

基于 Co_9S_8 纳米片层自组装高倍率放电性能的钠离子 电池负极材料结构调控研究

郭德才¹, 孙蕾^{2*}

1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045

2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819

DOI:10.61369/EPTSM.2025010024

摘 要 : Co_9S_8 因其出色的导电性、极性和低成本而被认为是一种有前景的钠离子电池负极材料。本研究通过低温溶液硫化工艺合成了由纳米片构建的 Co_9S_8 微球。当用作钠离子电池的电极材料时, 所获得的 Co_9S_8 纳米片组装微球表现出优异的电化学性能和明显的高电流密度下的循环性能, 在 20 A g^{-1} 的电流密度下, 600 次循环后, 放电容量为 435 mAh g^{-1} 。

关 键 词 : 钠离子电池; Co_9S_8 ; 纳米片; 微球

The Structure Design of High-Rate Discharge Performance Sodium-Ion Batteries Anode Based On The Self-Assembly of Co_9S_8 Nanosheets

Guo Decai¹, Sun Qiang^{2*}

1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd. Liaoning, Dalian 116045

2. Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819

Abstract : Co_9S_8 is regarded as a promising electrode material for advanced sodium storage because of its remarkable electrical conductivity, polar property and low cost. In this study, Co_9S_8 microsphere constructed by nanosheet was synthesized via a low-temperature solution-based sulfidation process. When using as electrode materials for sodium ion battery (SIB), the obtained Co_9S_8 nanosheets assembled microsphere exhibits excellent electro-properties and distinct high-rate cycling performance, giving a discharge capacity of 435 mA h g^{-1} at a current density of 20 A g^{-1} after 600 cycles.

Keywords : sodium-ion battery; Co_9S_8 ; nanosheet; microsphere

近年来,随着便携式电子产品、电动汽车和电动工具的快速发展,对具有快速充放电能力、低成本的储能电池系统的需求变得更加迫切^[1,2]。然而,当前已经规模化应用的锂离子电池存在锂资源大量消耗和资源分布不均的问题,锂资源的枯竭,将会导致动力电池价格的增加,亟需开发新一代低成本的可替代电源技术体系^[3,4]。众所周知,在元素周期表中,钠属于锂的同一主族元素,这两种金属元素具有相似的物理和化学性质,而且钠具有许多独特的优势,例如丰富的自然储量(钠的元素含量约为23000ppm,而地壳中锂的丰度仅为17ppm)、低廉的成本,以及世界各地资源的均匀分布^[5]。因此,钠离子电池被认为是最有希望取代锂离子电池的新型电池系统^[6]。然而,钠的分子量比锂重,这使得钠离子电池的重量和体积能量密度与锂离子电池相比,还需要进一步提升^[7]。此外,钠离子半径大与锂离子半径,其在电极中的导致扩散动力学缓慢、理论容量低,远不能满足当前动力电池市场需求高比能电池的需求^[8,9]。所以,如何提高钠离子电池的电化学性能,特别是离子扩散动力学,已成为其发展的一个难题。

目前,钠离子电池正极材料的技术开发方面,借鉴锂离子电池正极材料的技术方案,已经形成了较为完善的科学技术体系并形成产业化技术。但是,在钠离子电池的负极材料技术开发方面,研究者进行了大量研究并取得了系列进展,如何进一步提高负极材料的比容量,从而提高钠离子电池的比能量是当前钠离子电池的重要研究领域之一^[10,11]。目前,用于锂离子电池的石墨负极材料,由于石墨层间距与钠离子半径不匹配,半径较大的钠离子难以嵌入到石墨层间,导致钠-石墨系统的热力学性能稳定性较差^[12,13]。因此,迫切需要探索具有高比容量和快速离子传输动力学的新型钠离子电池负极材料。其中,过渡金属硫化物,例如: Co_3S_4 ^[14]、 ZnS ^[15]、 ReS_2 ^[16]和 Co_9S_8 ^[17,18],其作为钠离子电池负极材料,其对钠离子的存储机制是转换反应机制。这种基于转换反应机制的电极材料,因过渡金属硫化物固有的开放框架结构、较大的层间距和较弱的范德华相互作用,可以实现对钠离子的快速传输。因此,过渡金属硫化物电极材料,本质上具有快的钠离子传输动力学特征。在所有的过渡金属硫化物材料中, Co_9S_8 因其高的电化学活性、储量丰富和低成本而被视为钠离子电池的理想转换机制负极材料^[17,18]。但是, Co_9S_8 负极材料在钠离子电池中的实际应用,受制于 Co_9S_8 材料较低的电子导电率和严重的

