

FeSe₂/Ti₃C₂T_x 复合材料的制备及其钠存储性能

张文雪¹, 郭俊虎¹, 张永康¹, 白 敏¹, 何 成²

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061;

2. 西安交通大学材料科学与工程学院, 材料力学国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 硒化物常被应用于钠离子电池负极材料, 具有更高可逆容量和合适的工作电位, 然而, 循环过程中的体积变化较大, 电导率较低, 限制了其实际应用。通过简单的水热反应制备了 FeSe₂/Ti₃C₂T_x 复合材料作为钠离子电池负极材料。Fe²⁺ 首先与乙二胺四乙酸配位并形成螯合物, 经过水热反应, Ti₃C₂T_x 和 Fe²⁺ 螯合物之间产生静电作用, 合成了 FeSe₂/Ti₃C₂T_x 复合材料。FeSe₂/Ti₃C₂T_x 呈开放式的“花瓣”结构, Ti₃C₂T_x 为材料提供了强导电网络并且缓解了一定的体积膨胀。电化学测试表明: FeSe₂/Ti₃C₂T_x 电极在 0.5 A/g 下经过 150 次循环后容量达到 455 mA·h/g, 相同电流密度下, FeSe₂ 电极循环 100 圈后的容量仅为 335 mA·h/g, 并且在随后的循环中容量迅速衰减, 以上结果表明合理的结构设计使得 FeSe₂/Ti₃C₂T_x 电极具有优异的电化学储钠性能和循环稳定性。

关键词: 碳化钛; 水热反应; 钠离子电池; 硒化物

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1716-08

网络出版时间: 2023-06-13



Preparation of FeSe₂/Ti₃C₂T_x Composites with Sodium Storage Properties

ZHANG Wenxue¹, GUO Junhu¹, ZHANG Yongkang¹, BAI Min¹, HE Cheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Selenides have a higher reversible capacity and a suitable working potential. However, their large volume change during cycling and low conductivity restrict their practical applications. In this paper, FeSe₂/Ti₃C₂T_x composites were synthesized as anode materials for sodium-ion batteries by a simple hydrothermal method. Fe²⁺ were firstly coordinated with ethylene diamine tetraacetic acid to form chelates, and then FeSe₂/Ti₃C₂T_x composites were synthesized via the electrostatic interaction between Ti₃C₂T_x and Fe²⁺ chelates after the hydrothermal reaction. FeSe₂/Ti₃C₂T_x has an open ‘flower petal’ structure, and Ti₃C₂T_x in the composite provides an intense conductive network for the material and relieves volume expansion. According to the results of the electrochemical test, Ti₃C₂T_x electrode has a capacity of 455 mA·h/g after 150 cycles at 0.5 A/g, while the capacity of FeSe₂ electrode at the same current density is only 335 mA·h/g after 100 cycles, and the capacity decays rapidly in the subsequent cycles. It is indicated that FeSe₂/Ti₃C₂T_x electrode has superior electrochemical sodium storage performance and cycling stability.

Keywords: titanium carbide; hydrothermal reaction; sodium ion battery; selenium compounds

锂离子电池具有相对较高的能量密度和较长的循环寿命, 近年来, 已经成为电动汽车和便携式电子设备最主要的电源^[1-3]。然而, 锂资源储量严重不足、成本高, 无法满足日益增长的储能需求, 寻找

合适的替代者已迫在眉睫^[4]。目前, 钠离子电池(SIBs)在储能应用中具有很大的潜力。首先, 钠在地壳中具有 2.36% 的天然丰度, 相比于锂资源储量更丰富。更重要的是 Li 和 Na 同属于碱金属族, 具有类似的

收稿日期: 2023-02-04。 修订日期: 2023-03-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51471124, U1766216); 中央基金(CHD300102311405, CHD300102312405)。

第一作者: 张文雪(1982—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 何 成(1980—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-02-04. Revised date: 2023-03-16.

First author: ZHANG Wenxue (1982—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wxzhang@chd.edu.cn

Correspondent author: HE Cheng (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hecheng@mail.xjtu.edu.cn

化学性质和电化学转化机制^[5]。然而,寻找 SIBs 合适的阳极材料仍具有较大的挑战。围绕碳质材料,研究人员已经开发了许多高性能材料,如石墨、软碳、硬碳、石墨烯等。由于碳质材料以插入型为主,较大的 Na^+ 半径阻碍了碳材料的有效插入,无法满足当前储能设备的需要。

金属硒化物理论容量高、成本低、自然丰度高,因而备受关注。在电化学测试中首圈 Coulomb 效率高,循环稳定性强,已被确认为 SIBs 的潜在阳极材料^[6-8]。然而,在循环过程中电极材料通常存在较大的体积变化,导致容量下降。碳材料的加入可以有效缓冲体积变化,例如,Zhang 等^[9]采用模板法通过水热反应合成 FeSe_2 @还原氧化石墨烯(rGO)复合材料,它表现出较高的钠离子储存容量(在 5 A/g 下循环 600 次后,容量达到 350 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。Zhang 等^[8]通过电纺方法合成 $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{N}$ -纳米碳纤维(CNFs)复合材料,复合材料表现出卓越的速率特性(在电流密度为 20 A/g 时,容量达到 286.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。Yang 等^[10]采用水热法制备 $\text{FeSe}_2\text{-NiSe}_2/\text{C}$ 复合材料,具有优异的速率性能和高的可逆容量(在 1 A/g 循环 100 次后,容量为 700.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。虽然碳复合的积极作用得到了全面的证明,但是,过多的电化学非活性轻质碳材料将不可避免地降低复合材料的密度,使得电池的重量和体积能量密度不满足实际应用。

