

文章编号: 1673-3193(2024)03-0357-15

基于FeS₂及其复合材料的钠离子电池负极材料的研究进展

呼延璟¹, 董小瑞¹, 张志文², 郭子禾¹, 梁勤涵¹

(1. 中北大学 能源与动力工程学院, 山西 太原 030051; 2. 燕山大学 车辆与能源学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 二硫化亚铁(FeS₂)具有高理论比容量、高电导率、价格低廉以及环境友好的优势, 被视为是一种非常具有发展前景的钠离子电池负极材料。然而, FeS₂作为钠离子电池负极材料在其充放电过程中体积变化较大, 反应动力学较迟缓, 进而展现为电化学性能不佳, 这严重制约了其在钠离子电池中的大规模应用。因此, 总结FeS₂材料在钠离子电池循环过程中的反应机理, 归纳既有研究对FeS₂负极材料瓶颈问题的解决方案, 探讨了未来提升FeS₂负极材料性能可行的工作方向, 对设计高容量的钠离子电池至关重要。本文首先阐述了FeS₂负极材料的结构特性与储钠机制; 其次, 根据FeS₂的反应机制及物理特性, 总结了FeS₂作为钠离子电池负极材料的瓶颈问题; 然后, 从FeS₂的结构调控、FeS₂/碳基复合材料、FeS₂/高分子化合物复合材料及FeS₂/金属化合物复合材料四个方面归纳了近年来既有研究瓶颈问题的解决方案; 最后, 基于上述分析, 从强化电解质特性、调控电极结构、降低材料成本、改变电极基底及优化电池工作环境的角度提出未来提升FeS₂负极材料钠离子电池性能的可行性工作方向。

关键词: FeS₂; 钠离子电池; 负极材料; 储钠机理; 改性策略

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.03.014

引用格式: 呼延璟, 董小瑞, 张志文, 等. 基于FeS₂及其复合材料的钠离子电池负极材料的研究进展[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(3): 357-371.

HU Yanjing, DONG Xiaorui, ZHANG Zhiwen, et al. Research progress of FeS₂ and its composites as anode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(3): 357-371.

Research Progress of FeS₂ and Its Composites as Anode Materials for Sodium Ion Batteries

HU Yanjing¹, DONG Xiaorui¹, ZHANG Zhiwen², GUO Zihe¹, LIANG Menghan¹

(1. School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Vehicle and Energy, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Ferrous disulfide (FeS₂) is regarded as a promising anode material for sodium-ion batteries because of its high theoretical specific capacity, high conductivity, low price, and environmental friendliness. However, as a cathode material for sodium-ion batteries, FeS₂ shows a large volume change and sluggish reaction kinetics during battery charging and discharging processes exhibits poor electrochemical performance due to its large volume change during charging and discharging processes, this poor electro-

收稿日期: 2023-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51905496)

作者简介: 呼延璟(1999—), 女, 硕士生, 主要从事节能与新能源汽车方向的研究。

通信作者: 张志文(1984—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事新能源汽车能量管理方向的研究。E-mail: zhzhw@ysu.edu.cn.

chemical performance of FeS_2 seriously limits its large-scale application in sodium-ion batteries. Summarizing the reaction mechanism of FeS_2 materials during the sodium-ion batteries working process, reviewing the studies of the solutions to the bottleneck of FeS_2 cathode material in sodium-ion batteries, and exploring the future works to enhance the performance of FeS_2 are crucial for the design of high-capacity sodium-ion batteries. From this point of view, this paper firstly described the structural properties and sodium storage mechanism of FeS_2 cathode materials; then, the bottlenecks of FeS_2 as an anode material for sodium-ion batteries were summarized based on the reaction mechanism and physical properties of FeS_2 ; subsequently, solutions to the bottlenecks of FeS_2 anode reported in recent years were summarized from four aspects, including the structure modulation of FeS_2 , FeS_2 /carbon composites, FeS_2 /polymer composites and FeS_2 /metal-compound composites; finally, based on the above analysis, some feasible ways to enhance the performance of sodium-ion batteries with FeS_2 cathode material were also provided, which include enhancing the electrolyte properties, regulating the electrode structure, reducing the cost, changing the electrode substrate, and optimizing the working environment of the batteries.

Key words: FeS_2 ; sodium ion batteries; cathode material; sodium storage mechanism; modification strategy

0 引言

近10年来,能源短缺和环境问题日益严峻,使得太阳能、地热能、潮汐能及风能为代表的可再生清洁能源受到研究者的广泛关注^[1-3]。然而,此类可再生能源却有一定的间歇性、不稳定性、区域性以及环境依赖性,致使此类清洁能源的利用率较低且应用环境受限。发展高效且便捷的能量储存可在一定程度上弥补可再生清洁能源的上述缺陷,提升可再生清洁能源的利用率。二次电池(如锂离子电池、铅酸电池、钠离子电池^[4-6]等)因其具有便携、高效的特性,已经成为目前主流的储能装置之一。锂离子电池(Lithium Ion Battery, LIBs)作为一种发展成熟的商用储能电池,在计算机、新能源汽车、通讯设备、电子产品等方面得到了广泛应用。然而,由于锂矿石的储量有限且分布不均^[7-8],使得锂的价格居高不下,从而限制了LIBs的发展,使其难以满足快速增长的市场需求。相比之下,钠离子电池(Sodium Ion Battery, SIBs)虽然比容量略小,但其制作工艺及电池所需大部分材料均与LIBs相似^[9-14],而且钠资源较丰富,安全性比LIBs更高^[15-16],因此在某些领域可替代LIBs为电子器件提供电能。目前,国内多家企业(包括宁德时代、中科海钠、钠创新能源等)已成功研制出可满足日常应用的SIBs。例如,宁德时代在2021年发布的第一代SIBs,其能量密度达到了 $160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,为全球最高水平。

2023年2月,在“第二届全国钠电池研讨会”上,思皓新能源与中科海钠联合打造了行业首台SIBs试验车。欣旺达等公司已经掌握了钠离子电池补钠的方法并拥有SIBs发明专利技术。由此可见,SIBs具有非常好的发展前景和商业潜力。

负极材料是SIBs的重要组成部分,其材料的电化学特性影响着SIBs的电池性能。由于 Na^+ 离子具有较大的离子半径(Na^+ : 0.102 nm ; Li^+ : 0.076 nm),而石墨的层间距较窄,会阻碍 Na^+ 的插层反应,因此,传统的LIBs负极材料石墨不适用于SIBs,亟待研发具有高比容量和长寿命的负极材料。

目前,SIBs的负极材料主要包括碳材料^[17]、有机类材料^[18]、金属氧化物、金属硫化物^[19-21]及合金类材料^[22]。其中,碳材料由于具有较好的循环寿命和低廉的价格,常被用作商业化的SIBs负极材料。然而,碳材料的理论比容量较低(一般低于 $350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[23],限制了以其作为负极材料的SIBs电池的能量密度。金属氧化物(例如 FeO 、 CoO 、 NiO 等)作为LIBs负极材料也被深入研究过,但其作为SIBs电极材料时却表现出了极低的电化学活性^[24-25]。金属硫化物由于具有多样的晶体结构、化学计量成分和纳米晶体形态,可表现出更高的电化学活性;同时,对金属氧化物而言,金属硫化物往往具有更高的导电性、热稳定性和机械稳定性,其放电产物(Na_2S)较金属氧化物的放电产物(Na_2O)的电导率更高,且 M-S (M : 金属元素)键比 MO 键更弱,更能促进电化学反应的

进行^[26]。综上所述,金属硫化物相比其他负极材料具有更好的应用前景,可使 SIBs 具有更高的循环寿命和比容量^[27-30]。

在常用的金属硫化物负极材料中,二硫化亚铁(FeS₂)不仅具有较高的理论比容量(894 mAh·g⁻¹),且廉价环保^[31-34],被视为 SIBs 优良的负极材料。早在 1990 年, Energizer Corporation(劲量公司)便采用 FeS₂ 作为 LIBs 电极材料,制作出具有高能量密度的商用 LIBs。然而,在将 FeS₂ 应用在 SIBs 中时, FeS₂ 材料依然存在以下两个难以避免的问题:一是 SIBs 在循环工作过程中常伴随 Na⁺ 的脱嵌现象^[35],使得 SIBs 产生较大的体积变化,导致活性材料粉末化并从集流体上脱落进而影响电池的结构稳定性;二是 FeS₂ 的电导率较低且离子扩散率较慢,从而严重影响电池的倍率性能^[36]。为避免 FeS₂ 作为 SIBs 负极材料可能带来的上述问题,目前的研究通常是对 FeS₂ 进行改性,提高其电导率,从而改善其电化学性能。

