金属硫化物在可充电电池中的研究进展

HPSTR
1064-2021

惠康龙[a,b]　傅继澎[b]　高　涤[a*]　唐明学[b*]

([a]上海电力大学物理系　上海 200090;[b]北京高压科学研究中心　北京 100094)

摘　要　低成本、长寿命、高安全性、高性能且易于大规模生产的锂/钠离子电池已被证实为重要的二次储能设备。电极材料对锂/钠电池性能与循环寿命影响极大,金属硫化物由于具有高比容量和低电势而极具潜力成为锂/钠离子电池负极材料。在电化学循环过程中,由于金属硫化物容易产生穿梭效应和体积变化,从而电极材料结构被破坏,进一步导致电池容量衰退、稳定性降低。本文总结了多种金属硫化物的微观结构调控策略,从三维空间构建到与其它材料的复合,增强了电极的导电性和减缓体积变化带来的负面影响,进而获得性能优异的金属硫化物负极材料。通过对金属硫化物的结构与性能的讨论,对其研究前景进行了积极的展望。

关键词　金属硫化物;锂离子电池;钠离子电池;电化学性能;构效关系

中图分类号:O613　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2020)12-1384-19

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2020.12.200190

由于相对低成本、较长寿命、高工作电压、高能量密度且易于大规模生产,锂离子电池(LIBs)已被广泛应用于手机电池、笔记本电脑电池等便携式能源存储领域,并且逐渐在电动汽车、轮船飞机等大型设备中发展应用[1-4]。但是锂金属与锂盐的开采制备成本高,通过设计性能优异的电极材料,可以改善锂离子电池的电化学性能与使用寿命,从而提高锂资源的利用率;此外,寻找与锂相似的替代元素,也可以减缓解决锂资源不足与高成本难题。钠与锂同族,二者的物理与化学性质有许多相似之处,且钠资源丰富、成本低廉,所以钠离子电池(SIBs)有极大研究价值[4]。与锂离子电池相比,钠离子电池标准电势较高、原子质量较高、离子半径较大,因此,钠离子电池质量能量密度低于锂离子电池,且充放电速率比较慢。

对于锂/钠离子电池,负极材料决定着电池的工作电压、容量、倍率和循环性能等。理论上,金属锂或钠单质可作为电池负极而提供最优的电压输出和比电容。但是,由于锂/钠枝晶的形成和生长将穿透电池隔膜而造成短路,从而引起电池失效和安全隐患。进而阻止了锂或钠金属单质作为负极的产业化和商用。目前,广泛应用的电池负极材料一般采取石墨,其理论容量比较低(372 mA·h/g)。其次,电池组装或使用不当,也会在石墨局部产生枝晶。石墨炔作为锂/钠离子电池负极材料也有大量研究[5]。因此,寻找性能更加优异的负极材料已迫在眉睫。近年来,金属硫化物已被证实为理论容量高、机械性能好,是极具潜力的锂/钠离子电池负极材料[6]。然而,金属硫化物电导率差,工作中产生的多硫化物容易产生穿梭效应,加之该类材料体积膨胀变化大等缺点,导致电池容量快速衰减、循环稳定性降低。多维空间结构的构建以及与其它材料的复合,有效抑制了上述问题并获得性能优异的负极材料[7-9]。本文将讨论多种金属硫化物的微观调控和构效改善,概述近几年金属硫化物及其改性材料作为锂/钠离子电池负极材料的研究进展。首先,将简要介绍金属硫化物作为负极的工作原理;其次,将选取几种具有代表性的金属硫化物负极材料的制备及工作机制;最后,将总结和展望此类硫化物的现状和发展趋势。

2020-06-17 收稿,2020-07-06 修回,2020-08-18 接受

国家自然科学基金(2197040727)项目资助

通讯联系人:唐明学,研究员; Tel:010-56899111; E-mail:mingxue.tang@hpstar.ac.cn; 研究方向:金属离子电池材料的合成及工作机制

共同通讯联系人:高涤,教授; Tel:021-61655165; E-mail:gaotian@shiep.edu.cn; 研究方向:新型能源材料与器件

1　金属硫化物电化学储能材料的工作原理

1.1　锂/钠离子电池工作原理

锂/钠离子电池主要由正、负极材料,隔膜与电解液等 4 个部分组成,其放电时工作原理如图 1 所示。放电时,锂/钠离子从负极材料中脱出,穿过电解液和隔膜后嵌入到正极材料,从而实现化学能转变成电能。充电时锂/钠离子运动方向正好相反,在外电场条件下,锂/钠离子由正极材料穿过隔膜与电解液嵌入负极材料,实现电能转变成化学能。

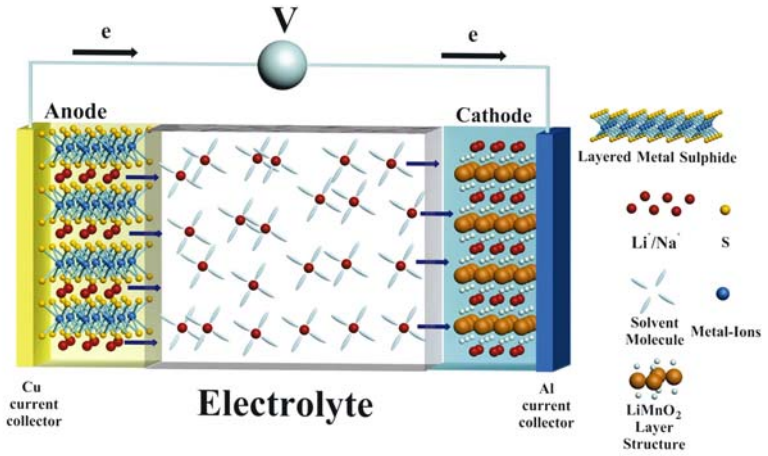

图 1　锂/钠离子电池放电工作原理示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the discharge principle of lithium/sodium ion battery

1.2　负极金属硫化物电化学循环机制

金属硫化物负极材料在反应过程中存在嵌入脱出反应与转化反应这两种反应机制。对于嵌入脱出反应,在放电过程中,锂/钠离子嵌入到金属硫化物材料的体相结构中;在充电过程中,锂/钠离子又从金属硫化物材料中脱出。这种反应机制可逆,通常会改变金属的氧化态,但对金属硫化物的结构框架改变很小。转化反应机制则是指金属硫化物可以通过转化反应与锂/钠离子反应,通常金属硫化物的储锂/钠能力便是基于转化反应机制或者连续的锂/钠离子嵌入、转化反应两种机制,这与相应的金属氧化物反应相似,在放电过程中,发生的转化反应如式(1)所示:

$$M_xS_y + 2yX + 2ye^- \longrightarrow xM + yX_2S \tag{1}$$

而充电过程中,转化反应如式(2)所示:

$$xM + yX_2S \longrightarrow M_xS_y + 2yX + 2ye^- \tag{2}$$

总的化学反应如式(3)所示:

$$M_xS_y + 2yX + 2ye^- \rightleftharpoons xM + yX_2S \tag{3}$$

其中,M 为 Fe、Ni、Co、Cu、Sn 等金属元素;X 为 Li^+ 或者 Na^+。

相比金属氧化物和纯硫电极来说,金属硫化物的导电性更高,且循环稳定性更好,一部分金属硫化物还具有二维层状结构[10],这种层状结构的层空间有利于容纳更多的锂/钠离子嵌入脱出。此外,这种层状结构的金属硫化物的层间范德华力较弱,且金属离子与硫离子共价键作用力较强,这抑制了金属硫化物层间在 Z 轴方向上的堆叠,从而降低材料的厚度,缩短 Li^+/Na^+ 的迁移距离,促进转化反应的进行。

虽然金属硫化物拥有自身的优势,但是也存在一些缺点:1)比起石墨烯导电性较差;2)在充放电过程中频繁的 Li^+/Na^+ 的嵌入/脱出会引起材料结构破碎粉化、生成引起内阻的固态电解质界面(SEI)膜与体积膨胀严重等问题,尤其对于离子半径较大的钠离子电池反应过程中更加明显;3)在充放电反应过程中,存在多硫化物穿梭效应,即金属硫化物粉化的颗粒与副反应生成的多硫化物(Li_2S_x, $x>2$)会进

入电解液中并向锂金属电极扩散,最终与锂金属反应造成库伦效率降低、电池容量与寿命减少等问题。为解决这些问题,研究人员通过制备纳米材料[11-28]、与碳基材料复合[11-12,14-22,25-26,28-36]、制备合金材料[37-38]和与金属硫/氧化物构建异质结构[11,18,22,39-41]等方法,从而获得电化学性能良好的金属负极材料。

2 金属硫化物负极材料研究进展

金属硫化物负极材料可以根据结构特点分为层状结构与非层状结构两类,其中具有层状结构的金属硫化物包括硫化钼[11-12,30-31]、硫化钨[13-14]、硫化锡[15-18]和硫化钛[19-22]等材料,而非层状结构的金属硫化物包括硫化铁[23-24,34-35]、硫化镍[36,39,42-43]、硫化钴[25-26,40]和硫化铜[27-28,44]等材料,下面将依次具体介绍各类金属硫化物材料。

2.1 硫化钼及其复合材料

常见的硫化钼负极材料是二硫化钼(MoS_2),它是由2个S层和1个Mo层(S—Mo—S)通过范德华力结合在一起的二维(2D)层状结构(参考图1)。这种构型有利于锂/钠离子的嵌入/脱出,并且还对缓和体积膨胀和固定多硫化物有积极作用[29]。纯 MoS_2 的理论容量可达(670 mA·h/g),远优于石墨阳极的理论容量(372 mA·h/g)。MoS_2 材料的缺点是导电性与结构稳定性差,在钠离子电池中表现尤为明显。解决这些问题的有效策略有:1)与碳基材料耦合以提高导电性[11-12,30-31];2)与具有不同带隙的材料杂化以促进组分之间的电荷转移;3)构建合理微/纳米或异质结构或增加 MoS_2 的层间距等[11]。

Han 等[31]通过一种简单的自模板法制备出分层多孔 MoS_2-C 空心菱形负极材料(MCHR),如图2所示。MCHR 是由无定形碳和空心菱形 MoS_2 纳米片组装而成的,在钠离子电池中,所制备的 MCHRS 负极材料在 0.1 A/g 电流密度下的可逆容量为506 mA·h/g,在 10 A/g 的超高电流密度下可逆容量达310 mA·h/g,并在3000次循环中表现出优异的稳定性。这是因为碳质材料可以有效地提高 MoS_2 电极