粉化问题的制约, 这些问题是因为过渡金属硫化物与钠离子化合过程中 Co_9S_8 晶胞结构的巨大体积膨胀 / 收缩引起的。

通过对 Co_9S_8 进行结构调控和组分优化, 以解决上述问题, 从而实现 Co_9S_8 在钠离子电池负极中优异的循环稳定性和倍率性能。 Co_9S_8 结构优化的常用方法是设计具有各种形态的新型纳米结构 (如球形、中空结构、纳米纤维 / 纳米管和纳米片 / 纳米板), 以缩短钠离子扩散距离, 提高钠储存性能^[19,20]。本文中, 我们报道了一种通过低温溶液法硫化合成片状 Co_9S_8 自组装微球的技术研究。定制化设计及制备三维 Co_9S_8 微球, 微球结构中结合了三维网络、纳米片和微米级结构的几种策略。因此, 微球作为钠离子电池负极材料显示出高的倍率性能和长循环寿命。

一、实验部分

(一) 钴前驱体的制

首先, 将 0.015 摩尔的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.15 摩尔的 $\text{CH}_3\text{COO}-\text{Na}$ 溶解在 120 毫升乙二醇中。为确保所有完全溶解, 将混合物置于磁力混合器上并搅拌 30 分钟。将最终完全溶解的溶液转移并密封到容量为 150 ml 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中。将高压反应釜置于鼓风干燥炉中加热至 200°C 并恒温保持 8 小时。收集高压釜底部的固体, 用乙醇和水洗涤四次。最后, 通过 80°C 真空干燥, 得到钴前驱体。

(二) Co_9S_8 纳米片组装微球的合成

将 200mg 上述合成的钴前驱体和 1.7mol 硫化试剂 (硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)、硫化钠 (Na_2S) 或硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2)) 溶解在 80ml 水中。然后将溶解的溶液转移并密封到容量为 100ml 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中。将高压反应釜加热至 160°C 并保持 4 小时。通过离心获得最终产物, 用水洗涤, 最后 80°C 真空干燥, 制备得到 Co_9S_8 微球产物。

(三) 电化学表征

使用 CR2032 纽扣电池对制备的产品进行电化学测量, 在充有高纯氩气的手套箱中组装纽扣电池组装。将质量百分含量为 70wt% 的活性材料、20wt% 的 Super-P 导电碳和 10wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的混合物分散到 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中。然后将浆料刮涂在厚度为 $200\mu\text{m}$ 的铜箔上, 在真空中干燥至少 12 小时以去除多余的溶剂, 并在 10 MPa 的压力下压制。电极中活性材料的质量负载约为 $1 \sim 2\text{mg cm}^{-2}$ 。电解质为 1.0 M 的 NaCF_3SO_3 (溶剂为二甘醇二甲醚), 隔膜为玻璃纤维 (GF/F)。使用 Land CT2001A 电池测试系统在 $0.01\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 的电压范围内对组装的纽扣电池进行充放电循环测试。

二、结果和讨论

本研究工作中, 我们通过两步溶剂热合成获得了 Co_9S_8 纳米片自组装微球。第一步溶剂热反应合成了钴前驱体。在合成过程中, 使用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为钴源, 使用沸点相对较高的乙二醇 (EG) 作为溶剂和还原剂, 使用 CH_3COONa 作为助剂。第二步通过对钴前驱体的溶剂热硫化反应获得 Co_9S_8 材料。我们分别考查了 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 、 Na_2S 或 CH_3CSNH_2 三种材料为硫源, 采用低温溶液硫化工艺合成 Co_9S_8 纳米片自组装微球, 分别命名为 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 。

我们利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察了所制备的三个样品的结构和形态。如图 1 所示, 在低放大倍率的 SEM 图像中 (图 1a、c 和 e), 三个样品都呈现微米尺寸的球状结构, 粒径约为 $2 \sim 3\mu\text{m}$, 微球由纳米片组装而成。在高放大倍数的 SEM

