

NiCo₂S₄/MXene/氮掺杂碳空心微球的构筑及其作为钠离子电池负极的应用

陈炳祺, 李宝宝, 付晓光, 邹煜熙, 祝梓博, 左婉莹, 叶美丹*

(厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生及软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 针对可充电钠离子电池(SIBs)实际应用中, NiCo₂S₄ 电极存在的动力学缓慢和循环稳定性不足等问题, 对 NiCo₂S₄ 电极材料进行优化. [方法] 利用聚乙烯微球(PS)和金属有机骨架 ZIF-67 双重模板, 通过室温搅拌和高温煅烧的工艺, 制备了一种 NiCo₂S₄/MXene/氮掺杂碳(NiCo₂S₄/MX/NC)的空心微球, 并将其作为 SIBs 负极材料, 考察其电化学性能. [结果] 在结构方面, NiCo₂S₄/MX/NC 具有独特的中空球形结构, 球内表面有导电性优异的 MX 片, 外表面均匀地附着高容量的 NiCo₂S₄. NiCo₂S₄/MX/NC 在 SIBs 应用中获得了优异的电化学性能, 具有较高的充电比容量(在 0.2 A/g 的电流密度下为 780 mAh/g), 首次库伦效率高达 86.4%, 优异的循环稳定性(在 10 A/g 大电流条件下, 循环 4 000 次, 约每次 0.0034% 的低容量衰减率). 此外, 动力学研究表明 NiCo₂S₄/MX/NC 电极具有混合的电荷储存行为, 且表面吸附的赝电容过程起主导作用. [结论] MX 和 NC 的引入显著提高了复合电极的导电性, 而空心球形结构的构建有效提升了复合电极的稳定性, 增强了其大电流承受能力, 防止 NiCo₂S₄ 材料在循环过程中结构塌陷. 本研究采用的结构设计、复合掺杂等综合策略, 为提高金属硫化物的储钠性能提供了新思路.

关键词: NiCo₂S₄; MXene; 氮掺杂碳; 空心球; 双模板; 钠离子电池; 稳定性

中图分类号: O646.542

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0085-09

Construction of NiCo₂S₄/MXene/nitrogen-doped carbon hollow microspheres and their application as negative electrodes for sodium ion batteries

CHEN Bingqi, LI Baobao, FU Xiaoguang, ZOU Yuxi,
ZHU Zibo, ZUO Wanying, YE Meidan*

(Fujian Provincial Key Laboratory for Soft Functional Materials Research, Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] In response to growing energy crises and environmental challenges, the demand for clean energy solution is rising. Sodium resources, with their low cost and abundance, offer significant advantages. Sodium-ion batteries (SIBs) have gradually become the most promising alternative to lithium-ion batteries for large-scale energy storage systems. As a typical bimetallic sulfide, NiCo₂S₄ has a high theoretical specific capacity and exhibits superior sodium storage performance. However, in the practical application of SIBs, NiCo₂S₄ electrodes still suffer from slow kinetics and insufficient cycling stability, making it important to optimize the NiCo₂S₄ electrode material. [Methods] In this study, NiCo₂S₄/MXene/nitrogen-doped carbon (NiCo₂S₄/MX/NC) hollow microspheres were constructed layer-by-layer by utilizing dual templates of polyethylene (PS) microspheres and metal-organic skeleton ZIF-67.

收稿日期: 2024-06-06 录用日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(22075237)

*通信作者: mdye@xmu.edu.cn

引文格式: 陈炳祺, 李宝宝, 付晓光, 等. NiCo₂S₄/MXene/氮掺杂碳空心微球的构筑及其作为钠离子电池负极的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 85-92, 168.