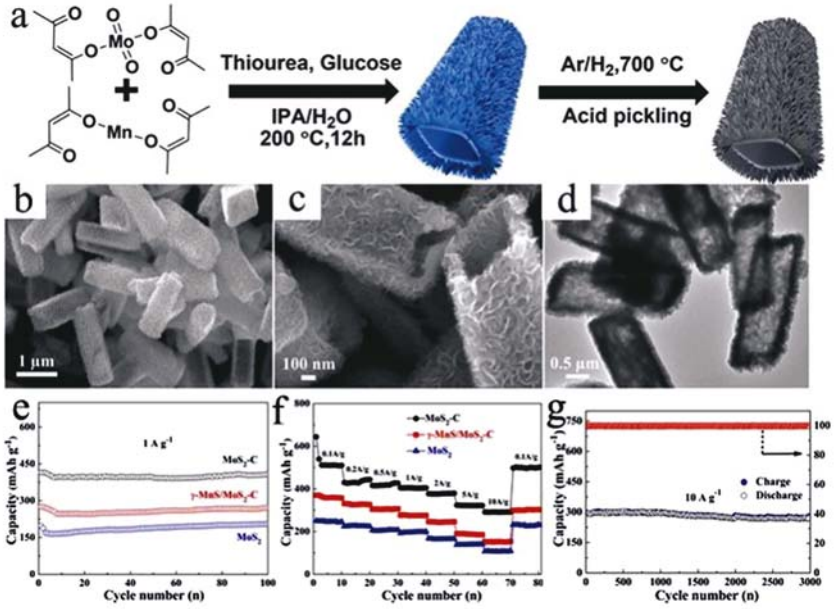

图2 (a)MoS_2-C 空心菱形(MCHR)复合材料制备示意图;(b-c)MCHR 复合材料的 SEM 图;(d)MCHR 复合材料的 TEM 图;(e)MCHR 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环100次的电化学性能;(f)MCHR 复合材料的倍率性能;(g)MCHR 复合材料 10 A/g 电流密度下循环3000次的电化学性能[31]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of preparation of MoS_2-C hollow diamond-shaped (MCHR) composites; (b-c) SEM image of MCHR composites; (d) TEM image of MCHR composites; (e) Electrochemical performance of MCHR composites after 100 cycles at 1 A/g; (f) Rate performance of MCHR composites; (g) Electrochemical performance of MCHR composites after 3000 cycles at 10 A/g[31]

的电子导电性,保护电极不发生副反应。中空的分级结构可以提高反应动力学活性,缩短钠离子的扩散距离,减小体积变化,以保证高倍率和长循环性能。

Yang 等[11]以 MoO_3纳米棒为起始自组装模板,原位制备掺氮碳涂层多孔 MoS_2/Mo_2N 管状异质结构($MoS_2/Mo_2N/C$),如图 3 所示。在锂离子电池中,所制备的材料 0.1 A/g 电流密度下循环 200 次保持了高达945 mA·h/g的比容量,即使在大电流密度下也表现出良好的稳定性(在 2 A/g 电流密度下循环 300 次循环容量保持率为 93%)和优异的倍率性能(在 5 A/g 电流密度下保持575 mA·h/g的比容量),这是由于层次化多孔管状 $MoS_2/Mo_2N/C$ 纳米结构的独特优势,Mo_2N 和掺氮碳涂层为材料提供了较高的导电性,促进了骨架内的电子和离子转移,并为放电/充电过程中的体积膨胀提供了内部空隙。此外,Mo_2N 的高机械强度可改善复合材料的结构稳定性,从而提高其循环性能和倍率性能。

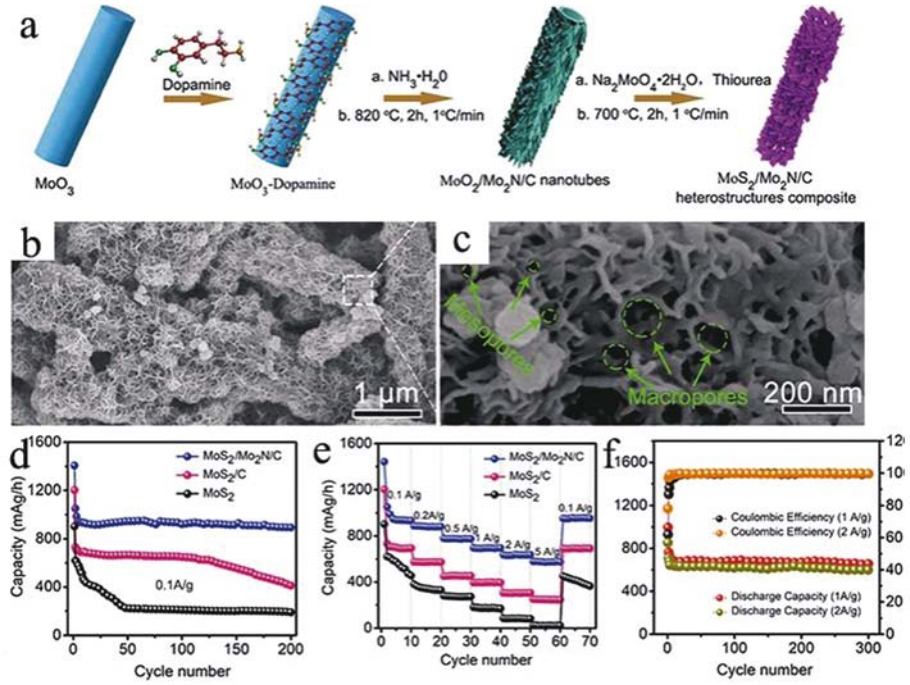

图 3　(a)$MoS_2/Mo_2N/C$ 复合材料制备示意图;(b－c)$MoS_2/Mo_2N/C$ 复合材料的 SEM 图;(d)$MoS_2/Mo_2N/C$ 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 200 次的电化学性能;(e)$MoS_2/Mo_2N/C$ 复合材料的倍率性能;(f)$MoS_2/Mo_2N/C$复合材料在 1 A/g 和 2 A/g 电流密度下循环 300 次的电化学性能[11]

Fig. 3　(a) Schematic diagram of the preparation of $MoS_2/Mo_2N/C$ composites; (b－c) SEM diagram of $MoS_2/Mo_2N/C$ composites; (d) Electrochemical performance of $MoS_2/Mo_2N/C$ composites after 200 cycles at 0.1 A/g; (e) Rate performance of $MoS_2/Mo_2N/C$ composites; (f) Electrochemical performance of $MoS_2/Mo_2N/C$ composites after 300 cycles at 1 A/g and 2 A/g[11]

Hu 等[12]在还原氧化石墨烯(RGO)交联空心碳球(HCS)上原位生长多层 MoS_2纳米片,形成三维(3D)网络纳米杂化材料(MoS_2-RGO/HCS),如图 4 所示。所合成的 MoS_2-RGO/HCS 作为 LIBs 的负极材料,在 0.1 A/g 电流下循环 100 次后的可逆比容量能保持1145 mA·h/g;对于钠离子电池,所制备的 MoS_2-RGO/HCS 材料可以在 1 A/g 电流密度下循环 500 次后保持443 mA·h/g的可逆比容量。三维多孔结构可以提供足够的空隙空间来缓冲循环时的体积变化,为电解质和离子在电极上的有效传输和扩散提供便利的途径,并且为电子加速传输提供良好的导电网络。

2.2　硫化钨及其复合材料

二硫化钨(WS_2)属六方晶系,具有与二硫化钼(MoS_2)类似的层状结构,层间距较大((002)面 WS_2 的层间距 d = 0.62 nm),且层间的范德华相互作用很弱,有助于锂/钠离子的嵌入/脱出。WS_2的理论容量为(433 mA·h/g),被认为是一种有前景的电化学活性材料。目前,二硫化钨基负极材料主要面临两

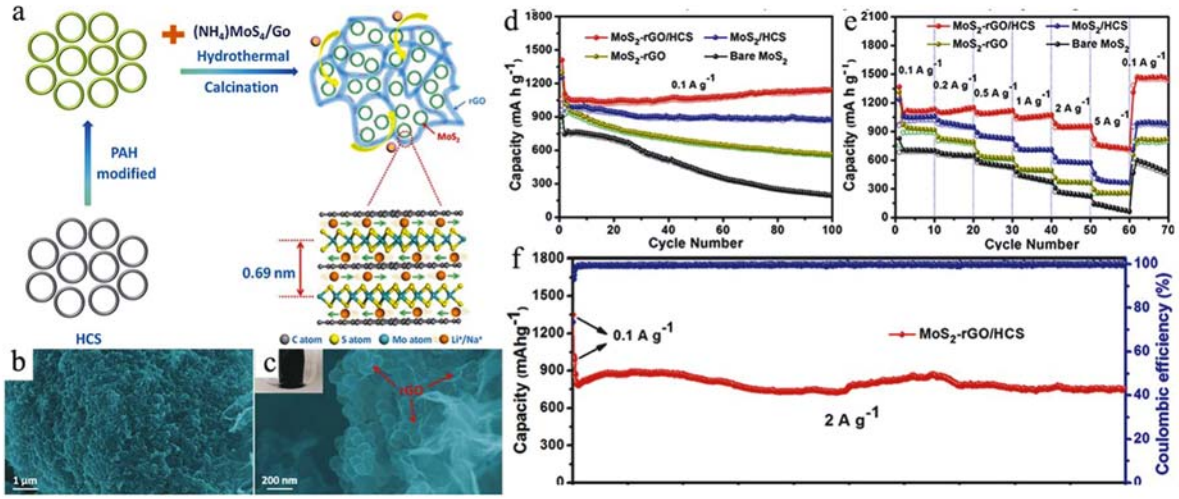

图 4 （a）MoS_2-RGO/HCS 复合材料制备示意图；（b－c）MoS_2-RGO/HCS 复合材料的 SEM 图；（d）MoS_2-RGO/HCS 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次的电化学性能；（e）MoS_2-RGO/HCS 复合材料的倍率性能；（f）MoS_2-RGO/HCS 复合材料在 2 A/g 电流密度下循环 1000 次的电化学性能[12]

Fig. 4 （a） Schematic diagram of the preparation of MoS_2-RGO/HCS composites；（b－c） SEM image of MoS_2-RGO/HCS composites；（d） Electrochemical performance of MoS_2-RGO/HCS composites after 100 cycles at 0.1 A/g；（e） Rate performance of MoS_2-RGO/HCS composites；（f） Electrochemical performance of MoS_2-RGO/HCS composites after 1000 cycles at 2 A/g[12]

个挑战：1）其较差的电子/离子导电性，尤其对于钠离子电池体系，纯 WS_2 电极材料的导电响应相对较低；2）WS_2 的结晶性较差且结构不稳定[32]。这两个因素共同导致 WS_2 负极材料循环稳定性较差。目前，解决这些问题的主要手段在于将 WS_2 与碳基材料复合，从而达到改善 WS_2 的导电性和结构稳定性。如何制备界面结合良好的 WS_2/碳复合材料显得至关重要[13-14,33]。

Li 等[33]采用水热法制备了由多孔碳壳（PCS）、二硫化钨纳米片（WS_2）和高导电性氮掺杂石墨烯（NG）组成的三层壳结构材料，如图 5 所示。纳米结构的 WS_2 和 NG 保证了锂/钠离子的快速嵌入/脱出，而稳定的多孔碳壳 PCS 层提供了循环过程中的结构稳定性，从而提高了 PCS/WS_2/NG 负极材料的倍率性能和循环寿命。对于锂离子电池，以 2 A/g 的大电流密度循环 510 次后，其负极容量为325 mA·h/g；对于钠离子电池，PCS/WS_2/NG 负极在电流密度为 0.5 A/g 时，900 次循环后保持比容量为 205 mA·h/g。

