF 的有机配体, 经过水热反应后形成了 Sn-MOF/MoO₃ 的复合材料。接下来以硫代乙酰胺作为

硫源对 Sn-MOF/MoO₃ 进行硫化, 最后在高温退火后得到 C/SnS/MoS₂ 的纳米管。

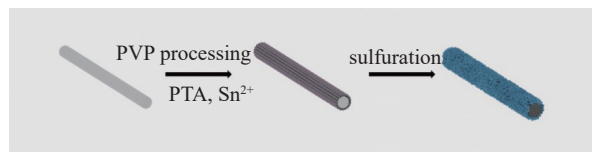


图1 C/SnS/MoS₂ 材料制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of the C/SnS/MoS₂

利用 SEM、TEM、EDX、XRD、FTIR 等表征方法对合成过程进行了证实。图 2(a)展示了 Sn-MOFs 和 PTA 的 FTIR 光谱, 在 571.46 cm⁻¹ 处的峰值归因于 Sn-MOF 中的 Sn-O 键拉伸。在 1017.85 cm⁻¹ 处的峰值与 C-H 键有关。在 1628.94 cm⁻¹ 和 1349.45 cm⁻¹ 处的峰值与羧酸的 ν (C=O) 和 δ (O-H) 伸缩振动有关。在 3401.7 cm⁻¹ 处观察到一个宽带, 这说明了 Sn-MOF 材料之中存在水或者带有 OH 基团。图 2(b) 是 Sn-MOF 与 Sn-MOF/MoO₃ 纳米棒的 XRD 衍射峰的对比图, Sn-MOF 在 26.34°, 32.15°, 51.80°, 和 63.32° 处的衍射峰对应于 (110)、(101)、(211) 和 (112) 的晶面, 可以编入标准氧化锡(PDF#72-1147), 而两种材料的衍射峰一致可以证明 Sn-MOF 已经包覆在 MoO₃ 纳米带上。

图 3(a)显示了 MoO₃ 纳米带的形貌结构, 可以清楚看出 MoO₃ 纳米带表面光滑, 直径大约为 200 nm。图 3(b)显示了 Sn-MOF/MoO₃ 纳米棒的形貌结构, 从 SEM 图中可以看出纳米棒表面存在一些粗糙的颗粒且均匀地包覆在表层, 而通过 TEM 图(图 3(c))可以清楚看出 Sn-MOF 的包覆层大约在 10~20 nm, 证实了 Sn-MOF 已经均匀地包覆在 MoO₃ 纳米棒上。

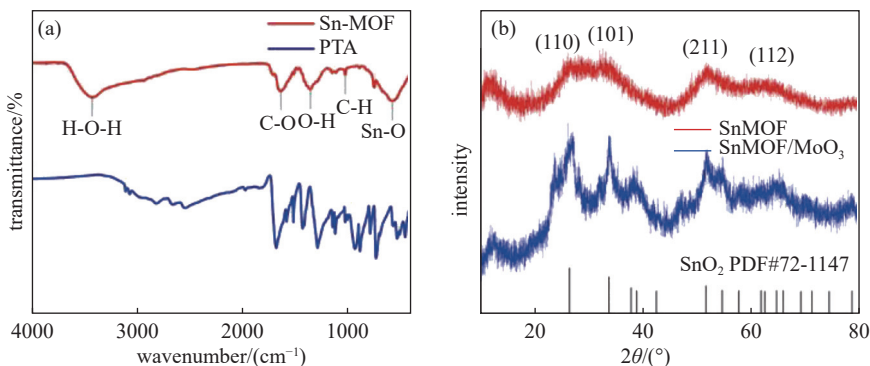


图2 Sn-MOF 和 PTA 的 FTIR 峰谱图和 Sn-MOF 和 Sn-MOF/MoO₃ 的 XRD 峰谱图。(a) Sn-MOF 和 PTA 的 FTIR 峰谱图, (b) Sn-MOF 和 Sn-MOF/MoO₃ 的 XRD 峰谱图

Fig. 2 FTIR peak spectra of Sn-MOF and PTA and FTIR peak spectra of Sn-MOF and Sn-MOF/MoO₃. (a) FTIR peak spectra of Sn-MOF and PTA, (b) FTIR peak spectra of Sn-MOF and Sn-MOF/MoO₃

