

高稳定性微球结构硫化钒负极材料的合成与储钠性能

程肆灵, 骆 微, 郑坤雄, 芮先宏

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510080)

摘 要: VS_4 是极具发展前景的储钠负极材料之一, 它具有一维链状结构, 链间距远大于钠离子半径(0.583 nm vs. 0.102 nm), 且理论储钠容量高达 1 196 mA·h/g。然而, 在反复的充放电循环过程中, 该电极材料体积会发生剧烈地膨胀收缩, 最终导致结构崩塌, 电池循环稳定性差、容量衰减等问题, 严重限制了 VS_4 的实际应用。为此, 提出构筑高稳定性微球结构 VS_4 (直径约 1 μm)。独特的三维微球结构, 可以缓解体积膨胀, 提高循环稳定性, 改善电化学反应动力学。当用作钠离子电池负极材料时, 电池表现出优异的倍率性能(372 mA·h/g@2.0 A/g 和 297 mA·h/g@5.0 A/g)和长循环稳定性(5.0 A/g 下稳定循环 100 圈)。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 四硫化钒; 三维微球

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0002-07

网络出版时间: 2021-12-23



Synthesis and Sodium Storage Performance of Highly Stable Vanadium Sulfide Microsphere Anodes

CHENG Siling, LUO Wei, ZHENG Kunxiong, RUI Xianhong

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510080, China)

Abstract: VS_4 has an one-dimensional chain structure with the chain spacing of 0.583 nm, which is greater than Na^+ ion radius of 0.102 nm. Moreover, its theoretical sodium storage capacity is 1 196 mA·h/g, making it one of the most promising anode materials for sodium storage. However, the volume of the electrode material expands and contracts dramatically during repeated cycling, resulting in collapse of the structure, poor cycling stability and capacity decay, and severely affecting the practical application of VS_4 . In this paper, VS_4 microspheres (approximately 1 μm in diameter) with a high stability were constructed for the unique three-dimensional microsphere structure to alleviate the volume expansion, improve the cycling stability and the electrochemical reaction kinetics. This microsphere structured material as an anode material for sodium ion batteries exhibits a superior rate performance (*i.e.*, 372 mA·h/g@2.0 A/g and 297 mA·h/g@5.0 A/g) and a long-cycle life (*i.e.*, stable cycling for 100 times at 5.0 A/g).

Keywords: sodium-ion battery; anode material; vanadium tetrasulfide; three-dimensional microsphere

锂资源稀缺以及分布不均制约着锂离子电池(LIBs)在大规模储能方面的应用, 当今世界正进入“后锂电时代”。因此, 寻找新一代的储能系统替代 LIBs 已迫在眉睫^[1-2]。与锂位于同一主族的钠, 具有与锂相似的物理化学性质, 引起了研究者的广泛兴趣^[3]。此外, 钠在地壳中的储量十分丰富(2.74%), 开采成本低廉, 因此钠离子电池(SIBs)在

规模化储能方面极具应用前景^[4-5]。然而, 由于 Na^+ 离子半径(0.102 nm)远大于 Li^+ 离子(0.076 nm), SIBs 在充放电循环过程中存在扩散动力学迟缓和电极体积剧烈膨胀等问题, 使得 SIBs 容量衰减严重, 倍率性能差以及循环寿命短^[6-8]。因此, 开发可以实现 Na^+ 快速稳定脱嵌的电极材料势在必行。

近年来, 许多 SIBs 负极材料已被广泛研究, 如

收稿日期: 2021-08-02。 修订日期: 2021-10-07。

基金项目: 国家自然科学基金(51972067)。

第一作者: 程肆灵(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 芮先宏(1985—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-02. Revised date: 2021-10-07.

First author: CHENG Siling (1996—), male, Master candidate.

E-mail: Siling_Cheng0619@163.com

Correspondent author: RUI Xianhong (1985—), male, Ph.D, Professor.

