

不同铁/氮比 $Fe_xN@N-CNF$ 的协同储 Li/Na 特性

郭守杰, 黄保军, 熊鹏辉, 韩潇磊, 张一丹, 吴利军*

(许昌学院 化工与材料学院, 河南 许昌 461000)

摘要 以九水硝酸铁为铁源, 无水乙醇和 DMF 为溶剂, 通过改变煅烧温度及铁源添加量, 以静电纺丝辅助煅烧手段制备了一系列 $FN@N-CNF-X-T$ 纳米纤维, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等对产物进行表征, 同时对其电化学性能进行了测试. 结果表明: 作为锂离子电池负极, 在 0.01~3.0 V 电压范围内、0.1 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下, $FN@N-CNF-4-500$ 展现出了 917 $mAh \cdot g^{-1}$ 的首次放电比容量、453 $mAh \cdot g^{-1}$ 的首次充电比容量及优异的循环稳定性; 而作为钠离子电池负极, 在 0.01~3.0 V 电压范围内、0.1 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下, $FN@N-CNF-4-500$ 则呈现出了 544 $mAh \cdot g^{-1}$ 的放电比容量及较优的循环稳定性, 说明 $FN@N-CNF-4-500$ 呈现出更优的储锂/钠特性.

关键词 锂/钠离子电池; 负极; Fe_xN 复合纳米晶

中图分类号 TM912 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)02-0153-09

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250833

Synergistic Li/Na storage properties of $Fe_xN@N-C$ nanofibers with different Fe/N ratios

GUO Shoujie, HUANG Baojun, XIONG Penghui, HAN Xiaolei, ZHANG Yidan, WU Lijun*

(College of Materials and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan China)

Abstract By altering the calcination temperature and the amount of iron source added, a series of $FN@N-CNF-X-T$ nanofibers were prepared by electrospinning-assisted calcination using ferric nitrate nonahydrate as the iron source, anhydrous ethanol and DMF as solvents. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Meanwhile, the electrochemical performance of different products was explored. The results showed that as the anode of lithium-ion batteries, $FN@N-CNF-4-500$ exhibited a first discharge capacity of 917 $mAh \cdot g^{-1}$, a first charge capacity of 453 $mAh \cdot g^{-1}$, and excellent cycling stability within the voltage range of 0.01~3.0 V and a current density of 0.1 $A \cdot g^{-1}$. As the anode of sodium-ion batteries, $FN@N-CNF-4-500$ showed a discharge capacity of 544 $mAh \cdot g^{-1}$ and relatively good cycling stability within the voltage range of 0.01~3.0 V and a current density of 0.1 $A \cdot g^{-1}$. The results indicate that $FN@N-CNF-4-500$ exhibits superior lithium/sodium storage properties.

Keywords lithium/sodium ion battery; anode; Fe_xN composite nanocrystals

面对日益严重的全球能源资源约束、生态环境恶化和气候变化加剧等重大挑战, 开发绿色无污染、可持续再生能源成为解决这些挑战的重要策略^[1]. 太阳能、潮汐能、地热能等自然能源虽然可有效缓解能源和环境危机, 但上述能源的周期性、分散性和电压不稳定性, 使其需要借助具有高效储能/释能和功率补偿作用的大规模储能设备, 才能实现

高效利用^[2]. 这促使科研人员转向开发具有高能量密度、高功率密度和长寿命的新型储能器件. 截至目前, 基于钠离子的电化学储能器件已在电动汽车、智能电网等规模储能设备中得到了中试应用^[3]. 这主要是因为钠在地壳中的储量丰富, 质量丰度达 2.36%, 且分布广泛、价廉易得^[4]. 重要的是, 钠与锂属同一主族, 物理化学性质相近; 钠基/锂基储能器

收稿日期 2025-03-11

* 通信作者 吴利军(1979-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 微纳米材料设计制备及其储能应用, E-mail: zzuwlj@126.com

基金项目 河南省科技厅科技攻关资助项目(242102240089)

件结构和工作机理类似.因此,目前商业化锂离子电池储能材料及其合成技术可直接应用于钠基储能,这无疑加速了钠基储能材料与器件的商业化进程^[5].但锂基/钠基储能器件存在各自固有的缺陷,例如,锂元素在地壳中的储量低且分布不均;锂基储能器件的大规模应用将加速锂资源的枯竭,这会成为其进一步推广应用的巨大障碍^[6].而钠基储能器件则存在因钠离子半径(0.102 nm)较大而导致的慢反应动力学及材料结构坍塌等缺陷,这使得正、负极材料的比容量、倍率特性和循环稳定性未能达到预期^[7].

负极材料作为锂基/钠基储能器件的核心部件之一,其电化学性能是影响锂基/钠基储能器件倍率性能的关键指标^[8-10].金属氮化物(TMNs, M_xN_y , $M=Fe, Mo, Sn, V$ 等)由于多电子电化学反应而呈现出较石墨($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)更高的理论比容量,同时氮原子占据了立方、六方密堆积金属晶格的间隙,导致金属的晶格扩张及d电子态密度增加,从而呈现出类似金属的高导电性($1.67\times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)、优异机械特性、抗氧化性、耐腐蚀性和化学稳定性,在能源领域引起了广泛关注^[11-13].然而,氮化物因相转变、极化等导致晶体结构破坏,从而使所制备电极的首次库仑效率偏低,阻碍了其能量密度的提升^[13].为克服金属氮化物的性能缺陷,提升其电化学性能,科研工作者采取异质原子的掺杂或取代、构筑多元缺陷等多种措施,进而设计合成了炭材料全复合氮/硒化物、异质结构复合纳米材料.在该过程中,通过调整其电子结构、增加其活性位点、表面电荷及与电解液的接触面积,加速了电解液浸润及电解质离子传输和扩散速率^[14-17].例如, YUAN 等^[18]成功制备出了镶嵌有氮化钒的碳空心球,并将其用于钠离子电池的负极材料,该材料在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 圈后仍能保持 $361 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量. WEI 等^[19]将二维层状碳化钒氮化为层状氮化钒后用于钠离子电池负极,这种材料展现出了较高的比容量和较好的倍率性能.氮化物因其在充放电时的产物为超离子导体氮化锂/钠,使得氮化物具有良好的循环稳定性.然而,对于不同铁/氮比复合氮化物纳米材料储锂/钠特性的研究鲜有报道.因此,通过新型氮化物复合纳米材料的设计、构筑和制备研究,探明不同种类氮化物复合材料构筑方法及规律,对开发锂基/钠基储能器件负极材料用氮化物复合材料具有重要意义.

