

原位限域和化学耦合的 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 钠离子电池负极

李恩智, 王明珊, 陈 淋, 曾 敏, 陈俊臣, 于 博, 郭秉淑, 马志远, 李 星

(西南石油大学新能源与材料学院, 成都 610500)

摘 要: 通过溶剂热法制备了一种纳米尺寸的 VS_2 薄片原位钉扎在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 上形成铆钉结构的复合材料($\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene)应用于钠离子电池。通过 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的原位限域作用抑制了 VS_2 的团聚生长。 VS_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 之间形成稳定的化学耦合作用也提升了 VS_2 的电荷传输动力。结果表明: 该复合材料在 10 A/g 的电流密度下具有 340 mA·h/g 的高倍率性能, 以及 5 A/g 的电流密度下稳定循环 2 000 圈的电化学性能。该复合设计为发展兼具高能量密度和高功率密度钠离子电池负极材料提供了新的选择。

关键词: 钠离子电池; 负极; 硫化物; 二硫化钒; 过渡金属碳化物

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2603-14

网络出版时间: 2023-07-28



In-situ Confinement Growth and Chemically Coupling $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene as Sodium-Ion Batteries Anode

LI Enzhi, WANG Mingshan, CHEN Lin, ZENG Min, CHEN Junchen, YU Bo, GUO Bingshu, MA Zhiyuan, LI Xing

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Sodium ion batteries (SIBs) have a great potential in electrochemical energy storage. However, the development of SIBs anodes with high specific capacity and cycle stability is still a challenge. In this paper, a $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene sodium-ion battery anode was synthesized via a solvothermal strategy to form VS_2 nanosheet *in situ* anchoring on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene structure. The agglomeration of VS_2 during growth process was suppressed based on *in-situ* confinement growth mechanism by $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. In addition, the charge transfer kinetics of VS_2 is also largely boosted by the stable chemical coupling between VS_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. As a result, the $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite exhibits a high specific capacity of 340 mA·h/g at a high current density of 10 A/g, as well as a stable long-term electrochemical performance after 2 000 cycles at a current density of 5 A/g. This design of composite provides an effective approach for the development of anode materials for sodium-ion batteries with a high energy density and a high power density.

Keywords: sodium ion battery; anode; sulfide; vanadium disulfide; transition metal carbides

近年来,电化学储能市场以锂离子电池为主导,但随着全球锂资源成本不断升高,以及锂离子电池安全性问题日益突出,限制了锂离子电池在大规模储能中的应用^[1-3]。钠离子电池(SIBs)因具有成本低、资源丰富、安全性高等优点备受关注^[4]。然而,较大的钠离子半径(Li^+ : 0.76 Å, Na^+ : 1.02 Å)使钠离子在电极材料循环过程中的反应动力学缓慢,导致SIBs倍率性能差、不可逆容量损失高^[5-7]。因此,

研究开发高性能钠离子电池正负极材料具有重要意义。

目前,研究的主要SIBs负极材料包括:碳基材料、金属氧化物、金属磷化物、金属硒化物、金属硫化物等^[8]。二维过渡金属硫族化合物(TMDs)是一类结构和性质都非常丰富的化合物,其分子式为 MX_2 ,其中M为Mo、W、Sn、V、Ti等金属,X以S、Se为主^[9-10]。典型的TMDs具有类似于石墨的

收稿日期: 2023-02-25。 修订日期: 2023-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072322); 四川省科技计划项目重点研发项目(2022YFG0294)。

第一作者: 李恩智(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王明珊(1986—), 女, 副教授。

Received date: 2023-02-25. Revised date: 2023-04-23.

First author: LI Enzhi (1999—), male, Master candidate.

E-mail: lienzhi2021@163.com

Correspondent author: WANG Mingshan (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ustbwangmingshan@163.com

层状结构,以二硫化物为例,由 M—S 共价键结合形成 S—M—S 层,2 个相邻的 S—M—S 层之间存在较弱的 van der Waals 力,同时 2 个相邻的 S—M—S 层沿着 *c* 轴生长堆垛。典型的 TMDs 都具有较大的层间距(5.7~6.5 Å),使钠离子更容易在层间发生可逆的脱嵌^[11]。与对应的过渡金属氧化物相比,金属硫化物的 M—S 键比 M—O 键弱,因此显示出更好的可逆钠离子存储电化学活性,使过渡金属硫/硒化物具有更高的比容量,且它们的导电性都优于对应的过渡金属氧化物,应用于钠离子电池负极将获得更高的能量密度和功率密度^[12]。作为六方晶系 TMDs 家族的代表成员,二硫化钒(VS₂)具有典型的层状晶体结构,由金属 V 在 2 个 S 层之间形成“S—V—S”夹层结构,层间距为 5.76 Å,有利于 Na⁺ 在二维方向上的扩散。此外,在电化学反应过程中,随 Na⁺ 的嵌入,VS₂ 中钒化合价从+4 价转变为 0 价,理论比容量可达 932 mA·h/g。VS₂ 储钠过程一般包括 Na⁺ 插入层间和进一步转化为 Na₂S 和 V 金属 2 步,上述连续的转变伴随着层状晶体结构的转变和崩塌,阻碍了后续循环过程中 Na⁺ 的扩散和迁移^[13]。

为了解决 VS₂ 面临的上述问题,人们致力于探索各种策略。例如,Yu 等^[14]通过溶剂热法设计纳米的分层花状结构,实现高容量、出色的倍率性能和长期循环稳定性;Li 等^[15]通过表面涂层策略,利用结构稳定的结晶 VOOH 的表面高效导电和保护作用,来改善钠离子扩散动力并抑制 VS₂ 纳米片的粉化。Li 等^[16]通过原子层沉积法在 VS₂ 薄片表面沉积几个纳米厚的二硫化钛来稳定在循环过程中的体积膨胀。此外,还有许多研究者通过构建复合结构来提升 VS₂ 的循环稳定性和倍率性能。如 Qi 等^[17]通过溶剂热法制备了 VS₂/RGO 空心花球,通过还原氧化石墨烯(RGO)优异的电子特性和大的比表面积,提升复合材料的储钠性能。Xu 等^[18]通过一步溶剂热在高导电碳纳米纤维(CNF)上生长了超薄碗状 VS₂ 纳米片阵列,得益于 CNF 基体的良好导电性和 VS₂ 与碳纳米纤维的耦合可以有效地适应转化反应的体积膨胀。从前人研究可以看到,设计特殊的纳米结构或者是引入高导电基体来构建合理的分级结构,在材料内部创造足够的缓冲空间,以减缓材料的体积膨胀和结构崩塌,可以有效的提升 VS₂ 材料的循环稳定性和提升其倍率性能。

近些年来一类二维过渡金属碳化物(称为 MXenes),具有独特的形态、高电子电导率和丰富

的官能团化学成分,在储能、吸附、催化等领域具有广泛的应用前景^[19]。其结构可以用通式 M_{n+1}X_nT_x 表示,其中:M 代表过渡金属元素,可为 Ti、V、Cr、Ta、Nb、Mo 等;X 代表 C 元素;T_x 代表材料表面所带官能团(—O, —OH, —F 等),Ti₃C₂T_x 便是其中的一种典型的代表^[20–21]。此外,在钠离子电池中,Ti₃C₂T_x 独特的二维片状能与碳质材料、金属基化合物等其他材料形成三维网络导电复合结构。作为导电框架,具有高金属电导率和低离子扩散势垒,可实现快速电子传输和优异的离子扩散动力学,同时还能有效的限制材料的自堆积效应以及抑制循环过程中的体积膨胀^[22–23]。如 Sun 等^[24]将 HC 颗粒作为活性材料嵌入 MXene 片材的三维导电网络可以有效稳定电极结构,适应 HC 在充放电过程中的体积膨胀,得益于三维导电网络,复合材料电极也具有更高的倍率能力;Liu 等^[25]将 ReS₂ 纳米片锚定在 Ti₃C₂T_x MXene 基底上,可以有效减少 ReS₂ 纳米片的团聚,并与 ReS₂ 纳米片产生化学相互作用,从而促进复合材料的电荷转移动力学;Wu 等^[26]设计构建了 VO₂/MXene 三维花状结构,解决了 VO₂ 电子电导率差、循环过程中倾向于自聚集、充放电过程中的体积膨胀程度很大的问题。

基于此,本研究通过溶剂热法在 Ti₃C₂T_x MXene 基体上原位生长纳米片状 VS₂。通过少层薄片独特 MXene 架构形成三维(3D)网络骨架结构^[27],这种开放的框架结构能够原位限域抑制 VS₂ 团聚和堆叠生长,缩短 VS₂ 脱嵌钠的离子扩散路径。同时 VS₂ 通过化学作用牢固耦合在 Ti₃C₂T_x MXene 基体上,加快了复合材料的电子转移并实现了高倍率充放电能力以及长循环稳定性。

1 实验

1.1 材料的制备

1.1.1 少层 Ti₃C₂T_x MXene 的制备 首先,将 2.4 g LiF 溶解于 40 mL、9 mol/L 的 HCl 溶液,室温搅拌 10 min 配置好刻蚀液。随后,在室温下将 2.0 g Ti₃AlC₂ 缓缓加入到上述刻蚀液中,将混合液升温到 35 °C 反应 24 h,确保 Ti₃AlC₂ 中铝元素的完全刻蚀。反应完毕后,刻蚀液先用 9 mol/L 的 HCl 溶液,在 3 500 r/min 转速下离心洗涤 2 次,随后使用去离子水反复离心至上清液 pH 值大于 6,得到多层 Ti₃C₂T_x 沉淀。通过离心将沉淀转移到洗气瓶中,随后在连接氦气鼓泡的状态下使用二维材料剥离器超声 1 h,使多层 Ti₃C₂T_x 被超声剥离,形成少层 Ti₃C₂T_x 分散

液。将上述混合液在 3 500 r/min 下离心 1 h, 随后所得上部分黑色分散液即为少层 Ti₃C₂T_x 分散液。采用冷冻干燥法计算分散液的质量浓度。实验中制得的少层 Ti₃C₂T_x 分散液浓度约为 12 mg/mL。