E-mail: xhrui@gdut.edu.cn

碳基材料(硬碳^[9]、碳纤维^[10]和碳纳米管^[11])、合金型材料(Sb^[12]和 SnSb^[13])、过渡金属氧化物(VO₂^[14]和 Fe₂O₃^[15])和过渡金属硫化物(MoS₂^[16]和 VS₂^[17])等,其中,过渡金属硫化物因理论容量高,兼具快速的嵌钠/脱钠动力学而备受青睐。另外,过渡金属钒元素(V)价态丰富(+2~+5),可发生多电子氧化还原反应,获得更高的容量。因此,四硫化钒(VS₄)广受关注,其理论容量高达 1 196 mA·h/g。VS₄是由 S₂²⁻二聚体和 2 个相邻的 V 原子在弱 van der Waals 力作用下组成的一维链状结构,链间距为 0.583 nm,可以为 Na⁺扩散提供足够的空间,有利于提升 Na⁺的扩散动力学和 SIBs 的倍率性能^[18-19]。例如, Li 等^[20]设计了一种 VS₄ 纳米片和氧化还原石墨烯的复合材料,纳米片堆叠结构增大了电解液与电极材料的接触面积,促进了电解质的渗透与扩散。当用作 SIBs 负极时,在 1.0 A/g 的电流密度,该复合材料能够循环 700 圈,但其容量保持率只有 52%,循环稳定性有待进一步提升。Yang 等^[21]制备了均匀纳米片组装而成的三维 VS₄。较大的比表面积使其在大电流密度 1.0 A/g 循环 400 圈后仍能维持 410 mA·h/g 的可逆比容量,但循环稳定性和倍率性能仍有待改善。因此,开发高稳定性 VS₄ 负极材料对于实现高容量且稳定的 SIBs 至关重要,也是亟待解决的难题之一。

本工作设计构筑了纯相微球结构 VS₄(直径约 1 μm)负极材料,其表面特有的纳米带触角,不仅有效缩短了钠离子的传输路径,也促进了电子的快速转移,提升了电化学反应动力学;同时,该结构在自膨胀/自收缩过程中可以有效地缓解体积膨胀,提高循环稳定性。基于此,制备的三维微球结构 VS₄ 作为 SIBs 负极材料时表现出了较高的可逆比容量。

1 实验

1.1 微球结构 VS₄ 的合成

先称取 1.5 mmol 偏钒酸铵(NH₄VO₃, 阿拉丁, 质量分数 99%, 下同)置于 30 mL 异丙醇(C₃H₈O, 阿拉丁, 99.7%)中,磁力搅拌 10 min,形成均匀悬浮液,标记为溶液 A;再称取 7.5 mmol 硫代乙酰胺(CH₃CSNH₂, 阿拉丁, 99%)溶解于 30 mL 乙二醇(C₂H₆O₂, 阿拉丁, 99%),磁力搅拌 10 min,标记为溶液 B。然后,将溶液 B 倒入溶液 A 中并磁力搅拌 1 h,最后将混合溶液装入到不锈钢反应釜的聚四氟乙烯内衬中,在 140 °C 反应 24 h。反应结束后,用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次后将沉淀物置于

真空烘箱中干燥 12 h,得到微球结构 VS₄。

1.2 微球结构 VS₄ 的材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku D/max 2500)记录在 Cu 靶 K_α 射线($\lambda = 0.154\ 18\text{ nm}$) 2θ 范围 5°~80°扫描下的样品的 XRD 谱。采用扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi SU-8220)和透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI Tecnai F20)分析样品的形貌和微观结构,并用配备的能谱仪(EDS)分析样品的元素分布。使用美国 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面元素及其价态。

1.3 电池组装及电化学性能测试

VS₄ 工作电极的制备流程为:将 VS₄ 活性材料(60%, 质量分数,下同)、碳纳米管(30%)和聚偏氟乙烯黏结剂(10%)加入到 N-甲基吡咯烷酮溶剂中,搅拌均匀(24 h)制得浆料。然后,将浆料均匀涂布于干净的铜箔圆片(直径 12 mm)上,在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h 得到 VS₄ 电极。电极上活性物质的负载量约为 0.5 mg/cm²。最后,以金属钠片、Whatman 玻璃纤维膜和 1 mol/L NaPF₆ 的乙二醇二甲醚(DME)溶液分别作为对电极、隔膜和电解液,在充满氩气气氛的手套箱内(水氧含量均低于 0.01 mg²/kg)组装成 CR2032 型纽扣电池,并进行电化学测试。恒电流充放电测试所使用的仪器是深圳新威尔电子有限公司多通道电池测试系统。循环伏安(CV)测试所使用的仪器是上海辰华 CHI 600E 电化学工作站,电压区间为 0.2~2.8 V。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

从图 1a 中的 XRD 谱可见,所合成样品的衍射峰与单斜晶系 VS₄(JCPDS 72-1294)相吻合,不存在杂峰,证明所制得的样品为纯相 VS₄。此外,对样品进行 EDS 分析发现,V 与 S 的摩尔分数分别为 17.85%和 82.15%,其摩尔分数比约为 1:4,与 VS₄ 中元素比例一致,进一步证实了所得产物为 VS₄。同时,样品表面元素及其价态分析结果如图 1b~图 1d 所示。从 XPS 结果(图 1b)可见,样品主要由 O, V 和 S 元素组成,其中, O 元素来源于样品表面的氧化或者吸附 O₂。进一步观察发现,在 V 2p 区域(图 1c)中,出现了 2 对解卷积峰,其中,516.9 eV 的 V 2p_{3/2} 峰和 524.3 eV 的 V 2p_{1/2} 峰对应于 V⁴⁺,证实了 V⁴⁺ 的存在;另外位于 514.0 eV 和 521.6 eV 的峰则对应着 V³⁺,这是由于在溶剂热过程中有机醇和硫代乙酰胺分解产生的 H₂S 具有强还原性,使得部