相较于其他金属元素,铁元素因其价廉易得、环保安全等优势,被广泛应用于储能领域^[20].然而,通过调研相关文献发现,科研工作者关注的焦点主

要集中在单一氮化铁(Fe_xN , $x=1, 2, 3, 4$)及其复合纳米材料的设计与合成上,而对于通过调控铁源的加入量合成具有不同铁/氮比的复合氮化物纳米材料,以及与碳复合纤维材料的报道则较为少见^[14, 21-22].鉴于此,本文通过简单调控九水硝酸铁的添加量,并采用简单的静电纺丝辅助煅烧过程,成功制备出了不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维(简称 $\text{Fe}_x\text{N}@N\text{-CNF}$).得益于不同铁/氮比复合氮化物纳米材料的协同作用、氮掺杂碳材料的高导电性,以及纳米尺度材料在提升材料电荷和离子传输速率方面的显著作用,与其他材料相比,作为锂离子电池负极,在 $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ 电压范围内、 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, $\text{FN}@N\text{-CNF-4-500}$ 呈现出了 $917 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量、 $453 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次充电比容量及较优的循环稳定性;而作为钠离子电池负极,在 $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ 电压范围内、 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, $\text{FN}@N\text{-CNF-4-500}$ 呈现出了 $544 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量及较优的循环稳定性,结果表明, $\text{FN}@N\text{-CNF-4-500}$ 呈现出更优的储锂/钠特性.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova NanoSEM450, 美国赛默飞, 10 kV); X射线能谱仪(EDS, 英国牛津, X-max50); X-射线衍射仪(XRD, advance D8, 德国布鲁克); 电池测试系统(CT2001A型, 深圳新威尔); 电化学工作站(PGSTAT302N, 瑞士万通); 手套箱(MIKROUNA-SUPER1220, 米开罗那(中国)).

金属锂、金属钠(成都市科隆化学品); 九水硝酸铁、*N,N*-二甲基甲酰胺、盐酸、乙醇、乙炔黑、聚偏二氟乙烯、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液(上海麦克林生化科技); GF/D隔膜(上海格莱赛生命科技); 氩气(99.99%, 河南源正气体); $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) (EC/DEC, 体积比 1:1)溶液、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 的碳酸二乙酯/碳酸二甲酯(EC/DEC/DMC 体积比 1:1:1, 电池级)溶液(苏州佛赛新材料), 所有试剂均为分析纯.

1.2 不同铁氮比 $\text{FN}@N\text{-CNF}$ 的制备

1.2.1 静电纺丝溶液的配制

用量筒量取 2 mL 无水乙醇和 8 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 放在磁力搅拌器上混合均匀, 作为

前驱溶液的溶剂. 用分析电子天秤分别称 0.05 g 的聚苯胺、1.8 g 的 PVP 和 0.808、1.616、2.424 g (2、4、6 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 在搅拌的条件下, 依次将这些固体加入提前配好的 DMF 和无水乙醇混合溶剂中, 然后将制备好的溶液在磁力搅拌器上充分搅拌 48 h, 以获得均匀的前驱溶液, 前驱溶液呈棕褐色的均匀粘稠状液体.

1.2.2 前驱体纤维的制备

将配好的前驱溶液转移至 10 mL 注射器中, 调节注射器针头 (直径 1.6 mm) 与覆有铝箔的接收板之间间距为 15 cm, 将高压电源的负极与接收板上的铝箔连接, 正极夹在注射器针头根部, 在 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 流速、15 kV 电压下, 纺出前驱体纤维. 之后将其置于鼓风干燥箱中, 在 90°C 条件下干燥 12 h, 即得到干燥的前驱体纤维. 为便于区分前驱体纤维所用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 物质的量差异, 样品分别标记为 FQQT- X ($X=2, 4, 6$, 分别代表 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量).

1.2.3 不同铁氮比 FN@N-CNF 的煅烧制备

首先, 将前驱体纤维置于瓷舟内, 放入管式炉中, 在 Ar 气氛下, 以 $2.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 升至 350°C 后保温 4 h. 之后, 在升温过程中将 Ar 气换成 Ar/ NH_3 (NH_3 含量 30%) 混合气, 并将升温速率调为 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 对前驱体纤维进行氮化处理. 氮化温度分别设置为 $500, 600, 700^\circ\text{C}$, 保持 2 h, 然后自然降温. 得到黑色粉末, 分别记为 FN@N-CNF- X - T (X 为铁源添加物质的量; $T=500, 600, 700$, 代表氮化温度), 待用.