Lim 等[13]采用溶剂热法制备了垂直玫瑰花瓣状立方形纳米结构的钠离子电池负极材料，如图 6 所示。WS_2@NC 结构由 WS_2 纳米片和普鲁士蓝氮掺杂碳纳米立方体骨架组成，它具有独特的二维 WS_2 纳米片，并垂直生长在三维多孔碳结构上。该结构在 0.1 和 5 A/g 的电流密度下分别表现出 384 和 151 mA·h/g的高倍率容量。更重要的是，该电极材料的性能能够保持在循环 200 次以上，且库仑效率不低于99%。这些优良电化学性能归因于这种独特的2D/3D 杂化纳米结构（WS_2@NC），掺氮碳作为支撑基质，增加了电子传导率，同时缓冲了钠离子嵌入/脱出过程中活性材料的体积变化。独特的 2D/3D 分层结构为钠离子的嵌入/脱出提供了更大的表面积，增大了材料与电解质的接触面积，缩短了活性钠离子的扩散长度，从而实现更快的离子传输。

Zhang 等[14]采用水热法将超薄的 WS_2 纳米片垂直嵌入中空介孔碳球（HMCS）中，形成了一种独特的三壳（WS_2-C-WS_2）空心纳米球，简称 HTSHNs WS_2/C，如图 7 所示。中空介孔碳纳米球（HMCSs）具有大比表面积、良好的导电性和良好的力学性能，所合成的 HTSHNs WS_2/C 纳米复合材料具有较大的 WS_2 层间距，扩展的 WS_2 层间距有助于提高 HTSHNS WS_2/C 的离子/电子传输动力学和电化学性能，且 WS_2 与 HMCSs 之间存在化学键强化二者的连接。结果表明，在锂离子电池中，优化后的 HTSHNS WS_2/C

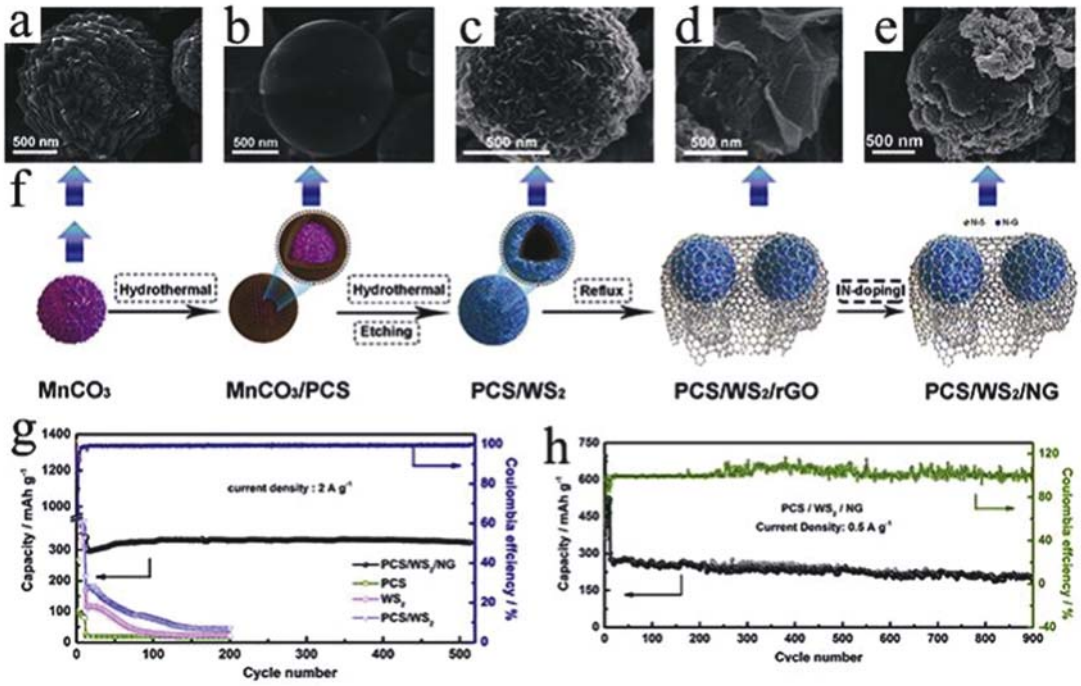

图 5　(a) $MnCO_3$ 的 SEM 图; (b) $MnCO_3$/PCS 复合材料的 SEM 图; (c) PCS/WS_2 复合材料的 SEM 图; (d) PCS/WS_2/rGO复合材料的 SEM 图; (e) PCS/WS_2/NG 复合材料的 SEM 图; (f) PCS/WS_2/NG 复合材料的制备示意图; (g) 锂离子电池中 PCS/WS_2/NG 复合材料在 2 A/g 电流密度下循环 500 次的电化学性能; (h) 钠离子电池中 PCS/WS_2/NG 复合材料在 0.5 A/g 下循环 900 次的电化学性能[33]

Fig. 5　SEM images of (a) $MnCO_3$; (b) $MnCO_3$/PCS composites; (c) PCS/WS_2 composites; (d) PCS/WS_2/rGO composites and (e) PCS/WS2/NG composites; (f) Schematic diagram of the preparation of PCS/WS_2/NG composites; (g) Electrochemical performance of PCS/WS_2/NG composites at 2 A/g for 500 cycles in lithium-ion batteries; (h) Electrochemical properties of PCS/WS_2/NG composites at 0.5 A/g for 900 cycles in sodium-ion batteries[33]

复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 1000 次后保持784 mA·h/g的高比容量,在 5 和 10 A/g 电流密度下的容量分别为 442 和396 mA·h/g。

2.3　硫化锡及其复合材料

目前研究最为广泛的硫化锡材料包括 SnS_2 与 SnS,SnS_2 为层状 CdI2 型六方结构,由 Sn 原子夹在两层硫原子之间组成,层间由范德华力堆叠。SnS_2 的层间距较大(0.59 nm),很适合 Na^+/Li^+ 的嵌入/脱出,且与 MoS_2、WS_2 和 TiS_2 等 2D 材料相比,SnS_2 具有更高的理论容量(1137 mA·h/g),这可以归因于其独特的转化反应和 Li/Na-Sn 合金化/脱合金化机理[15]。除了这些优点,SnS_2 目前面临的主要问题还是材料导电性差与充放电过程中大体积变化。目前提高电化学性能的有效方案是将 SnS_2 纳米结构与导电碳材料相结合[26-18]。Wang 等[16]通过简易的水热方法,将 SnS_2 纳米片阵列垂直排列在碳纸上,SnS_2 纳米片沿(001)方向生长,多孔杂化纳米结构可以扩大电极与电解质的接触面积,缩短扩散路径,促进电子传递,并适应电活性 SnS_2 纳米片的体积变化。如图 8 所示,当作为锂离子电池负极材料时,所制备的 SnS_2@C 在 1 A/g 电流密度下循环 500 次后可逆比容量保持在676 mA·h/g,库伦效率稳定在 99% 以上,当电流密度增加到 2 A/g 时,电极的比容量为639 mA·h/g。与此形成鲜明对比的是,纯 SnS_2 负极材料在 0.1 A/g 电流密度下经 200 次循环后比容量急剧下降,仅为127 mA·h/g,在 2 A/g 的大电流倍率下,纯 SnS_2 电极的比容量仅为290 mA·h/g。即使在钠离子电池中,SnS_2@C在 50 mA/g 下循环 150 次后仍保持了631 mA·h/g的高比容量。

SnS 材料的层间距为 0.43 nm,较弱的正交金属-硫键有利于 Na^+/Li^+ 的插层。SnS 的理论容量

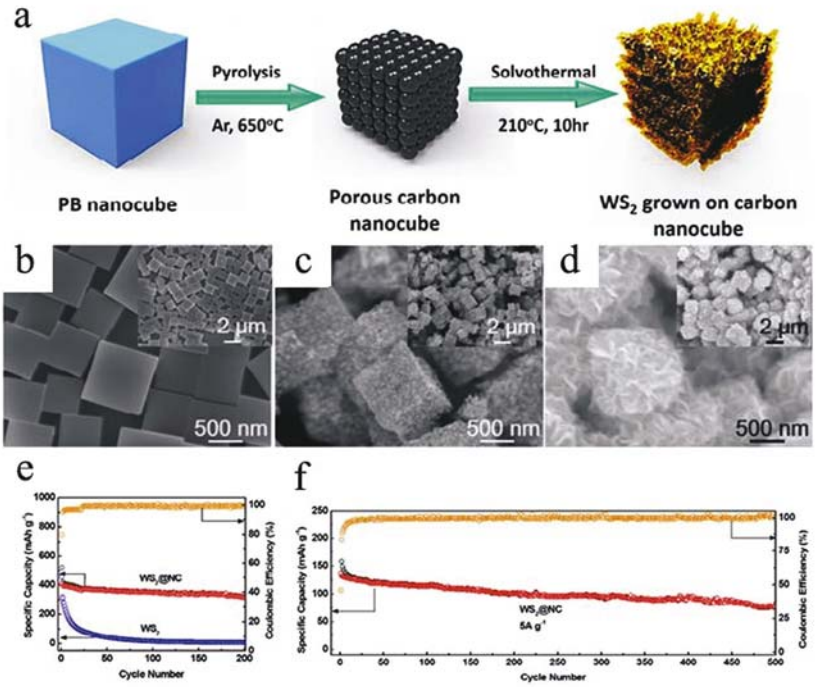

图 6 (a)WS_2@ NC 复合材料制备示意图;(b)普鲁士蓝纳米块的 SEM 图;(c)多孔碳纳米立方体的 SEM 图;(d)WS_2@ NC 复合材料的 SEM 图;(e)WS_2@ NC 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 200 次的电化学性能;(f)WS_2@ NC 复合材料在 5A/g 电流密度下循环 500 次的电化学性能[13]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the preparation of WS_2@ NC composites; (b – d) SEM images of (b) PB nanocubes, (c) Porous carbon nanocubes and (d) WS_2@ NC composites; (e) Electrochemical performance of MoS_2-RGO/HCS composites after 200 cycles at 0.1 A/g; (f) Electrochemical performance of MoS_2-RGO/HCS composites after 500 cycles at 5 A/g[13]

(1022 mA·h/g)比起 SnS_2略低,但充放电过程中 SnS 相变较小,晶格膨胀也比 SnS_2低(SnS_2与 SnS 分别为 324% 和 242%),尤其对于钠离子电池材料来说,SnS 的稳定性更好。Chen 等[17]采用模板选择性刻蚀技术和自组装技术,制备了蛋黄双壳立方体结构的 SnS@ N-S 共掺碳材料(YDSC-SnS@ NSC),如图 9 所示。这种具有空隙间距和坚固的双壳结构的纳米结构在充放电过程中对 SnS 的体积膨胀有很好的缓冲作用。此外,掺杂 N 和 S 原子的碳壳可以提高材料的导电性。作为钠离子电池负极材料,YDSC-SnS@ NSC 在 0.1 A/g 的电流密度下循环 100 次后比容量保持为560 mA·h/g,在 8 A/g 电流密度下表现出 257 mA·h/g的优异倍率性能。Wang 等[18]将乙二胺(EDA)加入 SnS_2纳米片溶液中,通过水热反应并进一步退火,制备了超晶格 SnS/氮掺杂石墨烯(NG)杂化纳米材料作为钠离子电池负极材料。在此材料中,SnS 层被分离又稳定在了 NG 层间,在增强 SnS 材料导电性的同时让更多的 SnS 活性位暴露,使得 SnS 层间距从 0.57 nm 增大到 0.93 nm,这有利于钠离子的快速扩散和存储。增大的 SnS 间距缓冲了 SnS 在转化和合金化反应过程中的体积变化,从而提供了较高的电化学稳定性。氮掺杂石墨烯和较强的Sn—S—C键有效地抑制了多硫化物的渗漏和穿梭,从而获得了较高的循环稳定性。超晶格 SnS/NG 纳米带在 1600 mA/g 电流密度下时具有600 mA·h/g的高可逆容量,且循环性能优异,在 1200 次循环后容量保持率达 95.3%。