分 V^{4+} 被还原^[22–23]。在 S 2p 的高分辨率 XPS 谱中, 在 164.0 eV(S 2p_{1/2})和 162.8 eV(S 2p_{3/2})处观察到 2 个明显的结合能解卷积峰, 表明 S 以 S_2^{2-} 存在(图 1d)^[21]。

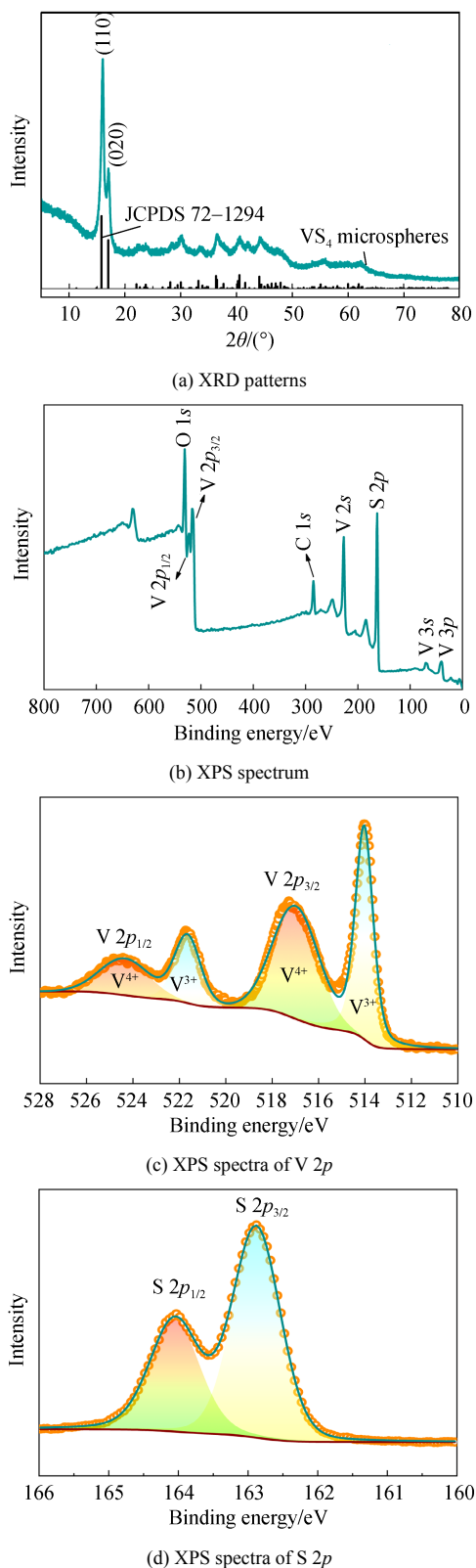


图 1 样品 VS_4 的 XRD 谱和 XPS 谱

Fig. 1 XRD patterns and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of VS_4 sample

此外, 利用 SEM 和 TEM 对 VS_4 样品的形貌与微观结构进行了表征。如图 2a 所示, 产物为均匀球状结构, 平均直径约 1 μm 。并且, 在微球表面均匀分布着许多纳米带触角(图 2b)。进一步的 TEM 结果(图 3a 和图 3b)表明所得 VS_4 微球为实心结构, 其表面的纳米带次级结构约为 20 nm 宽, 与 SEM 的结果一致。同时, 选区电子衍射(SAED)谱中多个同心衍射环也证实了微球结构 VS_4 的多晶性质(图 3a 内嵌图)。图 3c 为 VS_4 微球表面纳米带触角区域的高分辨率 TEM(HRTEM)照片, 可以观察到 2 组明显的沿特定方向的晶格条纹, 其晶格间距为 0.56 nm 和 0.53 nm, 分别对应于 VS_4 的(110)面和(020)面, 即 XRD 谱中的 2 个最强衍射峰(图 1a)。TEM 元素分布分析结果证实了 V 和 S 在微球结构 VS_4 中的均匀分布(图 4), 再次验证了合成的样品的成分均一性。