现有研究中,提高 FeS₂ 负极材料电化学性能的方法可归纳为以下几种:1) 通过调控 FeS₂ 的颗粒尺寸来缩短 Na⁺ 的传输路径,促进其与电解质的接触,从而提高 SIBs 的倍率性能;2) 通过与导电基体进行复合,提高颗粒电子的电导率;3) 通过引入具有较高电导率的高分子化合物,提高 FeS₂ 复合材料的电导率。根据对既有研究的归纳与总结,本文首先介绍了 FeS₂ 的基本结构与电化学性质;然后分别从 FeS₂ 负极材料改性、FeS₂/碳基复合材料^[37-38]、FeS₂/金属化合物复合材料^[39]、FeS₂/高分子化合物复合材料几个方面阐述了有关调控 FeS₂ 负极材料以提升 SIBs 负极材料性能的决定因素;最后对 FeS₂ 及其化合物复合材料的未来发展趋势、面临的挑战及前景进行了展望,并在此基础上提出具有应用优势的 FeS₂ 负极材料的改性策略和相关工作未来的研究方向,为实现 FeS₂ 及其复合材料在 SIBs 中的高效应用及 SIBs 的性能强化提供指导。

1 FeS₂ 的结构及其储钠机制

1.1 FeS₂ 的结构与性质

在自然界中, FeS₂ 主要以白铁矿和黄铁矿^[40] 两种矿物质形式存在。它具有独特的晶体结构和物理性质。FeS₂ 晶体结构属于立方晶系,常见的晶体形态为立方体或二十面体。如图 1 所示,硫

原子位于四面体的顶点,而铁原子位于四面体的中心,每个铁原子被 6 个硫原子共享,形成四面体结构。这种排列使得 FeS₂ 晶体呈现出典型的金属离子(Fe²⁺)和硫离子(S²⁻)的离子键^[41-42]。FeS₂ 在空气中比较稳定,但在受热或接触强氧化剂时容易分解并释放出有毒气体 SO₂。

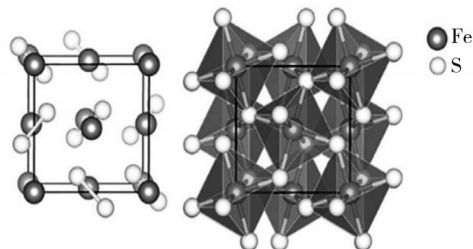
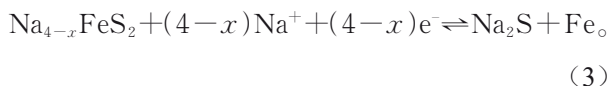
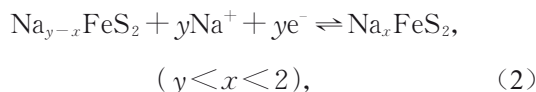


图 1 FeS₂ 的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of FeS₂

1.2 FeS₂ 的储钠机制

对于 FeS₂ 作为钠离子电池的负极材料,其储钠机制涉及以下三个主要过程:① 充电过程(钠离子嵌入 FeS₂ 负极)。在充电开始时,钠离子(Na⁺)从电解质中迁移到 FeS₂ 的负极。FeS₂ 的晶体结构允许钠离子在其中嵌入,形成 Na_xFeS₂ (x < 2) 化合物(1)。② 放电过程(钠离子从 FeS₂ 负极脱出)。在放电过程中,外部电路提供电子,从 Na_xFeS₂ (x < 2) 中脱出钠离子,并返回到电解质中。在这个过程中, FeS₂ 负极的储钠机制实际上是钠离子与 FeS₂ 晶体结构中的铁和硫原子之间的嵌入/脱出反应。这个过程是可逆的,允许 FeS₂ 作为钠离子电池的负极材料进行多次充放电(2)。③ 电子传导。在充放电过程中, FeS₂ 的晶体结构允许电子的传导,以便与钠离子的插入/脱插过程相匹配。这有助于维持电池的电荷平衡(3)。



2 FeS₂ 材料性能的强化

虽然 FeS₂ 的导电性可基本满足 SIBs 负极材料的要求,但是 FeS₂ 作为钠离子电池的负极材料在充放电过程中可能会发生一些结构上的变化

(例如体积膨胀和收缩)。这种结构变化容易引起 FeS_2 电极材料的粉化并导致其与电解质接触不充分,最终影响电池的循环寿命和性能稳定性。因此,在研究和应用 FeS_2 负极材料时,研究者需深入了解其电化学特性和结构变化,并采取一些改性措施来缓解 FeS_2 材料循环过程中的体积膨胀,以提高电极材料的电导率。目前,有关 FeS_2 电极材料性能强化的策略主要分为 FeS_2 结构调控和合成 FeS_2 /复合材料两种。

2.1 FeS_2 的结构调控

调控 FeS_2 颗粒尺寸、孔隙率可有效减小其在电化学反应过程中的内部应力,有效减少颗粒的破碎,并缩短 Na^+ 的扩散距离,从而达到增强反应动力学和改善电池电化学性能的目的。Kim等^[36]将经过简单球磨处理的天然黄铁矿直接用作SIBs负极材料,在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,有 $630 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始放电容量,但是容量衰减较快,相同电流密度下循环50次后比容量衰减到 $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,Kim等^[43]还将Fe和S直接混合并进行球磨得到的颗粒较小的 FeS_2 粒子用于SIBs负极,仍然遇到能量衰减快的问题。通过合理调控材料的形貌来为 FeS_2 材料提供更多的活性位点,可以进一步达到抑制材料颗粒破碎的目的。

增加孔隙率是提高纳米电极材料性能的有效方法,孔隙率越大,则电解质相体积分数越高,电解质与电极材料接触面越大,则有效 Na^+ 电导率越高^[44]。大孔($>50 \text{ nm}$)可以增加 FeS_2 与电解质的接触面积,介孔($2\sim 50 \text{ nm}$)可以提高 Na^+ 的扩散速率,从而改善电极材料的倍率性能。Zhang等^[45]采用共沉淀法制备了均匀的 FeC_2O_4 ,并通过高温煅烧和硫化的过程成功合成了介孔 FeS_2 纳米杆(见图2(a)),表现出较好的初始库伦效率和高初始容量($904 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。在经历了大电流充放电后, FeS_2 纳米杆的放电容量仍然能够回到原始水平。

此外,当循环电流达到 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,经过450个充放电周期后,其放电容量仍保持在 $711.1 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要是因为特殊的介孔结构有效增强了介孔 FeS_2 的储钠能力,使得钠离子(Na^+)更容易嵌入和脱出,同时为电极材料的体积变化提供了足够的空间,从而证实了介孔 FeS_2 纳米杆作为SIBs负极材料的优异倍率性能和较高稳定性,通过对 FeS_2 的结构进行调控,增加材料

的孔隙率,改善储钠能力,使得SIBs的性能有大幅提升。

通过减小材料的颗粒尺寸可以有效提高材料的比表面积,缩短电子/离子的扩散距离,从而增加电池材料的电化学性能。Chen等^[35]通过控制电压($0.5\sim 3 \text{ V}$)、选择粘结剂和石墨烯涂层的协同方法来改善 FeS_2 电池的电化学性能(见图2(b))。他们采用PAA-Na作为粘结剂,制备了具有石墨烯包覆的 FeS_2 电极材料并通过这种协同改性方法使材料的电化学性能有了显著的提升,在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,首次放电比容量达到 $524 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,经过800次循环后,电极仍保持87.8%的容量保持率(见图2(c))。同时,在循环过程中,没有观察到明显的极化反应,使得SIBs在室温下表现出更好的循环稳定性和容量保持性能。

合成具有特殊结构的纳米球、空心微球等可以增加材料的活性位点,缩短 Na^+ 传输路径,提高电池的电化学性能。Wang等^[46]采用水解法制备了空心 FeS_2 纳米球(见图2(d)),并且在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行了100次循环测试,结果显示该电池仍具有 $541.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量。在更高的电流密度 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,经400次循环后,该电池仍保持 $147.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Wu等^[47]采用水热法合成了 FeS_2 空心微球,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行300次循环测试后,电池表现出了 $363 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电比容量,即使在更高的电流密度 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下进行1000次循环,电池仍保持 $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的特定放电容量,展现出了高倍率和长寿命性能(见图2(e),图2(f))。