Citation: CHEN B Q, LI B B, FU X G, et al. Construction of NiCo₂S₄/MXene/nitrogen-doped carbon hollow microspheres and their application as negative electrodes for sodium ion batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 85-92, 168. (in Chinese)



Firstly, MX nanosheets were wrapped on the surface of PS spheres by room temperature stirring, followed by the layer-by-layer growth of NiCo-layered double hydroxide (LDH) on the surface of the MX/PS spheres by introducing ZIF-67 and Ni^{2+} . Finally, NiCo_2S_4 was generated on the surface of the ZIF-67/MX/PS spheres, and the PS template was removed under high-temperature annealing conditions, yielding $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ hollow microspheres. Ultimately, the electrochemical performance of SIBs was investigated using $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ as the anode material. **[Results]** In terms of structures, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ has a unique hollow spherical structure with excellent conductive MX nanosheets on the inner surface of spheres and high capacity NiCo_2S_4 uniformly attached on the outer surface of spheres. In terms of electrochemical properties, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ has excellent charge storage ability in SIBs, achieving a high specific capacity of charging (780 mAh/g at 0.2 A/g). The Coulombic efficiency of the first cycle reached 86.4%, and the material exhibited excellent cycling stability, with a low capacity decay rate of about 0.0034% per cycle over 4000 cycles at 10 A/g, and maintaining approximately 100% Coulombic efficiency throughout the cycles. By testing the first three cyclic voltammetry (CV) cycles of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$, the CV curves almost overlapped from the 2nd cycle, indicating high reversibility and stability of the redox reactions during repeated charging and discharging cycles. 200 cycles were performed on the $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ electrode at 0.2 A/g, and the curves were compared when the cycles were carried out up to 50, 100, and 200 cycles. The similar curves under different cycles also indicated the stability of the composite material. Using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the internal resistance (R_s) and charge transfer resistance (R_{ct}) of the $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ electrode were measured as 3.88 and 2.06 Ω , respectively, indicating small charge transfer resistance favorable for efficient charge transfer. The diffusion coefficient of Na^+ was calculated to be 4.91×10^{-10} cm^2/s , indicating that the $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ electrode had a better ion diffusion and migration kinetics. In addition, kinetic analysis showed that the $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ electrode had mixed charge storage behavior, with the fitted slope (b) values close to 1, implying that the pseudocapacitance process controlled by surface adsorption played a dominant role. The pseudocapacitance contribution increased from 70% at 0.2 mV/s to 83% at 1.0 mV/s, suggesting rapid absorption and release of Na^+ at high scan rates with excellent multiplicative capacity. **[Conclusion]** The $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ hollow microspheres were prepared based on the PS and ZIF-67 dual templates, and the composite negative electrodes showed excellent performance in SIBs due to the synergistic effect of their components. The introduction of MX and NC significantly improved the electrical conductivity of the composite electrode, while the construction of the hollow spherical structure effectively enhanced the stability of the composite electrode, strengthened its high-current withstanding capacity, and increased the specific surface area of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$. Such structure facilitated full contact between the electrode and electrolyte, shortening the diffusion path of Na^+ and preventing the structural collapse of NiCo_2S_4 during the cycling process. This study presents a novel NiCo_2S_4 -based composite material, constructed by simple room-temperature stirring and high-temperature annealing, providing a practical and effective method for designing high-performance anode materials for SIBs. It also offers a new perspective for improving the sodium storage performance of metal sulfides.

Keywords: NiCo_2S_4 ; MXene; nitrogen-doped carbon; hollow sphere; dual template; sodium ion battery; stability

在环境问题日益严重、资源需求日益增长的今天,锂的资源有限和不均匀分布限制了锂离子电池的进一步发展^[1-2]. 相较而言,钠具有资源丰富、成本低、效益高等优势,且 Na/Na^+ 的氧化还原电位与 Li/Li^+ 的相当,因此可充电钠离子电池(SIBs)被认为是大规模电能储存应用中锂离子电池的可行替代方案^[3-4]. 然而,应用于锂离子电池市场的石墨负极与钠离子不匹配,无法提供 SIBs 所需的容量,这意味着设计应用于 SIBs 的具有高稳定性和快速 Na^+ 传输特性的负极材料仍然具有挑战性^[5-6].