2.4 硫化钛及其复合材料

硫化钛(TiS_2)作为第一代用于金属离子电池的电极材料,具有良好的嵌入动力学。与大多数层状金属硫化物一样,TiS_2可以以 1T 或 2H 晶体结构存在,其中 1T 多晶相是最稳定的相[21]。最近,Zhang 等[19]还证明了 TiS_2具有吸附多硫化物的作用,能通过抑制多硫化物的溶解有效地提高锂硫电池的电化学性能。但是相对于同为层状金属硫化物硫化钼、硫化钨等材料来说,硫化钛作为钠/锂离子电池电极

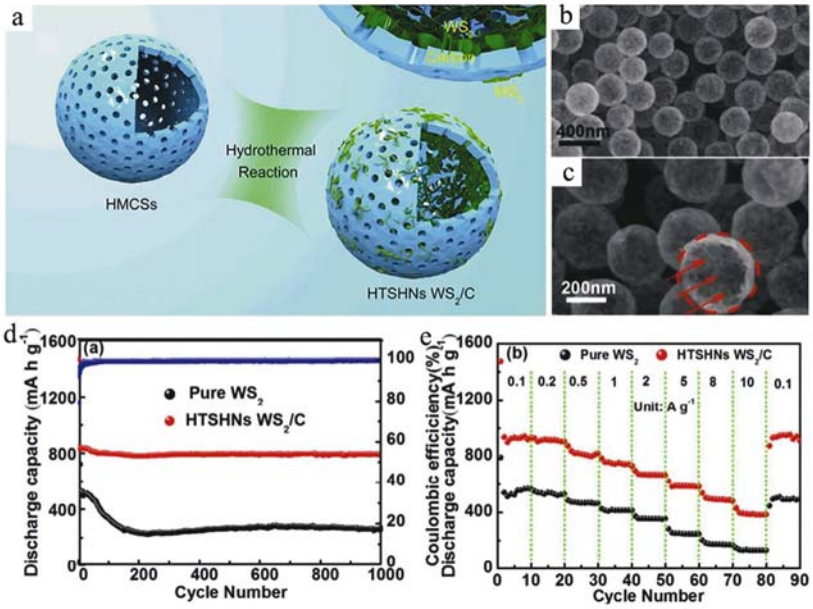

图 7　(a) HTSHNs WS_2/C 复合材料制备示意图;(b－c) HTSHNs WS_2/C 复合材料的 SEM 图;(d) HTSHNs WS_2/C 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 1000 次的电化学性能;(e) HTSHNs WS_2/C 复合材料的倍率性能[14]

Fig. 7　(a) Schematic diagram of the preparation of HTSHNs WS_2/C composites; (b－c) SEM image of HTSHNs WS_2/C composites; (d) Electrochemical performance of HTSHNs WS_2/C composites after 1000 cycles at 1 A/g; (e) Rate performance of HTSHNs WS_2/C composites[14]

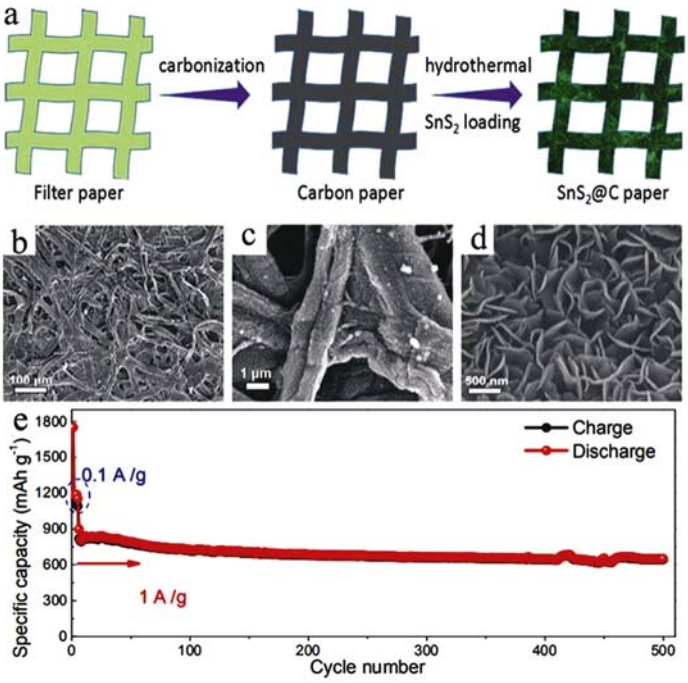

图 8　(a) SnS_2@C 复合材料制备示意图;(b－d) SnS_2@C 复合材料制备过程的 SEM 图;(e) SnS_2@C 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 500 次的电化学性能[16]

Fig. 8　(a) Schematic diagram of the preparation of SnS_2@C composites; (b－d) SEM image of the preparation process of SnS_2@C composites; (e) Electrochemical performance of SnS_2@C composites after 500 cycles at 1 A/g[16]

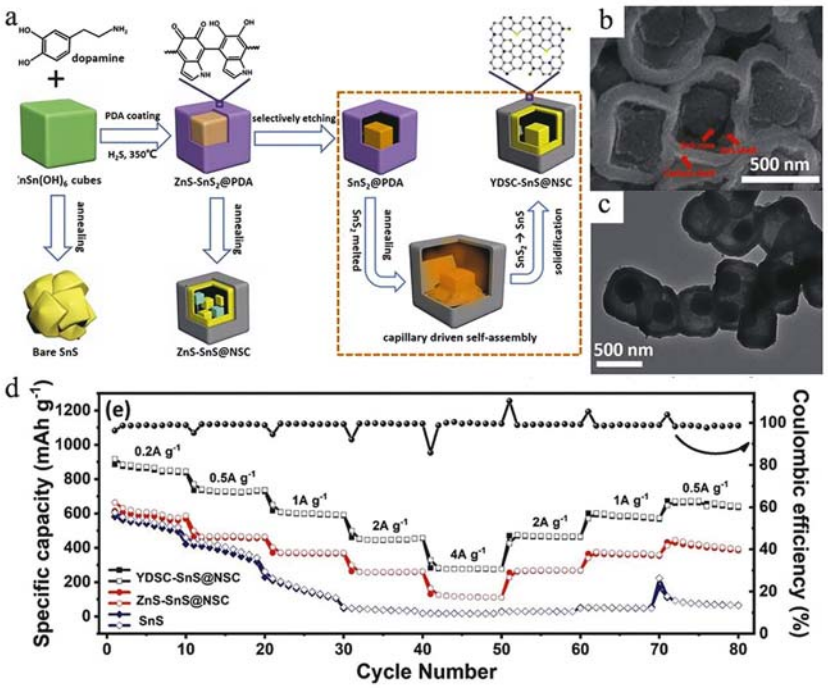

图 9 (a) YDSC-SnS@ NSC 复合材料制备示意图;(b – c) YDSC-SnS@ NSC 复合材料制备过程的 SEM 图;(d) YDSC-SnS@ NSC复合材料的倍率性能[17]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the preparation of YDSC-SnS@ NSC composites; (b – c) SEM image of the preparation process of YDSC-SnS@ NSC composites; (d) Rate performance of YDSC-SnS@ NSC composites[17]

材料被研究的较少,这主要是因为基于嵌入脱出反应机制的 TiS_2 材料比起 MoS_2 等层状金属硫化物材料来说可逆容量较低,且在 O_2 气或水的条件下,TiS_2 会降解释放硫化氢,并将 TiS_2 转化为各种钛氧化物,这使得 TiS_2 材料的稳定性与安全性大打折扣。Chaturvedi 等[20]制备的血小板状晶态 TiS_2 用作 SIBs 负极材料,在 0.1 C 电流密度下的可逆容量为146 mA·h/g。Vega-Mayoral 等[21]将 TiS_2 纳米片分散在溶剂环己基吡咯烷酮(CHP)中,并添加单壁纳米管(SWNT)制备出 TiS_2/SWNT 复合电极,制备出的复合材料可在空气中保存 30 d 未被氧化。同时在锂离子电池系统中 1 A/g 的电流密度下循环 100 次保持 843 mA·h/g的高比容量。Tao 等[22]创造性地在钠离子电池系统中使用了乙醚基电解液($NaPF_6$/DME)来研究 TiS_2 的转化反应机理。醚基电解质($NaPF_6$/DME)具有较高的化学稳定性并且可以有效地改善电子转移动力学。如图 10 所示,得益于 TiS_2 的高电子导电性及其对可溶性多硫化物的强吸附能力,所制备的电极在 0.2 A/g 电流密度下显示出1040 mA·h/g的超高可逆容量,在 40 A/g 电流密度下循环 9000 次后仍能保留621 mA·h/g的高比容量,具有极为优异的循环稳定性。

2.5 硫化铁及其复合材料

常见的硫化铁电极材料包括 FeS 与 FeS_2,其中以 FeS_2 作为锂/钠离子电池的电极材料被更为广泛的研究。黄铁矿 FeS_2 的理论容量高(894 mA·h/g),其资源丰富、对环境友好、放电电压平稳,且工作电压平台较高(1.5 V 对锂离子电池),已被应用于商业锂电池(Li-FeS_2 电池)。FeS_2 电极材料的主要缺点有:1) FeS_2 在充放电过程中锂/钠离子反复嵌入/脱出后体积变化较大甚至粉化,导致其循环寿命较差,进而阻碍了 FeS_2 的实际应用;2) FeS_2 导电性较低,导致其倍率性能较差;3) FeS_2 材料在充放电过程中,会生成多硫化物(Li_2S_x, $x>2$),从而导致多硫化物穿梭效应。为了规避这些负面作用,可以将截止电压调整到 0.8 V,从而防止 FeS_2 电极发生副反应和粉碎化[34]。但高截止工作电压会牺牲一些容量和降低实际电池的能量密度。除此之外,FeS_2 材料的纳米结构控制和碳材料复合改性,被证明为行之有效的解决方案[23-24,35]。

Man 等[35]通过简单的包覆-碳化-硫化策略制备 FeS_2@C 蛋黄壳纳米结构,如图 11 所示。这种蛋黄-

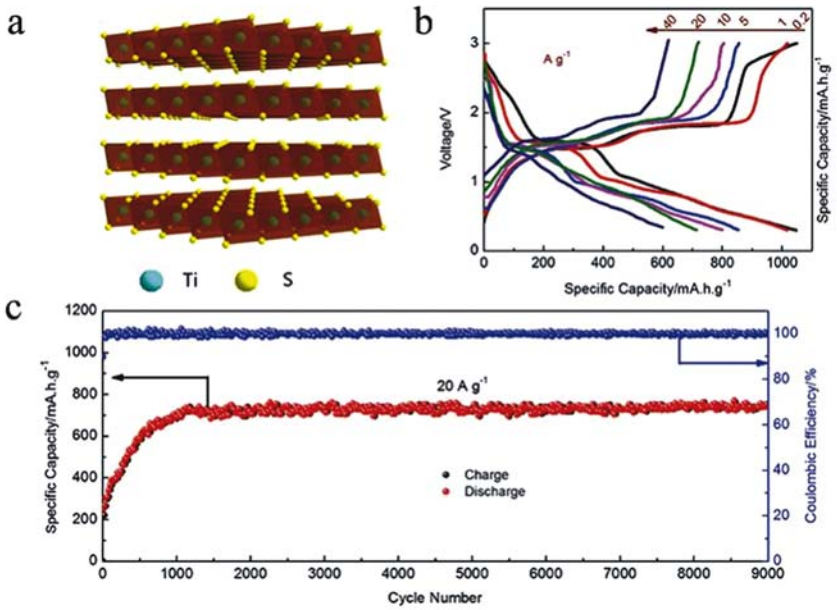

图 10　(a)TiS_2的晶体结构图;(b)TiS_2材料在乙醚基电解液($NaPF_6$/DME)中的倍率性能;(c)TiS_2材料在乙醚基电解液(NaPF6/DME)中 20 A/g 电流密度下循环 9000 次的电化学性能[22]