图像中 (图 1b、d 和 f), 可以清楚地看到厚度约为 $20 \sim 30\text{nm}$ 的纳米片结构。研究发现, 使用 CH_3CSNH_2 作为硫源所制备的 Co_9S_8 样品显示出比样品 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 更厚的片层结构特征, 这是因为 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 溶液和 Na_2S 溶液都是碱性的, 在溶液硫化过程中会蚀刻钴前体。我们认为片层结构将为钠离子的转换反应提供稳定的骨架以及快速的钠离子传输过程, 以保持 Co_9S_8 材料电化学性能。

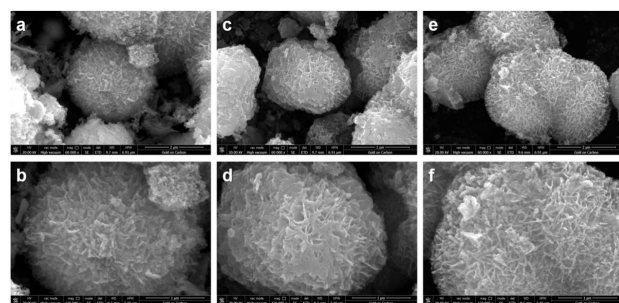


Figure 1. SEM images of the three Co_9S_8 nanosheets assembled microsphere samples: (a, b) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, (c, d) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ and (e, f) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$.

图 1. (a, b) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, (c, d) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 和 (e, f) $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 的 SEM 形貌图

我们进一步采用 XRD 解析了三个 Co_9S_8 样品的晶体结构。 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 这两个样品的所有衍射峰都可以归属为立方相 Co_9S_8 。而样品 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 显示出比其他两个样品更强的峰强度, 表明 Co_9S_8 的晶体结构更完整, 结晶度更高, 这可能是因为样品纳米片结构较厚。

在 $0.01\text{V} \sim 3.0\text{V}$ (vs. Na^+/Na) 的电压窗口内研究了三种 Co_9S_8 微球样品的电化学性能。恒电流放电-充电电压曲线可以有效地表征钠储存过程的氧化 / 还原过程。如图 2a、b 和 c 所示, 三个样品的初始放电曲线在 0.75V 左右出现较大的放电平台, 这可能是由于 Co_9S_8 ($\text{Co}_9\text{S}_8 + 16\text{Na}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 9\text{Co} + 8\text{Na}_2\text{S}$) 和部分电解液溶剂在 Co_9S_8 表面形成的固体电解质界面 (SEI) 层。在初始循环后, 放电平台增加到约 1.0V , 这可能是由于电极极化减少造成的。约 1.75V 的充电平台可能是由于 Co 的氧化。在三个样品中, $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 材料具有最高的首次放电 / 充电容量, 为 $725/614\text{mAh g}^{-1}$, 初始库仑效率为 85%, 这表明其具有优异的电化学性能。经过计算, 第二次和第三次循环的库伦效率分别为 99% 和 100%。 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 的初始放电 / 充电容量分别为 $586/506\text{mAh g}^{-1}$ 和 $606/496\text{mAh g}^{-1}$, 对应的库伦效率分别为 86% 和 82% (图 2b 和 c)。

如图 2d 所示, $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 在 100 、 200 、 500 、 1000 、 2000 和 5000mA g^{-1} 的电流密度下分别获得 540 、 370 、 226 、 140 、 83 和 46mAh g^{-1} 的比容量。此外, 当电流密度重置为 100mA g^{-1} 时, 材料的放电比容量恢复到 280mAh g^{-1} 。然而, 在相同的电流密度下, $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{Na}_2\text{S}$ 电极仅分

别提供 432、304、182、115、76 和 50 mAh g⁻¹ 以及 435、374、263、166、98 和 54 mAh g⁻¹ 的可逆比容量。样品较厚的片层结构具有更好的稳定性,在钠离子与 Co₉S₈ 进展转换反应过程中,有利于材料结构完整性的保持,从而获得了优异的倍率性能。

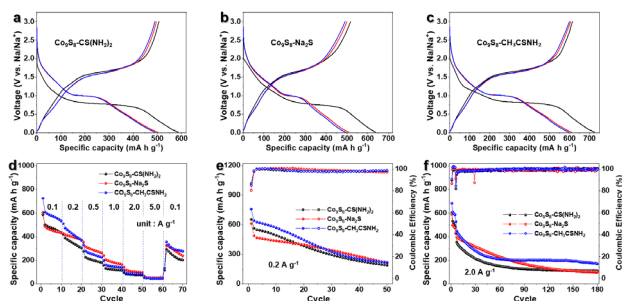


Figure 2. Galvanostatic discharge-charge voltage profiles in the first three cycles at a current density of 100 mA g⁻¹ of sample (a) Co₉S₈-CS(NH₂)₂, (b) Co₉S₈-Na₂S and (c) Co₉S₈-CH₃CSNH₂; (d) Rate performance and cyclic performance at (e) 0.2 A g⁻¹ and (f) 2.0 A g⁻¹.