1.3 电化学性能测试

将制得的 FN@N-CNF- X - T 材料、乙炔黑、PVDF 以质量比 8:1:1 混合均匀后涂布在铜箔上, 90°C 下干燥 12 h 后作为工作电极, 锂/钠金属分别作为对电

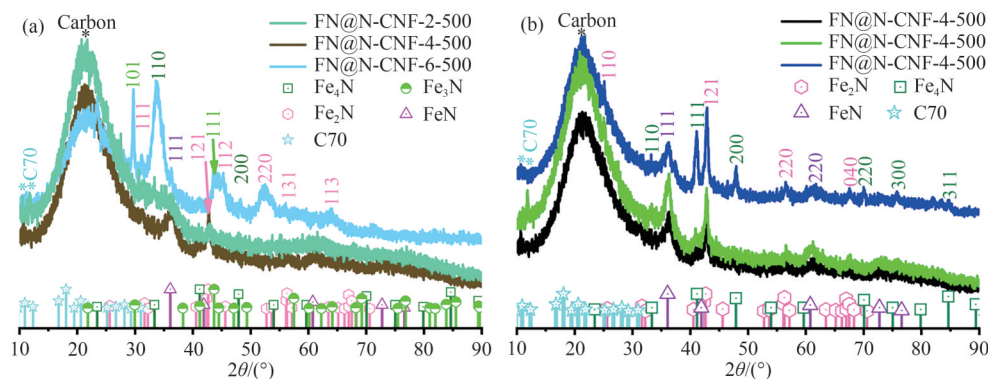
极, 选用 Celgard1600 (锂离子电池) 和 GF/D 隔膜. 选用含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC/DEC (体积比 1:1) 溶液或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 的 EC/DEC/DMC (体积比 1:1:1) 溶液为电解液, 在手套箱中将工作电极、对电极、隔膜和电解液组装成 2032 型电池, 测试其电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维的 XRD 分析

为探索不同铁源添加量对氮化铁物相的影响, 采用 2、4、6 mmol 的九水硝酸铁为铁源, 在 500°C 煅烧条件下制备了 FN@N-CNF-2-500、FN@N-CNF-4-500 及 FN@N-CNF-6-500 样品. 如图 1(a) 所示, 通过与 FeN (JCPDS No. 50-1087, 空间群为 F-43m (216))^[14]、 Fe_2N (JCPDS No. 73-2102, 空间群为 P312 (149))^[21] 和 Fe_4N (JCPDS No. 06-0627, 空间群为 Pm-3m (221))^[22] 的 XRD 标准图谱对比后发现, 在 FN@N-CNF-2-500 复合纳米纤维的 XRD 图谱中, 由于受到碳的特征峰的影响, 氮化铁的特征峰不明显. 同时, 随着铁源添加量的增加, FeN 、 Fe_2N 和 Fe_4N 的特征峰先变弱后增强.

图 1(b) 展示了不同煅烧温度条件下合成的 FN@N-CNF-4-500、FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 复合纳米纤维材料的 XRD 结果. 由图可见, FN@N-CNF-4-500、FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品 XRD 图谱均出现了 20.70° 处碳的特征峰、 C_{70} ^[23]、 FeN 、 Fe_2N 和 Fe_4N 的特征峰. 其中, 与 FeN 和 Fe_4N 的特征峰相比, Fe_2N 的特征峰明显较弱. 且从图 1(b) 中可以明显看出, FN@N-CNF-4-500 和 FN@N-CNF-4-600 复合纳米纤维材料中氮化铁主要



(a) 不同铁/氮比; (b) 不同温度

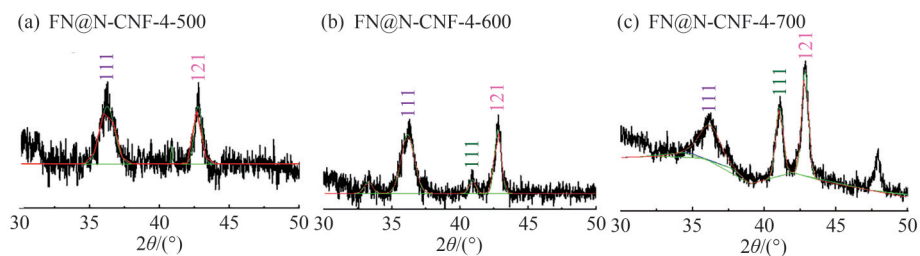
图1 不同铁/氮比和不同温度制备的 FN@N-CNF 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of FN@N-CNF with different Fe/N molar ratios or different calcination temperatures

以 Fe_2N 和 FeN 物相为主, 含有少量 Fe_4N 物相; 而在 FN@N-CNF-4-700 复合纳米纤维材料的 XRD 特征峰中, Fe_4N 的 (111) 晶面特征峰显著增强. 随着煅烧温度的升高, FeN 的 (111) 晶面的特征峰先增强后减弱, 这表明 FN@N-CNF-2-700 复合纳米纤维材料是 FeN 、 Fe_2N 和 Fe_4N 三种氮化物的混合物. 同样, 随煅烧温度的升高, C_{70} 特征峰也出现变化: 当煅烧温度从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, C_{70} 特征峰从 10.25° 处 (003) 晶面特征峰较强转为 12.35° 处 (012) 晶面的特征峰较强; 当煅烧温度从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, C_{70} 特征峰又转为 10.25° 处 (003) 晶面的特征峰较强.