Fig. 10　(a) Crystal structure diagram of TiS_2; (b) Rate performance of TiS_2 material in Ethyl Ether electrolyte ($NaPF_6$/DME); (c) Electrochemical performance of TiS_2 material cycled 9000 cycles at 20 A/g in ethyl ether electrolyte ($NaPF_6$/DME)[22]

壳结构负极材料不仅提高了 FeS_2活性材料的反应动力学,而且提供了足够的空间来承受重复放电/充电过程中的大体积变化。在钠离子电池中,所制备的 FeS_2@C 纳米复合材料具有优异的比容量(在 0.1 A/g电流密度下循环 100 保持616 mA·h/g比容量)、高倍率性能和超长期循环稳定性(在 10 A/g 电流密度下循环 10000 次后容量为220 mA·h/g)。

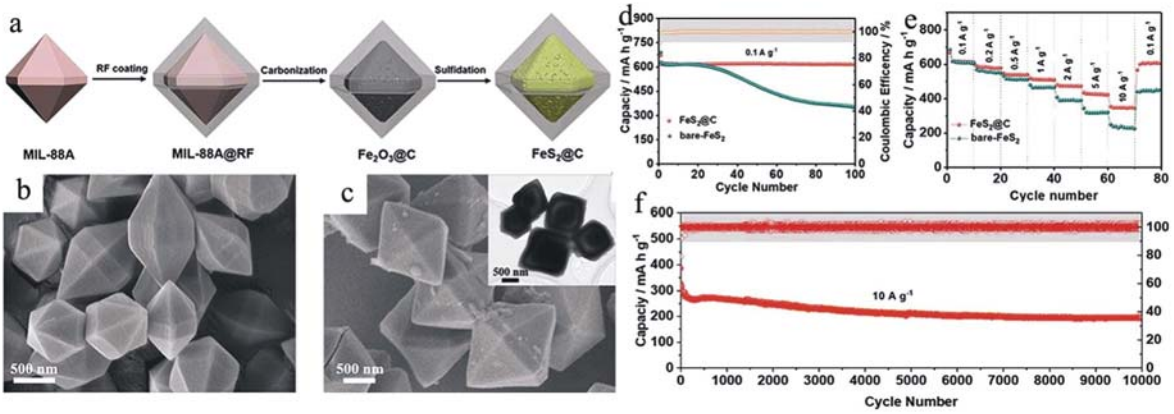

图 11　(a)FeS_2@C 复合材料制备示意图;(b－c)FeS_2@C 复合材料的 SEM 图;(d)FeS_2@C复合材料在 0.1 A/g电流密度下循环 100 次的电化学性能;(e)FeS_2@C 复合材料的倍率性能;(f)FeS_2@C 复合材料在 10 A/g 电流密度下循环 10000 次的电化学性能[35]

Fig. 11　(a) Schematic diagram of the preparation of FeS_2@C composites; (b－c) SEM image of FeS_2@C composites; (d) Electrochemical performance of FeS_2@C composites after 100 cycles at 0.1 A/g; (e) Rate performance of FeS_2@C composites; (f) Electrochemical performance of MoS_2/Mo_2N/C composites after 10000 cycles at 10 A/g[35]

Lu 等[23]采用一步溶剂热法制备了具有双功能碳纳米管的微米级 FeS_2颗粒(FeS_2@B-CNTs),包括

碳纳米管内部导电网络和外部保护笼,如图 12 所示。内部碳纳米管通过化学结合锚定 FeS_2,这比单独的物理限制更有效地抑制多硫化物穿梭效应。同时,复合 FeS_2 微米颗粒表面形成了网状的碳纳米管骨架,增强材料导电性的同时缓冲了循环过程中的体积变化。FeS_2@ B-CNTs 电极在锂离子电池中具有 91.3% 的初始库仑效率,在 1 A/g 的电流密度下循环 500 次可逆比容量为698 mA·h/g,且锂离子扩散系数比已有报道提高了两个数量级(10^{-5} cm^2/s),提高了 FeS_2@ B-CNTs 电极的倍率性能。

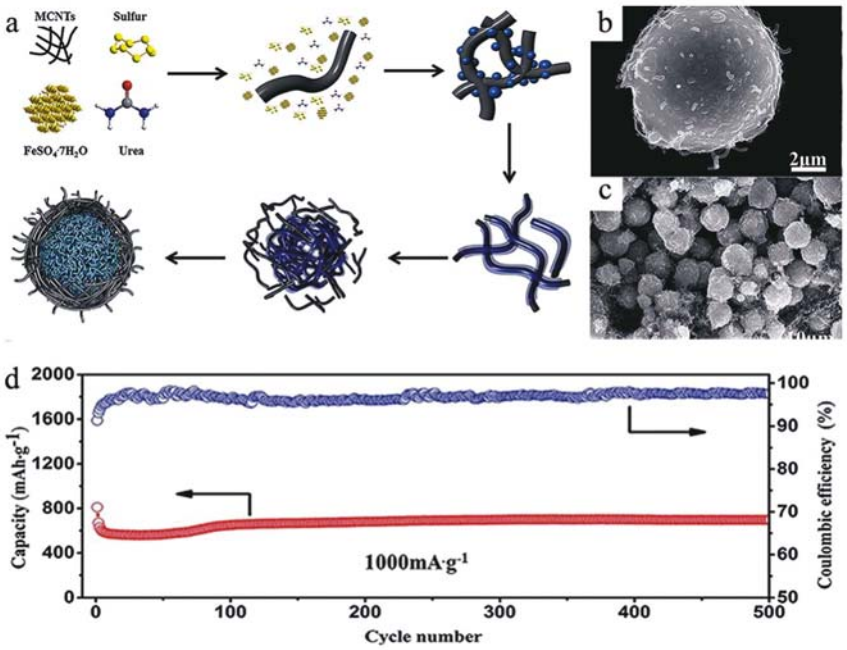

图 12 (a) FeS_2@ B-CNTs 复合材料制备示意图;(b – c) FeS_2@ B-CNTs 复合材料的 SEM 图;(d) FeS_2@ B-CNTs 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 500 次的电化学性能[23]

Fig. 12 (a) Schematic diagram of the preparation of FeS_2@ B-CNTs composites; (b – c) SEM image of FeS_2@ B-CNTs composites; (d) Electrochemical performance of FeS_2@ B-CNTs composites after 500 cycles at 1 A/g[23]

除了 FeS_2,FeS 理论容量为609 mA·h/g,也是一种常见的锂/钠离子电池负极材料。Xie 等[24]通过静电纺丝和气固硫化合成了一种新型的层状结构 FeS@ TiO_2@ C 复合材料,这种材料在锂离子电池系统中 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次,可逆容量高达591 mA·h/g,在 2 A/g 电流密度下循环 500 次仍可获得465 mA·h/g的高比容量。

2.6 硫化镍及其复合材料

矿物型硫化镍的储量丰富、价格低廉,被广泛应用于半导体、磁性材料、电催化和锂/钠离子电池材料等领域。常见的硫镍化合物电极材料包括 NiS,NiS_2 和 Ni_3S_4,其中对理论容量最高的 NiS_2(NiS:589 mA·h/g,NiS_2:870 mA·h/g,Ni_3S_4:703 mA·h/g)研究最多[42]。硫化镍材料的主要缺点是富镍活性物质的不稳定。这会导致在充放电过程中,活性物质结构更容易崩塌和粉化,很难形成稳定的界面。终将使得活性物质与电解质之间的界面面积不断扩大,会不断消耗 Li^+/Na^+ 形成离子 SEI 膜,导致库仑效率较低、容量迅速衰减和循环性能不佳。构架合理的纳米结构以及碳复合结构是行之有效的解决方案[36,39,43-35]。

Li 等[43]采用了蛋黄-壳结构设计,构建了 NiS_x@ C 蛋壳结构,以解决体积变化并将活性物质限制在内部空隙中。中空蛋壳结构不仅可以提供足够的空间来缓冲 NiS_x 在充放电过程中的体积膨胀,而且有助于形成稳定的 SEI 层。如图 13 所示,得益于蛋黄-壳结构的设计,所制备的蛋壳微盒状 NiS_x@ C 在锂离子电池中表现出优异的循环稳定性(在 1 A/g 电流密度下 2000 次循环后保持460 mA·h/g)和倍率性能(在 20 A/g 电流密度下为225 mA·h/g)。

Bi 等[36]采用一步退火法制备了 NiS_2 纳米颗粒镶嵌于石墨烯层的空心 NiS_2 微球结构(空心

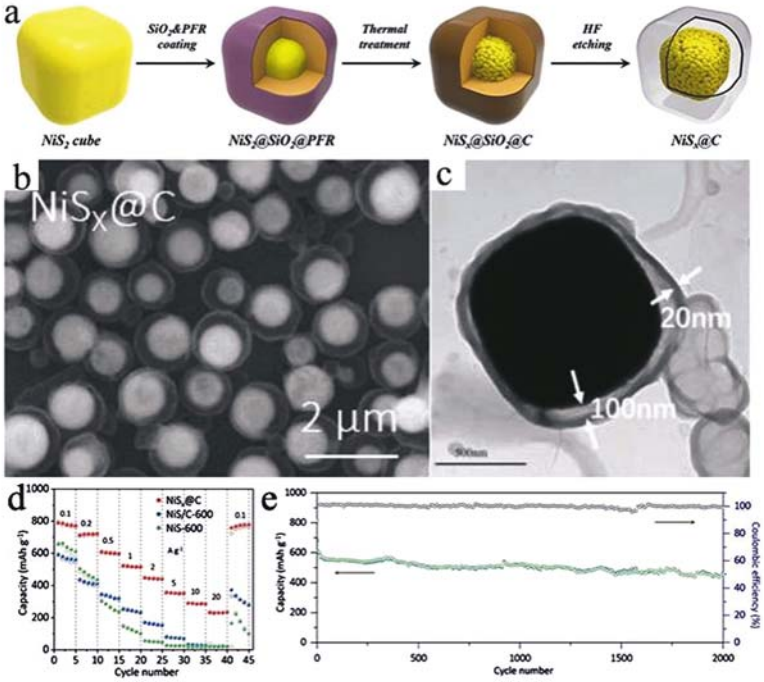

图 13　(a) NiS_x@C 复合材料制备示意图; (b－c) NiS_x@C 复合材料的 SEM 图; (d) NiS_x@C 复合材料的倍率性能; (e) NiS_x@C 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 2000 次的电化学性能[43]

Fig. 13　(a) Schematic diagram of the preparation of NiS_x@C composites; (b－c) SEM image of NiS_x@C composites; (d) Rate performance of NiS_x@C composites; (e) Electrochemical performance of NiS_x@C composites after 2000 cycles at 1 A/g[43]