1.1.2 VS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料的制备 首先, 取对应质量的少层 Ti₃C₂T_x MXene 分散液(50、100、150、200 mg)于 50 mL 离心管中, 加入足量的乙醇后(一般乙醇体积为 MXene 分散液 3 倍以上), 3 500 r/min 离心 5 min, 随后倒掉透明上清液。随后将离心沉淀物加入到 30 mL 乙二醇中, 超声分散 10 min, 形成黑色分散液, 标记为 A 分散液。将 0.234 g 偏钒酸铵加热溶于 20 mL 乙二醇中, 形成透明的橙黄色溶液, 标记为 B 溶液。将 A 分散液与 B 溶液混合后搅拌 20 min, 随后加入 1.5 g 硫代乙酰胺, 继续搅拌 30 min, 形成黑色混合液。上述混合液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密封后放入烘箱中升温至 180 °C 保温 20 h。待反应结束后自然冷却至室温, 将沉淀产物用去离子水和乙醇分别离心洗涤 3 次, 然后冷冻干燥得到 VS₂-Ti₃C₂T_x MXene 复合材料。加入 MXene 量为 50、100、150 mg 和 200 mg 的样品分别命名为 VS₂/MX50、VS₂/MX100、VS₂/MX150 和 VS₂/MX200。作为对比, 不添加 MXene, 用同样的方法制备了纯 VS₂ 样品。

1.2 表征

用场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI Quanta 650 FEG)和透射电子显微镜(TEM, FEI TALOS F200X)对样品的形貌和结构进行观察。采用 X Pert PRO MPD 衍射仪在 Cu K_α 辐射下采集粉末 X 射线衍射(XRD)谱。采用激发波长为 532 nm 的 ThermoScientific Dxr2xi 光谱仪获得 Raman 光谱。采用 X 射线光电子能谱(XPS, ThermoScientific NEXSA, Al-K_α 辐射)分析了样品表面的元素组成和化学状态。用热分析仪(DSC823 TGA/SDTA85/e)在室温到 800 °C 的空气气氛中以 10 °C/min 的速率测定复合材料中 MXene 的百分含量。

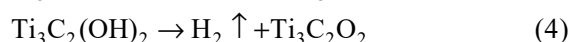
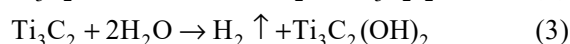
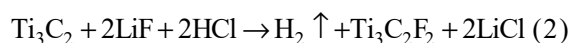
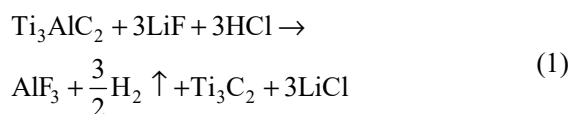
1.3 电化学测试

在氧气和水浓度小于 0.1 mg/L 的氩填充手套箱中组装 2032 型扣式电池, 测试样品的电化学性能。工作电极由 70% (质量分数)活性物质、20%乙炔黑、10%黏合剂 PVDF 组成, 以 NMP 为溶剂形成浆料涂在铜箔上, 在 65 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。得到的极片的负载量为 1.2~1.5 mg/cm²。以金属钠作为对电极, 玻璃纤维(Whatman GF/D)作为隔膜, 1 mol/L NaPF₆ 溶于二甲醚(DME)作为电解液。采用

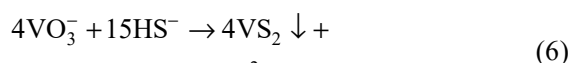
Neware 电池测试系统(BTS-5V-20mA)对扣式电池进行恒流充放电测试(0.01~2.50 V vs. Na⁺/Na 的电压窗口)。电池的循环伏安曲线(CV)在辰华电化学工作站(CHI760E)进行测试。电池的阻抗通过电化学阻抗谱(EIS)测试在 10⁻²~10⁵ Hz 的频率范围内进行。

2 结果与讨论

VS₂-Ti₃C₂T_x MXene 复合材料的制备示意图如图 1 所示。首先, 将商业的 MAX 用 LiF 和 HCl 刻蚀 Al 层得到多层 Ti₃C₂T_x 分散液, 然后通过超声剥离得到少层的 Ti₃C₂T_x 分散液, 具体反应式如下^[28]:



得到的少层 Ti₃C₂T_x 分散液再用乙醇进行离心, 将 MXene 表面官能团更多的替换为—OH。随后将 Ti₃C₂T_x 分散液超声分散在乙二醇溶剂中, 进一步将偏钒酸铵(NH₄VO₃)和硫代乙酰胺(C₂H₅NS)分别作为钒源和硫源加入到上述分散液中。通过 NH₄VO₃ 的解离形成的 VO₃⁻与 Ti₃C₂T_x 表面的阴离子基团相互作用形成形核, 随着温度和压力的升高, 由于反应环境呈碱性, C₂H₅NS 发生式(5)分解反应生成 HS⁻, CH₃COO⁻和 NH₃。进一步强还原性的 HS⁻与 Ti₃C₂T_x 表面的 VO₃⁻发生(6)反应形成 VS₂ 纳米晶核, 具体反应如式(5)和式(6)所示:



随着反应时间的延长, MXene 分散液与钒源和硫源不断反应产生相互交联的骨架网络, 阻碍 VS₂ 进行进行 Oswald 熟化^[29], 最终形成了 VS₂ 纳米片原位限域铆钉在 Ti₃C₂T_x MXene 三维骨架基体中的复合结构。

图 2a 通过 X 射线粉末衍射(XRD)测试了纯 Ti₃C₂T_x, VS₂ 及 VS₂/Ti₃C₂T_x MXene 各复合样品的衍射峰。从图 2a 可以看出, 纯 Ti₃C₂T_x 的 XRD 谱并没有铝的衍射峰, 说明蚀刻完全去除了 Ti₃AlC₂ 中的铝元素^[30]。在(002)晶面处有 1 个 6.5°的衍射峰, 根据 Prague 方程, 可计算出 Ti₃C₂T_x (002)晶面的晶面间距为 13.5 Å, 与之前文献报道一致, 说明得到了少层 Ti₃C₂T_x MXene 材料^[31]。此外, 制备的纯 VS₂

各衍射峰与标准 JCPDS 89–1640 卡片对应, 在 15.4° 、 35.7° 、 45.2° 和 58.3° 观察到对应于 (001)、(011)、(012)、和 (103) 晶面的特征衍射峰, 表明合成了 1T 相的 VS_2 ^[32]。加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 后, 可以看出复合样品的 XRD 谱是由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 VS_2 的衍射峰组成, 在 VS_2 衍射峰的基础上出现了代表 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (002) 和 (321) 晶面的衍射

峰, 表明 VS_2 中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相的存在。随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 添加量的增加, VS_2 (001) 晶面的衍射峰的减弱并宽化, 说明适量的 MXene 能够影响 VS_2 的结晶度。此外, 在复合材料中, 代表 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (002) 晶面的衍射峰向较低的角度移动, 表明 MXene 的层间距增大, 这是由于部分 VS_2 嵌入到 MXene 层间所致^[33]。

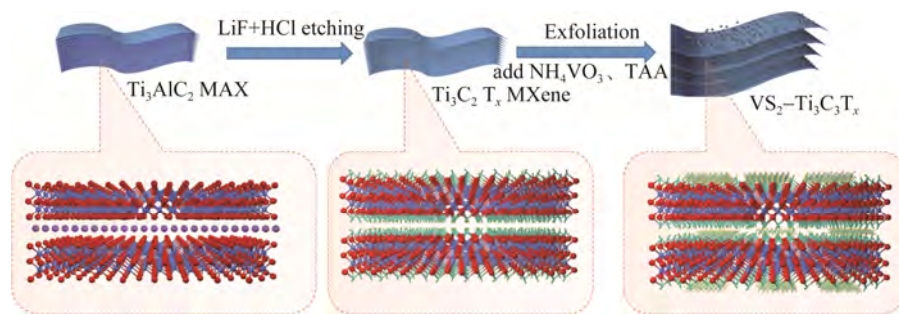


图 1 VS_2 -MXene 样品的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of VS_2 -MXene sample

对纯 VS_2 及 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料进行 Raman 光谱测试, 如图 2b 所示。纯 VS_2 和各 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合样品在 282 cm^{-1} 和 407 cm^{-1} 处均出现有 VS_2 晶格中 V—S 键的 E_{1g} 面内弯曲振动和面外 A_{1g} 拉伸振动的 Raman 峰, 688 cm^{-1} 和 993 cm^{-1} 出现由层状结构的骨架弯曲振动^[34–35]。图 2b 并没有观察到明显的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的响应峰, 这是由于 Ti 和 C 的振动峰与 VS_2 相近, 被强度较高的 VS_2 响应峰遮掩^[36]。但是随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 含量的增加, 688 cm^{-1} 和 993 cm^{-1} 处的峰强逐渐减弱, 这是由于 MXene 框架的限域和约束, 导致 VS_2 纳米片的弯曲振动减弱。

为了进一步确定复合样品中 VS_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的比例, 在空气气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率对每个样品进行了热失重(质量损失)表征。热重曲线如图 2c 所示, 纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的热重曲线为下降—上升—下降型。在 $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 吸附水有 1 个解吸质量损失过程。在 $250\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内为 Ti 元素的氧化增重过程: $\text{Ti}_3\text{C}_2+5\text{O}_2\rightarrow 3\text{TiO}_2+2\text{CO}_2$, 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, 最大质量比为 102% ^[37]。此外, 纯 VS_2 在 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内质量损失较大(20%), 这与表面吸附水的解吸和 VS_2 的初始氧化有关。随后在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围质量损失(4%)可归因于硫酸化物的完全氧化^[38]。对于 VS_2/MXene 复合材料, 其整个热失重过程与 VS_2 类似。在 $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 的质量损失分别为 20% 、 15% 、 12% 、 10% 。同样