为进一步探究煅烧温度差异对 FeN 、 Fe_2N 和 Fe_4N 三种物相的晶粒大小及相对含量的影响, 对 FN@N-CNF-4-500 、 FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品中 FeN (111 晶面)、 Fe_4N (110 和 111 晶面) 和 Fe_2N (121 晶面) 的特征峰进行了拟合, 如图 2 所示. 其最强峰面积对比结果进一步验证了

FN@N-CNF-4-500 和 FN@N-CNF-4-600 复合纳米纤维材料中氮化铁主要以 Fe_2N 和 FeN 物相为主, 含有少量 Fe_4N 物相; 而 FN@N-CNF-4-700 复合纳米纤维材料则为 FeN 、 Fe_2N 和 Fe_4N 的混合物. 如表 1 所示, 以拟合所得波峰面积、半高宽、特征峰最高强度和波峰中心等参数为基础, 通过 Debye-Scherrer (德拜-谢乐)^[24] $D_{hkl}=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ (其中: λ 为 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 波长 (1.5418 \AA), β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角角度) 计算出 FeN (111 晶面)、 Fe_4N (111 晶面) 和 Fe_2N (121 晶面) 的晶粒尺寸. 通过对比分析可以发现, 随着煅烧温度从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 逐步提升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, FeN (111 晶面) 晶粒尺寸先减小后增大, Fe_2N (121 晶面) 的晶粒尺寸随煅烧温度的增加而减小, Fe_4N (111 晶面) 的晶粒尺寸则随煅烧温度的增加而增加. 分析认为, 这是导致 FN@N-CNF-4-500 、 FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品比容量、倍率特性差异的原因.



(a) FN@N-C-4-500 纤维中 FeN (111 晶面) 和 Fe_2N (121 晶面); (b) FN@N-C-4-600 纤维中 FeN (111 晶面)、 Fe_4N (111 晶面) 和 Fe_2N (121 晶面); (c) FN@N-C-4-700 纤维中 FeN (111 晶面)、 Fe_4N (111 晶面) 和 Fe_2N (121 晶面)

图 2 不同煅烧温度条件下 FN@N-CNF-4-T 的最强 XRD 特征峰拟合图

Fig. 2 Fitting plot of the strongest XRD characteristic peak of FN@N-CNF-4-T under different calcination temperatures

表 1 图 2 中对应的拟合参数值

Tab. 1 Corresponding fitted parameter values in Fig. 2

样品编号	晶面指数	波峰面积	半峰宽	特征峰最大高度	波峰中心	晶粒尺寸/ \AA
FN@N-CNF-4-500	FeN (111)	168.0715	1.2126	130.2058	36.2598	1.3674
	Fe_2N (121)	90.9919	0.6262	130.4718	42.7752	0.8175
	Fe_4N (111)	6.2804	0.1082	40.5233	40.8805	0.1482
FN@N-CNF-4-600	FeN (111)	227.3879	1.1367	187.9314	36.1752	1.3146
	Fe_2N (121)	128.0612	0.5908	203.6060	42.8000	0.7756
	Fe_4N (111)	24.1494	0.5270	43.0756	40.9302	0.6982
FN@N-CNF-4-700	FeN (111)	248.3281	1.7193	135.6845	36.2096	1.7347
	Fe_2N (121)	241.7737	0.5656	401.5363	42.8549	0.7453
	Fe_4N (111)	170.2439	0.6083	262.9285	41.0680	0.7964

2.2 不同铁源添加量所纺前驱体纤维和不同煅烧温度条件下 FN@N-CNF-4-T 的扫描电镜对比

图 3 展示了不同条件下制备的纺丝纤维形貌图. 其中, 图 3(a)-(c) 为不同铁源添加量下制备的纺丝纤维形貌图. 由图可见, 当铁源添加量为 2 mmol 时, 纺成的纺丝纤维的直径除少量在 $10\sim 50\text{ nm}$ 区间外,

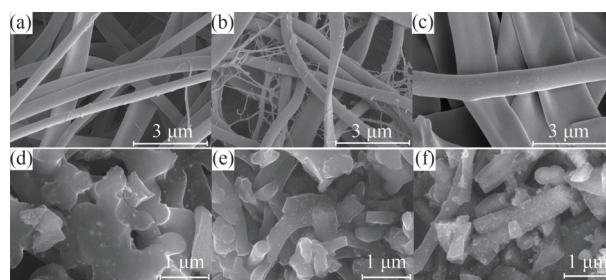
大部分纤维直径在 $500\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 区间内分布; 而对于 4 mmol 铁源, 纺成的纺丝纤维直径在 $10\sim 50\text{ nm}$ 区间内呈现增加趋势, 同时带状纤维数量在 5×10^4 倍观察范围内明显增加. 当铁源添加量增加至 6 mmol 时, 在同样倍数的观察范围内, 前驱体纤维主要呈现带状, 仅有少量呈纤维状, 同时直径区间增大至 $1\sim 3$

μm.

图 3(d)-(f)展示了在 4 mmol 铁源添加量下, 分别在 500、600、700 °C 下合成的 FN@N-CNF 显微图. 由图中可以看出, FN@N-CNF-4-500, FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品扫描电镜图像中, 氮化铁纳米颗粒分散比较均匀, 粒径尺寸在数十至 100 nm 区间内分布. 且随着煅烧温度的不断提升, 块状纤维逐渐减少, 两根纤维并排团聚的数量增加, 这或许是导致 FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 储锂/钠比容量降低的原因. 同时, 可以发现氮化铁颗粒粒径减小, 这与 XRD 拟合后计算的晶粒尺寸变化规律一致.

2.3 不同煅烧温度条件下制得的 FN@N-CNF 的 X 射线能谱分析

图 4 展示了 FN@N-CNF-4-500、FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品的 X 射线能谱分析结果. 从图中可以看出, Fe 和 N 元素在 FN@N-CNF-4-500、



(a)-(c) 铁源添加量 2、4、6 mmol 制备前驱体纤维; (d) FN@N-CNF-4-500; (e) FN@N-CNF-4-600; (f) FN@N-CNF-4-700

图 3 前驱体纤维及 FN@N-CNF 的 SEM 图

Fig. 3 SEM photos of precursor fibers and FN@N-CNF

FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 复合纳米纤维表面与近表面分布均匀. 从表 2 中可以发现, N 元素含量随温度升高逐渐增加, 而 Fe 元素含量随温度升高先减少后略增加. 经计算, 得出 FN@N-CNF-4-500、FN@N-CNF-4-600 和 FN@N-CNF-4-700 样品中 Fe 元素与 N 元素的相对原子比分别为 1.88、2.32 和 2.25, 其原因主要归结于温度升高更有利于碳的氮掺杂.