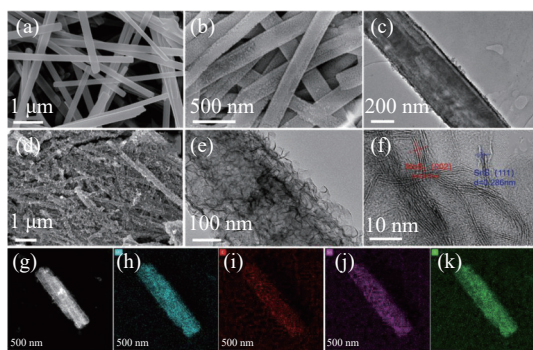


图3 C/SnS/MoS₂ 和中间产物的形貌图和 C/SnS/MoS₂ 的元素分布图。(a) MoO₃ 纳米带的 SEM 图, (b) Sn-MOF/MoO₃ 的 SEM 图, (c) Sn-MOF/MoO₃ 的 TEM 图, (d) C/SnS/MoS₂ 纳米管的 SEM 图, (e) C/SnS/MoS₂ 纳米管的 TEM 图, (f) C/SnS/MoS₂ 纳米管的 HRTEM 图, (g) ~ (k) C/SnS/MoS₂ 的元素分布图

Fig. 3 Morphology diagram of C/SnS/MoS₂ and intermediate products and element distribution diagram of C/SnS/MoS₂ (a) SEM images of MoO₃ nanoribbons, (b) SEM image of Sn-MOF/MoO₃, (c) TEM images of Sn-MOF/MoO₃, (d) SEM images of C/SnS/MoS₂ nanotubes, (e) TEM images of C/SnS/MoS₂ nanotubes, (f) HRTEM diagram of C/SnS/MoS₂ nanotubes, (g) ~ (k) Element distribution diagram of C/SnS/MoS₂

C/SnS/MoS₂ 纳米管和形貌结构如图 3(d) 所示, 可以看出由 Sn-MOF/MoO₃ 纳米棒硫化后 SnS 形纳米片稳定地包覆在由 MoS₂ 纳米片组成的纳米管(图 3(e))。图 3(f) 中 C/SnS/MoS₂ 复合材料的 HRTEM 图像显示, 晶格间距为 0.286 nm 条纹与 SnS 的(111)平面匹配良好, 晶格间距为 0.647 nm 的条纹与 MoS₂ 的(002)平面匹配, 但是无定形碳并不明显, 这可能是由于碳含量太少的原因。图 3(g) ~ (k) 所示的元素

映射分析来确定元素组成和空间分布, 检测到的 C、Sn、Mo 和 S 元素均匀分布在 C/SnS/MoS₂ 复合材料中。这说明了有 Sn-MOF 构成而成的 C/SnS/MoS₂ 的分级结构纳米管不仅能够将 SnS 均匀的生长在纳米管的表面, 并且能够保留住表面纳米片结构, 并且由 MOF 生长而成的无定型碳也能有多孔结构, 从而提高比表面积。

图 4(a) 显示了 C/SnS/MoS₂ 纳米棒的 XRD 图, 可以清楚看出, C/SnS/MoS₂ 复合材料在 33.5°、58.4° 和 76.0° 处的衍射峰分别与二硫化钼的(101)、(110) 和(116)平面对应, 而其余的峰可以编入 SnS 标准卡片(PDF#39-0354)。这说明了在 C/SnS/MoS₂ 复合材料中, SnS 对 MoS₂ 纳米片包覆的完整程度高且结晶程度高。图 4(b) 为所制备 C/SnS/MoS₂ 纳米棒的拉曼光谱, SnS 的特征峰出现在 278 cm⁻¹ 处, 并且在 376 cm⁻¹ 和 404 cm⁻¹ 处出现了二硫化钼的 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 特征峰。而在 817 cm⁻¹ 和 993 cm⁻¹ 处的特征峰归因于 C-C 键和 C-S 键。此外, 通过比较复合材料的 D 峰和 G 峰可以看出, C/SnS/MoS₂ 复合材料的 ID/IG 比值等于 1, 表明在 C/SnS/MoS₂ 复合材料中的 C 是高度无序的, 有利于其传导电子。图 4(c) 展示了 C/SnS/MoS₂ 复合材料的氮气吸脱附曲线图和孔径分布图, 可以计算出材料的比表面积为 124.9286 m²/g, 平均孔径大小为 6.7032 nm²。所以由 Sn-MOF 硫化得到的 SnS 纳米片可以有效的提高整体的比表面积, 加大了材料与电解液的有效接触面积, 从而提升了导电能力。