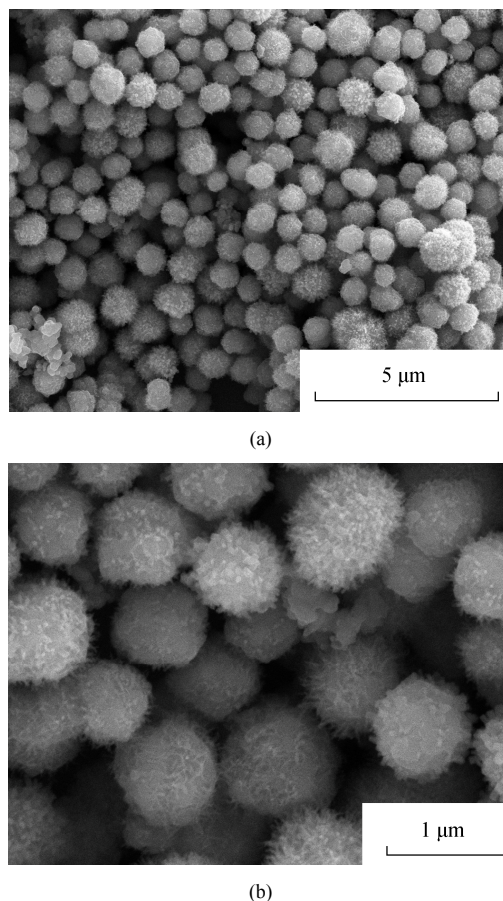


图 2 样品 VS_4 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of VS_4 sample

2.2 电化学性能分析

采用循环伏安法和恒电流充放电技术研究了微球结构 VS_4 的储钠性能。首先, 在 0.1 mV/s 的扫速和 0.2~2.8 V 的电压区间内, 测得了 VS_4 微球的循

环伏安曲线, 结果如图 5a 所示。在首圈阴极还原过程中, 在约 1.65 V 出现 1 个较强的还原峰, 但在后续循环中消失, 这表明在第 1 次放电过程中存在不可逆反应^[19]。此外, 在约 1.81、1.39、1.16 V 处均存在相对较弱的还原峰, 这是由 Na^+ 多步嵌入到 VS_4 结构中导致的; 而低于 0.80 V 处的还原峰则归因于电解液的分解, 形成固态电解质界面(SEI)膜^[24]。在

随后的阳极氧化过程中, 在约 1.44 V、1.85 V 和 2.25 V 处可以观察到 3 个氧化峰, 这归因于 Na^+ 的多步脱出过程^[21]。接下来, 随着扫描圈数的增加, 在约 1.86 V 处的还原峰逐渐往高电位偏移, 且强度逐渐减弱; 而约 0.75 V 处微弱还原峰依旧存在。而阳极氧化循环过程中, 在约 2.25 V 处的氧化峰逐渐消失, 在约 1.55 V 和 2.15 V 的氧化峰逐渐变尖锐且