上述研究表明,减小材料的颗粒尺寸可以减小体积变化对材料的影响,提高了电极材料的比表面积,在一定程度上提升了 FeS_2 电极材料的电化学性能,而合成特殊的结构使得电极材料不仅具有极高的比表面积,而且具有优异的动力学因素、表面渗透系数,同时缩短了 Na^+ 的扩散距离和电子的传递路径,从而显著提高了电池的电化学性能。

因此,合成特殊结构的改性方法较常规减小颗粒尺寸的改性方法具有更为优异的电化学性能。对材料的尺寸和结构进行调控可在一定程度上提升材料的结构稳定性和导电性,改善离子/电子扩散速率,但是以这些方法制备的电极材料在电化学储钠能力方面还有较大的提升空间。

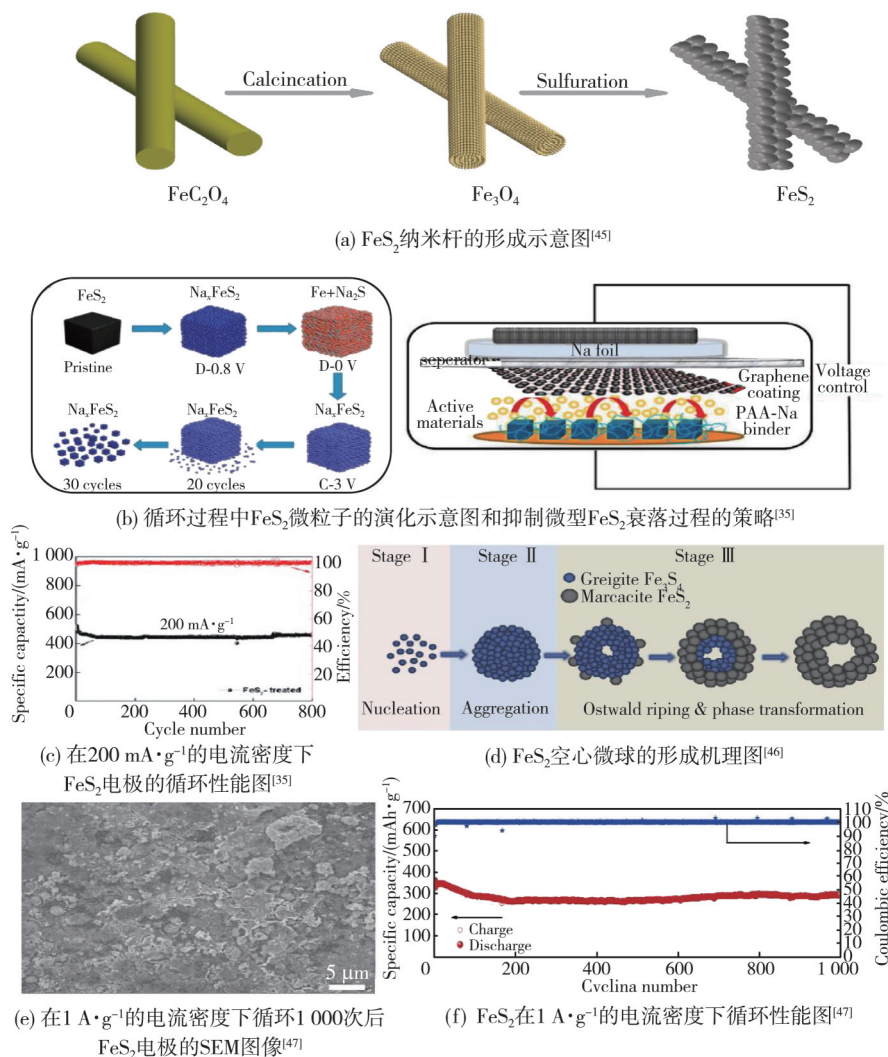


图 2 FeS₂材料结构性能图

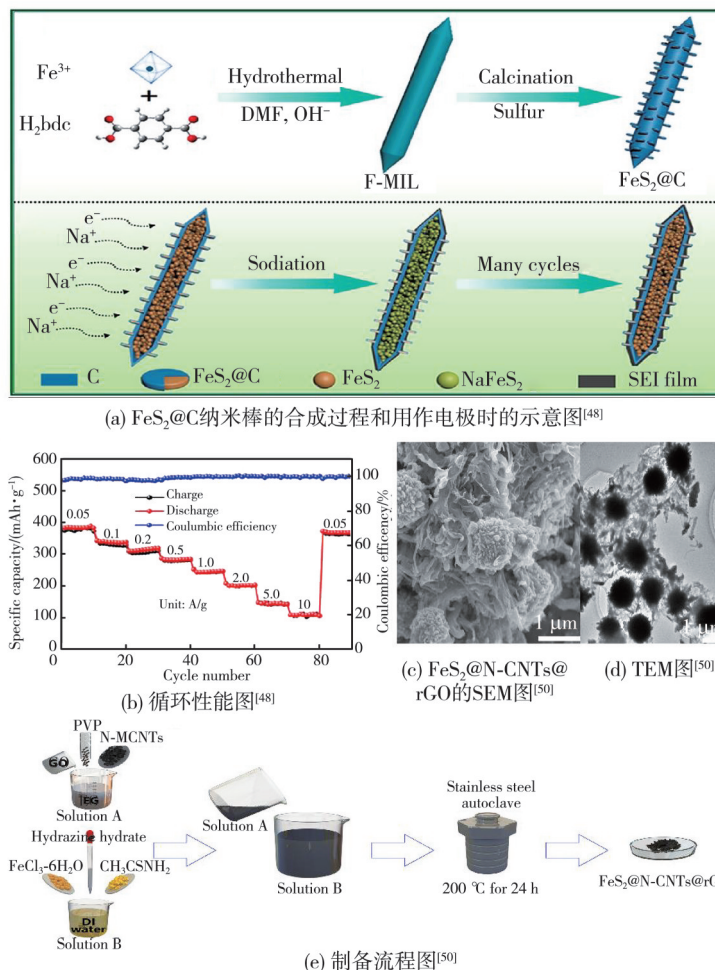
Fig. 2 Structural performance diagram of FeS₂ material

2.2 FeS₂复合材料的设计

2.2.1 FeS₂/碳基复合材料

通过将碳基材料包覆在FeS₂材料表面来减少FeS₂与电解质的直接接触,从而形成较稳定的固体电解质界面膜(Solid-Electrolyte-Interface, SEI膜),并且碳基材料形成的包覆层可以给FeS₂材料提供更大的缓冲空间,达到缓解储钠过程中体积膨胀导致的结构坍塌问题,提高了FeS₂材料的稳定性和循环性。从导电性来看,碳基材料具有导电性好、成本低、化学稳定性高等优点,将其包覆在FeS₂材料表面可以有效提高FeS₂负极材料的导电性,并进一步为FeS₂材料提供有效的电子路径从而减少电化学反应的能垒,达到增强材料电子导电率和离子扩散动力的效果。

1) FeS₂/石墨烯复合材料。石墨作为一种良好的导电基体材料不仅可以维持FeS₂的原始结构,还能增加其导电性。因此,将石墨与FeS₂材料结合起来构成的FeS₂/石墨复合材料可以有效地提高SIBs整体的电化学性能。Lu等^[48]通过水热和高温退火的方法合成了核壳结构的FeS₂@C纳米棒(见图3(a)),组装成FeS₂@C/Na半电池进行电化学性能测试,在10 A·g⁻¹的电流密度下循环寿命达到了9 000圈,其比容量几乎不变,并维持了99%的库伦效率(见图3(b))。研究表明,与碳材料的复合不仅能够提高FeS₂的导电性,而且碳层能够有效抑制Na⁺嵌入/脱出导致的体积膨胀,减少充放电过程中电极材料的结构坍塌,同时,一维纳米结构的FeS₂@C有较高的电子传输通道,在充放电过程中可以保持较高的导电性^[49]。

图3 FeS_2 /碳基复合材料的结构性能图Fig. 3 Structural performance diagram of FeS_2 /carbon matrix composite material