归结于表面吸附水的解吸和 VS_2 的初始氧化有关, 随后在 $300\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内存在较为明显的增重过程可以归因于 Ti 元素的氧化, $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 时各自质量剩余为 83% 、 87% 、 89% 、 91% 。基于纯 VS_2 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 80% 的剩余质量, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 保持 102% 的剩余质量, 通过式(1)和式(2)

$$R_{\% \text{VS}_2} + R_{\% \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x} = 100\% \quad (1)$$

$$80\%R_{\% \text{VS}_2} + 102\%R_{\% \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x} = m_{\text{VS}_2-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x} \quad (2)$$

其中: $R_{\% \text{VS}_2}$ 为 VS_2 的质量分数; $R_{\% \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x}$ 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的质量分数; $m_{\text{VS}_2-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x}$ 为复合材料在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 时的剩余质量。可以估算出样品 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 分别为 12% 、 31% 、 41% 、 50% 。

为了更全面地了解 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, XPS 进一步分析 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合材料的表面元素组成和价态信息, 以 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 为例。由图 2d 可见, 高分辨 Ti 2p 谱主要呈现了 Ti 元素的 3 种化学键合作用^[39]。位于 456.4 eV 和 462.2 eV 处的峰代表了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 VS_2 之间的 Ti—S 结合能, 位于 455.3 eV 和 461.2 eV 处则代表了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中 Ti—C 峰的结合能, 而位于 458.5 eV 和 463.6 eV 处的峰是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的 Ti—O 结合能。高分辨 V 2p 谱中(图 2e), V 元素存在明显的不同价态分布, 位于 523.9 eV 和 516.6 eV 代表了 VS_2 中 V^{4+} 的结合能, 而 521.2 eV 和 513.7 eV 则代表了 VS_2 中 V^{2+} 的结合能。 V^{2+} 的存

在归因于合成过程中过量的硫代乙酰胺分解产生的 HS^- 将部分 +4 价的 V 离子还原成 +2 价的 V 离子^[40]。图 2e 是复合材料的高分辨 S 2p 谱。从图 2e 可以看出, S 2p 谱可以拟合出 S $2p_{1/2}$ (160.9 eV) 和 S $2p_{3/2}$ (162.1 eV) 峰, 分别对应于 VS_2 中的 S^{2-} 存在。而位于 163.1 eV 和 163.8 eV 位置的峰对应于 S—Ti—C 结合能, 进一步证实了 VS_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间的化学键合

作用^[39]。此外, 在 169.1 eV 位置处还出现了较弱的特征峰, 对应于复杂硫氧化物(SO_x)的化学键, 这是由于表面轻微的氧化作用引起的^[41]。因此通过 S—Ti—C 键合和 Ti—S 键合作用, 说明 VS_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 基体之间存在较强的化学耦合作用, 这种耦合作用将有利于加快 VS_2 和 MXene 基体之间电荷转移, 从而获得更好的倍率性能。

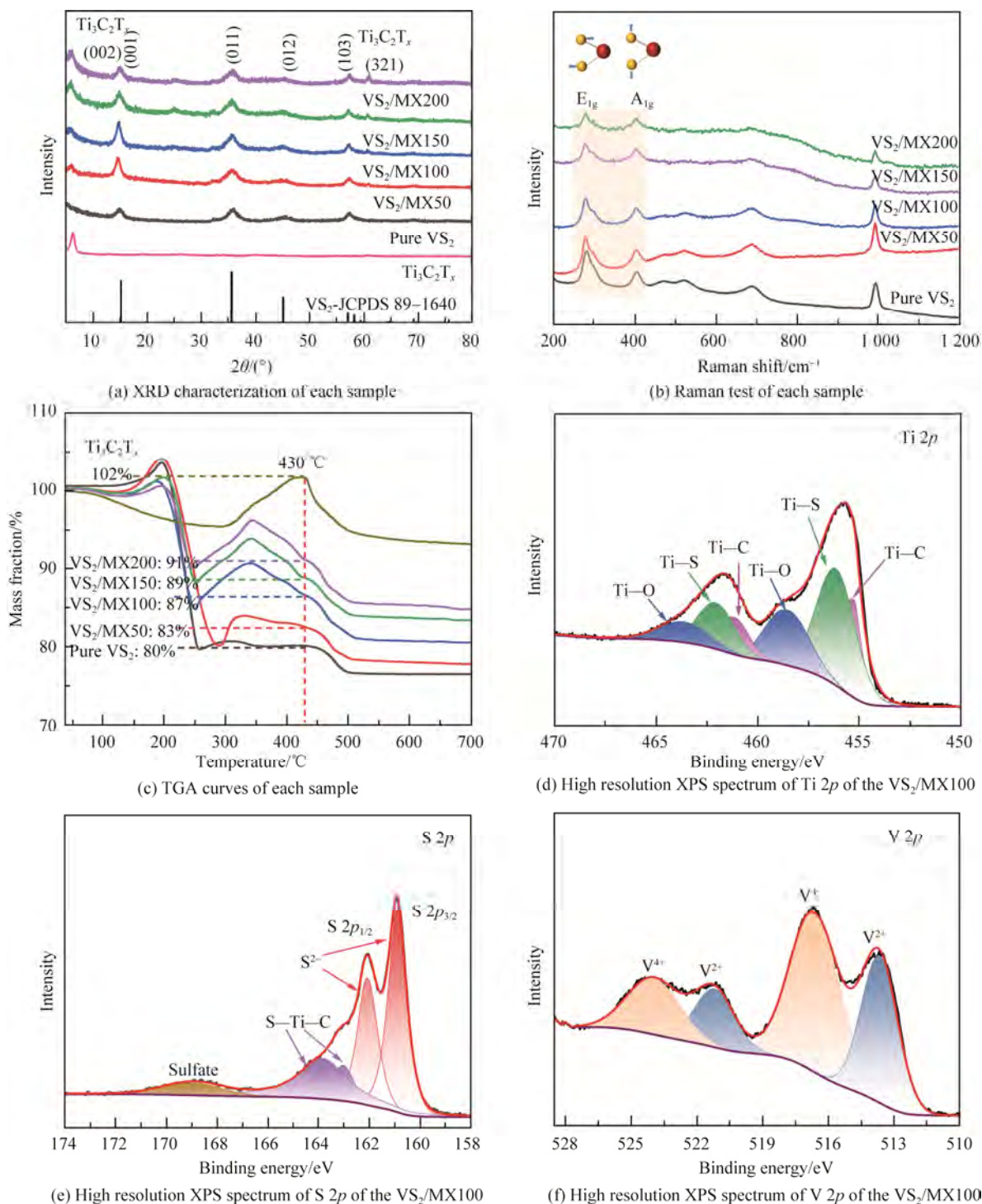


图 2 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和纯 VS_2 的表征分析
Fig. 2 Characterization of $\text{VS}_2/\text{MX50}$, $\text{VS}_2/\text{MX100}$, $\text{VS}_2/\text{MX150}$, $\text{VS}_2/\text{MX200}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and pure VS_2

通过 SEM 进一步比对了剥离前后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, 纯 VS_2 和各 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合样品的表面形貌。由图 3a 可见, 蚀刻 Ti_3AlC_2 MAX 前驱体后, 可以成功获得具有典型手风琴状结构的纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene。进一步剥离后可以明显看出和剥离前的手风琴状结构相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 被进一步剥离形成了少层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片, 且具有微米级别的横向尺寸(图 3b)。由图 3c 可见, 所制备的纯 VS_2 呈弯曲的纳米片, 尺寸大约在 200~300 nm。这些弯曲的纳米片相互紧密堆积、交联团聚成颗粒, 较大的颗粒尺寸有可能阻碍电极在循环过程中 Na^+ 在层内的快速扩散。引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 后可以明显看出, VS_2 球形颗粒形貌消失, 可以看到 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 样品(图 3d)中分布有打散的 VS_2 纳米片, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的添加量进一步增加(图 3e 和 3f),

许多 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 片交错相连形成骨架结构, VS_2 纳米片能够锚定在骨架结构中。这说明引入 MXene 基体以后 VS_2 纳米片紧密团聚结构被打散。然而继续增大 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 含量到 200 mg 时(图 3g), 复合材料的形貌存在较大的改变。MXene 含量过多时不再呈现三维骨架网络, 而是转变为 1 个微米级 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 大片上直接堆叠许多 VS_2 纳米球, 三维网络框架形貌的破坏对于 VS_2 的体积膨胀将不再起到“限域”效果。同时, 对 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合样品进行了 EDS 表征。由图 3h 可见, 其 Ti、V、S 3 种元素的能谱分布图像都是均匀一致的。这表明 VS_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合良好, VS_2 纳米片是均匀地“限域”锚定在 MXene 构造的三维框架中。综上, 适量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 与 VS_2 的复合, 使 VS_2 生长在三维骨架构造的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 片中, 减轻了 VS_2