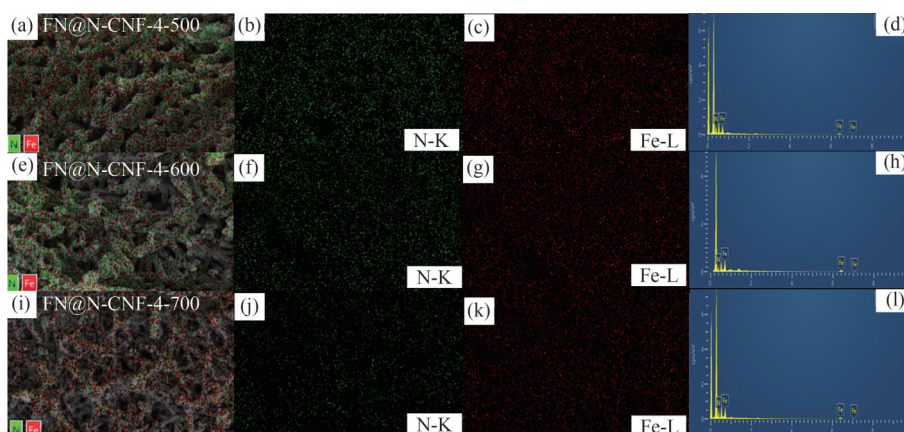


图 4 不同煅烧温度下 FN@N-CNF 的能谱分析图

Fig. 4 Energy spectrum analysis diagram of FN@N-CNF at different calcination temperatures

表 2 不同煅烧温度条件下制备的 FN@N-CNF 铁元素和氮元素相对原子含量

Tab. 2 Relative content of Fe and N elements in FN@N-CNF prepared under different calcination temperature conditions

不同元素	不同温度下元素的原子含量/%		
	500 °C	600 °C	700 °C
N	63.6	64.38	95.09
Fe	29.81	19.41	29.83

2.4 不同铁/氮比 FN@N-CNF 的锂离子电池和钠离子电池的充放电特性对比

为进一步探索合成条件对不同铁/氮比 FN@N-CNF-X-T 储锂/储钠特性的影响, 本文分别以不同铁源添加量及不同煅烧温度条件下合成的 FN@N-CNF-X-T 为测试电极, 锂金属、钠金属分别为对电极进行了一系列的梯度和循环稳定性测试. 图 5

(a)、(b)展示了 FN@N-CNF-X-T 作为测试电极进行的循环稳定性测试结果. 从图中可以看出, 与 FN@N-CNF-2-500 的 700 mAh·g⁻¹ 和 FN@N-CNF-6-500 的 773 mAh·g⁻¹ 首次放电比容量相比, 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下 FN@N-CNF-2-500 呈现了 917 mAh·g⁻¹ 的首次放电比容量. 同时, 与 FN@N-CNF-2-500 的 283 mAh·g⁻¹ 和 FN@N-CNF-6-500 的 375 mAh·g⁻¹ 首次充电比容量相比, FN@N-CNF-4-500 还呈现了 453 mAh·g⁻¹ 的最高首次充电比容量; 但其首次库仑效率仅为 49%, 低于 FN@N-CNF-6-500 的 53%, 高于 FN@N-CNF-2-500 的 40%. 随着电流密度的逐渐增加, FN@N-CNF-2-500、FN@N-CNF-4-500 和 FN@N-CNF-6-500 在 0.2、0.5、1.0 A·g⁻¹ 电流密度下分别呈现 300、200、150 mAh·g⁻¹, 226、180、140 mAh·g⁻¹, 250、

160、70 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的梯度比容量和优异的梯度电流稳定性. 当电流密度返回 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, FN@N-CNF-4-500 仍呈现 $330\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 而 FN@N-CNF-2-500 和 FN@N-CNF-6-500 的比容量较低, 分别为 280

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 即便循环 340 圈后, FN@N-CNF-4-500 比容量攀升至 $358\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于 FN@N-CNF-2-500 的 $228\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 FN@N-CNF-6-500 的 $250\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