FeS_2 除了与石墨材料进行复合可以提高复合材料的电导率以外,与石墨烯进行复合也能有效提高电材料的化学性能。具体优点如下:1)石墨烯具有超大的比表面积($2\ 630\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)可降低SIBs极化从而减少因极化造成的能量损失;2)石墨烯具有良好的导电和导热特性,可以提供优良的电子传输通道和改善电极材料的结构稳定性;3)石墨烯片层的尺度在微米级,远小于石墨,缩短了 Na^+ 在石墨烯片层之间扩散的路径。Shao等^[51]成功合成了一种 $\text{FeS}_2\text{ODs}/\text{FGS}$ 复合材料,其中纳米级的 FeS_2ODs 均均匀地锚定在石墨烯表面,形成了复合结构,其具有高达 $748\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,这种优异的性能得益于石墨烯的较大的比表面积增加了许多活性位点。

将原位合成法处理的石墨烯包覆在 FeS_2 表面也是一种常见的合成 FeS_2 /石墨烯复合材料的方法。Wang等^[52]采用水热法和硫化法制备了一种氧化石墨烯包覆的 FeS_2 复合材料。循环测试表

明, FeS_2/rGO 复合电极的比容量明显高于纯 FeS_2 电极,分别为 $705\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $344\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)。进一步分析其电化学阻抗谱可知, FeS_2/rGO 电极的电荷转移电阻(R_{ct})为 $291.9\ \Omega$,而纯 FeS_2 电极的 R_{ct} 高达 $1\ 055.1\ \Omega$ 。这种优异的倍率性能和较好的电荷转移动力得益于石墨烯独特的三维网络结构,该结构能显著提高 FeS_2 的电子传导能力,并能有效提高 FeS_2 复合材料的比表面积和电导率。Lu等^[53]报道了一种新的 $\text{FeS}_2@\text{C}/\text{G}$ 复合材料,该石墨烯包覆的 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米棒作为SIBs负极表现出优异的循环性能和倍率性能。Wang等^[54]通过一步水热反应在三维石墨烯泡沫上原位合成了由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转化而成的 $\text{FeS}_2@3\text{DGF}$ 纳米棒,其表现出了优异的电化学性能。

大量研究表明,纳米级的 FeS_2 /石墨烯复合材料具有优异的循环性能和较好的电化学性能,这可能得益于纳米效应的存在以及与石墨烯之间形

成的分层结构为电子提供了更多的活性位点。Choi 等^[55]采用溶液法制备了尺寸小于 100 nm 的 FeS₂-NCs 和 N-rGONRs, 并成功组装成纳米杂化电极。在这种纳米杂化电极中, FeS₂-NCs 通过纳米效应与 N-rGONR 网络完全键合, 从而实现了较高的电化学性能。

纳米级 FeS₂ 与石墨烯组成的复合材料可以提高电极材料的电化学性能, 而将纳米颗粒组装成一些较为特殊的结构可以提高其结构稳定性, 缓解 FeS₂ 的体积膨胀, 从而提高了 SIBs 的性能。Shao 等^[50]采用水热法设计和制备了一种海胆状 FeS₂ 结构-FeS₂@N-CNTs@rGO(见图 3(d)), 体现出了较好的电化学性能。在 2 Ah·g⁻¹ 的电流密度下经 750 次循环后容量保持率约为 100%, 表现出优异的循环稳定性。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)进行表征发现, FeS₂@N-CNTs@rGO 具有更大的比表面积和较大的孔径, 这有利于 Na⁺ 的快速转移和容量的增加, 见图 3(d)和图 3(e)。该 SIBs 的电化学性能有明显的提高是因为 rGO 和 CNTs 的相互连接有助于缓解因 Na⁺ 嵌入/脱出导致的体积膨胀问题。

2) FeS₂/碳纳米管复合材料。碳纳米管(Carbon Non Tube, CNTs)因其优异的导电性和导热性能、较大的比表面积和非常高的化学稳定性成为 SIBs 负载活性材料的优异选择。基于其优异的导电性可以大幅度降低导电剂的使用, 从而相对降低粘结剂的使用量, 达到提高电池容量密度的目的, 同时, 一维纳米管较细的管径使它具有更为丰富得电子转移通道, 进一步促进了电极材料的电化学反应速率。与石墨烯相比, 碳纳米管在电化学反应过程中为负极活性材料提供了丰富的三维导电网络, 使得电极具有更好的导电性。

Chen 等^[31]使用单锅溶剂热法制备了 FeS₂/CNT(碳纳米管)神经网络纳米结构复合材料(FeS₂/CNT-NN), 如图 4(a) 所示。该结构不仅可以增强材料的电子导电率, 促进电子运输, 而且纳米 FeS₂/CNT-NN 粒子可以促进 Na⁺ 的扩散, 该材料作为 SIBs 负极表现出优异的电化学性能, 在 200 mA·g⁻¹ 的电流下经 400 次循环后具有高达 394 mAh·g⁻¹ 的稳定容量, 当电流密度增加时, 优异的容量和稳定性保持不变。

这种优异的电化学性能源于其独特的神经网络结构(见图 4(b)左图), 该结构提供了高表面积

和小粒径的 FeS₂(见图 4(b)右图), 为充放电过程中电极材料的体积膨胀提供了足够的空间和机械完整性, 表现出了出色的速率和循环性能。Jiang 等^[56]采用 NaCl 作为模板, 成功制备了负载有超细 FeS₂ 纳米颗粒的三维互联多孔结构的碳骨架-FeS₂/NPCF 复合材料, 并对 FeS₂/NPCF 作为 SIBs 的负极材料制成的半电池进行了测试(见图 4(c))。在 10 A·g⁻¹ 的电流密度下, 该材料电池的平均比容量达到 396 mAh·g⁻¹(见图 4(d)左图), 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下经过 500 次循环后, 电池容量依然保持在 430 mAh·g⁻¹(见图 4(d)右图)。循环性能的提高主要是由于碳骨架独特的纳米结构和多孔结构扩大了复合材料和电解质之间的接触面积, 降低了 Na⁺ 的扩散阻力, 从而提高了电子电导率, 并且具有缓冲膨胀的作用。优异的充放电性能表明, FeS₂/CNT-NN 复合材料是可充电 SIBs 的理想材料。

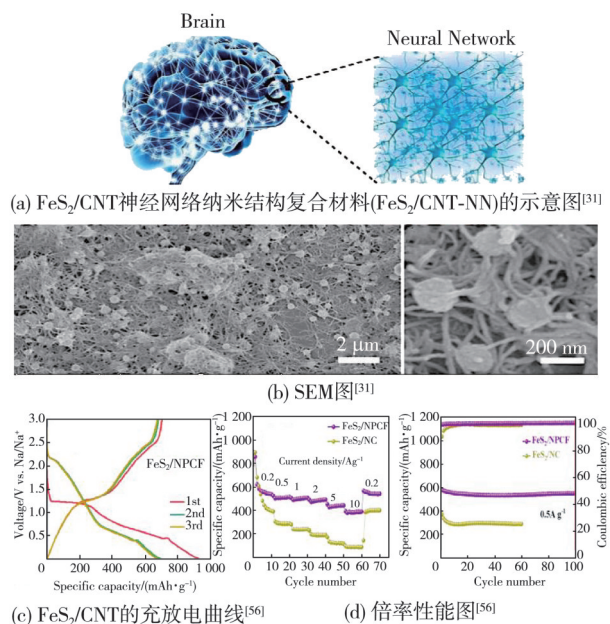


图 4 FeS₂/碳纳米管复合材料的结构性能图

Fig. 4 Structure and performance diagram of FeS₂/carbon nanotube composite material

3) FeS₂/多孔碳球复合材料。多孔碳球材料(例如炭黑)是一种导电性强、比表面积大、化学性能稳定、价格低廉且环境友好的多孔碳材料。由于多孔碳球具有发达的多孔结构和优良的导电能力, 其作为电化学反应介质时可为反应的进行提供丰富的电子传递及离子传输通道。当多孔碳球与 FeS₂ 构成复合材料后, 理论上可提高 FeS₂ 的分散能力及导电特性, 从而提供更多的 Na⁺ 存储活性位点, 此外多孔碳球通常也具有一定的化学活

性,能够与SIBs中的电解质发生反应,从而提高了电池的储钠能力。由此可见,多孔碳球材料与 FeS_2 形成的复合材料作为负极,理论上可大幅提高SIBs的倍率性能。Wang等^[57]通过溶剂热法获得了包裹在多孔空心碳球中心的 FeS_2 纳米片复合材料 $\text{FeS}_2@\text{C}$,其具体过程如图5(a)所示。实验结果发现,碳球中高度无序的结构有利于缓解充放电循环过程中 FeS_2 的体积变化,且 FeS_2 与碳球材料的结合可以缩短 Na^+ 和电子的扩散距离,从而实现了快速钠储存,表现出了优异的快速充放电性能和倍率性能。在10 C的高倍率下经2 000次循环后该电极可以保持 $173 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量(见图5(c)),且容量保持率为89%。如图5(b)所示,循环后, $\text{FeS}_2@\text{C}$ 电极形貌基本不变,说明 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 在循环过程中可以承受 FeS_2 材料的粉碎。Wang等^[58]通过简单的溶剂热工艺等