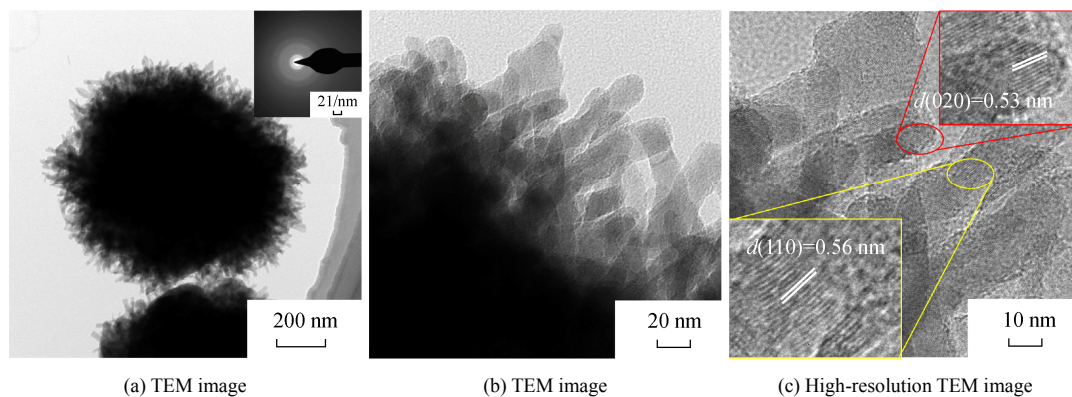


图 3 样品 VS_4 的 TEM 照片和选区电子衍射谱

Fig. 3 TEM images and selected electron diffraction pattern of VS_4 sample

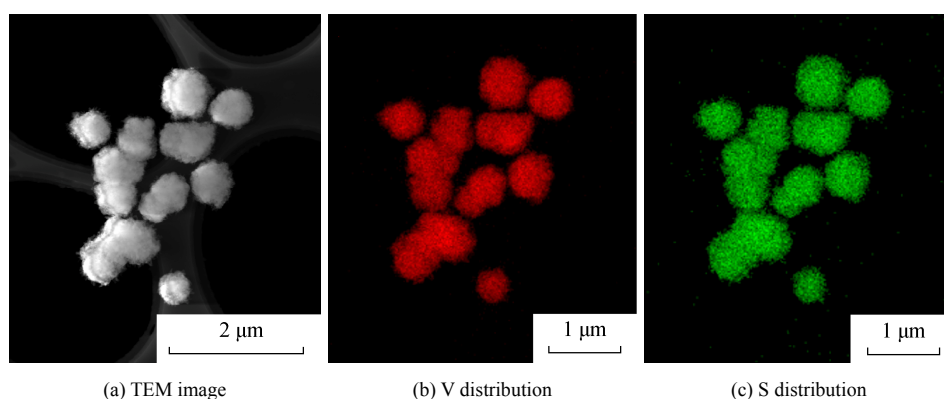


图 4 样品 VS_4 的元素分布

Fig. 4 Element mappings analysis of VS_4 sample

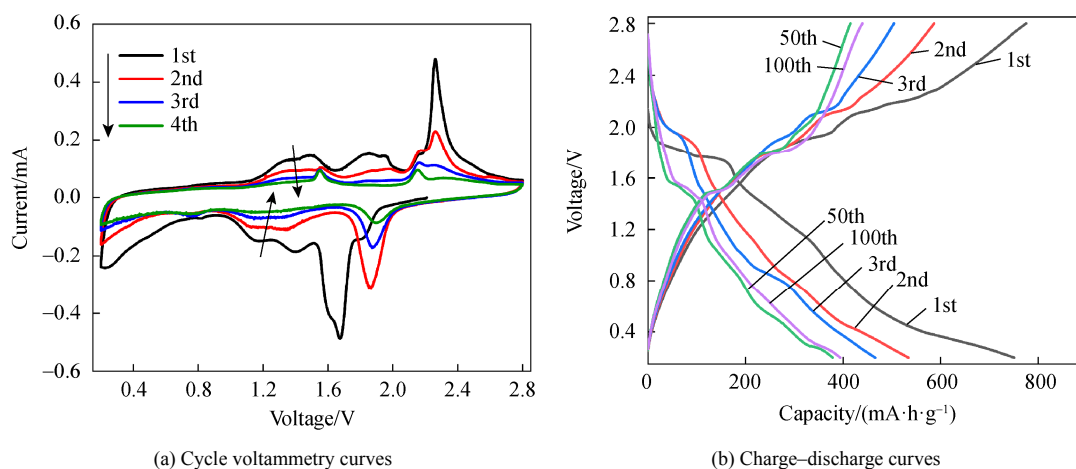


图 5 样品 VS_4 的循环伏安曲线和充放电曲线

Fig. 5 Cycle voltammetry curves and charge-discharge curves of VS_4 sample

强度趋于稳定。这些变化是因为 VS_4 与电解液的副反应以及组分变化和结构重排导致^[25]。3 次循环扫描之后, 曲线逐步趋于稳定。图 5b 为所制备的样品 VS_4 在小电流密度下(0.1 A/g)的恒电流充放电曲线, 可以看到初始放电比容量高达 750 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 并且电压分布的平台与 CV 曲线中的峰相吻合, 进一步证明了 VS_4 电极的多步钠化/脱钠过程。

图 6 为 VS_4 微球在 0.1 A/g 电流密度的循环性能。从图 6 可见, 在前十几圈的循环中, 容量出现明显衰减, 这主要是由于固体电解质界面膜的形成和部分 VS_4 的粉化造成的, 该现象在许多其它过渡金属硫化物电极材料中也能够观察到, 通常称为电极的“活化过程”^[26–28]。随后, 该材料的容量趋于稳定, 在循环 100 圈后仍有 394 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 证明其良好的可逆性, 且循环过程中结构稳定。同时, 为了进一步证实样品 VS_4 在 Na^+ 不断嵌入/脱出过程中的结构稳定性, 采用 SEM 对循环 100 圈后的电极进行了分析, 发现微球结构仍清晰可见(图 6 内嵌图)。此外, 在小电流密度下样品 VS_4 的 Coulombic 效率高于 100%, 可能是因为充电结束阶段存在一定的

电解液分解行为, 这一现象也存在于其它过渡金属基负极材料^[29–31]。

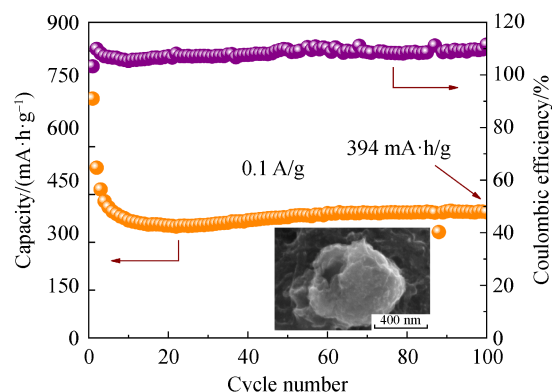


图 6 样品 VS_4 的循环性能和循环 100 圈后的 SEM 照片
Fig. 6 Cycling performance of VS_4 sample and SEM image of VS_4 electrode after 100 cycles