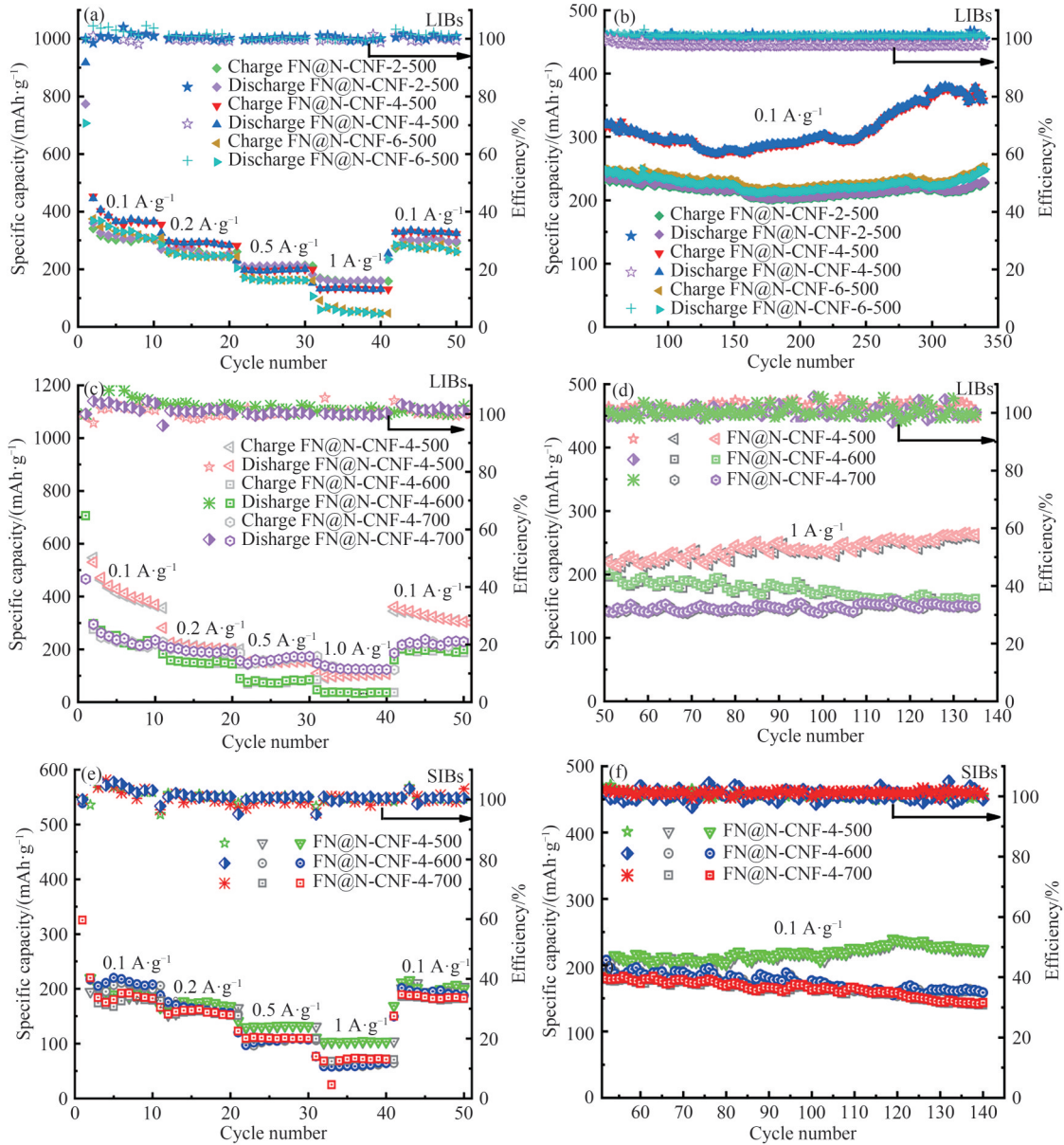


图 5 不同条件下 FN@N-CNF 的梯度及循环稳定性

Fig. 5 Gradient and cycle stability under different conditions of FN@N-CNF

图 5(c)、(d) 显示了 FN@N-CNF-X-T 作为锂离子电池的测试电极在 $0.01\sim 3.00\text{ V}$ 电压范围内, $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性结果. 从图中可看出, 与 FN@N-CNF-4-700 的 $381\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、FN@N-CNF-4-500 的 $706\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $276\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 相比, FN@N-CNF-4-500 虽呈现了较低的首次放电比容量 $466\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和首次充电比容量 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 但当电流密度分别提升至 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 与 FN@N-CNF-4-600 的 $156\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 FN@N-CNF-4-700 的 $120\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$

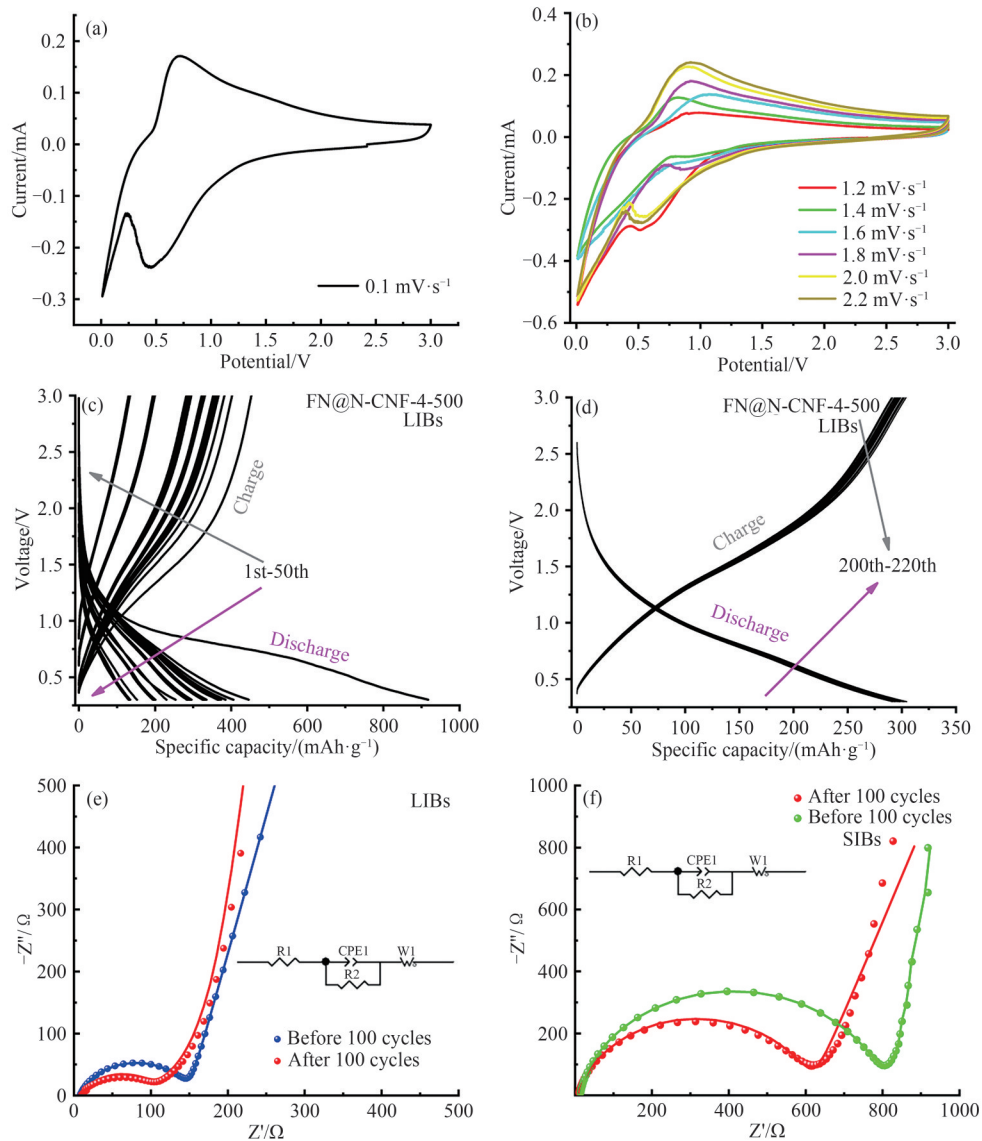
相比, FN@N-CNF-4-500 则呈现 $202\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的更高比容量. 随着电流密度的持续增大至 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, FN@N-CNF-4-500 仍呈现 $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的较高比容量; 当电流密度提升至 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 比容量攀升至 $230\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