MXene 是一种最近发现的二维(2D)层状过渡金属碳化物或碳氮化物。具有独特的性质,例如较好的导电性、带隙小、优异的机械强度、大的比表面积和层间距、丰富的化学表面^[11-12],从而引起了人们的极大关注。然而,纯 MXene 用作 SIBs 负极材料时容量较低。但是,它具有表面亲水性基团(如—OH、—F、Vo)和层状结构,因此可以设计合适的策略来合成具有更高容量的 MXene 复合材料^[13]。

基于上面的问题,采用水热法,通过高导电性、超薄的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料与硒化铁复合制备了 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为材料提供了强的导电网络,同时包覆在 FeSe_2 晶体表面可以有效缓解体积膨胀。电化学测试表明: $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 0.5 A/g 下经过 150 次循环后容量达到 455 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,相比于 FeSe_2 电极循环 100 圈后的容量仅为 335 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,并且在随后的循环中容量迅速衰减, $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料具有良好的电化学性能,为 SIBs 负极材料的选择提供了一定的借鉴。

1 实验

1.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 分散液的制备

首先将 3.2 g LiF(分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司)加入到 40 mL 9 mol/L HCl(12 mol/L,国药集团化学试剂有限公司)中,在室温混合搅拌 5 min,使 LiF 溶解在混合液中。称量 2 g 三元层状碳化物 Ti_3AlC_2 (>98%,质量分数,一一科技有限公司),将 Ti_3AlC_2 缓慢加入到上述混合溶液中,刻蚀过程属于放热反应。在 45 °C 搅拌 24 h,然后用去离子水(DI)离心洗涤残留物直到 pH 值达到 6。将残留物分散在 100 mL 去离子水中,用手动摇晃使得多层残留物剥离分层。然后将上述分散液再次加入离心管中,设置离心机转速至 3 500 r/min,离心 30 min 后获得单层墨绿色分散液。选取部分体积的上清液真空抽滤获得自支撑薄膜,并在真空干燥箱中干燥 24 h 后称取其质量,计算单/少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液的浓度。将分散液浓度配成 5 mg/mL 的溶液。

1.2 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备

通过简单的水热反应制备 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料。首先,将 4 mmol Se 粉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司,下同)加入到 16 mL 水合肼溶液(98%,质量分数,下同)中超声溶解 30 min,形成棕红色溶液 A。然后,将 2 mmol 的 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%,质量分数)溶解在 35 mL 去离子水中,并加入 3.2 mmol 乙二胺四乙酸(EDTA,分析纯)作为螯合剂混合形成溶液 B。接下来将 20 mL $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液(5 mg/mL)缓慢加入到 B 溶液中,超声处理 30 min。最后将溶液 B 滴加到上述棕红色溶液 A 中。制备好的溶液转移到 100 mL 的不锈钢反应釜中,在 180 °C 保温 12 h。待反应结束后,离心收集沉淀,用去离子水洗涤数次,直至上清液的 pH 值达到 7。最后,在 60 °C 真空干燥 12 h 得到 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料。为了对比,制备了未添加 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散液的 FeSe_2 。

1.3 材料表征

用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker D8 ADVANCE)对样品进行了成分分析。扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL JEM-F200)观察了样品的微观形貌和晶体结构,同时配套的能量散射谱(EDS)对样品表面微区内元素进行定性、半定量测定。热重分析仪(TGA,日本 Shimadzu-50 thermal analyzer)升温速率为 15 K/min,温度范围为室温至 1 000 °C,测定了 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的含量。X 射线光电子能

谱分析仪(XPS, 美国 Thermo Fisher ESCALAB Xi⁺)用来测量材料表面分子结构和原子价态信息。

1.4 电化学测试

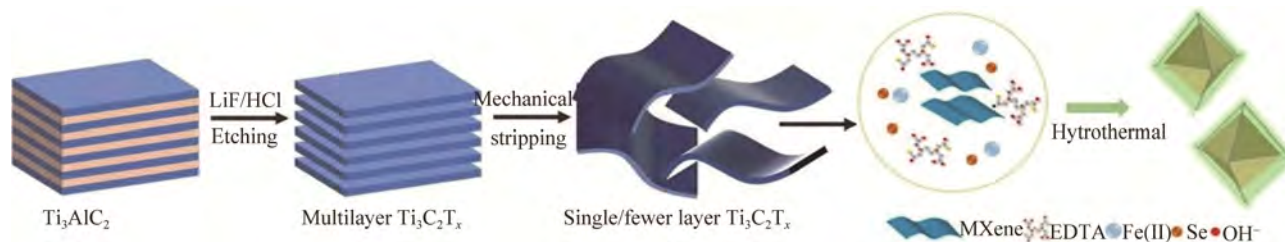
将活性材料、乙炔黑(导电剂)、聚偏二氟乙烯(PVDF, 粘结剂)按照质量比 7:2:1 混合均匀, 研磨 30 min 后将混合料溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中并连续搅拌 24 h 形成均匀分散的浆料。使用 100 μm 湿膜制备器将混合均匀的浆料涂布在铜箔粗糙表面, 烘干, 切割成直径为 12 mm 的圆片, 即可制成电极。电解质是溶解在乙二醇二甲醚(DME)中的 1 mol/L NaClO_4 , 以钠箔为对电极。硬币型电池(CR2032)组装在干燥的 Ar 气氛手套箱中, 测试样品的电化学性能。循环伏安(CV)测试在上海辰华 CHI 600E 型电化学工作站上进行, 电压窗口为 0.01~3.00 V。采用深圳新威电池测试系统测试电池的电化学性能(比容、倍率、循环性能)。交流阻抗测试(EIS)在上海辰华 CHI 600E 型电化学工作站上测试的, 频率测试范围为 10 mHz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构和物相分析