过渡金属硫化物(TMDs)由于其较高的氧化还原活性和热稳定性等特性,在储能领域引起了广泛的关注,是 SIBs 负极的可选材料之一^[7]. 其中, NiCo_2S_4 作为一种典型的双金属硫化物,比单金属硫化物具有更高的理论比容量、更丰富的氧化还原活性、更高的电

子导电性,表现出优越的储钠性能^[8]. 然而, NiCo_2S_4 电极在反应过程中体积变化较大、循环寿命短、稳定性较差^[9]. 为了解决这些问题,已有大量研究通过掺杂、结构优化、电解液工程等手段实现了其优异的电化学性能. 例如: Fan 等^[10]对比了 NiCo_2S_4 电极在酯基和醚基电解质中的电化学行为,通过电化学测试和理论计算探究了电解质对 NiCo_2S_4 电极的影响. Miao 等^[11]通过水热法制备出纳米花状的 NiCo_2S_4 ,在 2 A/g 的高电流密度下进行长周期循环测试,经过 500 多次循环后,电池比容量仍可达到 376 mAh/g. 虽然取得了一些进展,但是 NiCo_2S_4 的容量和稳定性仍有很大的提升空间.

金属有机骨架化合物(MOF)是由有机配体和金属离子或团簇组成的自组装结构,具有高度的可控成分、可调孔隙率、可调拓扑结构和多金属活性位点等

显著优势^[12]. ZIF-67 作为一类重要的 MOF 材料,是由过渡金属阳离子和咪唑类配体组成的沸石咪唑框架(ZIFs). Zhou 等^[13]利用 ZIF-67 封装 CoNiSe₂ 构建蜂窝状的复合材料并应用于 SIBs,在 10 A/g 的高电流密度下,仍然具有 272.3 mAh/g 的比容量.因此,可以通过引进 MOF 来提升 NiCo₂S₄ 的电化学性能.然而,MOF 的导电性仍然不足,并且在循环过程中由 MOF 产生的 NiCo₂S₄ 固有体积膨胀是不可避免的.因此,解决 NiCo₂S₄ 的低电导率和循环稳定性问题需要引入新的解决方案.

二维材料是一类具有优异化学、物理和机械性能的材料.MXene(MX)作为一种新型的二维材料,其一般化学式为 M_{n+1}X_nT_x(M 为过渡金属;X 为碳或/和氮,T_x为表面终端基团,如一OH、=O、—F 等)^[14-15].MX 因其极高的丰富度、可定制性、独特的物理化学性质和层状微结构,在能量转化和储存领域引起了广泛的关注.此外,MX 纳米片层兼具优异的分散性和导电性,可以较大浓度分散在水和乙醇等常见溶剂中,而不损失其导电性^[16-17].Jin 等^[18]利用 MX 设计了一种高稳定的三明治结构,在 SIBs 应用中表现出优异的稳定性,在 5 A/g 的高电流密度下循环 3 000 次,容量保持率为 102.4%.因此,MX 与 NiCo₂S₄ 的结合有望改善其低电导率问题.

据此,本研究采用双模板法逐层构筑 NiCo₂S₄/MX/氮掺杂碳(NiCo₂S₄/MX/NC)空心微球,采用多种方法对其进行表征,并将其作为 SIBs 负极材料,考察其电化学性能.

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用化学品均为分析级,无需进一步提纯即可使用.Co(NO₃)₂·6H₂O、硫代乙酰胺、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)购自北京索莱宝科技有限公司,Ni(NO₃)₂·6H₂O、甲醇、盐酸(12 mol/L)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,直径为 2 μm 的聚苯乙烯(PS)微球购自江苏智川科技有限公司,2-甲基咪唑购自上海百生跃生物科技有限公司,MAX(Ti₃AlC₂)购自吉林省 11 科技有限公司.

1.2 MX 的制备

根据文献^[19]的方法制备 MX.在聚四氟烧杯中加入 2 g LiF 和 40 mL 9 mol/L 的盐酸,搅拌 30 min,

将 2 g MAX 粉末缓慢加入烧杯中,控制温度为 35 ℃,持续搅拌 24 h;将获得的反应液以 11 000 r/min 的转速离心 20 min,再向离心管的沉淀中加入去离子水,超声 10 min 使沉淀和去离子水混合均匀,取出继续以 11 000 r/min 的转速离心 20 min,重复几次直到离心后倒出的液体 pH 值到 5 左右;然后往离心管中加入乙醇,在冰水浴中超声 1 h,以 11 000 r/min 的转速离心 20 min,往离心沉淀物中加入 20 mL 去离子水,摇匀,超声后以 3 500 r/min 的转速离心 3 min,收取黑棕色上液为少层分散液;将收集好的少层分散液冷冻干燥,研磨成 MX 粉末.