如为了进一步探究 C/SnS/MoS₂ 复合材料的材料特性, 作者通过 x 射线光电子能谱(XPS)来对 C/SnS/MoS₂ 复合材料各个元素的化学状态进行测

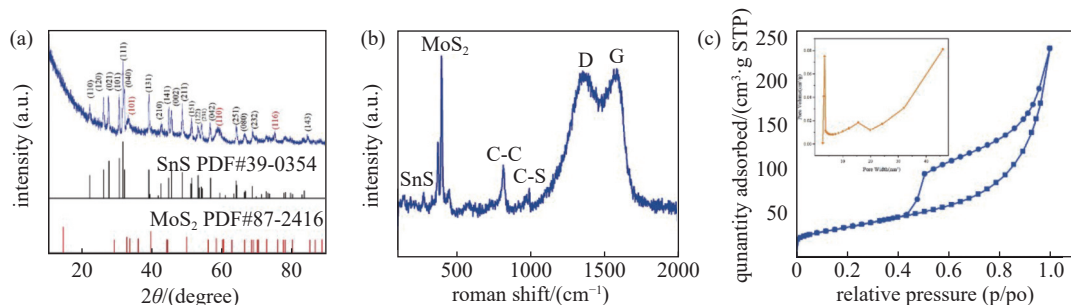


图4 C/SnS/MoS₂ 的 XRD、Raman、氮气吸脱附曲线和孔径分布图。(a) C/SnS/MoS₂ 纳米管的 XRD 图谱, (b) C/SnS/MoS₂ 纳米管的 Raman 图谱, (c) C/SnS/MoS₂ 纳米管的氮气吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. 4 XRD pattern, Raman pattern, nitrogen absorption desorption curve and pore size distribution of C/SnS/MoS₂ nanotubes. (a) XRD pattern of C/SnS/MoS₂ nanotubes, (b) Raman pattern of C/SnS/MoS₂ nanotubes, (c) Nitrogen absorption desorption curve and pore size distribution of C/SnS/MoS₂ nanotubes

试, 图 5(a) 中显示了材料的各个元素的存在, 表面材料中不含杂质。图 5(b) 中 226.6 eV 和 229.4 eV 分别对应着 Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Mo⁴⁺ 3d_{3/2}, 而 232.6 eV 则是对应着一些被氧化的 Mo⁶⁺。图 5(c) 中 162.2 eV 和 163.4 eV 对应 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 从图 5(d) 中可以看到在 486.9 eV 和 495.3 eV 则是对应着 Sn²⁺ 3d_{5/2}

和 Sn²⁺ 3d_{3/2}, 而在 485.7 eV 和 494.1 eV 的两个峰位则是对应着 Sn⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Sn⁴⁺ 3d_{3/2}, 这说明了 C/SnS/MoS₂ 复合材料的低碳量和高比表面积加速了材料与空气的接触, 从而导致材料被氧化。此外, 图 5(e) 和图 5(f) 显示了 C、O 元素在材料中的存在主要以 C-C 键和 C=O 键的形式。

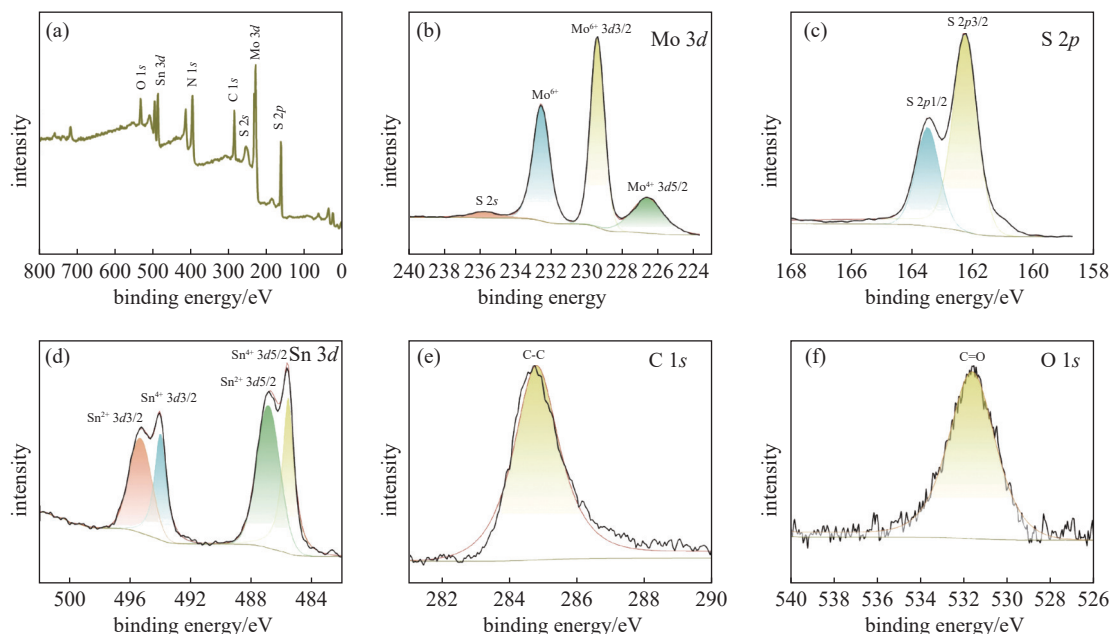


图5 C/SnS/MoS₂ 纳米管的 XPS 图谱。(a)总谱, (b) Mo 3d 图谱, (c) S 2p 图谱, (d) Sn 3d 图谱, (e) C 1s 图谱, (f) O 1s 图谱