图 1 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的合成过程和水热法合成 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的过程。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片混合在 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{EDTA}$ 和 $\text{Se}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中, Fe^{2+} 首先与 EDTA 配位并形成螯合物, 防止在硒化物形成之前氧化生成 FeSeO_3 , 并且溶液中产生浓度较低的游离态 Fe^{2+} 。同时, 由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面具有带负电荷的末端基团($-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$), $\text{Fe}(\text{II})$ 螯合物通过静电作用吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的表面。在水热反应过程中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Fe^{2+} 螯合物之间的静电作用确保 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片包覆在 FeSe_2 晶体间, 使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 FeSe_2 之间紧密接触。

图 2 通过 SEM 和 TEM 表征 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的微观结构。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Fe^{2+} 螯合物间的静电作用, 复合材料能够紧密接触而不易发生结构的坍塌。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 呈开放式的“花瓣”结



EDTA is ethylere diamine terraacetic acid.

图 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的合成过程和水热法制备八面体 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料示意图

Fig. 1 Synthesis process of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and schematic diagram of octahedral $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites prepared by hydrothermal method

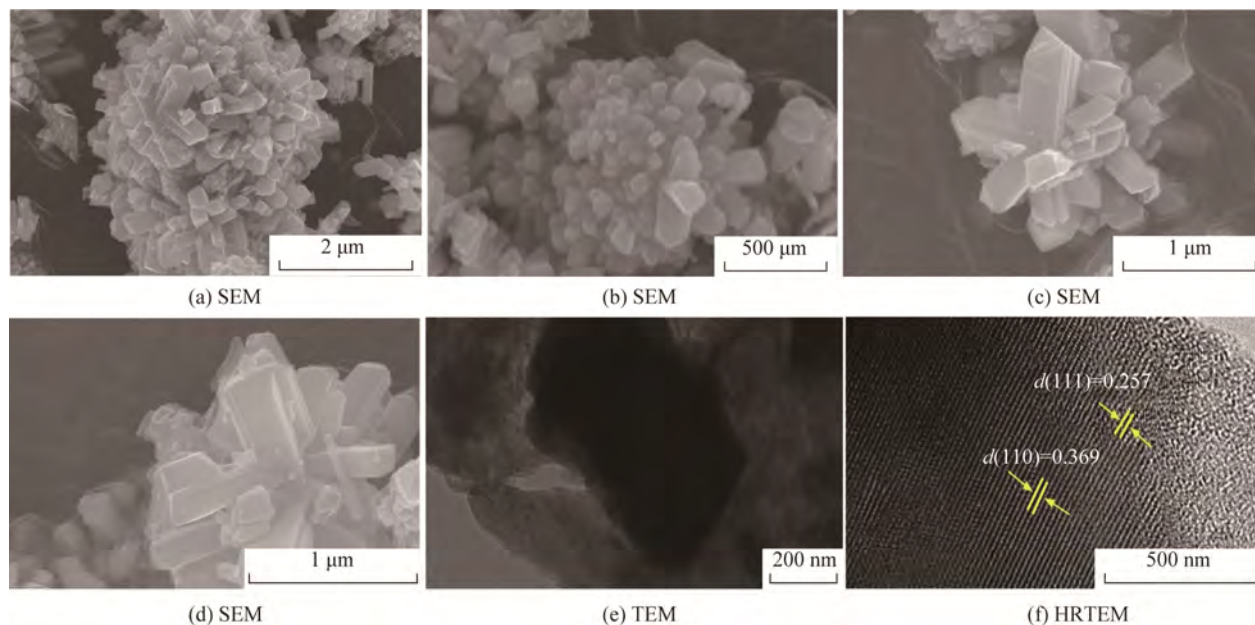


图 2 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM, TEM and HRTEM images of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites

构(图 2a 和图 2b), 其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 由于静电作用均匀分在 FeSe_2 晶体表面(图 2c 和图 2d)。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片可以为复合材料提供高导电性, 同时缓解循环过程中 FeSe_2 的体积变化。 FeSe_2 纳米颗粒具有较高的理论容量, 不仅可以提高电极的比容量, 同时可以减缓 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片再次堆叠。从而提高 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料电化学性能。 TEM 进一步观察证实了 FeSe_2 纳米片层附着在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层上(图 2e)。 HRTEM 照片显示晶格条纹的间距分别为 0.257 nm 和 0.369 nm, 对应于 FeSe_2 的(111)和(110)面(图 2f)。图 3 通过 EDS 元素映射显示 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中 Fe 和 Se 分布均匀且元素含量较高。 Ti 元素同样分布均匀, 但其含量相对较低, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片是均匀分散在 FeSe_2 晶体表面上。微观形貌结果表明, $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料是由超薄