策略制备了封装在三维多孔碳球($\text{FeS}_2@\text{C}-2\text{h}$)中的 FeS_2 纳米片。这种三维纳米结构中的炭基质能够缓冲 FeS_2 在钠化过程中的体积变化,且该结构中的碳网络电极为多孔活性结构,电极和电解质溶液间接触良好,从而改善了离子/电子的传输。其测试结果如图5(e)所示,当电流密度为 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{FeS}_2@\text{C}-2\text{h}$ 负极在100次循环后可提供 $514.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量。在1 000, 2 000和3 000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,经过200次循环,电池容量分别达到420.1, 410.5和396.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (见图5(d))。在5 000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过500次循环后,容量仍然高达272.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,这种 $\text{FeS}_2@\text{C}-2\text{h}$ 复合结构在SIBs中展示了较优异的电化学性能,作为钠离子电池的负极材料与未经碳涂层和蚀刻的纯 FeS_2 相比,其电化学性能有显著提高。

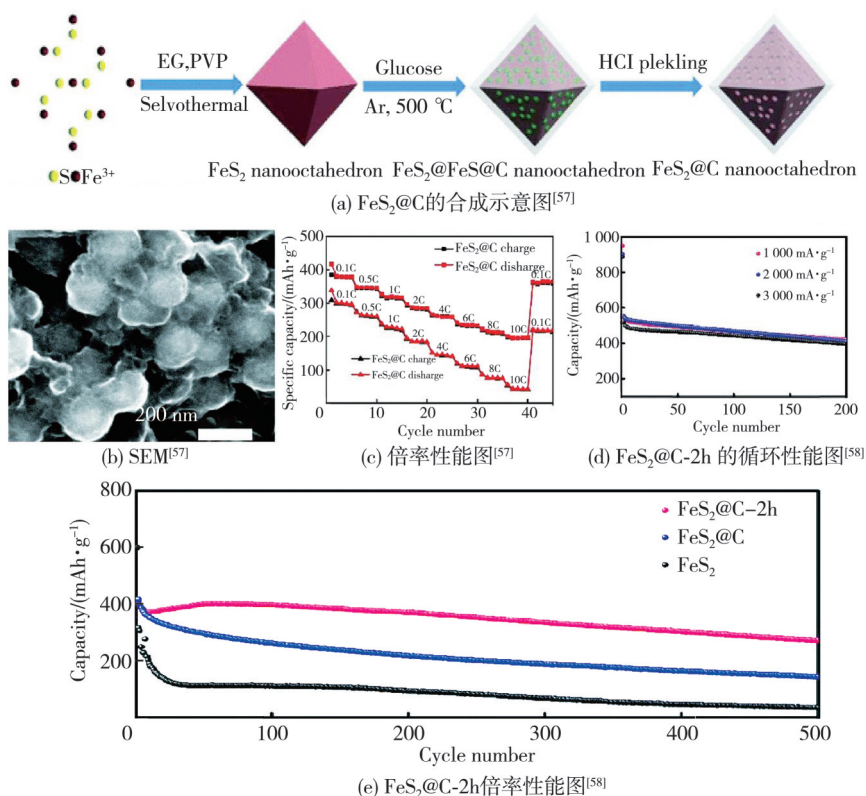


图5 FeS_2 /多孔碳球复合材料的结构性能图

Fig. 5 Structural properties of FeS_2 /porous carbon spheres composites

2.2.2 FeS_2 /高分子化合物复合材料

将一些具有特殊的电学、光学性质的导电高分子化合物,如聚苯胺(Polyaniline-PANI)、聚吡咯(Polypyrrole-PPY)等掺杂到 FeS_2 电极材料中,可有效提高 FeS_2 负极材料的导电性及电化学性能。Li等^[59]针对 FeS_2 负极材料采用了化学聚合方

法,将聚苯胺引入到块状 FeS_2 颗粒的表面,并且对制备的材料进行了形貌和组成的表征。从图6的SEM图中可以观察到 FeS_2 -PANI颗粒比 FeS_2 颗粒表面更加粗糙,表明 FeS_2 颗粒被PANI包裹。同时,此研究中采用循环伏安法、电化学阻抗法等电化学方法,比较了 FeS_2 和 FeS_2 -PANI电极在

200 mA·g⁻¹ 的电流密度下的循环性能。结果显示, FeS₂-PANI 在第一次循环后的比容量达到了 922.3 mAh·g⁻¹, 并且在经过 100 次循环后仍保持 625 mAh·g⁻¹ 的比容量, 是 FeS₂ 电极容量的近两倍。此研究说明, 引入聚苯胺可以有效防止 FeS₂ 颗粒的坍塌, 并且附着在 FeS₂-PANI 电极上的聚苯胺涂层有助于促进 Na⁺ 的扩散, 从而减少容量损失, 显著提高了 SIBs 的循环稳定性。Wang 等^[60] 采用气相聚合的方法, 在微尺寸的 FeS₂ 颗粒上制备了厚度为 0.5 nm 的均匀 PPY 涂层。对其进行电化学性能测试的结果表明, 在 0.1, 1, 2, 5 和 10 A·g⁻¹ 的电流密度下, PPY 涂层的 FeS₂ 电极材料体现出了高倍率性能(分别为 808, 583, 543, 511 和 489 mAh·g⁻¹) 和长稳定性(500 次循环后, 在 1.0 A·g⁻¹ 的电流密度下, 具有 504 mAh·g⁻¹ 的比容量), 这主要是由于 PYY 的加入使得 FeS₂/PYY 复合材料的电导率和离子扩散效率获得了提升, 在一定程度上有效地防止了 FeS₂ 颗粒的坍塌。然而, 这项研究尚未考虑电解质对电池电化学性能的影响, 因此这一问题仍需进一步深入研究。

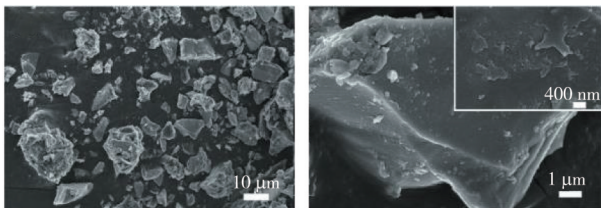


图 6 FeS₂-PANI 复合材料的微观结构图^[59]

Fig. 6 Microstructural diagram of FeS₂-PANI composite material

2.3 FeS₂/金属化合物复合材料

金属化合物具有优异的导电性, 其作为缓冲物质与 FeS₂ 复合形成的负极材料可有效缓解 SIBs 在充放电循环过程中的体积膨胀和颗粒分化。同时, 复合金属化合物(如 SnS₂、Sb₂S₃^[61]、WS₂、TiO₂等)显著增加了材料的导电性, 可以使 SIBs 容量衰减迅速的问题得到缓解。

FeS₂ 纳米结构与金属硫化物复合形成共价键, 可以增强电极材料的结构稳定性。在此研究基础上, 过渡金属硫化物和 FeS₂ 的纳米复合材料的合成得到了广泛研究。其中, SnS₂ 具有高容量和高比面积的片状结构, 可作为钠离子电池理想的负极材料, 因而受到研究者的重点关注。然而, SnS₂ 体积膨胀系数略大, 导电性略低, 可能导致材料的循环稳定性和速率性能较差。Dong 等^[62]