1.3 MX/PS 微球的制备

往 5 mL 10 mg/mL 的 PS 微球溶液中加入 10 mg MX 粉末,搅拌 2 h 后离心,将沉淀用去离子水洗涤多次后,放入 60 ℃ 的真空烘箱中干燥过夜.

1.4 ZIF-67/MX/PS 微球复合材料的制备

往 150 mL 甲醇中加入 60 mg MX/PS 粉末,超声溶解 10 min,然后加入 850 mg 2-甲基咪唑,搅拌 30 min,得到均匀分散的溶液 A.往 50 mL 甲醇中加入 800 mg Co(NO₃)₂·6H₂O 和 100 mg CTAB,超声溶解 10 min,得到均匀分散的溶液 B.将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中,搅拌 30 min,得到深紫色 ZIF-67/MX/PS 溶液,离心收集沉淀,60 ℃ 下真空干燥 12 h.

在不添加 MX/PS 的条件下,以同样的方法制备 ZIF-67.

1.5 NiCo-层状双氢氧化物(LDH)/MX/PS 微球的制备

往 50 mL 无水乙醇中加入 150 mg ZIF-67/MX/PS 粉末和 300 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O,搅拌 90 min,离心收集灰绿色沉淀,60 ℃ 下真空干燥 12 h.

1.6 NiCo₂S₄/MX/NC 微球的制备

将 100 mg NiCo-LDH/MX/PS 放在管式炉下游,500 mg 硫代乙酰胺放置在上游.在 N₂ 气氛条件下,以 2 ℃/min 的速率加热至 450 ℃,退火 2 h,冷却至室温后得到黑色 NiCo₂S₄/MX/NC 粉末.

1.7 NiCo₂S₄/MX 的制备

往 50 mL 无水乙醇中加入 200 mg ZIF-67,搅拌 10 min;加入 10 mg MX 粉末,搅拌 10 min;再加入 400 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O,搅拌 90 min,离心后依次用无水乙醇和去离子水洗涤沉淀,60 ℃ 下真空干燥 12 h,得到浅绿色 ZIF-NiCo-LDH 粉末.将干燥后的粉末进行类似的退火处理,得到黑色 NiCo₂S₄/MX 粉末.

1.8 NiCo₂S₄/NC 的制备

往 50 mL 无水乙醇中加入 200 mg ZIF-67, 搅拌 10 min, 再加入 400 mg Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, 搅拌 90 min, 离心后依次用无水乙醇和去离子水洗涤沉淀, 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到浅绿色 ZIF-NiCo-LDH 粉末. 将干燥后的粉末进行类似的退火处理, 得到黑色 NiCo₂S₄/NC 粉末.

1.9 材料表征

采用德国 ZEISS 公司 Sigma 型场发射扫描电镜 (FESEM, 10 kV) 和 JEOL 公司 JEM-2100 型透射电镜 (TEM, 200 kV) 对样品的形貌和微观结构进行观察. 采用 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型粉末 X 射线衍射 (XRD, Cu K α , 0.154 056 nm) 仪分析复合材料的相纯度. 利用美国 Physical Electronics 公司分辨率为 0.5 eV 的 Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析材料的化学成分.

1.10 电化学测试

将活性物质、导电炭黑和黏结剂 PVDF 按 7 : 2 : 1 的质量比混合, 分散在 NMP 溶剂中形成浆料. 将浆料均匀涂在铜箔上, 在 110 °C 的真空烘箱中干燥过夜. 然后将电极切割成直径为 12 mm 的极片使用, 负载量为 1.2~1.5 mg/cm². 采用玻璃纤维作为隔膜, 1 mol/L 六氟磷酸钠 (NaPF₆) 的二甲醚溶液为电

解质.