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片包覆在 FeSe_2 晶体间组成的。

图 4a 为 XRD 测试复合材料的结构和组分结果。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中位于 6.9° 对应 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(002)$ 晶面的特征衍射峰。值得注意的是, 位于 6.9° $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片衍射峰为较矮的宽峰, 这可能是由于其包覆在 FeSe_2 晶体间导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 晶相分散, 相对衍射强度较低^[14]。衍射特征峰的 24.1° 、 34.8° 、 36.2° 、 37.4° 、 48.2° 、 54.0° 和 66.7° 对应于 FeSe_2 晶体(JCPDS 79-1892)的(110)、(111)、(120)、(200)、(121)、(031)、和(320)晶面。表明 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料具有较好的纯度和结晶度。图 4b 为 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料在 O_2 气氛下的热重曲线。第 1 阶段温度区间为 $20\sim 250^\circ\text{C}$, 由于表面吸附自由水以及热稳定性较差的表面官能团造成质量损失, 质量损失为 2.3%。第 2 阶段温度为 $250\sim 360^\circ\text{C}$, 由于部分 FeSe_2 以及

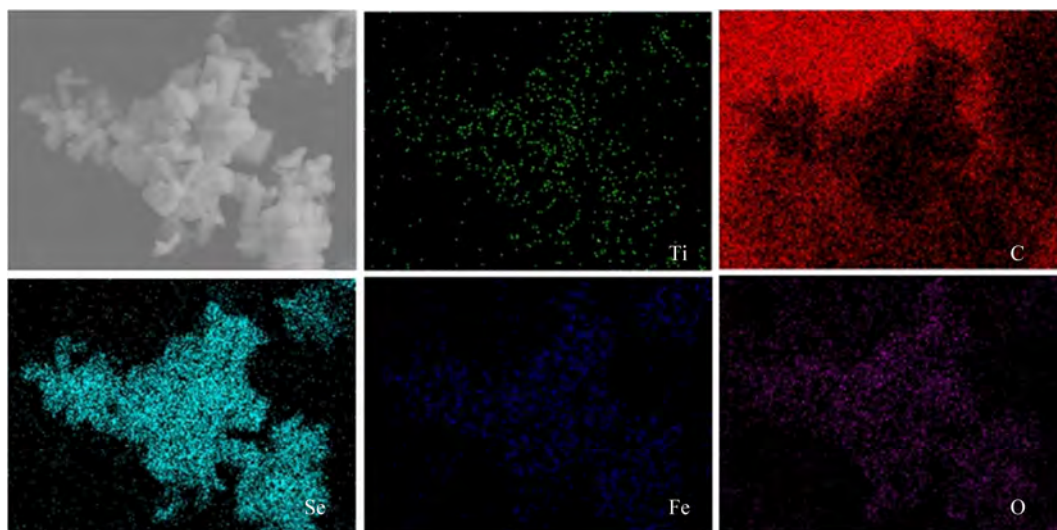


图 3 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料 EDS 能谱的扫描区域和元素分布
Fig. 3 Scanning area and elemental distribution of EDS spectra of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites