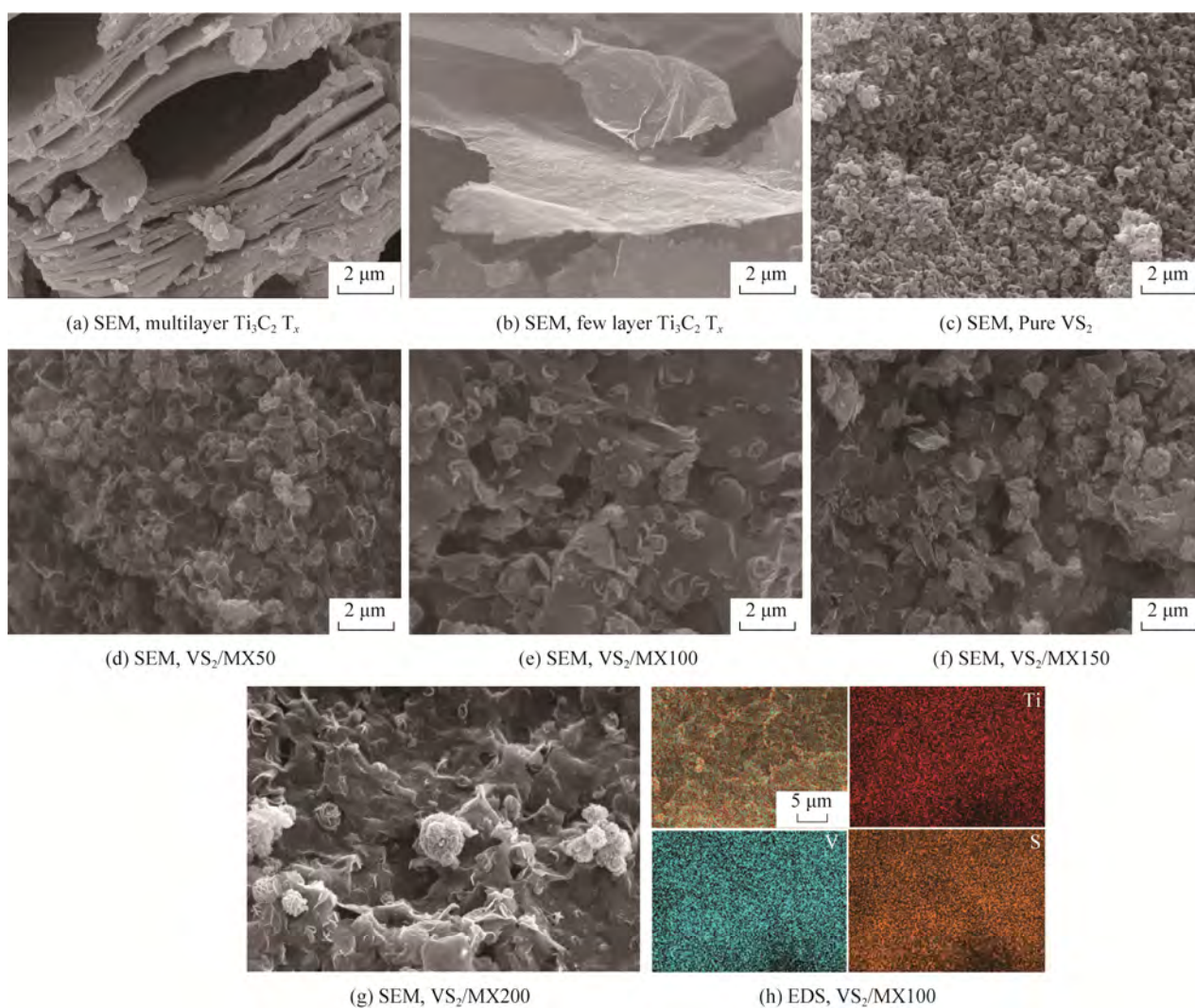


图 3 Multilayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、few layers $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Pure VS_2 、 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 样品的 SEM 照片及 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 样品的 EDS

Fig. 3 Multilayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, few layers $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Pure VS_2 , $\text{VS}_2/\text{MX50}$, $\text{VS}_2/\text{MX100}$, $\text{VS}_2/\text{MX150}$ and $\text{VS}_2/\text{MX200}$ samples were characterized by SEM and $\text{VS}_2/\text{MX100}$ samples were characterized by EDS

的团聚生长情况; 另一方面, 结合 XPS 结果, VS_2 纳米片也通过化学键合作用锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的三维框架网络中, 能够加速 VS_2 的电荷转移, 实现更好的循环稳定和更优异的倍率性能。

进一步, 对 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 样品进行了 TEM 分析。从图 4a 可以看到复合样品中主要由黑色不透明的 VS_2 纳米片与较为透明的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的基体构成。从图 4b 和图 4c 可以看到明显的晶格条纹, 其晶面间距为 0.58 nm, 对应于 VS_2 的(001)晶面。此外, 图 4b 还可以发现晶面间距为 1.36 nm 的层状晶格条纹, 层数 6~7 层, 对应于少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的(002)晶面, 与之前 XRD 表征吻合。从图 4d 的选区电子衍射图像也可以明显观察到 4 个 VS_2 的衍射环, 分为对应着层间距为 0.58、0.25、0.20、0.16 nm 的(001)、(011)、(012)和(110)面。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的层间距较大, 达到 1 nm 以上, 导致衍射环小亮度高, 在这里被探针所掩盖。

基于以上对材料的分析表征, 进一步系统地评价了纯 VS_2 、 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 复合材料作为钠离子电池负极的电化学性能。图 5a 展示了 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 负极前 5 圈循环的 CV 曲线。当首次阴极扫描时, 在约 2.1 V 处复合材料出现了明显的电流响应峰, 可以归因于 VS_2 向中间相 Na_xVS_2 的转化。进一步在约 1.58 V 处出现 1 个弱峰, 可以归结为进一步的嵌钠过程, 此时 Na_xVS_2 开始向金属钒和 Na_2S 部分转化, 在 0.5 V 以下出现了较强的还原峰则可以归因于中间相产物向金属钒和 Na_2S 的彻底转化以及 SEI 膜的形成。首次阳极扫描峰位则相对应的出现了 2 个氧化峰, 可以归结为连续的金属钒和 Na_2S 向 VS_2 的逆转化过程。在随后的 4 圈循环扫描中, 在阴极扫描和阳极扫描不同圈数时, CV 曲线都具有很好的重合性, 表明复合材料在循环过程中具有很好的循环稳定性。

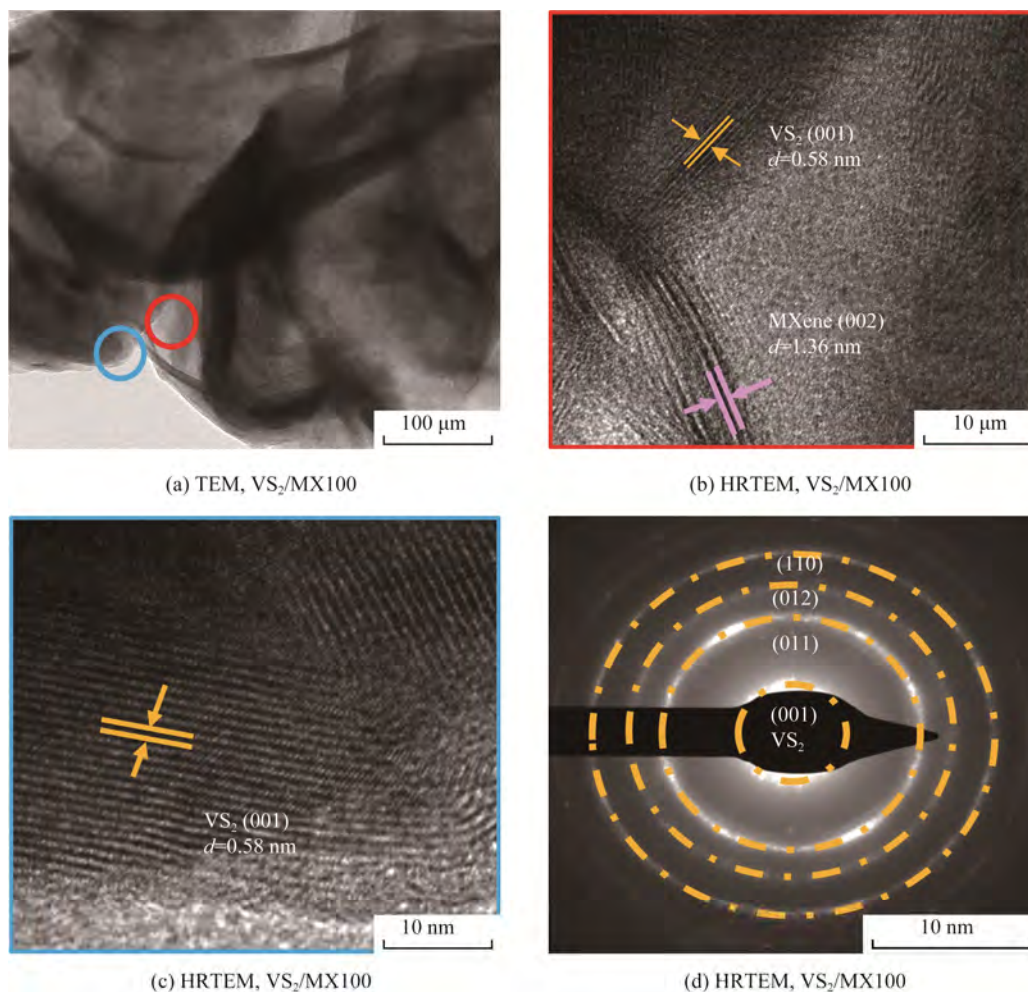


图 4 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 样品的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of $\text{VS}_2/\text{MX100}$ samples