NiS_2@G),用作钠离子电池负极材料,如图 14 所示。由于 NiS_2@G 的中空多孔结构、高度石墨化的碳保护层和 NiS_2较大的负载量,在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次后的容量可达848 mA·h/g,在 1 A/g 电流密度下循环 300 次的比容量能保持在530 mA·h/g。此外,Xie 等[39]采用硬模板法,通过硫化成功制备了(NiS/MoS_2/C)复合空心球(NMSCHSs)。由于其独特的层次化纳米结构,NiS 纳米粒子被包裹在 MoS_2纳米片的壳层中,使其在钠离子电池中表现出优异的倍率性能和循环稳定性,在 0.1 A/g 的电流密度下,60 次循环后的比放电容量为516 mA·h/g,即使在 5 A/g 电流密度下,循环 200 次后的放电容量为 398 mA·h/g,其可逆容量保持率为 98.5%。

2.7　硫化钴及其复合材料

常见的硫化钴负极材料包括 CoS 与 CoS_2,因其具有较高的理论容量(CoS 为590 mA·h/g;CoS_2为 870 mA·h/g),是一种很有潜力的锂/钠离子电池负极候选材料。然而,在实际应用中也存在一些缺点,如充放电过程中的粉碎与导电性差。通过合理的纳米结构改造、与碳基材料复合或构建合理异质结构改善这些问题[25-26,40,44]。Xiao 等[25]将金属-有机骨架(MOF)和聚多巴胺碳化,与微米级 Co(IPC)·H_2O复合,制备了 CoS_2/C/C 复合材料。如图 15 所示,所制备的纳米 CoS_2粒子减少了 Li^+/Na^+离子转移的扩散长度,从而在更高的电流速率下产生高比容量。由 MOF 前驱体和聚多巴胺衍生的掺氮碳层为 CoS_2颗粒提供导电网络与大比表面积,并防止其聚集并抑制电解质与电极表面之间的不良反应,提高了 CoS_2/C/C 电极的倍率性能。在锂离子电池中,CoS_2/C/C 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次,保持了 1076 mA·h/g的高可逆容量,库伦效率在 99% 以上,即使在 1 A/g 的电流密度下循环 400 次依然能保持仍观察到821 mA·h/g的高可逆容量。在钠离子电池中,CoS_2/C/C 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次可以保持712 mA·h/g的可逆容量,在 1 A/g 的电流密度下循环 500 次仍能保持652 mA·h/g的高容量,同时库伦效率接近 100%。

此外,Pan 等[26]设计了一种用于钠离子电池的氮掺杂 CoS_2/碳纳米纤维复合材料(CoS_2@MCNFs),

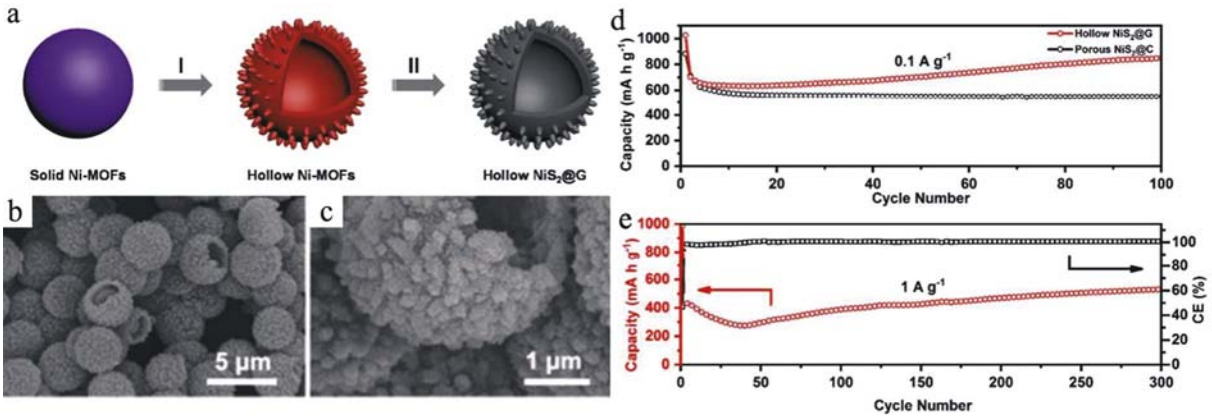

图 14 (a)NiS_2@G 复合材料制备示意图;(b-c)NiS_2@G 复合材料的 SEM 图;(d)NiS_2@G 复合材料在 0.1 A/g电流密度下循环 100 次的电化学性能;(e)NiS_2@G 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 2000 次的电化学性能[36]

Fig. 14 (a) Schematic diagram of the preparation of NiS_2@G composites; (b-c) SEM image of NiS_2@G composites; (d) Electrochemical performance of NiS_2@G composites after 100 cycles at 0.1 A/g; (e) Electrochemical performance of NiS_2@G composites after 300 cycles at 1 A/g[36]

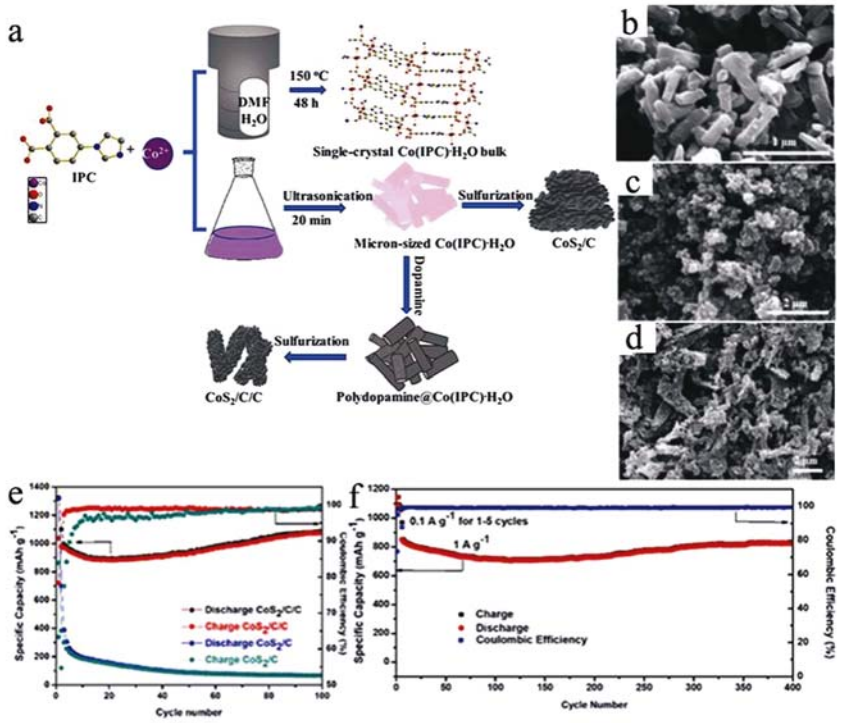

图 15 (a)CoS_2/C/C 复合材料制备示意图;(b)Co(IPC)·H_2O 颗粒的 SEM 图;(c)CoS_2/C 复合材料的 SEM 图;(d)CoS_2/C/C 复合材料的 SEM 图;(e)在锂离子电池中 CoS_2/C/C 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次的电化学性能;(f)在锂离子电池中 CoS_2/C/C 复合材料在 1 A/g 电流密度下循环 400 次的电化学性能[25]

Fig. 15 (a) Schematic diagram of the preparation of CoS_2/C/C composites; (b-d) SEM images of (b) Co(IPC)·H_2O particles, (c) CoS_2/C composite and (d) CoS_2/C/C composite; (e) Electrochemical performance of CoS_2/C/C composite in lithium-ion battery at 0.1 A/g for 100 cycles; (f) Electrochemical performance of CoS_2/C/C composite at 1 A/g for 400 cycles in lithium-ion battery[25]

掺氮多通道碳纳米纤维可作为碳骨架,纳米 CoS_2晶体在碳纳米管壁上复合,提高了硫化物比表面积与导电性,缩短 Na^+扩散距离和电解液穿透距离,同时合理的复合结构也缓解了体积膨胀的问题。在钠离子电池中,1 A/g 电流密度下,CoS_2@ MCNFs 复合结构材料循环 900 次保持了620 mA·h/g的容量和高功率输出,达到了 CoS_2材料理论容量的 86.4% 。

2.8　硫化铜及其复合材料

硫化铜(CuS)的理论容量为560 mA·h/g,它的成本低、资源丰富和电导性较好,是一种很有前途的负极材料。与其它金属硫化物类似,目前 CuS 的问题在于充放电过程中容易膨胀,最终粉化甚至脱离集电体,这导致其倍率性能较差且容量衰减快。由于铜是常见的电池集电体,且硫易与铜反应,所以 CuS 改性方案除了纳米结构构建和与碳基材料复合,还常见在铜集电体上原位生长纳米 CuS 材料。Kim 等[44]在铜集电体上覆盖硫粉并在 80 ℃下加热 5 h 合成 CuS,用作钠离子电池负极材料。如图 16 所示,经过多次电化学循环,场发射扫描电镜图发现,CuS 材料在电化学循环过程中,形貌发生了开裂和断裂,且颗粒粉碎成纳米结构,但并未脱离集电体,反而相互凝聚在一起。这种特殊的形貌变化使得钠离子电池在 5 A/g 的电流密度下循环 2000 次仍能保持517 mA·h/g的高比容量,比容量保存率高达 99.2% ,库仑效率接近 100% 。

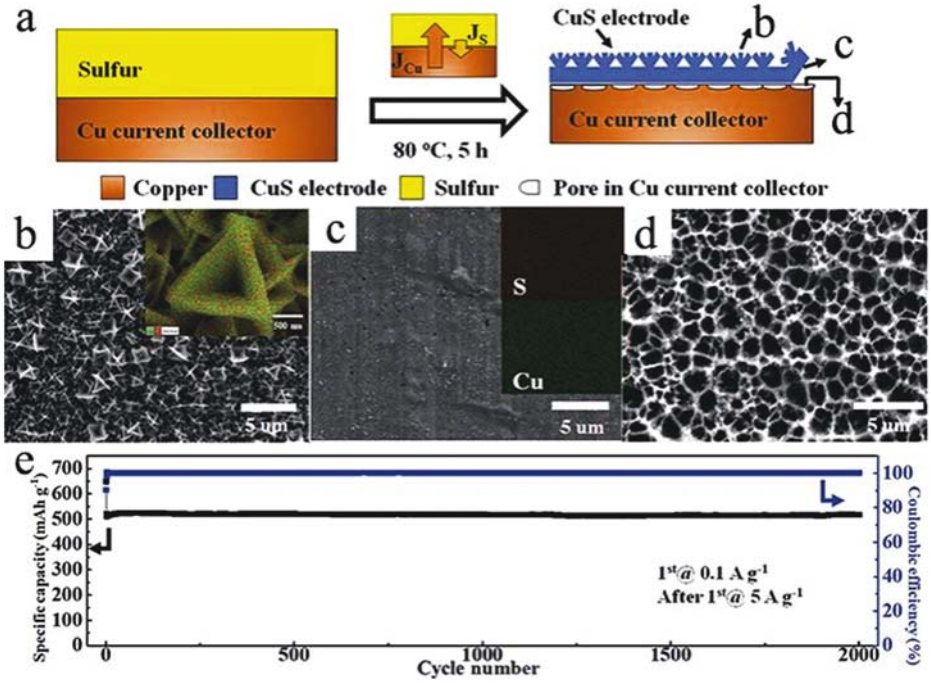

图 16　(a)CuS 复合材料制备示意图;(b)CuS 电极表面的 SEM 图;(c)CuS 电极背面的 SEM 图;(d)铜箔集电体表面的 SEM 图;(e)CuS 复合材料在 5 A/g 电流密度下循环 2000 次的电化学性能[44]