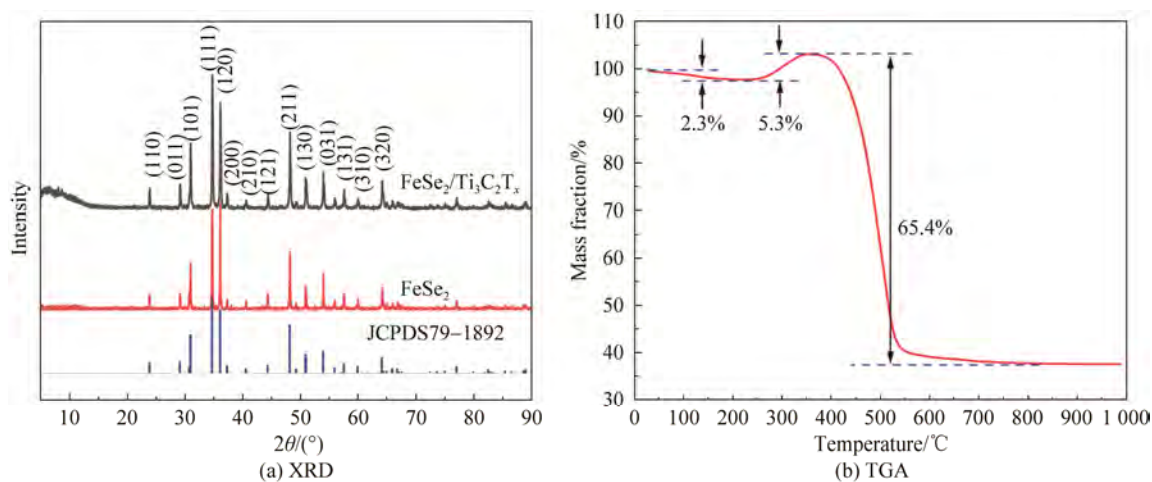
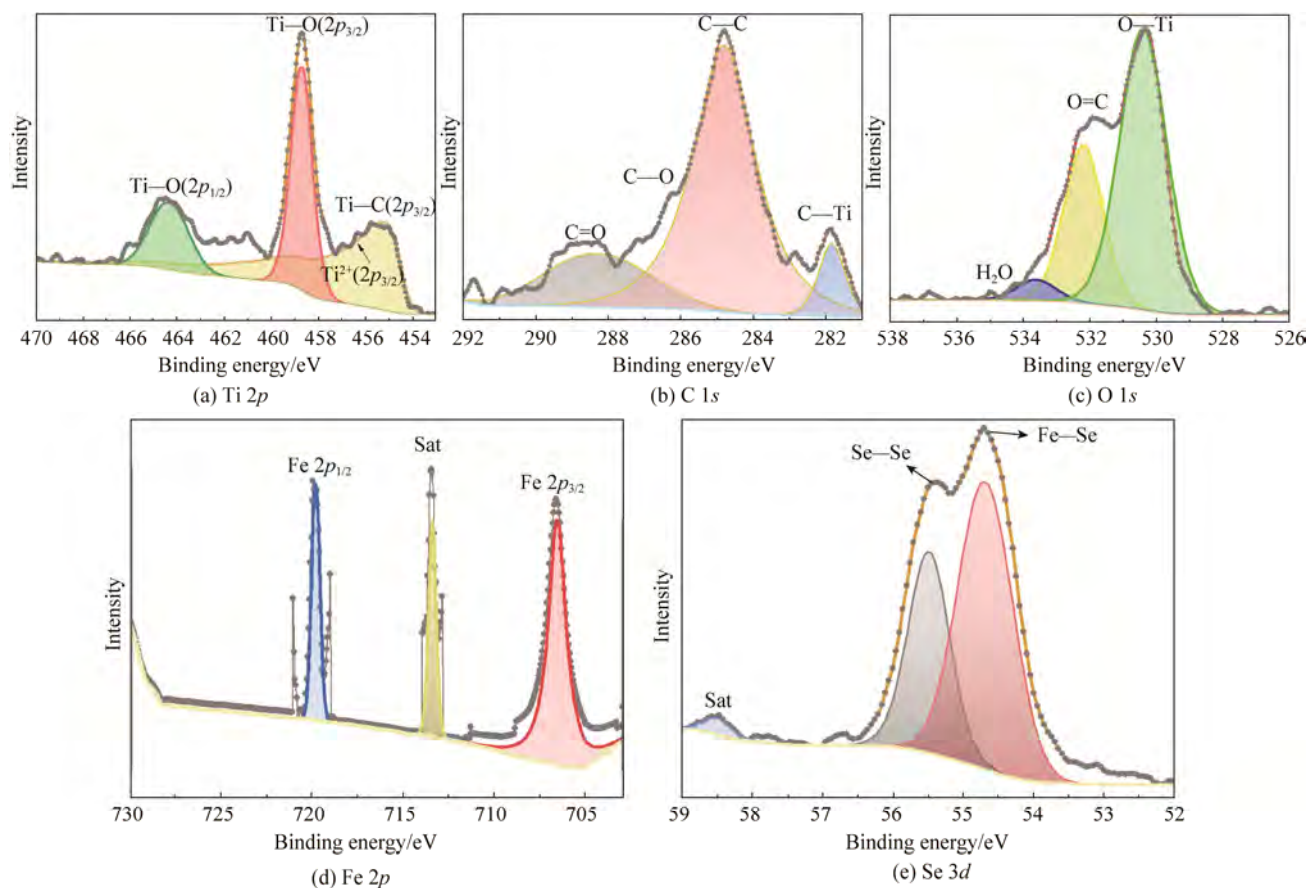


图 4 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 谱和热重曲线
Fig. 4 XRD patterns and thermogravimetric (TGA) curves of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 发生氧化生成金属氧化物 SeO_2 和 TiO_2 , 质量缓慢增加 5.3%。最后阶段温度为 360~800 °C, 样品质量迅速下降 65.4%, 质量的减少可能是高温导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进一步氧化生成 CO_2 气体逸出^[15]。最后在 800~1 000 °C 形成平台, 表明样品完全被氧化。热重曲线结果表明材料在 250 °C 以下具有较好的热稳定性。

采用 XPS 进一步研究 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料表面的化学态、化学键等信息。图 5a 中 Ti 2p 谱中 455.1 eV 和 459.1 eV 的峰对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中的 $2p_{3/2}$ 轨道, 分别归因于表面的 Ti—C 和 Ti—O 键。Ti—O 键的来源可能是在高温环境下使 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面发生轻微氧化。图 5b 的 C 1s 谱由 4 个峰组成, 分布在 281.8、284.8、285.8 eV 和 288.2 eV 处的特征峰值, 对应于

C—Ti、C—C、C—O 和 C=O。图 5c 中的 O 1s 的谱位于 530.4、532.1 eV 和 533.6 eV 的 3 个峰, 分别对应的 O—Ti、O=C 和表面的 H_2O 。 H_2O 的存在可能是由于外界环境中 H_2O 吸附在 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料表面导致的。图 5d 中 Fe 2p 谱位于 720.0 eV 和 706.6 eV 峰分别对应于 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 。同时, 713.4 eV 的峰是卫星峰, 707.7 eV 的峰可能来自 Fe(II)-Se 。图 5e 中的 Se 3d 在 54.70 eV 和 55.49 eV 处的高分辨谱峰可分别归属于 $\text{Se } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Se } 3d_{5/2}$, 分别代表 Fe—Se 键和 Se—Se 键。此外, 在 58.47 eV 处出现 1 个附属峰, 该峰可归属为 FeSe_2 表面氧化引起的 Se—O 键。XPS 测试结果与 X 射线衍射测试结果吻合较好, 进一步证实了 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的存在。



Sat is satellite.