图2. 样品 (a) Co₉S₈-CS (NH₂)₂、(b) Co₉S₈-Na₂S 和 (c) Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 在 100 mA g⁻¹ 电流密度下的前三个循环中的恒流放电-充电电压曲线; (d)、(e) 0.2 A g⁻¹ 和 (f) 2.0 A g⁻¹ 时的倍率性能和循环性能。

进一步我们研究了材料的循环稳定性与材料结构的关系。图2e比较了在电流密度为 0.2 A g⁻¹ 时的循环性能和库伦效率。Co₉S₈-CS (NH₂)₂、Co₉S₈-Na₂S 和 Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 的初始库伦效率分别为 87%、81% 和 85%。经过几个周期后,库伦效率均稳定在 100% 左右。值得注意的是,Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 在 50 次循环后的比容量为 220 mAh g⁻¹, 高于 Co₉S₈-CS (NH₂)₂ (190 mAh g⁻¹) 和 Co₉S₈-Na₂S (212 mAh g⁻¹)。在五次恒流充放电循环后,在从 0.1 到 2.0 A g⁻¹ 的电流密度下对样品进行了进一步研究 (图2f)。Co₉S₈-CS (NH₂)₂、Co₉S₈-Na₂S 和 Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 的初始放电比容量分别为 602、589 和 683 mAh g⁻¹。在接下来的几个循环中,Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 的放电比容量逐渐衰减,然后在 170 mAh g⁻¹ 左右保持稳定,直到 180 次循环。然而,Co₉S₈-CS (NH₂)₂ 在 180 次循环后的容量仅为 110 mAh g⁻¹, Co₉S₈-Na₂S 的容量损失严重,在 180 次周期后只能保持 100 mAh g⁻¹。因此,与 Co₉S₈-CS (NH₂)₂ 和 Co₉S₈-Na₂S 相比,Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 表现出更高和稳定循环性能。我们认为材料由较厚的片层结构组装成的纳米球,其在充放电循环过程中具有更高的结构稳定性,因此表现出材料较高的电化学循环稳定性。

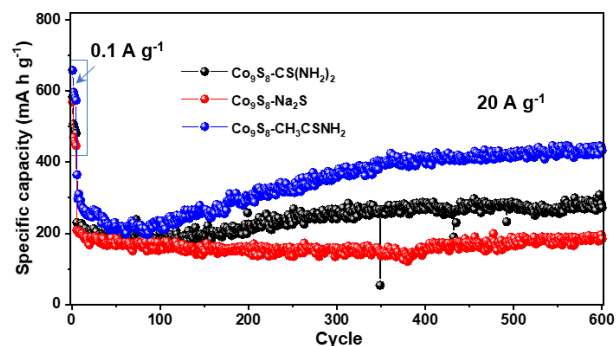


Figure 3. Cyclic performance at 20 A g⁻¹ of the three Co₉S₈ nanosheets assembled microsphere samples vulcanized by using CH₃CSNH₂, Na₂S and CS(NH₂)₂, respectively.

图3. 分别使用 CH₃CSNH₂、Na₂S 和 CS (NH₂)₂ 硫化的三个 Co₉S₈ 纳米片组装的微球样品在 20 A g⁻¹ 下的循环性能。

此外,我们在更高电流密度下比较了材料的长循环稳定性,以进一步阐明厚片层结构与长循环稳定性的优势。如图3所示,

在 0.1 A g⁻¹ 的电流密度下对电极材料进行小电流密度下激活 5 个循环后,在 20 A g⁻¹ 高电流密度下,三个样品中 Co₉S₈-CH₃CSNH₂ 在 600 个循环后仍能保持 435 mAh g⁻¹ 的高可逆比容量。在循环过程中,放电和充电容量逐渐增加,这可归因于 Co₉S₈ 的激活和金属硫化物材料中通常观察到的伪电容行为的贡献。另外两个样品,Co₉S₈ CS (NH₂)₂ 和 Co₉S₈-Na₂S, 分别只能获得 272 和 185 mAh g⁻¹ 的比容量。这可能是由于较薄的片层骨架无法抑制高速循环过程中的体积变化,导致容量低。