Fig. 5 XPS spectrums of the C/SnS/MoS₂ nanotubes. (a) Score, (b) Mo 3d atlas, (c) S 2p spectrum, (d) Sn 3d spectrum, (e) C 1s map, (f) O 1s spectrum

如图 6(a) 为 C/SnS/MoS₂ 复合材料作为电极, 扫描速率为 0.5 mV/s 时的循环伏安曲线。在初始阴极扫描下, 在 1.21 V 处出现一个宽峰, 这归因于 SEI 层的形成, 而在 0.77 V 处出现一个还原峰, 这可能与插层反应 (反应 (1)) 有关, 在 0.25 V 处出现另一个宽峰, 这与 Li 和 Sn 的合金化有关 (反应 (2))。在第二次和第三次阴极扫描中, 在 1.24 V 处有一个还原峰, 归属于 MoS₂ 和 SnS 的分解 (反应 (3) 和反应 (4)), 而在 1.86 V 处的还原峰归属于 S 的还原反应 (反应 (5))。C/SnS/MoS₂ 复合材料的第二、第三 CV 曲线吻合较好, 表明复合材料具有良好的循环稳定性。在阳极扫描方面, 三个循环的 CV 图是一致的。首先是 1.96 V 和 2.30 V 处的高电位氧化峰, 对应 Mo 和 Sn 的氧化反应 (反应 (3) 和反应 (4))。此外, 0.72 V 和 0.84 V 的氧化峰可归因于 Li⁺ 从 Li_xSn 合金中分离 (反应 (2)), 出现多峰的原因是存在多个解离反应过程。氧化峰分别为 1.74 V 和 0.22 V,

分别对应于插入反应和 S 的氧化反应 (反应 (1) 和反应 (5))。各种电化学反应过程如下:

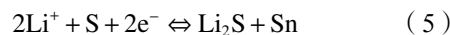
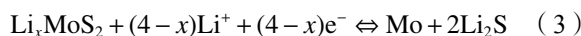
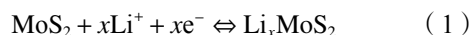


图 6(b) 是 C/SnS/MoS₂ 复合材料在 0.2 C 电流密度下的前三圈充放电曲线, 可以看出初始放电时在 1.2 V 左右有一个电压平台, 与 CV 曲线相符, 而其他充放电过程也基本和之前分析的情况相吻合。为了让 C/SnS/MoS₂ 复合材料电化学性能更具有参考性, 作者设置了 MoS₂ 和 C/SnS 作为对比样品。如图 6(c) 展示了所有样品的速率性能, C/SnS/MoS₂ 复合材料能在 0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 Ag⁻¹ 的电流密度下提供 1202.3、965.2、688.9、493.4、317.5