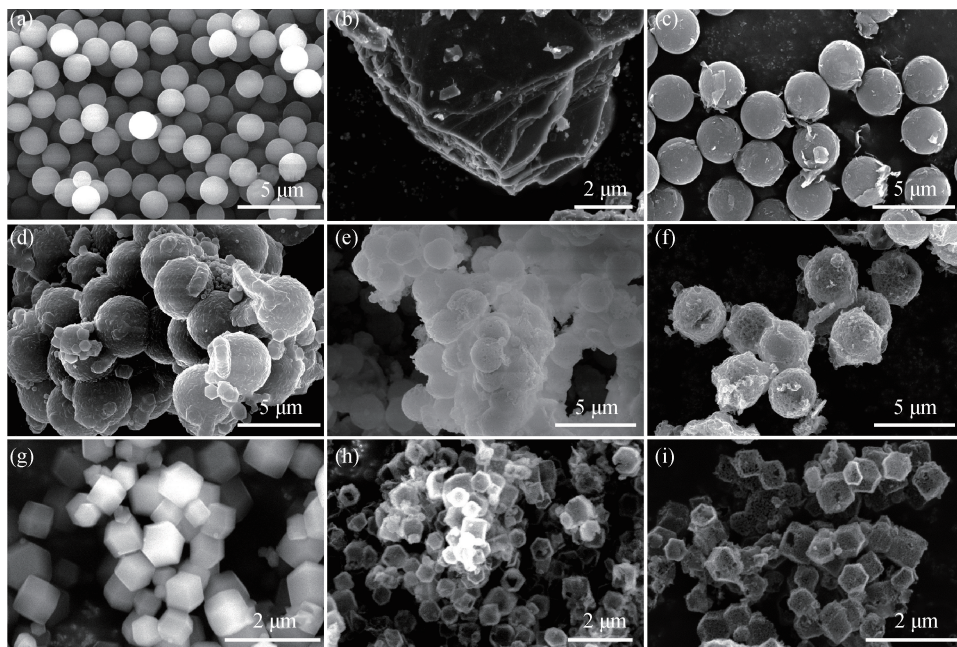
CR2032 硬币型电池在一个充满氩气的手套箱中组装, 正极是直径为 16 mm 的钠片, 负极是直径为 12 mm 涂有活性物质的铜箔, 组装成半电池. 采用深圳新威电池测试系统, 选择 0.01~3.00 V 电位窗口对电池进行放电/充电、倍率及长循环稳定性测试. 分别在 0.05~10 A/g 电流密度范围内选择多个电流密度进行倍率性能测试, 分别在 0.2 和 10 A/g 的电流密度下进行循环测试.

采用上海辰华电化学工作站 CHI 760E 进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试. CV 扫描范围为 0.01~3.00 V, EIS 测试在开路电压和 10⁵~10⁻¹ Hz 的扫描频率范围内进行.

2 结果和讨论

2.1 材料形貌

利用 FESEM 对材料进行微观形貌表征. 如图 1 所示, 原始的 PS 微球分布均匀, 直径约为 2 μ m [图 1(a)]. MX 为层状结构, 厚度约为 0.1 μ m [图 1(b)]. 利用 MX 均匀包裹 PS 微球后, PS 微球表面附着 MX 片, 且 MX/PS 微球直径相近, 约为 2.1 μ m [图 1(c)]. 在 MX/PS 微球表面生长 ZIF-67 后, 表面变粗糙, 直



(a) PS; (b) MX; (c) MX/PS; (d) ZIF-67/MX/PS; (e) NiCo-LDH/MX/PS; (f) NiCo₂S₄/MX/NC; (g) ZIF-67; (h) ZIF-NiCo-LDH; (i) NiCo₂S₄/NC.

图 1 不同材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of different materials

径有所增长,形成 $2.4 \mu\text{m}$ 左右的 ZIF-67/MX/PS 微球[图 1(d)]. 加入 Ni^{2+} 经过搅拌处理后, ZIF-67 逐渐变成粗糙的球,直径约为 $2.5 \mu\text{m}$ [图 1(e)]. NiCo-LDH 中空结构的形成机制与 Kiekendall 效应有关^[20]. 在反应初期, ZIF-67 表面首先形成一层 NiCo-LDH , 然后 ZIF-67 中心的 Co^{2+} 逐渐扩散到 ZIF-67 表面, 与 Ni^{2+} 发生反应, 逐层形成 NiCo-LDH . 在 450°C 的高温条件下, 内部的 PS 球被碳化, NiCo-LDH 内部的有机成分挥发, 形成直径约为 $2.5 \mu\text{m}$ 的多孔中空 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 微球[图 1(f)]. 此外, 制备了直径为 $300\sim 1\ 000\ \text{nm}$ 的纯 ZIF-67 多面体颗粒[图 1(g)], 加入 Ni^{2+} 同样形成空心的 ZIF- NiCo-LDH [图 1(h)], 经过气相高温硫化后, 形成了不含 PS 球和 MX 的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 复合材料[图 1(i)].