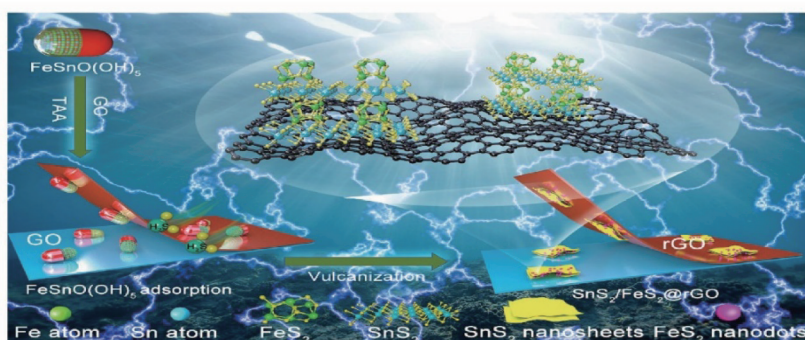
研究了一种 SnS₂/FeS₂@rGO 复合材料(见图 7(a)), 该复合材料是由 FeS₂ 纳米点和 439 个 SnS₂ 纳米片通过 FeSnO(OH)₅ 模板共价结合而成。这种复合材料具有锚定在氧化石墨烯上的 SnS₂/FeS₂ 异质结共价键结构优势(见图 7(b))。通过对 SnS₂/FeS₂ 的物理化学表征及性能测试发现, FeS₂ 纳米点和 SnS₂ 纳米片之间的共价键可以实现层间电子传递, 从而提高了材料的导电性。另外, 锚定在氧化石墨烯上的 SnS₂/FeS₂ 纳米颗粒, 为材料提供了更多的活性位点, 有利于快速、稳定地进行电化学储钠。Chen 等^[63] 制备了 SnS₂/FeS₂@rGO 复合材料, 发现 SnS₂/FeS₂/rGO 双金属硫化物电极在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的容量为 768.3 mAh·g⁻¹, 在 1 A·g⁻¹ 电流密度下的容量为 541.2 mAh·g⁻¹, 优于单一金属硫化物 SnS₂ 或 FeS₂SnS₂/FeS₂/氧化石墨烯复合材料, 这种优异的电化学性能使其成为极具潜力的钠存储材料。

除 SnS₂ 以外, 其他过渡金属硫化物也获得了研究者们的广泛关注。Wu 等^[64] 采用静电纺丝-硫化-水热法制备了颈盒结构的 FeS₂/WS₂ 碳纳米复合纤维(NB-FeS₂/WS₂-CNFs)。NB-FeS₂/WS₂-CNFs 的空间受限结构, 可以有效抑制 Na⁺ 嵌入/脱嵌过程中的体积膨胀, 提高了电极材料的循环稳定性和倍率性能。同时, 在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下经 500 次循环后的容量约为 422.6 mAh·g⁻¹, 表现出了优异的储钠能力。Liu 等^[65] 制备了具有空心结构的立方 N, S 共掺杂碳包覆 MnS-FeS₂ 复合材料(MnS-FeS₂@NSC), 并将其用作钠离子电池负极材料。MnS-FeS₂@NSC 表现出了优异的循环性能(见图 7(c)), 在 0.1 Ah·g⁻¹ 的电流密度下循环 800 次后的可逆容量为 401.8 mAh·g⁻¹(见图 7(d)), 这种优异的电化学性能是因为空心结构和 N, S 共掺杂的碳涂层结构, 有效地抑制了由于 Na⁺ 的脱嵌导致的体积膨胀的问题, 保持了结构的完整性, 有效缩短了 Na⁺ 和电子的扩散距离。上述研究为设计和制备新型 FeS₂/硫化物复合材料并将其作为 SIBs 的高性能负极材料提供了新的思路。

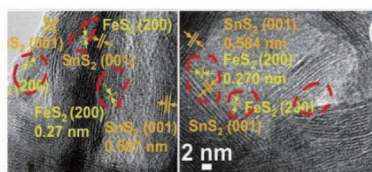
除了金属硫化物以外, 金属氧化物的掺杂能够为 FeS₂ 电极材料提供更多的电化学活性位点, 进而提升电极材料的比容量。TiO₂ 由于其具有结构稳定、安全且价格低等优点而受到广泛的关注和研究, 同时, TiO₂ 具有更高的电化学性能和热稳定性^[66], 可以避免充放电过程中不可溶硫化物的形成, 有利于提升电极材料的安全性。据报

道,由于一维的 TiO_2 相较其他结构的 TiO_2 具有更高的比表面积和更快速的离子传输通道^[67],因此,将 FeS_2 与 TiO_2 结合起来不仅能够提升 FeS_2 的结构稳定性,同时还能 Na^+ 的嵌入提供更多的活性位点,从而提高材料整体的比容量。Lu等^[68]通过水热和高温煅烧的方法,合成了具有丰富双相界面的由 TiO_2 包覆 FeS_2 的 $\text{FeS}_2@ \text{TiO}_2$ 复合材料,在这种结构中, TiO_2 可以作为保护层来抑制 FeS_2 的粉化脱落,而且双相的 TiO_2 引入大量的双向 TiO_2 界面,具有较高的电化学活性,提高了电

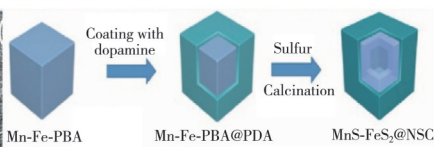
极材料的活性位点^[69]。该材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环300次后的可逆容量约为 $638 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而在相同放电电流下 FeS_2 电极材料经300次循环后的可逆容量为 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{FeS}_2@ \text{TiO}_2$ 电极材料表现出了更为稳定的循环性能,说明 TiO_2 的掺杂使得 $\text{FeS}_2@ \text{TiO}_2$ 复合材料具有更高的导电性、更稳定的结构和更高效的反应动力学^[70]。此外, $\text{FeS}_2@ \text{TiO}_2$ 复合材料具有明显的赝电容性^[71],占 Na^+ 存储容量的90.7%,有效地提高了SIBs的倍率性能。



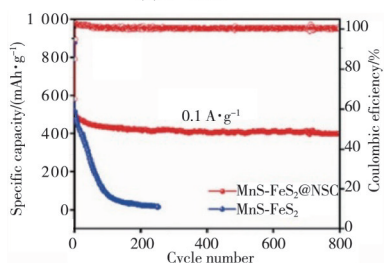
(a) $\text{SnS}_2/\text{FeS}_2@ \text{rGO}$ 复合材料的合成示意图^[62]



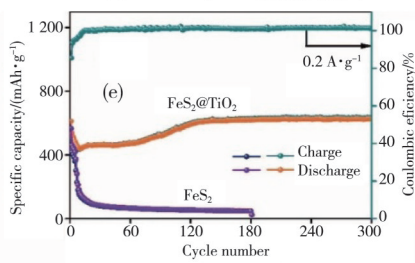
(b) SEM图^[62]



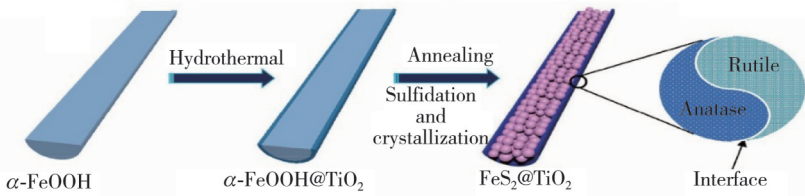
(c) $\text{MnS-FeS}_2@ \text{NS}$ 合成示意图^[62]



(d) 循环性能图^[65]



(e) $\text{FeS}_2@ \text{TiO}_2$ 复合材料倍率性能图^[68]



(f) 合成示意图^[68]

图7 FeS_2 /金属化合物的结构性能图

Fig. 7 Structure and performance diagram of FeS_2 /metal compound

3 展望

目前已有研究中,有关强化 FeS_2 电极材料性能的策略主要分为 FeS_2 结构调控和合成 FeS_2 /复

合材料两种。其中, FeS_2 结构调控主要是通过改变 FeS_2 本身颗粒尺寸、形貌等特征来调控材料的孔隙结构、电导率、比表面积等特性,达到改善 FeS_2 性能的目的;合成 FeS_2 /复合材料主要是通过将 FeS_2 与多孔碳材料、高分子材料、过渡金属化

合物等材料进行复合,形成具有更优异电化学特性复合材料。同时,基于上述相关内容的分析可知,每种策略仍存在一定的缺陷,有关 FeS_2 作为钠离子电池负极材料的研究应用仍面临诸多挑战,未来的研究方向主要有以下几个方面:

1) 电解质作为电池的重要组成部分,起着在正负极之间输送离子和传导电流的作用,而电解质的成分浓度、杂质等因素,都会直接影响电池的性能,例如直接影响到电池的内阻、循环寿命、安全性等,而现有研究中对电解质体系的优化比较欠缺,未来研究者可以从以下方面入手来实现电解质的优化:如添加特定的低温添加剂和成膜添加剂来形成稳定且导电性优异的SEI膜,从而达到抑制 FeS_2 表面降解的效果,在改变电极材料形貌结构的基础上,电解质的优化不仅会增加钠离子电池的实际可用容量,而且会使其循环稳定性更加优异,因此电解质的优化在未来研究中是一个非常值得深入探索的方向,这对增加钠离子电池容量和提高其循环性能具有重要意义。