图 7a 为 VS_4 电极在不同电流密度的倍率性能。在 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 A/g 的电流密度, VS_4 电极的可逆容量分别可以达到 522, 463, 416, 387, 372, 297 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 展现出了良好的倍率性能。

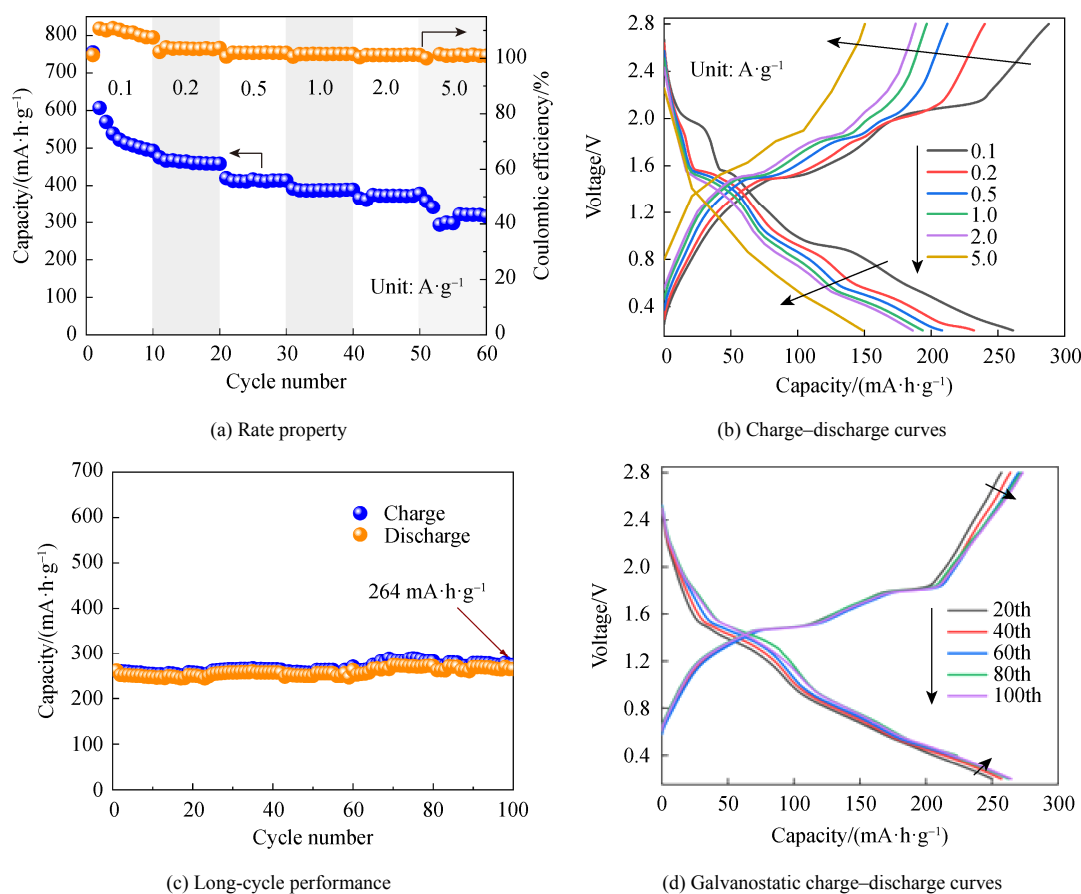


图 7 VS_4 电极的电化学性能
Fig. 7 Electrochemical performance of VS_4 electrodes

图 7b 为 VS_4 电极的充放电曲线。从图 7b 可见，即使在较大的电流密度，也能观察到明显的电压平台，表明在不同充放电倍率下该 VS_4 微球电极均具有较小的电压迟滞现象。此外，对 VS_4 微球电极在 5.0 A/g 大电流密度的长循环性能也进行了测试，如图 7c 所示。在进行大电流测试之前，首先将 VS_4 电极在较小电流密度下循环 5 圈以形成稳定的 SEI 膜，然后在 0.5 A/g(充电)和 5.0 A/g(放电)条件下进行长循环性能测试。结果表明，在经过 100 圈的长循环后，