为扩展 FN@N-CNF-X-T 材料的应用范围, 本文还测试了其对金属钠电极的电化学特性. 如图 5(e)、(f) 所示, 在 $0.01\sim 3.00\text{ V}$ 电压范围内, $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度测试条件下, 与 FN@N-CNF-4-600 的 $539\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及

FN@N-CNF-4-700 的 325 mAh·g⁻¹ 相比, FN@N-CNF-4-500 呈现了较高的首次放电比容量 544 mAh·g⁻¹, 却呈现低于 FN@N-CNF-4-600 220 mAh·g⁻¹ 的循环比容量 200 mAh·g⁻¹; 当电流密度分别提升至 0.2 A·g⁻¹ 时, 与 FN@N-CNF-4-600 的 165 mAh·g⁻¹ 及 FN@N-CNF-4-700 的 167 mAh·g⁻¹ 相比, FN@N-CNF-4-500 则呈现 176 mAh·g⁻¹ 的较高比容量. 随着电流密度的持续增大至 0.5 A·g⁻¹ 和 1 A·g⁻¹ 时, FN@N-CNF-4-500 仍呈现 130 mAh·g⁻¹ 和 103 mAh·g⁻¹ 的比容量; 当电流密度重新返回 0.1 A·g⁻¹ 时, 比容量攀升至 210 mAh·g⁻¹.

为进一步探究 FN@N-CNF-4-500 对锂金属呈现优异循环稳定性的原因, 本文将其作为测试电极组

装成锂离子纽扣电池, 测试研究了该纽扣电池的循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗谱(EIS). 如图 6(a) 所示, 通过 FN@N-CNF-4-500 电极在 0.1 mV·s⁻¹ 扫速下测得的首圈 CV 曲线可以看出, 在 0.45 V 和 0.71 V 附近有一对氧化还原峰, 主要对应碳材料表面的氧或氮元素对锂离子的吸脱附反应. 如图 6(b) 所示, 随着扫速的逐步增加 (1.2 mV·s⁻¹→1.4 mV·s⁻¹→1.6 mV·s⁻¹→1.8 mV·s⁻¹→2.0 mV·s⁻¹→2.2 mV·s⁻¹), CV 曲线中氧化峰位置变化如下: 0.91 V→0.82 V→1.05 V→0.91 V→0.89 V→0.93 V, 这主要对应于铁单质氧化为 Fe₂N 和 FeN 的氧化反应 (2Fe+2Li₃N→2FeN+6Li⁺+6e⁻、2Fe+Li₃N→Fe₂N+3Li⁺+3e⁻)^[25]. 而还原



(a) FN@N-CNF-4-500 在 0.1 mV·s⁻¹ 梯度下循环伏安图; (b) FN@N-CNF-4-500 在 0.2 mV·s⁻¹ 梯度下、1.2~2.2 mV·s⁻¹ 扫速区间内循环伏安图; (c)、(d) FN@N-CNF-4-500 第 1-50 圈、第 200-220 圈电压-比容量曲线; (e)、(f) FN@N-CNF-4-500 分别组装锂离子电池、钠离子电池循环 100 圈前后阻抗对比图

图 6 FN@N-CNF-4-500 的循环伏安图、电压-比容量曲线及阻抗对比图

Fig. 6 Cyclic voltammograms, voltage-specific capacity curves and impedance comparison of FN@N-CNF-4-500

峰位置变化如下:0.51 V→0.89 V→0.89 V→0.89 V→0.51 V→0.52 V,主要对应于 Fe_2N 和 FeN 的嵌锂反应($\text{Fe}_2\text{N}+3\text{Li}^++3\text{e}^-\rightarrow 2\text{Fe}+\text{Li}_3\text{N}$)^[25],且从图中可以看出,氧化峰和还原峰逐步宽化,这与电压-比容量曲线中充放电平台出现差异,主要归结于氮化物纳米颗粒粉化^[6].由于 Fe_4N 、 Fe_2N 和 FeN 三种氮化物在氧化还原反应过程中峰值电压的差异,导致不同扫速下的CV曲线并未呈现规律性变化.图6(c)、(d)的电压-比容量曲线进一步验证了CV结果.为进一步分析FN@N-CNF-4-500呈现较高比容量的原因,本文测试对比了FN@N-CNF-4-500作为锂离子电池和钠离子电池测试电极时,在0.01~100000 Hz频率范围内、循环100圈前后的电化学阻抗谱.如图6(e)所示,当FN@N-CNF-4-500作为锂离子电池测试电极时,循环后的阻抗较循环前($<50\ \Omega$)虽有所增加,但仍呈现较低值($<150\ \Omega$).因此,由于 Fe_2N 和 FeN 及氮掺杂碳的协同增强效应,FN@N-CNF-4-500作为锂离子电池电极材料时可呈现优异的大倍率性能和循环稳定性.如图6(f)所示,当FN@N-CNF-4-500作为钠离子电池测试电极时,循环100圈后,阻抗谱的低频半圆电阻未发生明显变化,这表明即便被固态电解质膜包覆表面,FN@N-CNF-4-500仍能保持优异的导电性.