如图 2(a)~(f)所示: 制备的不含 PS 的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{MX}$ 复合材料中 MX 片被包裹, 材料没有明显的纳米

结构; 其电子能谱(EDS)结果表明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 中 Ni、Co、S 元素分布均匀, 由于 MX 被包裹, 所以只在样品周围有 Ti 分布. 如图 2(g)~(l)所示: $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{PS}$ 微球高温碳化后形成空心球结构, 在空心球体表面形成的 NiCo_2S_4 层厚度约为 $150\ \text{nm}$, 且 EDS 结果表明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 中 Ni、Co、S、Ti 元素分布均匀.

利用 XRD 对制备的样品进行分析. 如图 2(m)所示, 与前驱体 MAX 的特征峰相比, MX 的(002)峰明显, 且向低角度有一定的偏移, 说明成功制备了层状 MX. $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 都在 16.5° 、 27.0° 、 31.5° 、 38.3° 、 47.5° 、 50.5° 和 55.2° 有明显的衍射峰, 分别对应于 NiCo_2S_4 (PDF # 20-0782) 的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面, 由于 MX 含量较低且被严重包裹, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 中观察不到 MX 的(002)特征峰.

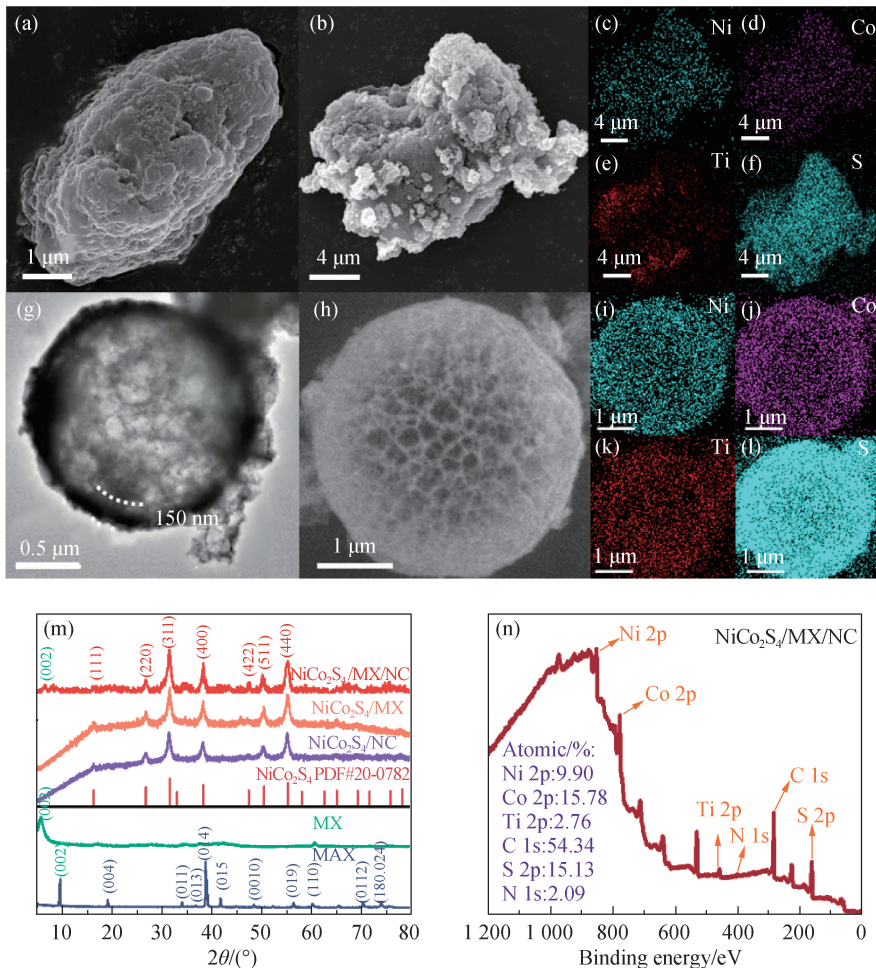


图 2 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 的 SEM 图(a~b)和 EDS 图(c~f), $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 的 TEM 图(g)、SEM 图(h)和 EDS 图(i~l), 不同样品的 XRD 谱图(m), $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 的 XPS 谱图(n)

Fig. 2 SEM images (a - b) and EDS mapping (c - f) of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$; TEM image (g), SEM image (h) and EDS mapping (i - l) of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$; XRD patterns of different samples (m); XPS spectrum of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ (n)