Fig. 16　(a) Schematic diagram of the preparation of CuS composites; (b – d) SEM images of (b) CuS electrode surface; (c) The back of CuS electrode and (d) the surface of copper foil current collector; (e) Electrochemical performance of CuS composites after 2000 cycles at 5 A/g[44]

Yang 等[27]制备了具有双晶体的类血小板形貌双晶共存纳米 CuS 材料。电子显微镜表征表明,纳米片状 CuS 纳米材料边缘为单晶六方结构,内部为孪晶结构。如图 17 所示,当采用片状 CuS 材料作为 SIBs 的负极材料时,表现出较好的倍率性能,在 0.05 和 5 A/g 电流密度下的比容量分别为 420 和 277 mA·h/g;在 0.5 A/g 电流密度下循环 160 次后能保留352 mA·h/g的比容量。Wang 等[28]采用微波辅助法制备了 CuS/CNT 复合材料,并用于锂离子电池负极材料。在微波辐射下,CuS 纳米粒子在碳纳米管上快速成核,CuS 纳米球被碳纳米管连接起来,碳纳米管在 CuS 纳米球内部和表面均提供了一个三维电子传输网络。碳纳米管网络结构作为骨架,提高了材料的导电性,同时缓解了材料的体积膨胀,纳

米级的 CuS 粒子有利于锂离子的扩散。CNT 三维网络结构与 CuS 纳米粒子的合理复合,为材料带来良好的电化学性能。在锂离子电池系统中,在 0.4 A/g 电流密度下循环 450 次后,CuS/0.1CNT 和 CuS/0.5CNT 的比容量分别超过 437 和569 mA·h/g;同时 CuS/CNT 复合材料拥有良好的倍率性能,在 6.4 A/g的高电流密度下,CuS/0.5CNT 仍具有约400 mA·h/g的可逆容量。

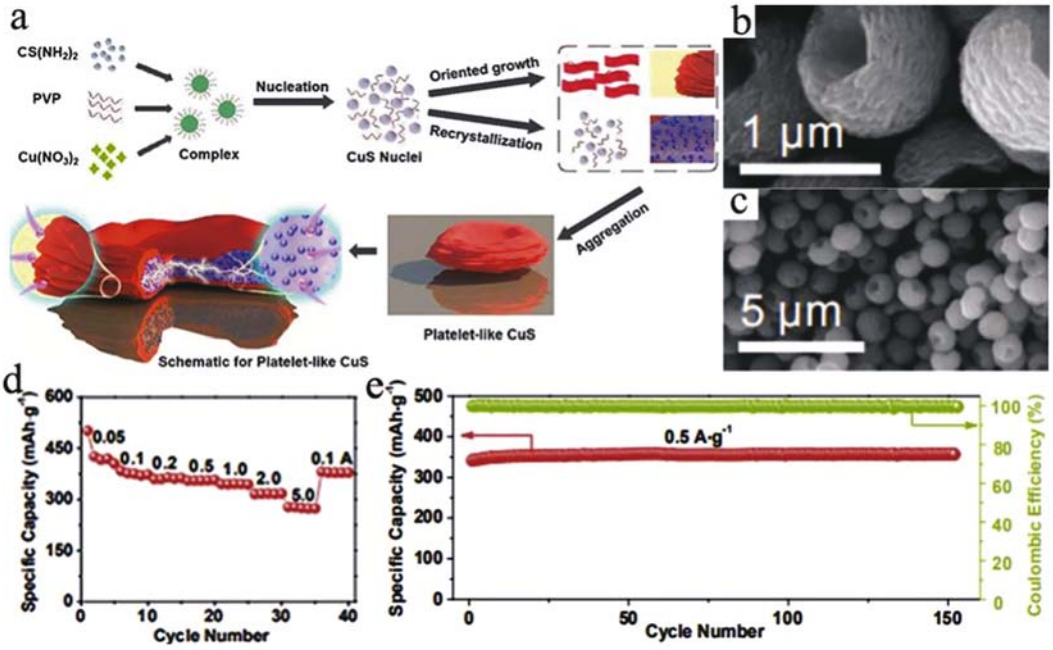

图 17 (a)血小板状 CuS 复合材料制备示意图;(b)血小板状 CuS 复合材料制备过程的 SEM 图;(c)血小板状 CuS 复合材料的倍率性能;(d)血小板状 CuS 复合材料在 0.5 A/g 电流密度下循环 150 次的电化学性能[27]

Fig. 17 (a) Schematic diagram of the preparation of Platelet-Like CuS composites; (b) SEM imnage of the preparation process of Platelet-Like CuS composites; (c) Rate performance of Platelet-Like CuS composites; (d) Electrochemical performance of Platelet-Like CuS composites after 150 cycles at 0.5 A/g[27]

2.9 硫化物研究小结

综上,金属硫化物(M_xS_y其中 M = Fe、Ni、Co、Mo、Cu、Sn、Ti 等元素)及其复合材料已被证实为有效潜在的锂/钠离子电池负极材料。它们的性质以及改性方法总结如表 1 所示。

表 1 金属硫化物负极材料的属性及修饰改性方法

Table 1 Properties and modification methods of metal sulphide anode materials

Sulfides	Theoretical capacity/ ($mA·h·g^{-1}$)	Advantages	Disadvantages	Structural regulations	Ref.
Molybdenum-based sulfides	MoS_2:670	High capacity; Layered structure	Bad conductivity; Poor structural stability	Adjust the cut-off working voltage; Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials; Construct heterogeneous structure	[11-12,31]
Tungsten-based sulfides	WS_2:433	Layered structure	Poor conductivity; Poor crystallinity and unstable structure	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials	[13-14]
Tin-based sulfides	SnS_2:1137 SnS:1022	High theoretical capacity; Rich resources; Layered structure	Large volume expansion; Poor conductivity	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials	[15-18]

Continued on next page

continued from previous page

Sulfides	Theoretical capacity/ ($mA\cdot h\cdot g^{-1}$)	Advantages	Disadvantages	Structural regulations	Ref.
Titanium-based sulfides	TiS_2:239	Good electrical conductivity; Good embedding dynamics; Polysulfide adsorption; Layered structure	Low theoretical capacity	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials; Use ether-based electrolyte	[19-22]
Iron-based sulfides	FeS_2:894 FeS:609	High theoretical capacity; Rich resources; Environmentally friendly; Higher operating voltage platform	Large volume expansion; Poor conductivity	Adjust the cut-off working voltage; Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials	[23-24,34-35]
Nickel-based sulfides	NiS:589 NiS_2:870 Ni_3S_4:703	High theoretical capacity; Rich resources	Largevolume expansion; Poor conductivity	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials	[36,39,42-43]
based sulfides	CoS:590 CoS_2:870	High theoretical capacity	Large volume expansion; Poor conductivity	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials; Construct heterogeneous structure	[25-26,40]
Copper-based sulfides	CuS:560	Good electrical conductivity; Rich resources	Large volume expansion	Construct the structure of nanoscale; Couple with carbon-based materials; *In-situ* growth on copper collector	[27-28,44]

3　结论与展望

金属硫化物资源丰富、理论比容量高,同时比起相应的金属氧化物导电性与机械稳定性更好,已被证实为极具潜力的锂/钠离子电池负极材料。但是金属硫化物负极材料也存在诸多问题,比如低电导率、体积膨胀和穿梭效应等问题,导致金属硫化物的循环性能和倍率性能较差。这些缺点在钠离子电池中更加明显。实验证实,通过设计锂/钠通道、扩散受限核壳和异质结纳米结构材料,增强硫化物导电性、抑制体积膨胀与多硫化物扩散,能有效地改善金属硫化物的容量、倍率等电化学性能。

然而,金属硫化物负极材料仍然面临较多的挑战和发展方向。1)探索巧妙的空间设计以及与其它材料的复合以增强导电性和缓冲体积变化带来的危害。2)寻求开发金属硫化物家族的其他成员(例如稀土硫化物)或是寻找更适用于金属硫化物的电解质、隔膜等材料。3)拓展原位在线研究电池反应机理并诊断电池失效原因,反馈指导材料设计以及电池组装;此类原位表征手段包括:核磁共振及成像(NMR/MRI)[45-47]、电子顺磁共振(EPR)[48]、X 射线衍射(XRD)、电子显微镜(SEM/TEM)、拉曼(Raman)等。4)拓展理论计算与模拟,为寻找更有效改性方法及材料结构设计提供理论依据。5)发展极端高温高压条件下的电池材料合成及改性,已有科研证明高压能大大提高材料的导电性[49],该新兴领域的研究和突破有望拓展金属硫化物的应用领域。总之,随着研究的深入与科学技术的进步,金属硫化物负极材料的优势将越发明显,并有望大规模生产及被广泛应用。

参　考　文　献

[1] Zheng X, Li J, *et al*. A Review of Research on Hematite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Ionics*, 2014, **20**(12): 1651-1663.

[2] HE Donghua, TANG Anping, SHEN Jie, *et al*. Progress in Lithium Vanadyl Phosphate as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(10): 1115-1122(in Chinese).
贺冬华,唐安平,申洁,等. 锂离子电池电极材料磷酸氧钒锂的研究进展[J]. 应用化学, 2014, **31**(10): 1115-1122.

[3] Tian L, Zou H L, Fu J X, *et al*. Topotactic Conversion Route to Mesoporous Quasi-Single-Crystalline Co_3O_4 Nanobelts with Optimizable Electrochemical Performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**: 617-623.

[4] Xu X, Ji S, Gu M, *et al*. *In Situ* Synthesis of MnS Hollow Microspheres on Reduced Graphene Oxide Sheets as

High-Capacityand Long-Life Anodes for Li- and Na-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2015,**7**(37):20957.

[5] ZUO Zicheng,LI Liangyu. Applications of Graphdiyne in Li^+/Na^+ Battery Anodes[J]. *Chinese J Appl Chem*,2018,**35**(9):1057-1066(in Chinese).
左自成,李玉良. 石墨炔在锂/钠离子电池负极中的应用[J]. 应用化学,2018,**35**(9):1057-1066.

[6] Xiao Y,Lee S H,Sun Y K,*et al*. The Application of Metal Sulfides in Sodium-Ion Batteries[J]. *Adv Energy Mater*,2017,**7**:1601329-1601349.

[7] LI Zongfeng,DONG Guixia,KANG Jingrui,*et al*. Research Progress of Transition Metal Sulfides in Lithium-Ion Batteries[J]. *Chinese J Power Sources*,2019,**43**(6):1042-1046(in Chinese).
李宗峰,董桂霞,亢静锐,等. 过渡金属硫化物在锂离子电池中的研究进展[J]. 电源技术,2019,**43**(6):1042-1046.

[8] MA Yanmei. Research Progress of Sulphide Anode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *Energy Storage Sci Technol*,2019,**8**(3):52-58(in Chinese).
马艳梅. 钠离子电池硫化物负极材料的研究进展[J]. 储能科学与技术,2019,**8**(3):52-58.