该 VS_4 微球电极仍然可以保持 264 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量且 Coulombic 效率高达约 100%，展现出良好的可逆性。另外，它们的充放电曲线在循环过程中基本没有变化，进一步说明其优异的循环稳定性(图 7d)。与其它钒基硫化物负极材料相比(见表 1)，本工作中的 VS_4 微球表现出了突出的倍率性能和长循环性能。其优异的电化学性能得益于独特的微球及其表面触角状次级结构在自膨胀/自收缩过程中可以有效缓冲体积膨胀，从而提高了循环稳定性。

表 1 钒基硫化物负极材料电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical performance of vanadium-based sulfide anode materials

Material	Voltage range/V	Capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) [Current density/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)]	[Current density/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)] (Cycle)	Reference
VS_4 microspheres	0.20–2.80	297(5)	5.0(100)	This work
Nanorod- VS_4	0.50–3.00	122(5)	0.5(200)	[32]
VS_4 nanosheets	0.50–3.00	288(5)	1.0(400)	[21]
V_2S_3 /carbon spheres	0.01–3.00	400(4)	1.5(600)	[33]
VS_2 @VOOH microflowers	0.50–3.00	113(5)	0.2(150)	[34]
V_5S_8 -graphite hybrid nanosheets	0.01–3.00	344(10)	1.0(500)	[35]

3 结论

通过简单的溶剂热方法制备了表面具有纳米带状触角的 VS_4 微球(直径约 1 μm)，其独特的分级结构和化学性质，为 Na^+ 的快速扩散提供了更短的扩散路径，改善了循环过程中电化学反应动力学；并且在自收缩/自膨胀过程中可以减缓体积膨胀，提高循环稳定性。当在 0.2~2.8 V 的电压窗口进行充放电时， VS_4 微球作为钠离子电池负极表现出了优异的电化学性能。在 0.1 A/g 的电流密度，其可逆容量可以达到 394 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。在 2.0 A/g 和 5.0 A/g 的电流密度，分别获得了 372 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 297 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量，展现出了良好的倍率性能。并且在 5.0 A/g 的放电电流密度，能够稳定循环 100 圈，且仍保持有 264 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量，表现出了优异的循环稳定性。

参考文献:

- [1] ZHANG X, ZHOU Y, LUO B, et al. Microwave-assisted synthesis of NiCo_2O_4 double-shelled hollow spheres for high-performance sodium ion batteries[J]. Nano-Micro Lett, 2018, 10(1): 13.
- [2] NAYAK P K, YANG L, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(1): 102–120.
- [3] LAN D, WANG W, LI Q. $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$ as a promising anode material for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 39: 506–512.
- [4] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11636–11682.

- [5] WANG L P, YU L, WANG X, et al. Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9353–9378.
- [6] 范丽珍, 刘永畅. 静电纺丝制备钠离子电池微纳电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1382–1391.
FAN Lizhen, LIU Yongchang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1382–1391.
- [7] RAJAGOPALAN R, TANG Y, JIA C, et al. Understanding the sodium storage mechanisms of organic electrodes in sodium ion batteries: issues and solutions[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(6): 1568–1592.
- [8] ZHAO W, GUO C, LI C. Lychee-like FeS_2 @ FeSe_2 core-shell microspheres anode in sodium ion batteries for large capacity and ultralong cycle life[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(36): 19195–19202.
- [9] CHEN D, LUO K, YANG Z, et al. Direct conversion of ester bond-rich waste plastics into hard carbon for high-performance sodium storage[J]. Carbon, 2021, 173: 253–261.
- [10] HAN H, CHEN X, QIAN J, et al. Hollow carbon nanofibers as high-performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(45): 21999–22005.
- [11] SAROJA A P V K, MURUGANATHAN M, MUTHUSAMY K, et al. Enhanced sodium ion storage in interlayer expanded multiwall carbon nanotubes[J]. Nano Lett, 2018, 18(9): 5688–5696.
- [12] YANG J, LI J, WANG T, et al. Novel hybrid of amorphous Sb/N-doped layered carbon for high-performance sodium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 407: 127169.
- [13] MA W, YIN K, GAO H, et al. Alloying boosting superior sodium storage performance in nanoporous tin-antimony alloy anode for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2018, 54: 349–359.
- [14] WU F, JIANG Y, YE Z, et al. A 3D flower-like VO_2 /MXene hybrid architecture with superior anode performance for sodium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(3): 1315–1322.
- [15] ZHENG C, XU X, LIN Q, et al. Confined growth of Fe_2O_3