3 结语

鉴于调控铁源添加量实现不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维的简单热合成及其储锂/钠特性鲜有报道,本文中采用不同物质的量的九水硝酸铁与PVP均匀混合静电纺丝,并在氩氨混合气中进行热处理,成功制备了不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维,并探究了九水硝酸铁的加入量与温度对 Fe_xN 复合材料电化学性能的影响,结果表明:与FN@N-CNF-2-500、FN@N-CNF-6-500FN、FN@N-CNF-4-600及FN@N-CNF-4-700相比,FN@N-CNF-4-500呈现更优异的储锂/钠特性,作为锂离子电池负极,在0.01~3.0 V电压范围内、 $0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,FN@N-CNF-4-500呈现出了 $917\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量、 $453\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次充电比容量及优异的循环稳定性;而作为钠离子电池负极,在0.01~3.0 V电压范围内、 $0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,FN@N-CNF-4-500呈现出了 $544\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量及较优的循环稳定性,本文结论为简单调控铁源

添加量实现不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维的合成提供了可借鉴思路和技术支持.然而,本文仅对不同铁/氮比 Fe_xN 复合纳米晶@氮掺杂碳纳米纤维电化学性能进行了研究,而对不同铁/氮比 Fe_xN 的协同作用机理探究有待进一步深入.

参 考 文 献

- [1] XIAO J, LI J, XU Z. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 9-25.
- [2] NAYAK P K, YANG L, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2018, 57(1): 102-120.
- [3] 容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 等. 钠离子电池: 从基础研究到工程化探索 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(2): 515-522.
- [4] KUBOTA K, KOMABA S. Review—Practical issues and future perspective for Na-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2538-A2550.
- [5] BAUER A, SONG J, VAIL S, et al. The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702869.
- [6] WU L, YANG J O, GUO S, et al. Pseudocapacitive trimetal $\text{Fe}_{0.8}\text{CoMnO}_4$ nanoparticles@carbon nanofibers as high-performance sodium storage anode with self-supported mechanism [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(27): 2001718.
- [7] YOU Y, MANTHIRAM A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2): 1701785.
- [8] 唐定国, 雷嘉, 张玉良, 等. 纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2010, 29(4): 1-4.
- [9] GUAN W, WANG T, LIU Y, et al. Impact of morphological dimensions in carbon-based interlayers on lithium metal anode stabilization [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(45): 2302565.
- [10] REN M, ZANG H, CAO S, et al. Effect of solvent on the crystal phase, morphology, and sodium storage performance of FeSe_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(19): 10435-10444.
- [11] WU R, DU X, LIU T, et al. Robust and fast-ion conducting interphase empowering SiO_x anode toward high energy lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*,

- 2024, 14(2): 2302899.
- [12] 刘浩文, 汪晋. 水热法合成高容量的纳米级锂离子电池负极材料钴酸盐[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2011, 30(4): 11-15.
- [13] 赵燕熹, 郑卓石, 罗甜甜, 等. TiN 负载 Co₃O₄ 纳米颗粒催化剂的费-托合成反应性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(4): 433-439.
- [14] GAO B, LI X, DING K, et al. Recent progress in nanostructured transition metal nitrides for advanced electrochemical energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(1): 14-37.
- [15] WANG R, LANG J, ZHANG P, et al. Fast and large lithium storage in 3D porous VN nanowires-graphene composite as a superior anode toward high-performance hybrid supercapacitors [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(15): 2270-2278.
- [16] ZHENG Y, LI X, PI C, et al. Recent advances of two-dimensional transition metal nitrides for energy storage and conversion applications [J]. FlatChem, 2020, 19: 100149.
- [17] BI W, HU Z, LI X, et al. Metallic mesocrystal nanosheets of vanadium nitride for high-performance all-solid-state pseudocapacitors [J]. Nano Research, 2015, 8(1): 193-200.
- [18] YUAN J, HU X, CHEN J, et al. *In situ* formation of vanadium nitride quantum dots on N-doped carbon hollow spheres for superior lithium and sodium storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(15): 9289-9296.
- [19] WEI S, WANG C, CHEN S, et al. Dial the mechanism switch of VN from conversion to intercalation toward long cycling sodium-ion battery [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(12): 1903712.
- [20] 谢登奎, 范爱玲, 庞伟, 等. 絮状三元镍钴铁氢氧化物电极材料的制备及其电化学储能性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38(1): 31-38.
- [21] IDREES M, HAIDYRAH A S, ATA-UR-REHMAN, et al. Fe₂N stabilized on reduced graphene oxide to enhance the performance of a lithium-ion battery composite anode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160824.
- [22] LUO Q, LU C, LIU L, et al. A review on the synthesis of transition metal nitride nanostructures and their energy related applications [J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(2): 406-437.
- [23] SHANG Y, YAO M, LIU Z, et al. Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp³ amorphous carbon by C₇₀ precursor [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7860.
- [24] HOLZWARTH U, GIBSON N. The scherrer equation versus the 'Debye-scherrer equation' [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(9): 534.
- [25] FU X, DUAN H, ZHANG L, et al. A 3D framework with an *in situ* generated Li₃N solid electrolyte interphase for superior lithium metal batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51): 2308022.

(责编&校对 刘钊)