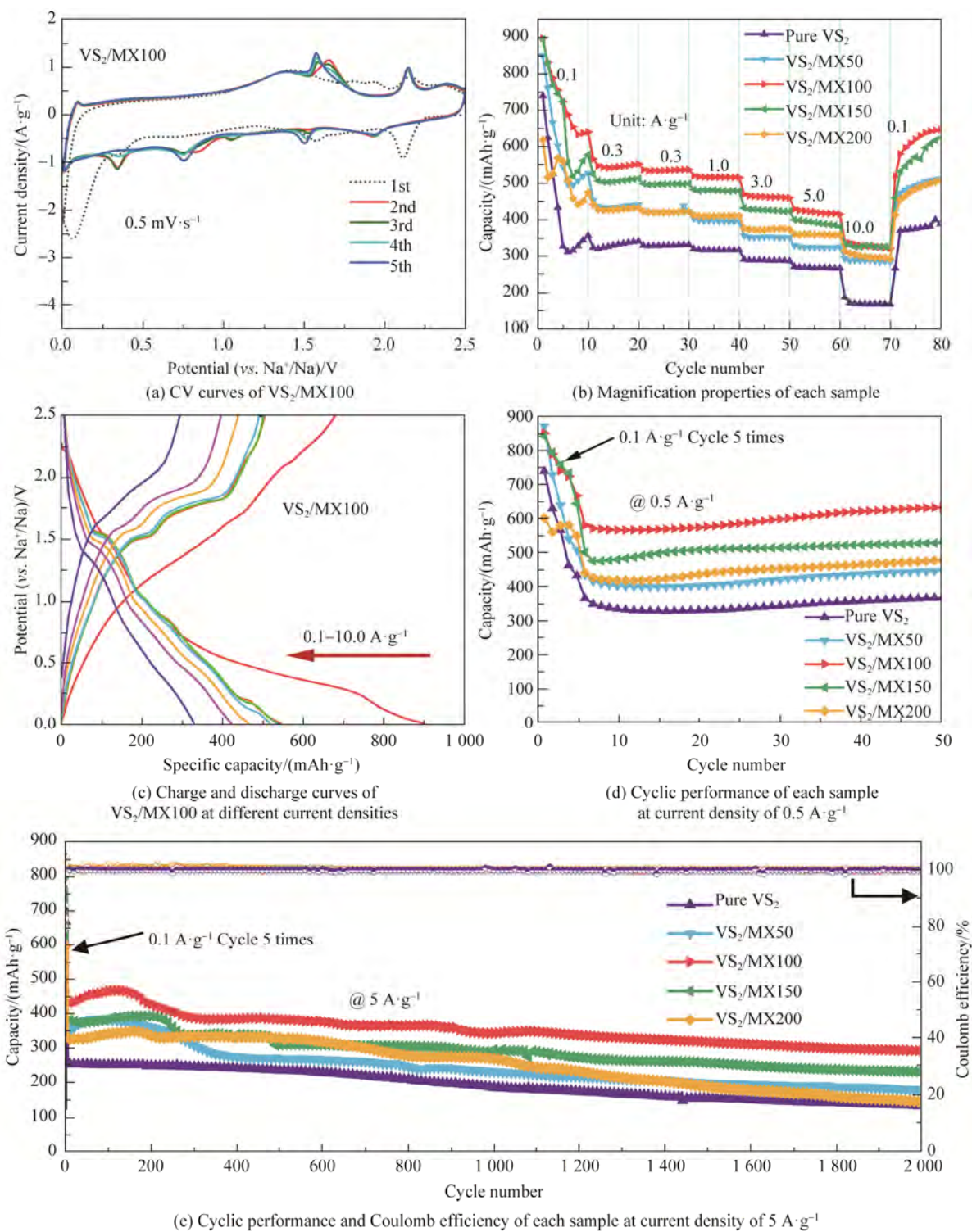


图5 纯 VS_2 、 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 和 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 复合材料的电化学性能测试

Fig. 5 Electrochemical performance test of Pure VS_2 , $\text{VS}_2/\text{MX50}$, $\text{VS}_2/\text{MX100}$, $\text{VS}_2/\text{MX150}$ and $\text{VS}_2/\text{MX200}$ composite materials

图5b展现了纯 VS_2 和各 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合材料的倍率性能。可以看到纯 VS_2 在 0.1 A/g 到 10 A/g 的电流密度下, 分别具有 344、333、328、316、288、267 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 168 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的比容量, 而引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 后各个电流密度下复合样品都具有更高的倍率性能, 其中 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 样品的倍率

性能最好, 在电流密度为 0.1 A/g 和 10 A/g 时, 具有 641 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 340 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的可逆比容量, 与纯 VS_2 在该电流密度下相比容量提高 1 倍多。

图5c为 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 在各个电流密度下的恒流充放电曲线, 在小电流密度下(0.1 A/g), 放电曲线呈现了几段斜坡下降的曲线, 代表了嵌钠过程中

VS₂→Na_xVS₂→V+Na₂S 的连续转化。充电曲线没有明显的平台,代表了连续的金属钒和 Na₂S 向 VS₂ 连续转化的过程。随电流密度增大(0.3 A/g 到 10 A/g), VS₂/MX100 放电曲线呈现类似直线的斜坡下降,说明放电过程在高电流密度下类似电容的特征,而充电曲线可以看到呈现斜坡上升和短暂的 2 个平台。在 1.75 V 左右的平台对应了 Na_xVS₂ 的脱钠过程。随电流密度增大,该平台逐渐消失,在大电流密度下整个充电曲线也呈斜坡趋势,预示了存在电容存储的机理。

图 5d 显示了各样品在 0.5A/g 下的循环性能。经过 50 次循环后,复合样品的可逆容量均远高于纯 VS₂ (368 mA·h/g),其中 VS₂/MX100 的具有最高的循环可逆容量(634 mA·h/g)。为了进一步证明复合材料优异的倍率性能和循环性能,测试了纯 VS₂ 和各复合材料在 5A/g 的大电流密度下的长循环性能(图 5e)。由图 5e 可以看到,整体上复合样品的可逆容量和循环稳定性均优于纯 VS₂。同样 VS₂/MX100 循环稳定性也是最好的,在 0.1 A/g 时,首次放电比容量为 830 mA·h/g,活化 5 圈后在 0.1 A/g 下可逆容量为 693 mA·h/g,在 2 000 次循环后仍保持 290 mA·h/g 的比容量。而 VS₂ 在 0.1 A/g 活化 5 圈后仅有 402 mA·h/g 可逆比容量,循环的比容量较低。这表明 Ti₃C₂T_x MXene 的引入大大增强了 VS₂ 的钠离子扩散和电荷传输动力,因而增加了 VS₂ 的储钠容量。该电化学反应动力的提升一方面归因于 Ti₃C₂T_x MXene 和 VS₂ 之间的化学耦合作用,为 VS₂ 充放电过程中的电荷传输和离子扩散提供了三维传输网络;另一方面, Ti₃C₂T_x MXene 原位限域作用阻碍了 VS₂ 的连续生长和团聚,缩短了其在电化学反应过程中的电荷和离子传输距离,因此提升了其倍率性能。VS₂/Ti₃C₂T_x MXene 电极还存在容量提升行为,这是因为在初始循环过程中 MXene 的引入提升了多硫化钠转变成金属 V 和 Na₂S 过程的电动力学,促进电池放电比容量有上升的趋势。此外,表 1 总结了不同钒基硫化物材料的钠离子存储性能,由此可知, VS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料在大电流密度下具有比大部分钒基硫化物更优异的倍率性能,同时也具有优异的长循环稳定性。

为了进一步了解 VS₂/MX100 复合材料优异的储钠能力,采用基于 CV 方法的电动力学分析来研究赝电容对总容量的贡献。由图 6a 和图 6b 可见,在 0.3 mV/s 到 7.0 mV/s 的不同扫描速率下, VS₂/MX100 和纯相 VS₂ 得到了相似的 CV 曲线。通

过研究氧化还原峰值电流和扫描速率的关系[式(3)]来分析材料中的电化学反应,其结果如图 6c 和图 6d 所示。

$$i = av^b \quad (3)$$

其中: a 和 b 都是常数; i 和 v 分别是电流和扫描速率。VS₂/MX100 负极 CV 曲线中对应的还原峰和氧化峰 b 值(图 6c)分别为 0.559、0.799、0.629 和 0.784,而 VS₂ 负极 CV 曲线中对应的 4 个峰的 b 值(图 6d)分别为 0.588、0.564、0.660、0.725。表明 VS₂ 和 VS₂/MX100 复合材料的电化学反应存在离子扩散和表面赝电容 2 种行为。同时,扩散控制过程和赝电容控制过程的贡献比例可以用式(4)计算:

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (4)$$

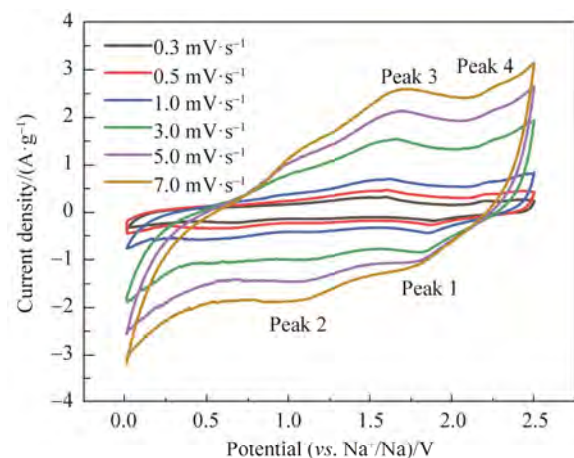
其中: k_1 和 k_2 为常数; i 和 v 分别为特定电压和扫描速率下的电流值。 k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别为电容和扩散过程的贡献。因此,赝电容过程在不同扫描速率下的贡献可由固定电压下的 k_1 和 k_2 值来计算。结果如图 6e 所示。当扫描速率分别为 0.3、0.5、1.0、3.0、5.0 mV/s 和 7.0 mV/s 时, VS₂/MX100 复合材料电容贡献分别为 19%、24%、34%、36%、43%和 50%。相比之下,从图 6f 看出,在相同扫描速率下,纯相 VS₂ 的电容贡献分别为 13%、14%、17%、28%、35%和 40%。由此可见, VS₂ 和 VS₂/MX100 负极在各个扫描速率下都具有较高比例的扩散控制电化学反应,同时 VS₂/MX100 负极的电容贡献略高于纯相 VS₂ 负极,说明引入 MXene 后形成的三维结构削弱了 VS₂ 的堆积效应,增加了其活性表面,增强了表面赝电容效应。同时复合材料尽管具有高的扩散控制电化学反应,但通过 MXene 三维导电网络的构建,加速了复合材料中钠离子在 VS₂ 的扩散动力。

为了印证上述分析,进一步通过恒流间歇滴定技术(GITT)研究了纯 VS₂ 和 VS₂/MX100 复合材料在各电极电位下的钠离子扩散动力。GITT 测试前对纯 VS₂ 和 VS₂/MX100 电极进行 50 次循环以达到稳定状态。测试中恒流时间为 10 min,电流密度为 0.1 A/g,弛豫时间为 30 min,其结果如图 7a 所示。对 VS₂ 和 VS₂/MX100 复合材料,在相同电流密度下,恒流充电和放电相同时间, VS₂/MX100 在各个电压下都具有更小的弛豫现象。在弛豫过程中,通过钠离子扩散电极中的组分趋向于均匀,电势缓慢下降,直到再次平衡。根据 Fike 第二定律,通过式(5)近似计算 Na⁺ 的扩散系数:

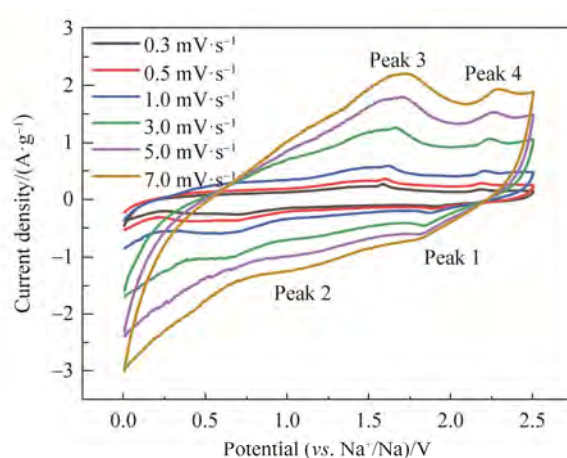
$$D_{Na^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left[\left(\frac{n_b V_b}{S} \right) \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right]^2 \quad (5)$$

其中: τ 为恒电流时间; n_b 为活性物质摩尔量; V_b 为活性物质摩尔体积; S 为电极表面积; ΔE_s 为弛豫过程电压的变化; ΔE_t 为脉冲过程电压变化^[42–43]。通过计算(图 7b), 得到 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合材料的钠离

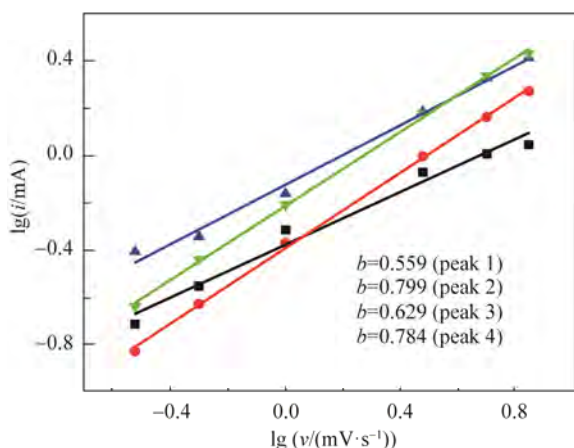
子扩散系数 D_{Na^+} 在充放电各电位下保持在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}^2$, 而纯 VS_2 在各个电位下的 D_{Na^+} 保持在 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}^2$, $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合材料更高的离子扩散系数表明其具有更优异的钠离子脱嵌动力。



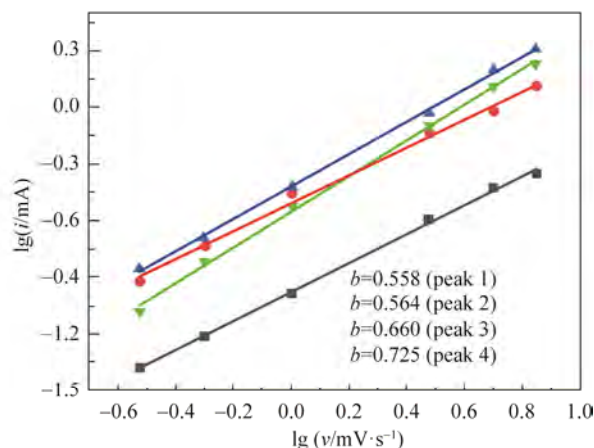
(a) CV curves of $\text{VS}_2/\text{MX100}$ at different sweep speeds



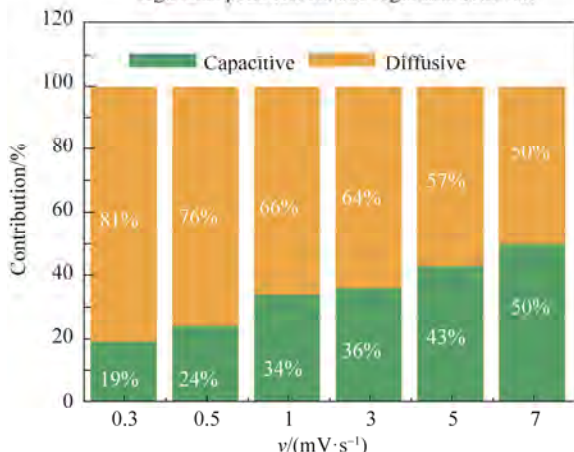
(b) CV curves of Pure VS_2 at different sweep speeds



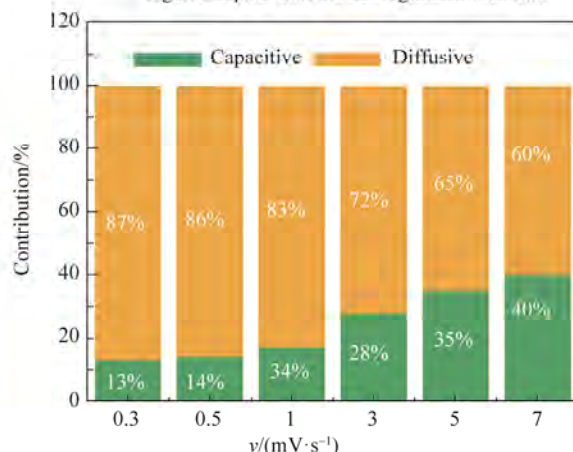
(c) $\text{VS}_2/\text{MX100}$, relationship between the logarithm peak current and logarithm scan rate



(d) Pure VS_2 , relationship between the logarithm peak current and logarithm scan rate



(e) Capacitive contribution of $\text{VS}_2/\text{MX100}$



(f) Capacitive contribution of pure VS_2

i is peak current; v is scan rate.

图 6 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 和纯 VS_2 的赝电容分析

Fig. 6 Pseudocapacitance analysis of $\text{VS}_2/\text{MX100}$ and pure VS_2

对 VS_2 和 VS_2/MX 复合材料进行循环后交流阻抗测试(EIS)。图 7c 展示了各样品在 5 A/g 电流密度

下循环 1000 圈后的 Nyquist 图, 各样品均在高频区域出现 1 个半圆, 在低频区出现 1 条斜线。对应

的等效电路图包含了电解液阻抗 R_e , 电极界面的膜阻抗 R_f 加电荷转移阻抗 R_{ct} , 以及与 Na^+ 扩散有关的 Warburg 阻抗 Z_w 。可以看到循环 1 000 圈后 $\text{VS}_2/\text{MX50}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX150}$ 、 $\text{VS}_2/\text{MX200}$ 样品具有较低的 R_f+R_{ct} 阻抗分别为 239、62、84、158 Ω , 均小于纯 VS_2 的 R_f+R_{ct} 。表明经过长期循环后, VS_2/MXene 仍然保持着更小的表面膜阻抗和电荷转移阻抗。这归功于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的良好导电性以及 VS_2 间的强耦合作用。此外, 通过 EIS 计算得到各样品在循环 1 000 次时的钠离子扩散系数。如表 2 所示, $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合材料在循环 1 000 次时具有最大的钠离子扩散系数, 与电化学循环数据一致。并且可以发现循环 1 000 次以后 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合材料的钠离子扩散系数比用 GITT 测试的要低 8~9 个数量级, 这是因为随着循环圈数的增加, 电极表面的 SEI 膜变厚导致钠离子在复合材料内部的离子扩散路径变长。

进一步通过外原位 XRD 表征了 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 复合材料的储钠机理。如图 7d 所示, 将 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 样品首次充电过程分为了 11 个阶段, 不同阶段的 XRD 如图 7e 所示。在刚开始的初始阶段可以较明显观察到 VS_2 对应的衍射峰, 当放电至 2.0 V 时可以发现代表 VS_2 的衍射峰减弱。进一步放电至 1.5 V 时开始观察到在 14.9° 出现了代表中间相 NaVS_2 的衍射峰。当放电至 0.5 V 时, NaVS_2 消失, 开始观察到在代表 Na_2S 的弱衍射峰, 表明材料开始崩解转换为 Na_2S 和 V 金属(衍射峰: 42.2° 与铜箔重叠)^[44]。当放电至 0.01 V 时, 可以进一步观察到强的 Na_2S 衍射峰, 表明材料已经发生了完全的转换反应。后续的充电过程表现为 Na_2S 衍射峰逐渐减弱, 当充电至 2.0 V, 出现了 NaVS_2 的衍射峰, 代表 V 金属和 Na_2S 又被氧化为 NaVS_2 。但后续充电至 2.5 V 并没有出现明显的 VS_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 衍射峰。这是由于插入和转化反应导致原始晶体结构转变为无定形结构。