2) 电极的结构设计和制备会直接影响钠离子电池的能量密度。既有研究虽然通过 FeS_2 的形貌调控在一定程度上改善了其电化学性能,增加了钠离子电池的容量,但是在电化学反应中,由于 Na^+ 脱嵌导致 FeS_2 体积膨胀的问题依旧存在,因此合理设计电极材料结构,或者与更为稳定的其他材料进行复合,发挥协同优势来探索更好的电化学性能提升策略,是未来研究的重点,除通过表面修饰来调控电极材料结构外,研究者还可以研究不同的电极厚度以及电极颗粒的排列方式对电池性能的影响。因此,探究新型的可抑制电极材料体积变化的材料成为未来研究的重中之重。

3) 除了电化学性能,还需考虑电极材料成本,高分子化合物与金属硫化物的引入会大大增加钠离子电池的成本从而制约其在实际应用中的发展。目前对电极复合材料的研究虽然很多,但是如何选择廉价且性能优异的复合材料仍需要深入研究。研究者们可以通过发展新型碳合金来控制电极材料的成本,从而扩大钠离子电池技术的实际应用范围,最终实现钠离子电池在各种大小型电站储能领域以及日常生活中的应用。

4) 电极基底在电化学反应中起着承载活性材料和导电的作用,因此,电极基底对电池的循环性和稳定性有一定影响。在选择电池基底时应该考虑其电化学稳定性、导电性,尽量减少其与电

极材料发生副反应,避免副反应影响电池的循环性能以及导致电池容量的减少。具有孔隙的电极基底(如泡沫镍等)可以沉积电极材料,从而在一定程度上缓解了电极材料的体积膨胀,可使电极材料具有更好的电化学性能。因此,探究性能更加优异的电极基底也是未来的重点研究方向。

5) 实验室中使用的钠离子电池与实际生活中所需求的还有一定的差距。由于实验室所制电池在基于恒温恒压下进行测试,所以表现出较好的性能,而现实环境与实验室环境的差异较大,必定会影响电池的综合性能。目前,实验室所制电池还无法满足现实工作环境的需求,因此,研究者需要对实验室SIBs与实际环境下SIBs的性能差距进行深入探究,从而研制出更符合实际使用环境的钠离子电池,特别是研制满足极端高低温工作条件的钠离子电池。

4 结 语

本文综述了作为钠离子电池负极材料的 FeS_2 及其复合材料的结构和性质,着重介绍了 FeS_2 材料以及 FeS_2 与其他材料进行复合作为钠离子电池负极材料的储钠机理,并系统总结了微观结构调控,导电基体复合,高分子化合物掺杂和金属化合物复合等改性措施对 FeS_2 储钠性能和导电性的影响。通过对不同改性策略的研究可知,由 FeS_2 纳米颗粒和碳纳米管(CNTs)构成的 FeS_2/CNT (碳纳米管)神经网络纳米结构复合材料($\text{FeS}_2/\text{CNT-nn}$)可以有效提高 FeS_2 电极材料的电化学性能,这是因为碳纳米管(CNTs)具有优异的导电性和导热性能,以及较大的比表面积和非常高的化学稳定性。基于该复合材料优异的导电性能可以大幅度降低导电剂的使用,从而相对降低粘结剂使用量,达到提高电池容量密度的目的,同时,一维纳米管较细的管径使得它具有更为丰富的电子转移通道,进一步提高了电极材料的电化学反应速率。同时,CNTs在电化学反应过程中可以为负极活性材料提供丰富的三维导电网络,使电极具有更好的导电性,而纳米 $\text{FeS}_2/\text{CNT-nn}$ 粒子可以促进 Na^+ 的扩散,神经网络纳米结构所具有的高比表面积和纳米结构的 FeS_2 ,保证了充放电过程中电极材料的体积膨胀空间和机械完整性,因此, FeS_2/CNT 复合材料是可充电SIBs的理想负极材料。另外,为了实现SIBs更广泛的商业化应

用,还需要进一步探索更加绿色环保、低成本的合成技术来制备具有高性能的 FeS_2 负极材料。

参考文献:

- [1] WALKER A, KWON S. Analysis on impact of shared energy storage in residential community: Individual versus shared energy storage[J]. *Applied Energy*, 2021, 282: 116172.
- [2] LIU Q N, HU Z, LI W J, et al. Sodium transition metal oxides: The preferred cathode choice for future sodium-ion batteries? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 158-179.
- [3] WANG X X, WU Y, HUANG P, et al. A multi-layered composite assembly of Bi nanospheres anchored on nitrogen-doped carbon nanosheets for ultrastable sodium storage. [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(46): 23682-23693.
- [4] PANG G Y, ZHUANG W D, BAI X T, et al. Research advances of Co-free and Ni-rich Li Nix Mn1-xO_2 ($0.5 < x < 1$) [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(9): 99.
- [5] YUAN T, LUO S N, WANG Y C, et al. A hierarchical $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ composite electrode for high-power lithium-ion batteries and capacitors [J]. *Materials Today*, 2021, 45(5): 8-19.
- [6] FANG Y J, CHEN Z X. Recent developments in cathode materials for Na ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(1): 211-241.
- [7] GANNETT C N, MELECIO-ZAMBRANO L, THEBAULT M J, et al. Organic electrode materials for fast-rate, high-power battery applications [J]. *Materials Reports: Energy*, 2021, 1(1): 100008.
- [8] WEI C H, GUO S G, MA W, et al. Recent progress of bismuth-based electrode materials for advanced sodium ion batteries anode [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2021, 45(5): 611.
- [9] 张鼎, 叶子贤, 刘镇铭, 等. 钠离子电池黑磷基负极材料研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(8): 2482-2490.
ZHANG Ding, YE Zixian, LIU Zhenming, et al. Research progress of black phosphorus based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(8): 2482-2490. (in Chinese)
- [10] WU C H, ZHU G J, WANG Q, et al. Sn-based nanomaterials: From composition and structural design to their electrochemical performances for Li- and Na-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 430-462.
- [11] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [12] GOIKOLEA E, PALOMARES V, WANG S J, et al. Na-ion batteries—Approaching old and new challenges [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(44): 2002055.
- [13] CHEN B, WANG T S, ZHAO S Y, et al. Efficient reversible conversion between MoS_2 and $\text{Mo}/\text{Na}_2\text{S}$ enabled by graphene-supported single atom catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(12): 2007090.
- [14] LIU C Y, XIE H N, SUI S M, et al. Interface engineering of MoS_2 -based ternary hybrids towards reversible conversion of sodium storage [J]. *Materials Today Energy*, 2022, 26: 100993.
- [15] CAO Y L, XIAO L F, SUSHKO M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [16] USISKIN R, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6: 1020-1035.
- [17] KIM H, HONG J, PARK Y U, et al. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 534-541.
- [18] PARK Y, SHIN D S, WOO S H, et al. Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(26): 3562-3567.
- [19] ZHANG Y F, LI M, HUANG F B, et al. 3D porous Sb-Co nanocomposites as advanced anodes for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 143907.
- [20] 徐昌盛. 二元金属硫属化合物作为钠离子电池负极材料的研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2022.
- [21] YU Z X, LI X F, YAN B, et al. Rational design of flower-like tin sulfide @ reduced graphene oxide for high performance sodium ion batteries [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 96: 516-523.
- [22] XU Y L, SWAANS E, BASAK S, et al. Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(2): 1501436.
- [23] KANG H Y, LIU Y C, CAO K Z, et al. Update on anode materials for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 17899-17913.
- [24] YANG T Z, QIAN T, WANG M F, et al. A Sustainable route from biomass byproduct okara to high