图 5 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XPS 谱
Fig. 5 XPS patterns of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

2.2 电化学性能表征

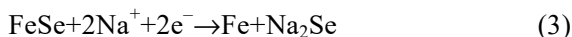
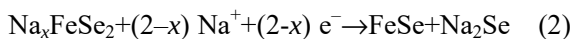
图 6a 为在 0.01~3.00 V 的电压下, $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线(CV)。在第 1 次阴极扫描过程中, 位于 1.9 V 附近小的还原峰, 对应于 Na_xFeSe_2 的形成, 在随后阴极扫描过程中位于 1.6 V 和 0.7 V 附近也观察到 2 个阴极峰。

分别对应形成 FeSe 和 Na_2Se 转化反应, 以及随后形成的 Fe 和 Na_2Se 。相对应的在第 1 次阳极扫描过程中, 位于 1.5 V 和 2.0 V 附近尖锐的氧化峰分别对应于 Na_xFeSe_2 和 FeSe_2 的形成^[16-17]。在随后的阴极扫描中, 位于 0.9 V 和 0.4 V 附近出现 2 个微弱的还原峰, 这可能是因为第 1 次放电过程中, 产生的 Se

和 Na^+ 反应形成可溶性多硒化物和难溶性 $\text{Na}_2\text{Se}^{[18-19]}$, CV 曲线保持重合, 这表明在第 1 次循环后 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极与 Na^+ 之间的转化反应具有良好的可逆稳定性。图 6b 为 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合电极的恒流充放电电压曲线, 电压范围为 0.01~3.00 V, 电流密度为 0.2 A/g。首次循环中, 放电电压平台大约在 1.8、1.7 V 和 0.7 V, 而相应的充电电压平台在 1.4 V 和 2.1 V 左右。但是, 在循环 60 圈后充放电电压平台曲线发生变化, 这是由于经过多次循环后 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料在充

放电循环中发生大的体积变化, 导致电极材料粉碎。根据先前研究的 FeSe_2 的储存机理, 式(1)~式(5)描述了整个电化学过程:

放电过程:



充电过程:

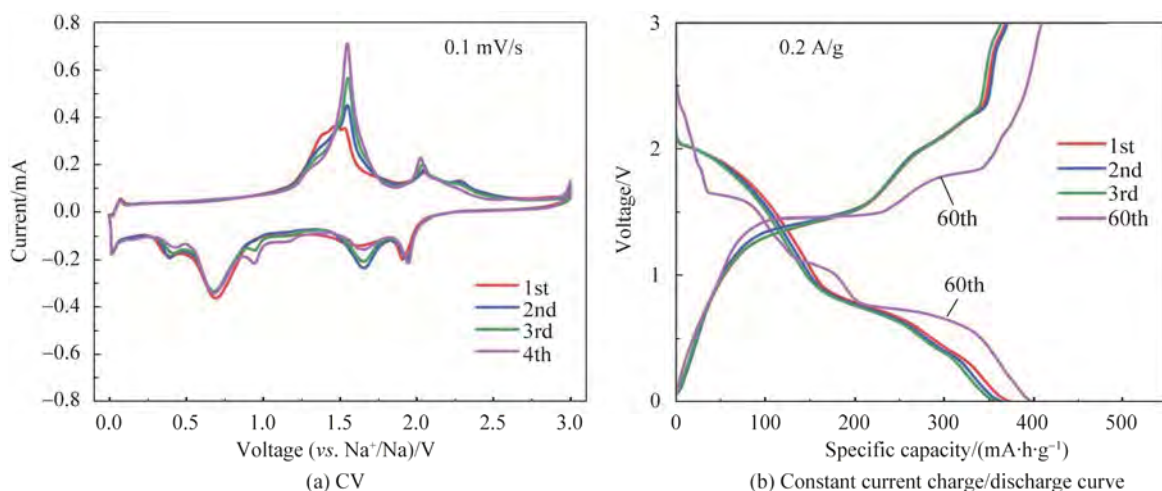
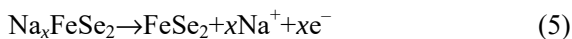
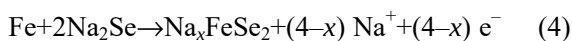


图 6 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 CV 曲线和恒流充放电测试

Fig. 6 Cyclic voltammetry (CV) and constant current charge/discharge curves of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