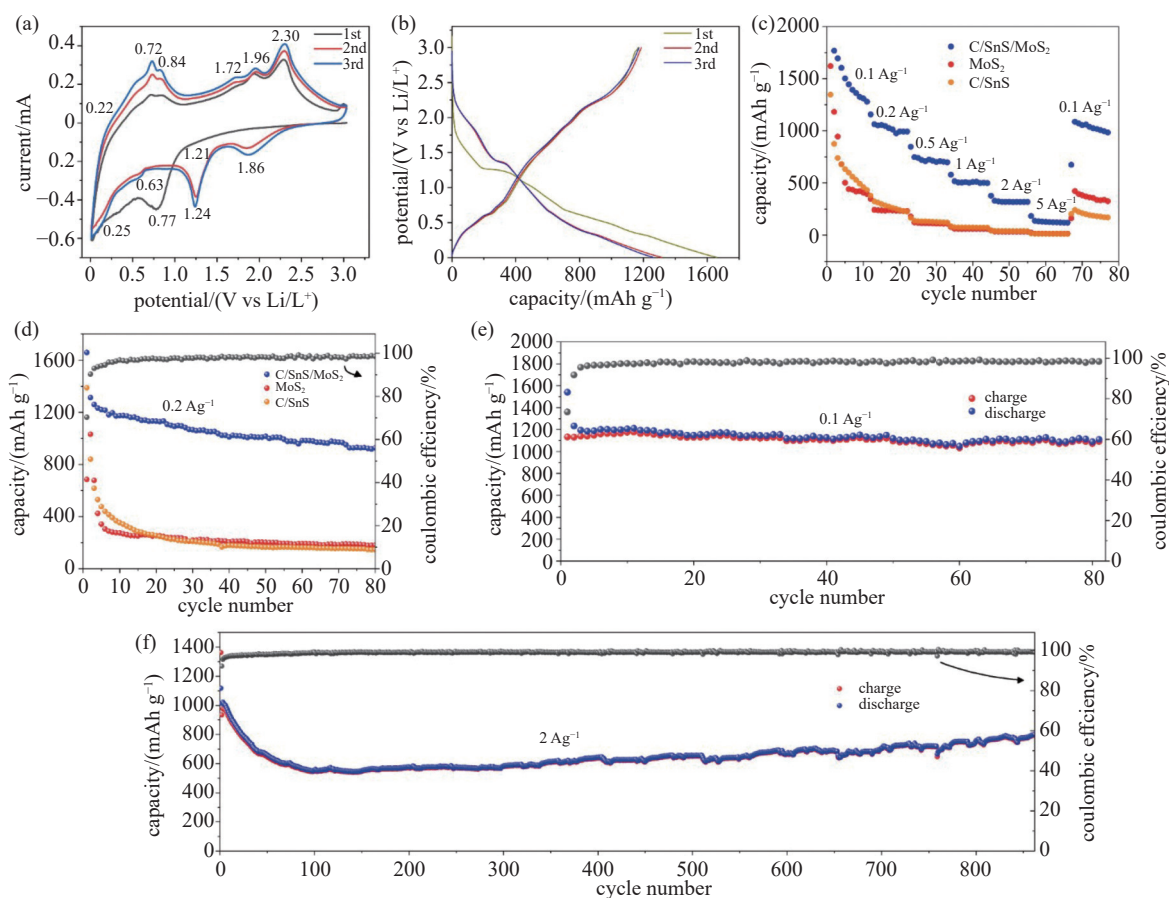


图6 C/SnS/MoS₂的电化学性能。(a) C/SnS/MoS₂纳米管的在0.5 mVs⁻¹前三圈的CV曲线,(b) C/SnS/MoS₂纳米管在0.2 Ag⁻¹条件下的放电/充电电压分布图,(c) C/SnS/MoS₂、MoS₂和C/SnS纳米片电极在0.1~5.0 Ag⁻¹不同循环速率下的速率性能,(d) C/SnS/MoS₂、MoS₂和C/SnS纳米片电极在0.2 Ag⁻¹和(e) 0.1 Ag⁻¹条件下的循环性能和相应的C/SnS/MoS₂的库仑效率,(f) C/SnS/MoS₂在2 Ag⁻¹高速率电流密度下的长期循环稳定性

Fig. 6 Electrochemical properties of C/SnS/MoS₂. (a) Initial three CV cycles at 0.5 mVs⁻¹ and (b) discharge/charge voltage profiles of C/SnS/MoS₂ nanotubes at 0.2 Ag⁻¹, (c) rate capability of C/SnS/MoS₂, MoS₂, and C/SnS nanosheet electrodes cycled at various rates from 0.1 to 5.0 Ag⁻¹, (d) cycling performance of C/SnS/MoS₂, MoS₂, and C/SnS nanosheet electrodes at 0.2 Ag⁻¹ and (e) 0.1 Ag⁻¹ and the corresponding Coulombic efficiency of C/SnS/MoS₂, (f) long-term cycling stability of C/SnS/MoS₂ under 2 Ag⁻¹ high-rate current densities

和119.9 mAhg⁻¹的放电比容量,并且当电流密度从5 Ag⁻¹回到0.1 Ag⁻¹的时候,C/SnS/MoS₂复合材料的放电比容量又回到了942.1 mAhg⁻¹,比容量的留存率达到了78.4%,而其他对比材料则是在几次循环后比容量急剧下降,这说明C/SnS/MoS₂复合材料比起其他的对比材料拥有更高的稳定性。图6(d)给出了所有样品在0.2 Ag⁻¹电流密度下的循环性能,可以看到C/SnS/MoS₂复合材料在80次循环后还有着927.2 mAhg⁻¹的放电比容量,说明了SnS与MoS₂的异质结结构在一定程度上加强了电化学性能。而图6(e)给出了复合材料在0.1 Ag⁻¹电流密度下的长循环性能,这时候的C/SnS/MoS₂复合材料