- nanoparticles by holey graphene for enhanced sodium-ion storage[J]. Carbon, 2021, 176: 31–38.
- [16] GENG X, JIAO Y, HAN Y, et al. Freestanding metallic 1T MoS₂ with dual ion diffusion paths as high rate anode for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(40): 1702998.
- [17] YU D, PANG Q, GAO Y, et al. Hierarchical flower-like VS₂ nanosheets-A high rate-capacity and stable anode material for sodium-ion battery[J]. Energy Storage Mater, 2018, 11: 1–7.
- [18] ALLMANN R, BAUMANN I, KUTOGLU A, et al. Die kristallstruktur des patronits V(S₂)₂[J]. Naturwissenschaften, 1964, 51(11): 263–264.
- [19] SUN R, WEI Q, LI Q, et al. Vanadium sulfide on reduced graphene oxide layer as a promising anode for sodium ion battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(37): 20902–20908.
- [20] LI S, HE W, DENG P, et al. Ultra-long cycle life of sodium-ion batteries in VS₄-G nanocomposite structure[J]. Mater Lett, 2017, 205: 52–55.
- [21] YANG F, ZHONG W, WANG H, et al. Three-dimensional VS₄ consisting of uniform nanosheets as excellent anode material for sodium ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2020, 834: 155204.
- [22] LIU Y, XU Q, WANG R, et al. Design and synthesis of a reduced graphene oxide/patronite composite with enhanced lithium-ion storage performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(5): 5775–5785.
- [23] LI W, HUANG J, LI R, et al. Enhanced kinetics over VS₄ microspheres with multidimensional Na⁺ transfer channels for high-rate sodium-ion battery anode[J]. ChemSusChem, 2019, 12(23): 5183–5191.
- [24] WANG S, GONG F, YANG S, et al. Graphene oxide-template controlled cuboid-shaped high-capacity VS₄ nanoparticles as anode for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(34): 1801806.
- [25] DING S, ZHOU B, CHEN C, et al. Three-dimensional self-assembled hairball-like VS₄ as high-capacity anodes for sodium-ion batteries[J]. Nano-Micro Lett, 2020, 12(1): 39.
- [26] HU Z, WANG L, ZHANG K, et al. MoS₂ nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(47): 12794–12798.
- [27] ZHAI Y, MA X, MAO H, et al. Mn-doped alpha-FeOOH nanorods and alpha-Fe₂O₃ mesoporous nanorods: Facile synthesis and applications as high performance anodes for LIBs[J]. Adv Electron Mater, 2015, 1(6): 1400057.
- [28] XU X, JI S, GU M, et al. *In situ* synthesis of MnS hollow microspheres on reduced graphene oxide sheets as high-capacity and long-life anodes for Li- and Na-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(37): 20957–20964.
- [29] LI C, WANG B, CHEN D, et al. Topotactic transformation synthesis of 2D ultrathin GeS₂ nanosheets toward high-rate and high-energy-density sodium-ion half/full batteries[J]. ACS Nano, 2020, 14(1): 531–540.
- [30] PARK J Y, KIM S J, YIM K, et al. Pulverization-tolerance and capacity recovery of copper sulfide for high-performance sodium storage[J]. Adv Sci, 2019, 6(12): 1900264.
- [31] ZHANG K, HU Z, LIU X, et al. FeSe₂ microspheres as a high-performance anode material for Na-ion batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(21): 3305–3309.
- [32] LI W, HUANG J, CAO L, et al. Controlled construction of 3D self-assembled VS₄ nanoarchitectures as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 274: 334–342.
- [33] YU Y, SHEN L, WANG Y, et al. Hierarchical metal sulfide/carbon spheres: A Generalized synthesis and high sodium storage performance[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(22): 7238–7243.
- [34] LI W, HUANG J, FENG L, et al. Facile *in situ* synthesis of crystalline VOOH-coated VS₂ microflowers with superior sodium storage performance[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(38): 20217–20227.
- [35] YANG C, OU X, XIONG X, et al. V₅S₈-graphite hybrid nanosheets as a high rate-capacity and stable anode material for sodium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(1): 107–113.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



芮先宏，广东工业大学“百人计划”特聘教授，博士生导师，获广东省杰出青年基金、广东省珠江人才计划“青年拔尖人才”等荣誉。2007年获济南大学学士学位；2010年获中国科学技术大学硕士学位；2014年获新加坡南洋理工大学博士学位。2017年起任职于广东工业大学。长期从事新型二次电池电极材料(如钒基材料)的理论研究和技术开发。在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Energy Mater.*等期刊上发表SCI论文130余篇，论文已被引用10000余次，h-index(引用指数): 58，入选了“全球高被引学者(2018、2020、2021)”和“中国高被引学者(2018—2020)”榜单。作为项目负责人，先后承担了国家自然科学基金、广东省自然科学基金、留学人员科技活动择优资助项目等。



程肆灵，广东工业大学材料与能源学院硕士研究生，研究方向为微纳结构硫化钒复合材料的可控制备与储钠(钾)性能研究。