图 7a 为 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 FeSe_2 在 0.5 A/g 电流密度下的循环特性。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极首次放电容量为 418 mA·h/g, 相应的充电容量为 402 mA·h/g, Coulomb 效率(CE)为 96%。在前 25 次循环中, $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的容量略有下降。在随后的循环中容量逐渐增加, 在 150 次循环后容量达到 455 mA·h/g。初始容量的下降可以归因于不可逆的电化学反应以及 SEI 膜的形成, 随后的容量增加可能是由于 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在循环过程中体积发生变化, 导致活性材料粉化暴露出更多的活性位点, 使得容量缓慢上升。相反地, 在 100 次循环后 FeSe_2 电极的容量仅为 335 mA·h/g, 从 135 到 150 圈循环后, 容量迅速衰减到 284 mA·h/g。表明 FeSe_2 电极发生大的体积形变, 导致 FeSe_2 电极发生破碎并从集流体上脱落。结果表明 FeSe_2 复合 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片不仅可以提高容量, 而且紧密接触的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 可以缓冲体积膨胀, 从而提高 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的循环稳定性。图 7b 为 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料和 FeSe_2 的倍率性能。在电流密度为 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0 A/g 和 0.1 A/g 时, 对应的平均可逆容量分别为 397、421、411、

406 mA·h/g 和 400 mA·h/g, 在电流密度为 0.1 A/g 时容量快速恢复到 438 mA·h/g, 高于 FeSe_2 电极的 338 mA·h/g。高导电性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片紧密接触在 FeSe_2 晶体表面, 促进 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料较快的离子和电子传导, 结果表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的复合使得 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料具有更好的倍率性能。

为了研究 Na^+ 的电荷转移行为, 图 7c 为 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料和 FeSe_2 的 EIS 曲线。EIS 曲线是由 2 个半圆以及在低频区的 1 条斜线所构成。不同距离处的半圆形代表不同的阻抗。在 EIS 中高频范围内的半圆分别归因于电荷转移和 SEI 膜的形成, 低频范围内倾斜的直线与 Na^+ 在电解质中的扩散快慢有关。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料比 FeSe_2 有更低的电荷转移电阻, 复合材料有更好的电子导电性, 因而具有优异的电荷转移能力。为了验证 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 SIBs 中的应用潜力, 在 1.0 A/g 进行长循环测试, 如图 7d 所示。在 1.0 A/g 的较大电流下 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极初始放电容量和充电容量分别为 456 mA·h/g 和 441 mA·h/g, 经过 250 次循环后其对应的放电容量和充电容量分别为 490 mA·h/g

和 $485 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, Coulomb 效率为 98%。容量先下降后缓慢上升的现象通常发生在过渡金属氧化物或硫

化物材料中, 随着电极和电解质之间的可逆反应和活化过程, 容量缓慢上升。

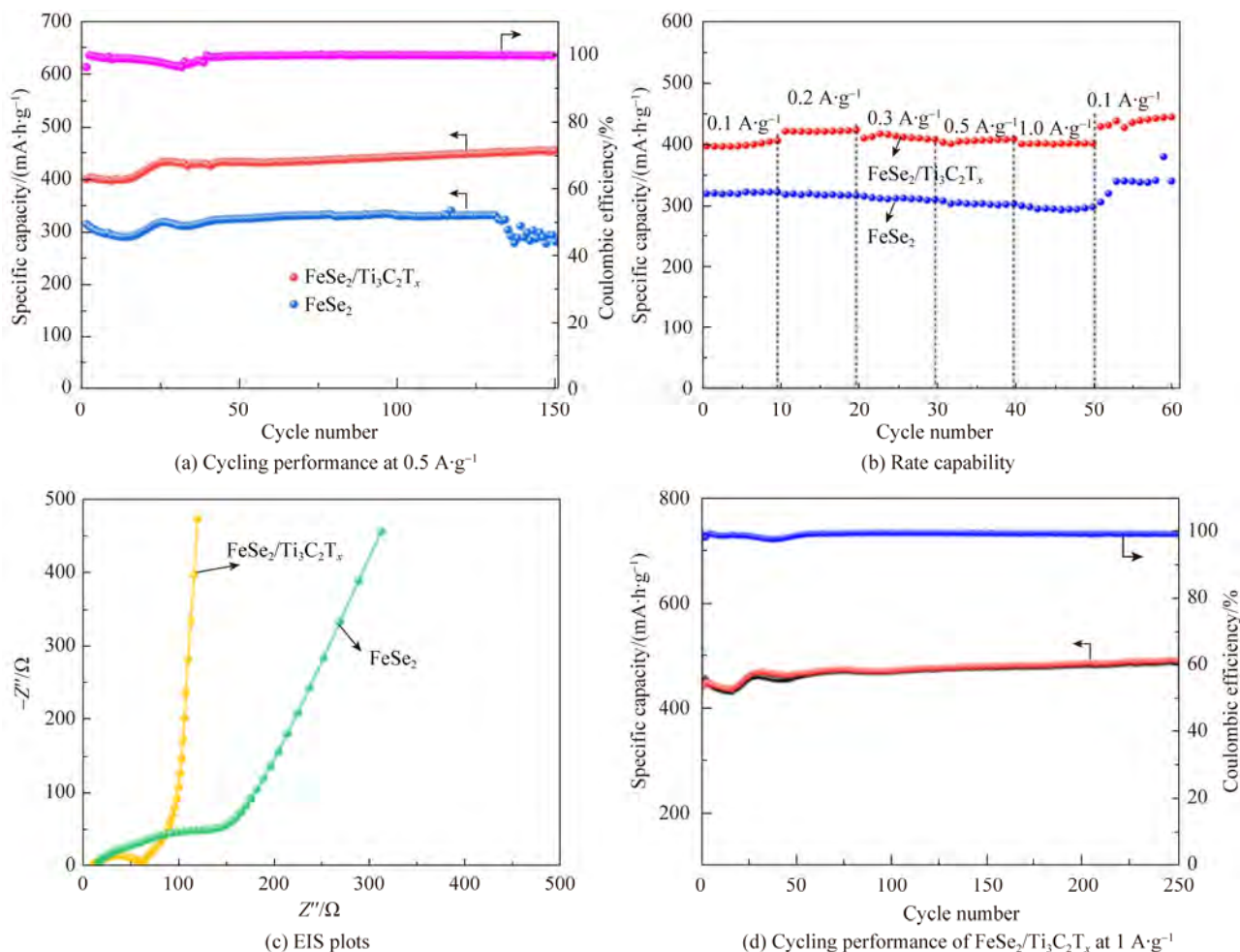


图 7 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 FeSe_2 的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical properties of $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and FeSe_2