此外,利用 XPS 对 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 进行元素半定量分析,图 2(n) 为 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 的全扫描 XPS 谱图,其中 Ni、Co、Ti、C、S、N 的原子分数分别为 9.90%, 15.78%, 2.76%, 54.34%, 15.13%, 2.09%, 这可以进一步证明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 中 NiCo_2S_4 、MX 和 NC 的存在。

2.2 电化学性能

图 3(a)和(b)为在 0.05~10 A/g 的电流密度下 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 和 MX 电极的倍率性能和平均比容量。可以看出,随着电流密度的增大, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 和 MX 电极的充电比容量均呈下降趋势。其中: $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 和 MX 的下降趋势均较为平缓,其充电比容量分别从 683 和 189 mAh/g 下降至 508 和 71 mAh/g; $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 电极则在高电流密度下充电比容量出现明显下降。如图 3(a)所示:当电流

密度上升至 5 A/g 时, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 电极随循环次数出现明显下降;当电流密度进一步提升至 10 A/g 时, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 电极的充电比容量分别从 663 和 401 mAh/g 快速下降至 529 和 98 mAh/g;当电流密度恢复到 0.2 A/g 时, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 和 MX 电极的充电比容量分别恢复到 740、576、628 和 152 mAh/g。由此可知,纯 MX 的储钠性能较差,具有最低的比容量; $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NC}$ 材料由于在反应过程中体积膨胀,大电流密度下表现出较低的比容量;加入 MX 形成 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}$ 材料之后,其稳定性有一定的提升。相比于前述 3 种材料, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极有着较高的比容量和相对优异的倍率性能。此外,如图 3(c)所示,在充放电过程中 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极稳定的电压曲线以及随着电流密度的增加而逐渐增加的电极极化现象表明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极具有出色的稳定性和卓越的钠捕获能