- content nitrogen-doped carbon sheets for efficient sodium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 539-545.
- [25] LIU Y, YU T, SUN T, et al. Elemental super doping of graphene and carbon nanotubes [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10921.
- [26] 卢贞晓. FeS₂基复合材料的结构设计及其储钠性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [27] WU S P, GE R Y, LU M J, et al. Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery [J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 379-405.
- [28] DU Y C, ZHU X S, ZHOU X S, et al. Co₃S₄ porous nanosheets embedded in graphene sheets as high performance anode materials for lithium and sodium storage [J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 6787-6791.
- [29] QIN W, CHEN T Q, LU T, et al. Layered nickel sulfide-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted method as high performance anode materials of sodium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 202-209.
- [30] STARTSEV Y K, PRONKIN A A, SOKOLOV I A, et al. Electrical conductivity and structure of glasses in the Na₂O-Na₂S-P₂O₅ and Na₂S-P₂S₅ systems [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, 37(3): 263-282.
- [31] CHEN Y Y, HU X D, EVANKO B, et al. High-rate FeS₂/CNT neural network nanostructure composite anodes for stable, high-capacity sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 117-127.
- [32] MAN Z M, LI P, ZHOU D, et al. Two birds with one stone: FeS₂@C yolk-shell composite for high-performance sodium-ion energy storage and electromagnetic wave absorption [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3769-3777.
- [33] MOHANTA J, KIM H J, JEONG S M, et al. High-performance quasi-solid-state flexible sodium metal battery: Substrate-free FeS₂-C composite fibers cathode and polyimide film-stuck sodium metal anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123510
- [34] LI X, QI S H, ZHANG W C, et al. Recent progress on FeS₂ as anodes for metal-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2020, 39(11): 1239-1255.
- [35] CHEN K Y, ZHANG W X, XUE L H, et al. Mechanism of capacity fade in sodium storage and the strategies of improvement for FeS₂ anode [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(2): 1536-1541.
- [36] KIM T B, CHOI J W, RYU H S, et al. Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1275-1278.
- [37] GAO X Y, ZHU G, ZHANG X J, et al. Porous carbon materials derived from in situ construction of metal-organic frameworks for high-performance sodium ions batteries [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 273: 156-162.
- [38] ZHANG N N, ZHANG G K, TIAN Y, et al. FeS₂ nanoparticles on reduced graphene oxide: an efficient electrocatalyst for nitrate electroreduction to ammonia [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(44): 16805-16810.
- [39] ZHANG Y F, LI M, HUANG F B, et al. 3D porous Sb-Co nanocomposites as advanced anodes for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 143907.
- [40] KITCHAEV D A, CEDER G. Evaluating structure selection in the hydrothermal growth of FeS₂ pyrite and marcasite [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13799.
- [41] GUNNAR B, ARNE K, OLA H, et al. Compounds with the marcasite type crystal structure. V. the crystal structures of FeS₂, FeTe₂, and CoTe₂ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1970, 24: 1925-1940.
- [42] SHADI KE Z, ZHOU Y N, DING F, et al. The new electrochemical reaction mechanism of Na/FeS₂ cell at ambient temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 72-76.
- [43] KIM T B, JUNG W H, RYU H S, et al. Electrochemical characteristics of Na/FeS₂ battery by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1/2): 304-307.
- [44] WU J L, XU F, LI S M, et al. Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(4): e1802922.
- [45] ZHANG Z W, ZHONG X B, ZHANG Y H, et al. Scalable synthesis of mesoporous FeS₂ nanorods as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(1): 21-28.
- [46] WANG F B, LI G D, CU W F. FeS₂ hollow nanospheres as high-performance anode for sodium ion battery and their surface pseudocapacitive properties [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21(6): 121.
- [47] WU X L, ZHAO H Q, XU J M, et al. Rational synthesis of marcasite FeS₂ hollow microspheres for high-rate and long-life sodium ion battery anode [J]. *Journal*

- of Alloys and Compounds, 2020, 825: 154173.
- [48] LU Z X, WANG N N, ZHANG Y H, et al. Metal-organic framework-derived sea-cucumber-like FeS_2 @C nanorods with outstanding pseudocapacitive Na-ion storage properties[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(11): 6234-6241.
- [49] ZHANG C F, WANG Z Y, GUO Z P, et al. Synthesis of MoS_2 -C one-dimensional nanostructures with improved lithium storage properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(7): 3765-3768.
- [50] SHAO L Y, HONG J Z, WANG S G, et al. Urchin-like FeS_2 hierarchitectures wrapped with N-doped multi-wall carbon nanotubes@rGO as high-rate anode for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2021, 491: 229627.
- [51] SHAO Y B, YUE J L, SUN S, et al. Facile synthesis of FeS_2 quantum-dots/functionalized graphene-sheet composites as advanced anode material for sodium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2017, 35(1): 73-78.
- [52] WANG Q H, GUO C, ZHU Y X, et al. Reduced graphene oxide-wrapped FeS_2 composite as anode for high-performance sodium-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2018, 10(2): 30.
- [53] LU Z X, WANG W X, ZHOU J, et al. FeS_2 @C nanorods embedded in three-dimensional graphene as high-performance anode for sodium-ion batteries [J]. Frontiers of Materials Science, 2020, 14(3): 255-265.
- [54] WANG L Y, ZHANG C C, LIU L Q, et al. Nanorod FeS_2 on 3D graphene foam for sodium-ion battery with markable excellent electrochemical performance [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(12): 15665-15674.
- [55] CHOI J, YOON S U, LEE M E, et al. High-performance nanohybrid anode based on FeS_2 nanocubes and nitrogen-rich graphene oxide nanoribbons for sodium ion batteries[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 81: 61-66.
- [56] JIANG X Y, CAO T, ZHANG F, et al. Nitrogen-doped porous carbon framework supports ultrafine FeS_2 nanoparticles as advanced performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(7): 6874-6882.
- [57] WANG S W, JING Y P, HAN L F, et al. Ultrathin carbon-coated FeS_2 nanooctahedra for sodium storage with long cycling stability [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(2): 459-464.
- [58] WANG F B, LI G D, MENG X G, et al. FeS_2 nanosheets encapsulated in 3D porous carbon spheres for excellent Na storage in sodium-ion batteries [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(10): 2462-2471.
- [59] LI Y, YE D X, LIU W, et al. Structure adapting of bulk FeS_2 micron particles and the corresponding anode for high performance sodium-ion batteries [J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(6): 1278-1286.
- [60] WANG K, HUANG S P, WU Y, et al. Critical thickness of a surface-functionalized coating for enhanced lithium storage: a case study of nanoscale polypyrrole-coated FeS_2 as a cathode for Li-ion batteries [J]. Nanoscale, 2019, 11(35): 16277-16283.
- [61] CAO L, GAO X W, ZHANG B, et al. Bimetallic sulfide Sb_2S_3 @ FeS_2 hollow nanorods as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 3610-3620.
- [62] DONG H W, JIANG J, LIN W, et al. Template-induced covalently-bonded SnS_2 / FeS_2 heterojunction for high rate sodium storage [J]. SSRN Electronic Journal, 2022: 4229503.
- [63] CHEN Y, LIU H B, GUO X L, et al. Bimetallic sulfide SnS_2 / FeS_2 nanosheets as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(33): 39248-39256.
- [64] WU H Y, XU N, JIANG Z H, et al. Space and interface confinement effect of necklace-box structural FeS_2 / WS_2 carbon nanofibers to enhance Na^+ storage performance and electrochemical kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131002.
- [65] LIU Q, ZHANG S J, XIANG C C, et al. Cubic MnS - FeS_2 composites derived from a prussian blue analogue as anode materials for sodium-ion batteries with long-term cycle stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(39): 43624-43633.
- [66] DYLLA A G, HENKELMAN G, STEVENSON K J. Lithium insertion in nanostructured TiO_2 (B) architectures [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1104-1112.
- [67] HUANG G, ZHANG F F, DU X C, et al. Core-Shell NiFe_2O_4 @ TiO_2 nanorods: an anode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries [J]. Chemistry, 2014, 20(35): 11214-11219.
- [68] LU Z X, WANG W X, ZHOU J, et al. FeS_2 @ TiO_2 nanorods as high-performance anode for sodium ion battery [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(10): 2699-2706.

- [69] 江克柱, 郭少华, 张雪苹, 等. 钛基层状材料在钠离子储能电池中的关键应用[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 952-960.
JIANG Kezhu, GUO Shaohua, ZHANG Xueping, et al. Key applications of titanium based materials in sodium ion energy storage batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 952-960. (in Chinese)
- [70] 许婧, 杨德志, 廖小珍, 等. 还原氧化石墨烯/TiO₂复合材料在钠离子电池中的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2015, 31(5): 913-919.
XU Jing, YANG Dezhi, LIAO Xiaozhen, et al. Electrochemical performance of reduced graphene oxide/TiO₂ composite materials in sodium ion batteries [J] Journal of Physical Chemistry, 2015, 31 (5): 913-919. (in Chinese)
- [71] NI J F, FU S D, WU C, et al. Electrochemical performances of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for sodium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2016, 28(11): 2259-2265.