在80次循环后还有着1110.2 mAhg⁻¹的放电比容量,展现了出色的长循环性能。此外,图6(f)中展现了C/SnS/MoS₂复合材料在2 Ag⁻¹大电流密度下860次循环后保持801.7 mAhg⁻¹的放电比容量,体现了C/SnS/MoS₂复合材料在大电流密度下优越的长循环性能。这些性能表现可以归结于几点:1.SnS与MoS₂的异质结界面产生协同作用。2.保留外表面的纳米片结构提升了有效反应面积,加快了锂化反应。3.无定型碳防止了SnS和MoS₂从衬底上脱落,维持了整体的纳米管结构,加强了循环性能。

为了更好地探究C/SnS/MoS₂复合材料的电荷存储动力学,在此作者进行了不同扫描速率下的

CV 测量(图 7(a))。在不同速率的扫描下, 复合材料的 CV 曲线呈现不错的相似性。从 CV 曲线中的峰值电流(i)进行拟合, 它与扫描速率(v)遵循下列方程:

$$i = av^b \quad (6)$$

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad (7)$$

为拟合绘制曲线求斜率得到值(图 7(b)), 通过拟合获得四个峰的峰位值分别为 0.74、0.64、0.73 和 0.81。接近 1 或 0.5 表明电化学过程主要由电容或扩散控制, 因此 C/SnS/MoS₂ 复合材料的电荷动力学是两种行为相互作用的结果。可以用下面的公式来评估这两种行为:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (8)$$

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (9)$$

$k_1 v$ 表示电容行为的贡献, $k_2 v^{1/2}$ 表示扩散行为的贡献。 k_1 和 k_2 的值可以由式 (9) 的线性拟合来确定。图 7(c) 计算了在扫描速率为 0.8 mV/s 下, 赝电容的贡献比为 62.0% (面积比), 图 7(d) 计算了在不同扫描速率下, 赝电容的贡献比。在扫描速率为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 mV/s 时, 伪电容行为的贡献比分别为 45.5%、40.1%、59.7%、47.3%、62.0% 和 74.9%。可以看出, 这两种行为在低扫描速率下共同作用。在较大的扫描速率下, 赝电容行为逐渐占主导地位, 有利于加速 Li⁺ 地扩散。