三、结论

我们通过简单的两步水热法成功合成了 Co₉S₈ 纳米片自组装微球。通过调整硫化剂的种类,获得了不同片层厚度的 Co₉S₈ 纳米片自组装微球。较厚纳米片层有利于自组装微球整体结构在电化循环过程中稳定性的保持,使用 CH₃CSNH₂ 硫化的样品表现出优异的循环稳定性和突出的倍率性能,在 20 A g⁻¹ 的电流密度下,600 次循环后,放电比容量约为 435 mAh g⁻¹。本研究对转换反应机制钠离子电池负极结构设计给出了一定的指导性规律,即通过对材料一级结构的片层厚度调控,可以有效提高由一级结构自组装形成的二级球状结构的电化学稳定性,通过对电极材料微纳结构的设计和调控,可以显著提高电极材料循环稳定性和贝利性能,从而为高性能钠离子电池的开发提供电极材料技术支撑。

参考文献

- [1] J. Chen, D. H. C. Chua, P. S. Lee, *Small Methods* 2020, 4, 1900648.
- [2] C. Chen, M. Wu, J. Liu, Z. Xu, K. Zaghib, Y. Wang, *J. Power Sources* 2020, 471, 228455.
- [3] H. Yang, R. Xu, Y. Yao, S. Ye, X. Zhou, Y. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1809195.
- [4] L. Zhang, W. Wang, S. Lu, Y. Xiang, *Adv. Energy Mater.* 2021, 2003640.
- [5] X. Zhao, F. Gong, Y. Zhao, B. Huang, D. Qian, H.-E. Wang, W. Zhang, Z. Yang, *Chem. Eng. J* 2020, 392, 123675.
- [6] X. Liu, L. Tang, Z. Li, J. Zhang, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Y. Xia, Y. Cao, X. Ai, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 18940.
- [7] Y. Liu, Y. Fang, Z. Zhao, C. Yuan, X. W. Lou, *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1803052.
- [8] H. Han, X. Chen, J. Qian, F. Zhong, X. Feng, W. Chen, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *Nanoscale* 2019, 11, 21999.
- [9] H. Huang, R. Xu, Y. Feng, S. Zeng, Y. Jiang, H. Wang, W. Luo, Y. Yu, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1904320.
- [10] L. Shen, Y. Wang, F. Wu, I. Moudrakovski, P. A. Aken, J. Maier, Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 7238-7243.
- [11] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.* 2014, 5, 4385.
- [12] Z. Chen, R. Wu, M. Liu, H. Wang, H. Xu, Y. Guo, Y. Song, F. Fang, X. Yu, D. Sun, *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1702046.
- [13] W. Liu, X. Yuan, X. Yu, *Nanoscale* 2018, 10, 16675.
- [14] H. Li, H. Yang, Z. Sun, Y. Shi, H.-M. Cheng, F. Li, *Nano Energy* 2019, 56, 100-108.
- [15] Y. Zhang, P. Wang, Y. Yin, X. Zhang, L. Fan, N. Zhang, K. Sun, *Chem. Eng. J* 2019, 356, 1042-1051.
- [16] M. Mao, C. Cui, M. Wu, M. Zhang, T. Gao, X. Fan, J. Chen, T. Wang, J. Ma, C. Wang, *Nano Energy* 2018, 45, 346-352.
- [17] Y. Zhang, N. Wang, P. Xue, Y. Liu, B. Tang, Z. Bai, S. Dou, *Chem. Eng. J.* 2018, 343, 512-519.
- [18] M. Yin, X. Feng, D. Zhao, Y. Zhao, H. Li, W. Zhou, H. Liu, X. Bai, H. Wang, C. Feng, Q. Jiao, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 6122-6130.
- [19] H. Zhou, J. Hua, *Mater. Lett.* 2017, 195, 26-30.
- [20] J. Huang, X. Tang, Z. Li, K. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 532, 407-415.