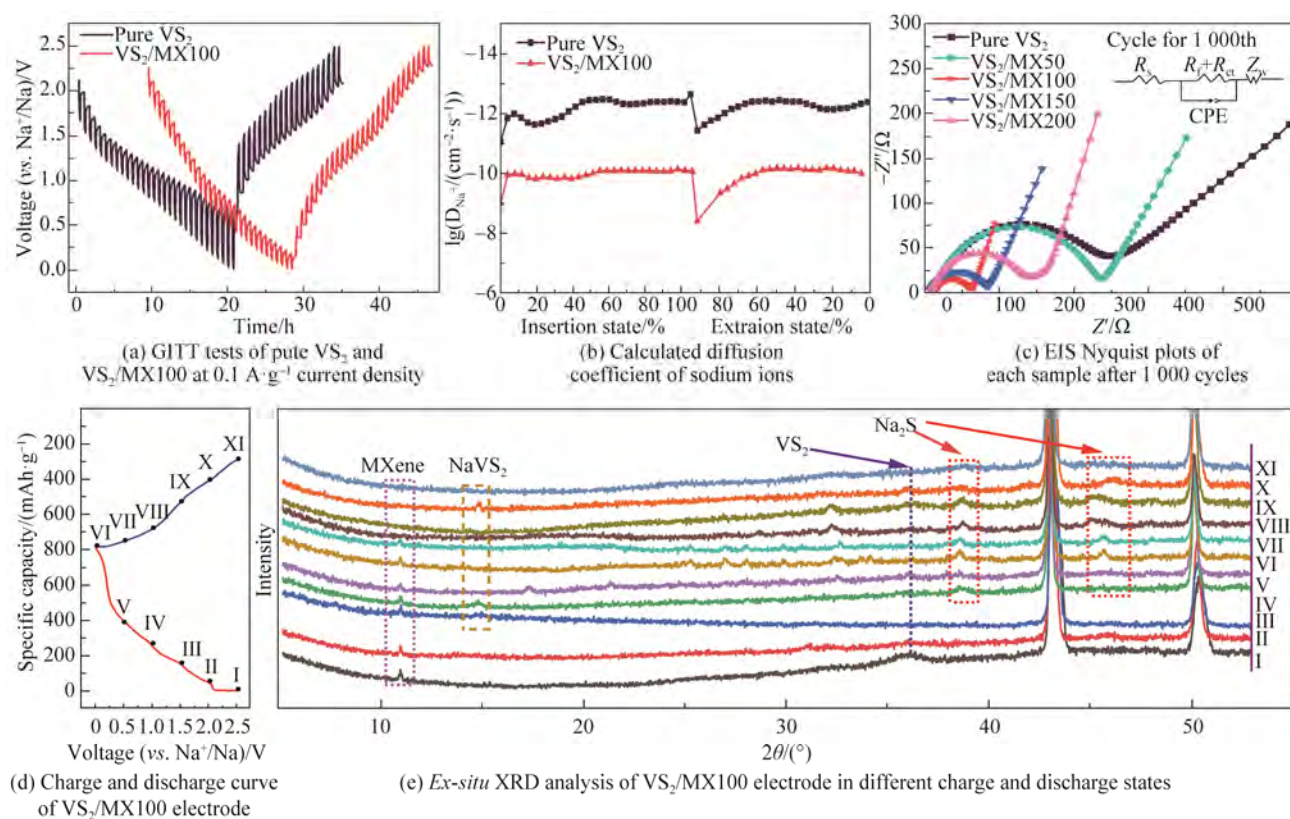


图 7 电极的动力学分析和充放电机制

Fig. 7 Dynamic analysis of electrode and charging and discharging mechanism

进一步的对 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 电极进行了循环后的 SEM 及 TEM 分析。如图 8a 所示, 循环 50 次后, 电极表面呈现疏松多孔的形貌结构, 进一步放大的 SEM(图 8b)照片可以观察到一些还未粉碎的片层状结构, 表明材料在 5 A/g 下循环 50 次后复合材料仍

保持良好的结构。通过 TEM 进一步(图 8c~图 8f)分析可知, 50 次循环后, 仍能观察到晶体结构中有明显的晶格条纹(图 8d), 晶面间距为 0.58 nm 和 0.25 nm, 对应于 VS_2 的(001)和(011)晶面。此外, 图 8e 中清晰的展现出代表 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的(002)晶面的晶格

条纹。在选区电子衍射图像中(图 8f)也可以明显观察到 2 个衍射环, 代表了 $\text{VS}_2(110)$ 和 (103) 晶面。

这些结果说明循环后复合材料保持了良好的结构稳定性。

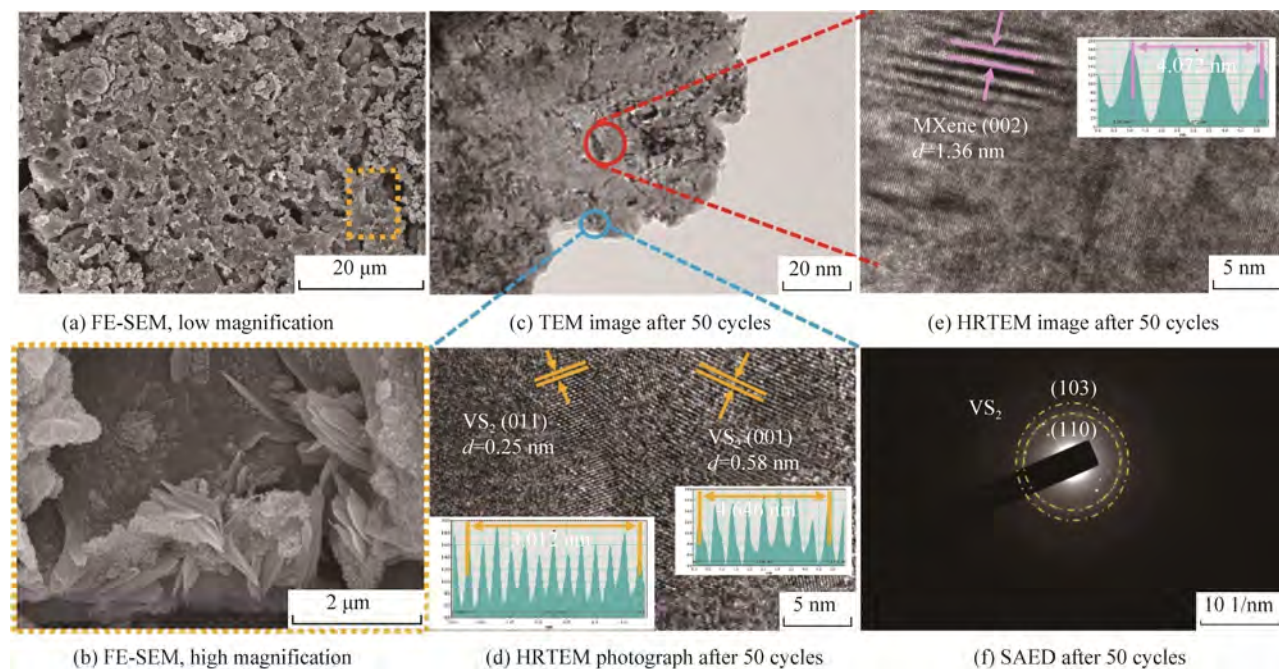


图 8 $\text{VS}_2/\text{MX100}$ 电极在 5 A/g 下循环 50 圈后的 FE-SEM、TEM 和 SAED 照片
Fig. 8 FE-SEM, TEM and SAED images of $\text{VS}_2/\text{MX100}$ electrode after 50 cycles at 5 A/g

表 1 不同钒基硫化物材料的钠离子存储性能

Table 1 Sodium ion storage properties of different V-based sulfide materials

Sample	Voltage window/V	Magnification performance	Cycle performance	Reference
carbon-containing VS_2 composite	0.01–3.00	340 mA·h/g at 1 A/g	286 mA·h/g for 800 cycles at 1 A/g	[45]
VS_2 HFS/RGO	0.01–2.50	143 mA·h/g at 2 A/g	355 mA·h/g for 500 cycles at 0.1 A/g	[46]
$\text{VS}_2/\text{NC}@r\text{GO}$ nanohybrids	0.01–3.00	273 mA·h/g at 8 A/g	220 mA·h/g for 1 400 cycles at 5 A/g	[47]
Coin-like VS_2	0.20–2.50	333 mA·h/g at 2 A/g	410 mA·h/g for 300 cycles at 0.1 A/g	[48]
c- $\text{VS}_2@V\text{OOH}$	0.50–3.00	113 mA·h/g at 5 A/g	330 mA·h/g for 150 cycles at 0.2 A/g	[49]
VS_2 -SNSs	0.40–2.20	180 mA·h/g at 10 A/g	204 mA·h/g for 600 cycles at 5 A/g	[50]
VS_2/MoS_2	0.01–2.50	644 mA·h/g at 10 A/g	454 mA·h/g for 1 000 cycles at 2 A/g	[51]
Rose-like VS_2	0.30–3.00	432 mA·h/g at 5 A/g	565 mA·h/g for 350 cycles at 5 A/g	[52]
Ce- VS_8 -C	0.01–3.00	190 mA·h/g at 10 A/g	496 mA·h/g for 500 cycles at 1 A/g	[53]
D- VS_8/CNFs	0.01–3.00	352 mA·h/g at 2 A/g	340 mA·h/g for 4 000 cycles at 2 A/g	[54]
VS_4/rGO	0.01–2.20	192 mA·h/g at 0.8 A/g	241 mA·h/g for 50 cycles at 0.1 A/g	[55]
V_3S_4 -400	0.01–3.00	299 mA·h/g at 5 A/g	92 mA·h/g for 200 cycles at 10 A/g	[56]
This Work	0.01–2.50	340 mA·h/g at 10 A/g	290 mA·h/g for 2 000 cycles at 5 A/g	

表 2 纯 VS_2 和各 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合材料在循环 1 000 次时计算所得的钠离子扩散系数

Table 2 Sodium ion diffusion coefficients of pure VS_2 and $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composites were calculated at 1 000 cycles

Sample	$D_{\text{Na}^+}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Pure VS_2	2.38×10^{-20}
$\text{VS}_2/\text{MX50}$	2.62×10^{-19}
$\text{VS}_2/\text{MX100}$	6.92×10^{-18}
$\text{VS}_2/\text{MX150}$	9.32×10^{-19}
$\text{VS}_2/\text{MX200}$	4.16×10^{-19}

3 结论

为解决 VS_2 在钠离子电池应用中团聚生长和钠离子扩散动力差的问题, 以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 为导电基体, 通过溶剂热法原位限域生长 VS_2 纳米片并通过化学键合作用铆钉在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 结构上, 制备了具有三维骨架网络结构的 $\text{VS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 复合材料。原位限域生长阻隔了 VS_2 纳米片的团聚生长, 缩短了脱/嵌钠过程中电荷和离子的扩散路