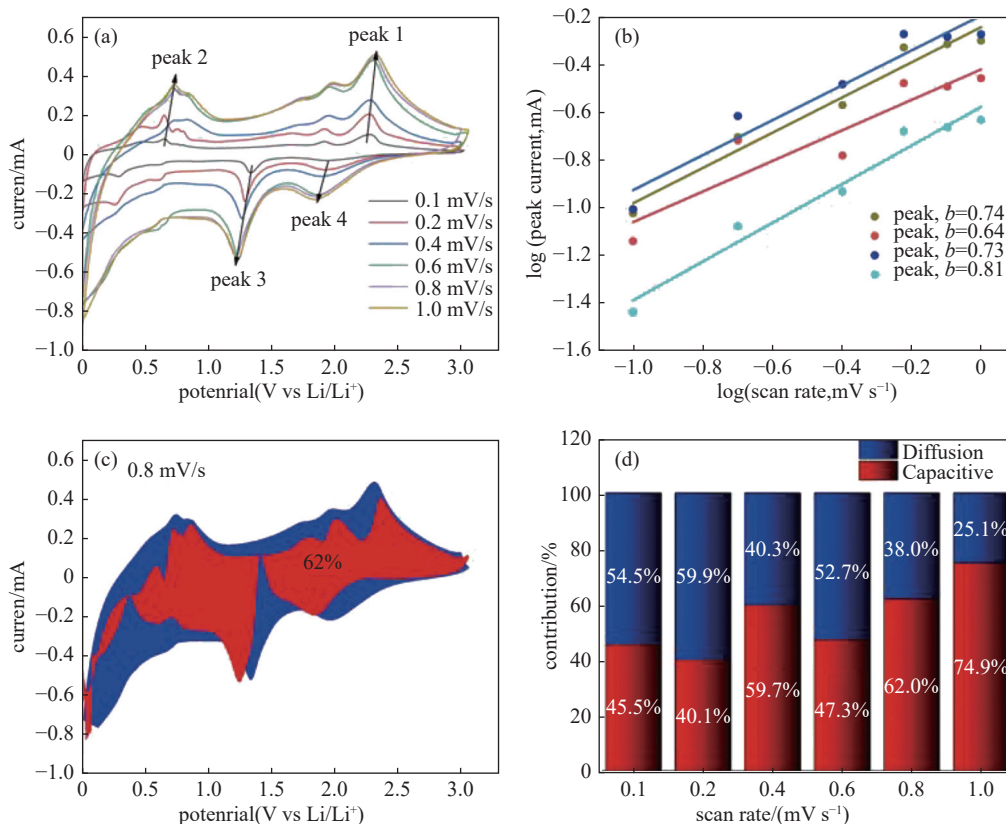


图7 C/SnS/MoS₂ 的电化学分析。(a) C/SnS₂/MoS₂ 在不同扫描速率下的 CV 曲线图, (b) 峰 1、2、3 和 4 对应的 $\log(i)$ 与 $\log(v)$ 曲线, (c) 在扫描速率为 0.8 mVs⁻¹ 时, 具有赝电容贡献(红色区域), (d) 在不同扫描速率下的电容贡献(百分比)

Fig. 7 Electrochemical analysis of C/SnS/MoS₂. (a) CV curves of the C/SnS₂/MoS₂ electrode at various scan rates ranging from 0.1 to 1 mVs⁻¹ and (b) the corresponding $\log(i)$ versus $\log(v)$ plots at peaks 1, 2, 3, and 4. (c) CV curve with the pseudocapacitive contribution (the red region) at a scan rate of 0.8 mVs⁻¹. (d) Capacitive contribution (in percentage) at different scan rates

如表 1 所示, 复合材料优异的锂存储能力不仅优于所制备的对比样品, 而且还胜过其他文献中所报道的相关的负极材料。相较于其他文献的材料, 本工作最大的优点在于在大电流长循环下的优异性能, 这得益于各组分的协同工作和高比表面积

结构。此外, 除了一维的纳米管结构, 本工作也可应用于其他结构的材料设计。

3 总结

总之, 作者采用 Sn-MOF 作为中间态合成了

表 1 C/SnS/MoS₂ 材料和其他相关文献材料的性能对比
Tab. 1 Performance comparison between C/SnS/MoS₂ materials and other related literature materials

电极材料	电流密度 (C)	循环圈数	容量 (mAhg ⁻¹)	参考文献
MoS ₂ @C/MoS ₂	0.1	150	838	[23]
Bowl-like C@MoS ₂	0.1	100	798	[24]
	1	200	526	
MoS ₂ /C	0.1	100	1129	[25]
	1	100	339	
MoS ₂ /Carbon	0.1	200	1079	[26]
	2	500	600	
MoS ₂ @SnO ₂ -SnS/C nanosheets	0.2	100	852	[27]
	0.5	200	741	
MoS ₂ @SnS-QDs/CNN	1	500	637	[22]
	0.2	80	1037	
SnS/MoS ₂ /C	2	1000	713	[28]
	0.5	100	726	
SnS/MoS ₂ /C@MoS ₂	1	200	655	[29]
	0.2	200	988	
MoS ₂ /SnS	5	1000	634	[30]
	0.1	80	1110	
C/SnS/MoS ₂	0.2	80	942	本工作
	2	860	801	

C/SnS/MoS₂ 的纳米管。该方法可以在包覆 C 层的同时保留表面的纳米片结构,增大了比表面积同时增加了活性位点,从而提高了电化学性能。在 0.1 Ag⁻¹ 电流密度下, C/SnS/MoS₂ 复合材料在 80 次循环后还保持着 1110.2 mAhg⁻¹ 的放电比容量。C/SnS/MoS₂ 复合材料在 2 Ag⁻¹ 大电流密度下 860 次循环后保持 801.7 mAhg⁻¹ 的放电比容量。而这种电化学性能的提高是 C/SnS/MoS₂ 复合材料各个组分的协同作用和材料结构的优异性的共同结果。这种材料合成方法可以为其他纳米结构材料的合成提供参考。

参 考 文 献

[1] Yu Z L, Xin S, You Y, et al. Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 14915–14922

[2] Wang H Q, Pan Q C, Wu Q, et al. Ultrasmall MoS₂ embedded in carbon nanosheets-coated Sn/SnO_x as anode material for high-rate and long life Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4576–4582

[3] Huang Y, Ding S Q, Xu S J, et al. Binder-free SnS₂ sheet

array with high sulfur vacancy concentration for enhanced lithium storage performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 409: 139979

[4] Ma M Z, Yao Y, Wu Y, et al. Progress and prospects of transition metal sulfides for sodium storage[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2020, 2(6): 314–337

[5] Schorr B N B, Kolesnichenko I V, Merrill L C, et al. Stable cycling of lithium batteries utilizing iron disulfide nanoparticles[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 11636–11643

[6] Jin R C, Jiang H, Wang Q Y, et al. Sb nanoparticles anchored on nitrogen-doped amorphous carbon-coated ultrathin CoS_x nanosheets for excellent performance in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51): 44494–44502