[9] WEI Keyi,LI Xue. Research Status of Metal Sulfides in Lithium-Ion Batteries[J]. *Electron Mass*,2020,(3):4-7(in Chinese).
韦克毅,李雪. 金属硫化物在锂离子电池中的研究现状[J]. 电子质量,2020,(3):4-7.

[10] Luo B,Fang Y,Wang B,*et al*. Two Dimensional Graphene-SnS_2 Hybrids with Superior Rate Capability for Lithium-Ion Storage[J]. *Energy Environ Sci*,2012,**5**(1):5226-5230.

[11] Yang S,Zhang Y,Wang S,*et al*. Rational Construction of MoS_2/Mo_2N/C Hierarchical Porous Tubular Nanostructures for Enhanced Lithium Storage[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:23886-23894.

[12] Hu X,Li Y,Zeng G,*et al*. Three-Dimensional Network Architecture with Hybrid Nanocarbon Composites Supporting Few-Layer MoS_2 for Lithium and Sodium Storage[J]. *ACS Nano*,2018,**12**(2):1592-1602.

[13] Lim Y V,Wang Y,Guo L,*et al*. Cubic-shaped WS_2 Nanopetals on Prussian Blue Derived Nitrogen-Doped Carbon Nanoporous Framework for High Performance Sodium-ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*,2017,**5**:10406-10415.

[14] Zhang X,Zhao R F,Wu Q H,*et al*. Ultrathin WS_2 Nanosheets Vertically Embedded in Hollow Mesoporous Carbon Framework-A Triple-Shelled Structure with Enhanced Lithium Storage and Electrocatalytic Properties[J]. *J Mater Chem A*,2018,**6**:19004-19012.

[15] Yu X Y,Yu L,Lou X W,*et al*. Metal Sulfide Hollow Nanostructures for Electrochemical Energy Storage[J]. *Adv Energy Mater*,2016,**6**(3):1501333.

[16] Wang J G,Sun H H,Liu H Y,*et al*. Edge-Oriented SnS_2 Nanosheet Arrays on Carbon Paper as Advanced Binder-Free Anodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*,2017,**5**:23115-23122.

[17] Chen M,Zhang Z,Si L,*et al*. Engineering of Yolk-Double Shell Cube-like SnS@N-S Codoped Carbon as a High-Performance Anode for Li- and Na-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2019,**11**(38):35050-35059.

[18] Wang L,Li X,Jin Z,*et al*. Spatially Controlled Synthesis of Superlattice-like SnS/Nitrogen-Doped Graphene Hybrid Nanobelts as High-Rate and Durable Anode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:27475-27483.

[19] Zhang Q,Bock D C,Takeuchi K J,*et al*. Probing Titanium Disulfide-Sulfur Composite Materials for Li-S Batteries *via In Situ* X-Ray Diffraction (XRD)[J]. *J Electrochem Soc*,2017,**4**(164):A897-A901.

[20] Chaturvedi A,Edison E,Arun N,*et al*. Two Dimensional TiS_2 as a Promising Insertion Anode for Na-Ion Battery[J]. *Chem Select*,2018,**3**(2):524-528.

[21] Vega-Mayoral V,Tian R,Kelly A,*et al*. Solvent-Exfoliation Stabilizes TiS_2 Nanosheets Against Oxidation, Facilitating Lithium Storage Applications[J]. *Nanoscale*,2019,**11**:6206-6216.

[22] Tao H W,Zhou M,Wang R X,*et al*. TiS_2 as an Advanced Conversion Electrode for Sodium-Ion Batteries with Ultra-high Capacity and Long-Cycle Life[J]. *Adv Sci*,2018,**11**:1801021.

[23] Lu J,Lian F,Guan L,*et al*. Adapting FeS_2 Micron Particles as an Electrode Material for Lithium-Ion Batteries *via* Simultaneous Construction of CNT Internal Networks and External Cages[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:991-997.

[24] Xie X,Hu Y,Fang G,*et al*. Towards a Durable High Performance Anode Material for Lithium Storage:Stabilizing *N*-Doped Carbon Encapsulated FeS Nanosheets with Amorphous TiO_2[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:16541-16552.

[25] Xiao F P,Yang X M,Yu Y W,*et al*. Metal-Organic Framework Derived CoS_2 Wrapped with Nitrogen-Doped Carbon for Enhanced Lithium/Sodium Storage Performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2020,**3**(6):217-226.

[26] Pan Y L,Cheng X D,Gong L L,*et al*. Double-morphology CoS_2 Anchored on *N*-Doped Multichannel Carbon Nanofibers as

High-Performance Anode Materials for Na-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2018,**10**(37):31441-31451.

[27] Yang Z G,Wu Z G,Liu J,*et al*. Platelet-Like CuS Pregnated with Twin Crystal for High Performance Sodium-Ion Storage [J]. *J Mater Chem A*,2020,**8**:8049-8057.

[28] Wang Y,Zhang 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*,2017,**1**(332):49-56.

[29] Kang W P,Wang Y Y,Xu J,*et al*. Recent Progress in Layered Metal Dichalcogenide Nanostructures as Electrodes for High-Performance Sodium-Ion batteries[J]. *J Mater Chem A*,2017,**5**:7667-7690.

[30] Hao J,Zhang J,Xia G L,*et al*. Heterostructure Manipulation *via in Situ* Localized Phase Transformation for High-Rate and Highly Durable Lithium Ion Storage[J]. *ACS Nano*,2018,**12**(10):10430-10438.

[31] Han L,Wu S,Hu Z,*et al*. Hierarchically Porous MoS_2-Carbon Hollow Rhomboids for Superior Performance of the Anode of Sodium-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2020,**12**(9):10402-10409.

[32] Zeng X,Ding Z,Ma C,*et al*. Hierarchical Nanocomposite of Hollow *N*-Doped Carbon Spheres Decorated with Ultrathin WS_2 Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Battery Anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2016,**8**(29):18841-18848.

[33] Li T,Guo R,Luo Y,*et al*. Improved Lithium and Sodium Ion Storage Properties of WS_2 Anode with Three-layer Shell Structure[J]. *Electrochim Acta*,2020,**1**(331):135424.

[34] Hu Z,Zhu Z,Cheng F,*et al*. Pyrite FeS_2 for High-rate and Long-life Rechargeable Sodium Batteries[J]. *Energy Environ Sci*,2015,**8**(4):1309-1316.

[35] Man Z,Li P,Zhou D,*et al*. Two Birds with One Stone:FeS_2@C Yolk-Shell Composite for High-Performance Sodium-Ion Energy Storage and Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Nano Lett*,2020,**5**(20):3769-3777.

[36] Bi R,Zeng C,Huang H,*et al*. Metal-Organic Frameworks Derived Hollow NiS_2 Spheres Encased in Graphene Layers for Enhanced Sodium-Ion Storage[J]. *J Mater Chem A*,2018,**6**:14077-14082.

[37] Kim H,Cho G B,Kim K W,*et al*. Fabrication of Superelastic NiS/TiNi Electrode/Current Collector Materials[J]. *Phys Scr*,2007,(T129):85.

[38] Nam T H,Ahn H J,Kim K W,*et al*. Hybrid Superelastic Metal-Metal Sulfide Materials for Current Collector and Anode of Battery:US, 20080066832. X[P]. 2005-12-29.

[39] Xie H Q, Chen M, Wu L M, *et al*. Hierarchical Nanostructured NiS/MoS_2/C Composite Hollow Spheres for High Performance Sodium-Ion Storage Performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2019,**11**:41222-41228.

[40] Li B, Wang R, Chen Z, *et al*. Embedding Heterostructured MnS/$Co_{1-x}S$ Nanoparticles in Porous Carbon/Graphene for Superior Lithium Storage[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:1260-1266.

[41] Hou B T,Wang X L,Wang J X,*et al*. *In situ* Synthesis of Homogeneous Ce_2S_3/MoS_2 Composites and Their Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries[J]. *RSC Adv*,2017,**7**:6309-6314.

[42] Zhang Y, Lu F, Pan L, *et al*. Improved Cycling Stability of NiS_2 Cathode Through Designing "Kiwano" Hollow Structure[J]. *J Mater Chem A*,2018,**6**:11978-11984.

[43] Li Q,Li L,Wu P,*et al*. Silica Restricting the Sulfur Volatilization of Nickel Sulfide for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv Energy Mater*,2019,**20**:1901153.

[44] Kim H H,K Sadan M,Kim C,*et al*. Simple and Scalable Synthesis of CuS as an Ultrafast and Long-Cycling Anode for Sodium-Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*,2019,**7**:16239-16248.

[45] SHI Yongchao,TANG Mingxue. NMR/EPR on Rechargeable Batteries[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2020,**36**(4):1905004(in Chinese).
史永超,唐明学. 可充电池的磁共振研究[J]. 物理化学学报,2020,**36**(4):1905004.

[46] Chien P H,Feng X,Tang M,*et al*. Li Distribution Heterogeneity in Solid Electrolyte $Li_{10}GeP_2S_{12}$ upon Electrochemical Cycling Probed by ^{7}Li MRI[J]. *J Phys Chem Lett*,2018,**9**:1990-1998.

[47] Tang M,Sarou-Kanian V,Melin P,*et al*. Following Lithiation Fronts in Paramagnetic Electrodes with *in situ* Magnetic Resonance Spectroscopic Imaging[J]. *Nat Commun*,2016,**7**:13284.

[48] Tang M,Dalzini A,Li X,*et al*. Operando EPR for Simultaneous Monitoring of Anionic and Cationic Redox Processes in Li-Rich Metal Oxide Cathodes[J]. *J Phys Chem Lett*,2017,**8**(17):4009-4016.

[49] Zheng H,Wang L,Li K,*et al*. Pressure Induced Polymerization of Acetylide Anions in CaC_2 and 10^7 Fold Enhancement of Electrical Conductivity[J]. *Chem Sci*,2016,**8**:298-304.

Research Progress of Metal Sulfides in Rechargeable Batteries

HUI Kanglong[a,b], FU Jipeng[b], GAO Tian[a*], TANG Mingxue[b*]

([a]*Department of Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai* 200090, *China*;
[b]*Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing* 100094, *China*)

Abstract Lithium/sodium ion batteries with low cost, long life, high safety, high performance and easy massive fabrication have become very effective secondary energy storage devices. For lithium/sodium batteries, the electrode materials have crucial influence on their performance and cycling life. Metal sulfides are regarded as potential anode materials for lithium/sodium ion batteries because of their high specific capacity and low potential. Metal sulfides show drawbacks, such as shuttle effect and volume change, resulting in structural deformation, together with decayed capacity and reduced stability. This review summarizes the research progress on the modification and properties of metal sulphide anode materials. Designing controlled complex structure and composite anodes enhances electronic conductivity and minimizes the effect caused by volume change, and thereby further to achieve better electrochemical performance. The structure-function relationship of metal sulphide materials is discussed and their positive prospects are proposed.

Keywords metal sulphide; lithium ion battery; sodium ion battery; electrochemical performance; structure-function relationship

Received 2020-06-17; Revised 2020-07-06; Accepted 2020-08-18

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 2197040727)

Corresponding author: TANG Mingxue, professor; Tel: 0431-85454658; E-mail: mingxue. tang@ hpstar. ac. cn; Research interests: metal ion battery materials synthesis and cycling mechanism

Co-corresponding author: GAO Tian, professor; Tel: 021-61655165; E-mail: gaotian@ shiep. edu. cn; Research interests: new energy materials and devices