径; 归功于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 优异的导电性和强化学耦合作用, 大大提升了 VS_2 的电子传输和钠离子扩散反应动力学, 因此复合材料表现出更高的可逆容量(5 A/g 下稳定循环 2 000 圈还具有 290 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量)和倍率性能(10 A/g 具有 340 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 比容量)。将其作为下一代高比容量钠离子电池负极材料具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [2] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R C, et al. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6738–6782.
- [3] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X L, et al. Energy storage: the future enabled by nanomaterials[J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285.
- [4] LI Y M, LU Y X, ZHAO C L, et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage[J]. *Energy Storage Mater*, 2017, 7: 130–151.
- [5] LIU T F, ZHANG Y P, JIANG Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(5): 1512–1533.
- [6] NAYAK P K, YANG L T, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(1): 102–120.
- [7] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: Recent progress and future prospects[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(7): 1600539.
- [8] LAI W H, WANG Y X, WANG J Z, et al. Manipulating 2D few-layer metal sulfides as anode towards enhanced sodium-ion batteries[J]. *Batter Supercaps*, 2020, 3(3): 236–253.
- [9] YU L H, WANG L P, LIAO H B, et al. Understanding fundamentals and reaction mechanisms of electrode materials for Na-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(16): e1703338.
- [10] WANG R T, WANG S J, PENG X, et al. Elucidating the intercalation pseudocapacitance mechanism of MoS_2 -carbon monolayer interoverlapped superstructure: Toward high-performance sodium-ion-based hybrid supercapacitor[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(38): 32745–32755.
- [11] LI W B, KHEIMEH SARI H M, LI X F. Emerging layered metallic vanadium disulfide for rechargeable metal-ion batteries: Progress and opportunities[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(6): 1172–1202.
- [12] LIU C, ZHANG M X, ZHANG X, et al. 2D sandwiched nano heterostructures endow $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2-x/\text{graphene}$ with high rate and durability for sodium ion capacitor and its solid electrolyte interphase dependent sodiation/desodiation mechanism[J]. *Small*, 2020, 16(48): e2004457.
- [13] WANG D S, ZHAO Y Y, LIAN R Q, et al. Atomic insight into the structural transformation and anionic/cationic redox reactions of VS_2 nanosheets in sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(33): 15985–15992.
- [14] YU D X, PANG Q, GAO Y, et al. Hierarchical flower-like VS_2 nanosheets - A high rate-capacity and stable anode material for sodium-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 11: 1–7.
- [15] LI W B, HUANG J F, FENG L L, et al. Facile *in situ* synthesis of crystalline VOOH-coated VS_2 microflowers with superior sodium storage performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(38): 20217–20227.
- [16] LI L, LI Z D, YOSHIMURA A, et al. Vanadium disulfide flakes with nanolayered titanium disulfide coating as cathode materials in lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1764.
- [17] QI H M, WANG L N, ZUO T T, et al. Hollow structure VS_2 @Reduced graphene oxide (RGO) architecture for enhanced sodium-ion battery performance[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(1): 5.
- [18] XU D M, WANG H W, QIU R Y, et al. Coupling of bowl-like VS_2 nanosheet arrays and carbon nanofiber enables ultrafast Na^+ -Storage and robust flexibility for sodium-ion hybrid capacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 28: 91–100.
- [19] WANG J L, ZHANG Z, YAN X F, et al. Rational design of porous $\text{N-Ti}_3\text{C}_2$ MXene@CNT microspheres for high cycling stability in Li-S battery[J]. *Nanomicro Lett*, 2019, 12(1): 4.
- [20] NAN J X, GUO X, XIAO J, et al. Nanoengineering of 2D MXene-based materials for energy storage applications[J]. *Small*, 2021, 17(9): 1902085.
- [21] ZHAO J B, WEN J, XIAO J P, et al. Nb_2CT_x MXene: High capacity and ultra-long cycle capability for lithium-ion battery by regulation of functional groups[J]. *J Energy Chem*, 2021, 53: 387–395.
- [22] MA L B, LUO D, LI Y T, et al. Architecture design of MXene-based materials for sodium-chemistry based batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107590.
- [23] 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]. *Nanomicro Lett*, 2021, 14(1): 17.
- [24] SUN N, ZHU Q Z, ANASORI B, et al. MXene-bonded flexible hard carbon film as anode for stable Na/K-ion storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51): 1906282.
- [25] LIU X L, WANG M Q, QIN B Y, et al. 2D-2D MXene/ ReS_2 hybrid from $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene conductive layers supporting ultrathin ReS_2 nanosheets for superior sodium storage[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133796.
- [26] WU F, JIANG Y, YE Z Q, 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.
- [27] CHEN H, CHEN N, ZHANG M N, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene decorated with Sb nanoparticles as anodes material for sodium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(13): 134001.
- [28] MA Y, LU L H, ZHANG Y P, et al. $\text{C}/\text{MoS}_2@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite flexible films for high performance supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 441: 141826.
- [29] ZHAO D, CLITES M, YING G B, et al. Alkali-induced crumpling of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) to form 3D porous networks for sodium ion storage[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(36): 4533–4536.
- [30] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene)[M]/MXenes. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023: 415–449.
- [31] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78–81.

- [32] SHARMA A, MANE P, CHAKRABORTY B, et al. 1T-VS₂/MXene hybrid as a superior electrode material for asymmetric supercapacitors: experimental and theoretical investigations[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(12): 14198–14209.
- [33] WANG H C, YOU L, GUAN Y, et al. Rational fabrication of flower-like VS₂-decorated Ti₃C₂ MXene heterojunction nanocomposites for supercapacitance performances[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 629: 127381.
- [34] SUN R M, WEI Q L, SHENG J Z, et al. Novel layer-by-layer stacked VS₂ nanosheets with intercalation pseudocapacitance for high-rate sodium ion charge storage[J]. Nano Energy, 2017, 35: 396–404.
- [35] LI W B, HUANG J F, FENG L L, et al. Nano-grain dependent 3D hierarchical VS₂ microrods with enhanced intercalation kinetic for sodium storage properties[J]. J Power Sources, 2018, 398: 91–98.
- [36] GAO Z W, ZHENG W R, LEE L Y S. Highly enhanced pseudocapacitive performance of vanadium-doped MXenes in neutral electrolytes[J]. Small, 2019, 15(40): e1902649.
- [37] XIE L, YAN J A, LIU Z, et al. Synthesis of a two-dimensional MXene modified by chloroacetic acid and its adsorption of uranium[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(1): 1–8.
- [38] GUO W W, WU D F. Facile synthesis of VS₄/graphene nanocomposites and their visible-light-driven photocatalytic water splitting activities[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(30): 16832–16840.
- [39] QIN J W, HAO L L, WANG X, et al. Toward understanding the enhanced pseudocapacitive storage in 3D SnS/MXene architectures enabled by engineered surface reactions[J]. Chemistry, 2020, 26(49): 11231–11240.
- [40] HE W Y, ZHENG X J, PENG J F, et al. Mo-dopant-strengthened basal-plane activity in VS₂ for accelerating hydrogen evolution reaction[J]. Chem Eng J, 2020, 396: 125227.
- [41] LI J F, GAO W X, HUANG L Y, et al. *In situ* formation of few-layered MoS₂@N-doped carbon network as high performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. Appl Surf Sci, 2022, 571: 151307.
- [42] WANG Y H, ZHANG Y Y, LI H, et al. Realizing high reversible capacity: 3D intertwined CNTs inherently conductive network for CuS as an anode for lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2018, 332: 49–56.
- [43] SHEN Z, CAO L, RAHN C D, et al. Least Squares galvanostatic intermittent titration technique (LS-GITT) for accurate solid phase diffusivity measurement[J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(10): A1842–A1846.
- [44] FAN R Z, ZHAO C Y, MA J H, et al. Boosting reaction kinetics and improving long cycle life in lamellar VS₂/MoS₂ heterojunctions for superior sodium storage performance[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(2): 939–949.
- [45] XIE X C, SHUAI H L, WU X, et al. Engineering ultra-enlarged interlayer carbon-containing vanadium disulfide composite for high-performance sodium and potassium ion storage[J]. J Alloys Compd, 2020, 847: 156288.
- [46] QI H M, WANG L N, ZUO T T, et al. Hollow structure VS₂@Reduced graphene oxide (RGO) architecture for enhanced sodium-ion battery performance[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(1): 5.
- [47] SUN J W, LIAN G, JING L Y, et al. Assembly of flower-like VS₂/N-doped porous carbon with expanded (001) plane on rGO for superior Na-ion and K-ion storage[J]. Nano Res, 2022, 15(5): 4108–4116.
- [48] LI P, LIU J A, SUN W Y, et al. Synthesis of coin-like vanadium disulfide and its sodium storage performance[J]. Acta Chim Sinica, 2018, 76(4): 286.
- [49] LI W B, HUANG J F, FENG L 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.
- [50] SUN R M, WEI Q L, SHENG J Z, et al. Novel layer-by-layer stacked VS₂ nanosheets with intercalation pseudocapacitance for high-rate sodium ion charge storage[J]. Nano Energy, 2017, 35: 396–404.
- [51] FAN R Z, ZHAO C Y, MA J H, et al. Boosting reaction kinetics and improving long cycle life in lamellar VS₂/MoS₂ heterojunctions for superior sodium storage performance[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(2): 939–949.
- [52] ZANG H T, YANG F, CAO S L, et al. Rose-like VS₂ self-assembled from nanosheets with superior sodium storage performance[J]. J Electrochem Soc, 2022, 169(11): 110519.
- [53] YANG C H, OU X, XIONG X H, 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.
- [54] XU L H, CHEN X C, GUO W T, et al. Co-construction of sulfur vacancies and carbon confinement in V₅S₈/CNFs to induce an ultra-stable performance for half/full sodium-ion and potassium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2021, 13(9): 5033–5044.
- [55] SUN R M, WEI Q L, LI Q D, 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.
- [56] ZHANG Y J, LI J L, MA L, et al. Insights into the storage mechanism of 3D nanoflower-like V₃S₄ anode in sodium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 427: 130936.