3 结论

采用简单的水热法成功制备了 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料。采用表征手段研究其组成和微观形貌。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Fe(II) 螯合物间的静电作用, 复合材料能够紧密接触而不易发生结构的坍塌。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 微观形貌呈开放式的“花瓣”结构, 其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 均匀分布在 FeSe_2 晶体表面。电化学测试表明, $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 0.5 A/g 电流密度下经过 150 次循环后容量达到 $455 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 相同电流密度下 FeSe_2 电极循环 100 圈后的容量仅为 $335 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且在随后的循环中容量迅速衰减。 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 1.0 A/g 的电流密度下循环 250 圈后的放电容量和充电容量分别为 $490 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $485 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, Coulomb 效率为 98%。在 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中, FeSe_2 具有高的本征电导率和可逆容量, 同时

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片为材料提供了强的导电网络并且缓解 Na^+ 嵌入/脱出过程中的形变, 增加了 FeSe_2 的循环稳定性。优异的改性策略以及良好的电化学性能使得 $\text{FeSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 有望成为理想的 SIBs 负极材料。

参考文献:

- [1] DENG S J, ZHANG Y, XIE D, et al. Oxygen vacancy modulated $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29-x}$ embedded onto porous bacterial cellulose carbon for highly efficient lithium ion storage[J]. Nano Energy, 2019, 58: 355–364.
- [2] GONÇALVES R, LIZUNDIA E, SILVA M M, et al. Mesoporous cellulose nanocrystal membranes as battery separators for environmentally safer lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(5): 3749–3761.
- [3] WU Y P, HUANG L, HUANG X K, et al. A room-temperature liquid metal-based self-healing anode for lithium-ion batteries with an ultra-long cycle life[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(8): 1854–1861.
- [4] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.

- PAN Du, QI Xingguo, LIU Lili, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(4): 479–498.
- [5] HONG S Y, KIM Y, PARK Y, et al. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(7): 2067–2081.
- [6] WANG J, KONG F J, CHEN J Y, et al. Metal-organic-framework-derived FeSe_2 @carbon embedded into nitrogen-doped graphene sheets with binary conductive networks for rechargeable batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(10): 2805–2811.
- [7] 李静, 陶华超, 杨学林. 高性能钠离子电池负极材料 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 204–211.
LI Jing, TAO Huachao, YANG Xuelin. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 204–211.
- [8] ZHANG D M, JIA J H, YANG C C, et al. Fe_7Se_8 nanoparticles anchored on N-doped carbon nanofibers as high-rate anode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 439–449.
- [9] ZHANG Y W, WU Y K, ZHONG W, et al. Highly efficient sodium-ion storage enabled by an rGO-wrapped FeSe_2 composite[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(5): 1336–1343.
- [10] YANG S Y, HE M, DENG X Q, et al. Wafer-like FeSe_2 - NiSe_2/C nanosheets as efficient anode for high-performances lithium batteries[J]. *Chem Phys Lett*, 2020, 746: 137274.
- [11] CHENG R F, WANG Z H, CUI C, et al. One-step incorporation of nitrogen and vanadium between $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene interlayers enhances lithium ion storage capability[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(11): 6012–6021.
- [12] TAO Y P, HUANG T, DING C X, et al. Few-layer phosphorene: an emerging electrode material for electrochemical energy storage[J]. *Appl Mater Today*, 2019, 15: 18–33.
- [13] DU G Y, TAO M L, GAO W, et al. Preparation of $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite as anode material with enhanced sodium/lithium storage performance[J]. *Inorg Chem Front*, 2019, 6(1): 117–125.
- [14] ZHANG T, PAN L M, TANG H, et al. Synthesis of two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene using $\text{HCl}+\text{LiF}$ etchant: Enhanced exfoliation and delamination[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 818–826.
- [15] YANG S H, LEE Y J, KANG H, et al. Carbon-coated three-dimensional MXene/iron selenide ball with core-shell structure for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14(1): 17.
- [16] FAN H S, YU H, WU X L, et al. Controllable preparation of square nickel chalcogenide (NiS and NiSe_2) nanoplates for superior Li/Na ion storage properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(38): 25261–25267.
- [17] GE P, HOU H S, LI S J, et al. Tailoring rod-like FeSe_2 coated with nitrogen-doped carbon for high-performance sodium storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(30): 1801765.
- [18] SU H, JAFFER S, YU H J. Transition metal oxides for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2016, 5: 116–131.
- [19] WAN F, WU X L, GUO J Z, et al. Nanoeffects promote the electrochemical properties of organic $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ as anode material for sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 450–457.