[7] Mahmood N, Zhang C Z, Hou Y L. Nickel sulfide/nitrogen-doped graphene composites: phase-controlled synthesis and high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1321–1328

[8] Zhang F F, Wang C L, Huang G, et al. FeS₂@C nanowires derived from organic-inorganic hybrid nanowires for high-rate and long-life lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 56–64

[9] Hu X, Li Y, Zeng G, et al. Three-dimensional network architecture with hybrid nanocarbon composites supporting few-layer MoS₂ for lithium and sodium storage[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1592–1602

[10] Wu H, Xia G L, Yu X B. Recent progress on nanostructured iron-based anodes beyond metal-organic frameworks for sodium-ion batteries[J]. *EnergyChem*, 2023, 5(1): 100095

[11] An C S, Yuan Y F, Zhang B, et al. Graphene wrapped FeSe₂ nano-microspheres with high pseudocapacitive contribution for enhanced Na-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(18): 1900356

[12] Fang G Z, Wang Q C, Zhou J, et al. Metal organic framework-templated synthesis of bimetallic selenides with rich phase boundaries for sodium-ion storage and oxygen evolution reaction[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5635–5645

[13] Chu J H, Han K, Yu Q Y, et al. Schottky junction and multiheterostructure synergistically enhance rate performance and cycling stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132994

[14] Ye B Q, Xu L, Wu W B, et al. Construction of hierarchical SnO₂@NC@MoS₂/C nanotubes for ultrastable lithium- and sodium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry &*

- Engineering, 2022, 10(10): 3166–3179
- [15] Lin Y M, Guo X D, Hu M J, et al. A MoS₂@SnS heterostructure for sodium-ion storage with enhanced kinetics[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(27): 14689–14698
- [16] Yang F P, Feng X F, Glans P A, et al. MoS₂ for beyond lithium-ion batteries[J]. *APL Materials*, 2021, 9(5): 050903
- [17] Zhang X D, Liu K L, Zhang S J, et al. Enabling remarkable cycling performance of high-loading MoS₂@Graphene anode for sodium ion batteries with tunable cut-off voltage[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 458: 228040
- [18] Saikia D, Dekka J R, Lin C W, et al. Ordered mesoporous carbon with tubular framework supported SnO₂ nanoparticles intertwined in MoS₂ nanosheets as an anode for advanced lithium-ion batteries with outstanding performances[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 380: 138195
- [19] Jiao Y C, Mukhopadhyay A, Ma Y, et al. Ion transport nanotube assembled with vertically aligned metallic MoS₂ for high rate lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1702779
- [20] Ye B Q, Xu L, Wu W B, et al. Encapsulation of 2D MoS₂ nanosheets into 1D carbon nanobelts as anodes with enhanced lithium/sodium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(9): 3329–3342
- [21] Zhen M M, Wang J, Guo S Q, et al. Vertically aligned nanosheets with MoS₂/N-doped-carbon interfaces enhance lithium-ion storage[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 285–294
- [22] Ke G X, Chen H H, He J, et al. Ultrathin MoS₂ anchored on 3D carbon skeleton containing SnS quantum dots as a high-performance anode for advanced lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126251
- [23] Sun H H, Wang J G, Zhang X Z, et al. Nanoconfined construction of MoS₂@C/MoS₂ core-sheath nanowires for superior rate and durable Li-ion energy storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5346–5354
- [24] Zhang X E, Chen X, Ren H J, et al. Bowl-like C@MoS₂ nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries: enhanced stress buffering and charge/mass transfer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(27): 10065–10072
- [25] Zhao G, Cheng Y L, Sun P X, et al. Biocarbon based template synthesis of uniform lamellar MoS₂ nanoflowers with excellent energy storage performance in lithium-ion battery and supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135262
- [26] Wu C H, Ou J Z, He F Y, et al. Three-dimensional MoS₂/Carbon sandwiched architecture for boosted lithium storage capability[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104061
- [27] Pan Q C, Zheng F H, Ou X, et al. MoS₂ encapsulated SnO₂-SnS/C nanosheets as a high performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 393–400
- [28] Pan K, Sun Y N, He X C, et al. Synergy ascension of SnS/MoS₂ binary metal sulfides on initial coulombic efficiency and stable capacity for lithium storage[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(28): 17332–17339
- [29] Veerasubramani G K, Park M S, Woo H S, et al. Closely coupled binary metal sulfide nanosheets shielded molybdenum sulfide nanorod hierarchical structure via eco-benign surface exfoliation strategy towards efficient lithium and sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 344–353
- [30] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14621–14627