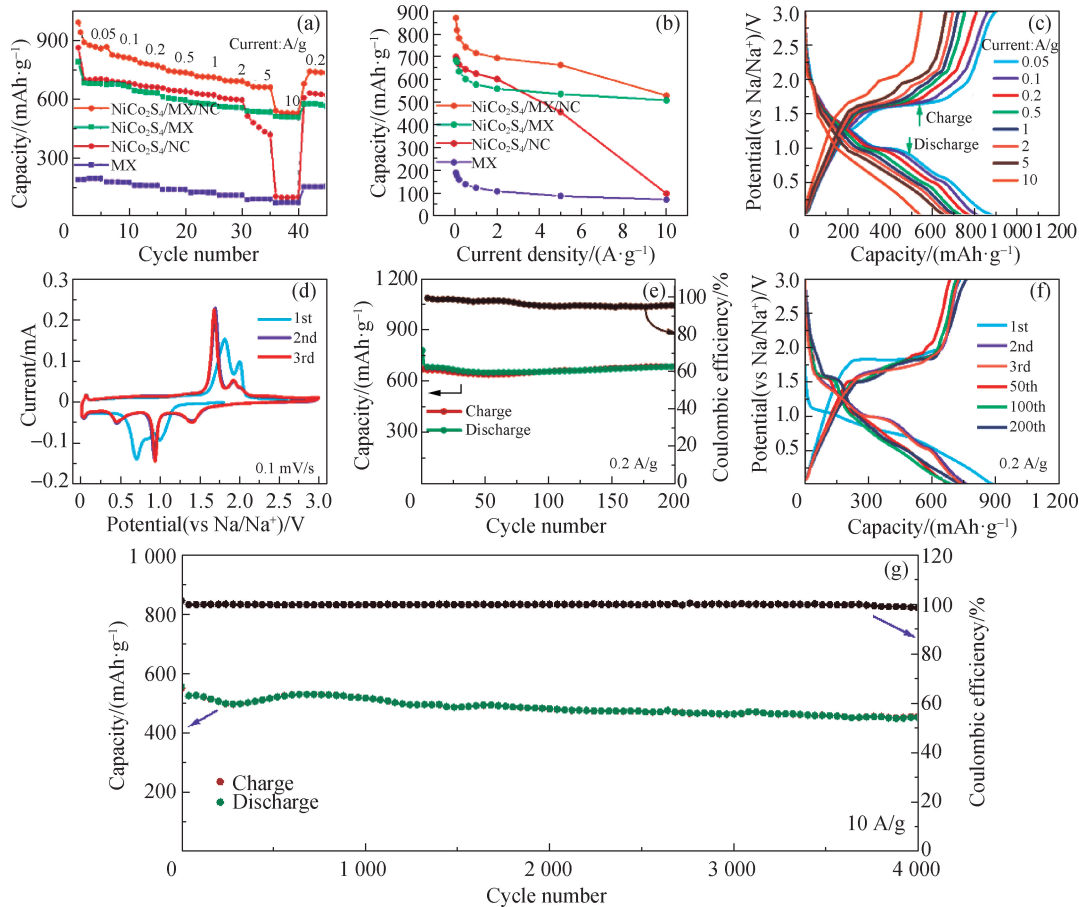


图 3 不同电极在不同电流密度下的倍率性能(a)和平均比容量(b); $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极在不同电流密度下的充放电曲线(c), CV 曲线(d),在 0.2 A/g 下的循环性能(e),在 0.2 A/g 下前 3 次循环和第 50、100、200 次循环的充放电曲线(f)和在 10 A/g 下的循环性能(g)

Fig. 3 Rate capability (a) and average specific capacity (b) of different electrodes at different current densities; charge/discharge curves at different current densities (c), CV curves (d), cycling performance at 0.2 A/g (e), charge/discharge curves for the first three cycles and the 50th, 100th, 200th cycles at 0.2 A/g (f) and cycling performance at 10 A/g of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ electrode (g)

力,这些因素对于大功率电池的应用至关重要. MX 和 NC 的引入提升了电极的电导率,而空心微球的构筑增强了电极的离子扩散通道和结构的稳定性,最终提高了 NiCo₂S₄/MX/NC 的大电流承受能力,使其获得优异的倍率性能.

在 0.01~3.00 V 的电压窗口、0.1 mV/s 的扫描速率下,进行 NiCo₂S₄/MX/NC 的 3 次 CV 扫描. 如图 3(d) 所示,在第 1 次阴极扫描期间,0.69 V 的强峰值对应于固体电解质界面(SEI)的形成以及 NiCo₂S₄/MX/NC 空心微球中 Na 储存的相关转化反应,生成了 Ni、Co 和 Na₂S. 在第 1 次阳极扫描期间,在 1.82 V 出现一个清晰的峰,对应于电极材料表面 Na 的去除,生成了 Ni 和 Co 的金属硫化物. 在第 2 次 CV 扫描中,分别在 0.45、0.94 和 1.44 V 出现 3 个阴极峰,表明 NiCo₂S₄/MX/NC 电极经过多步的电化学反应,Na⁺ 在 NiCo₂S₄ 中插层生成 Na_xNiCo₂S₄ 以及 NiCo₂S₄ 向 Co、Ni 和 Na₂S 的可逆转化反应;分别在 1.68、1.91 和 2.01 V 出现 3 个氧化峰,可归因于 NiCo₂S₄ 向 Ni 和 Co 的多步转化反应. 从第 2 次扫描后, CV 曲线几乎重叠,表明 NiCo₂S₄/MX/NC 电极在反复充放电过程中具有很高的氧化还原反应可逆性和稳定性.

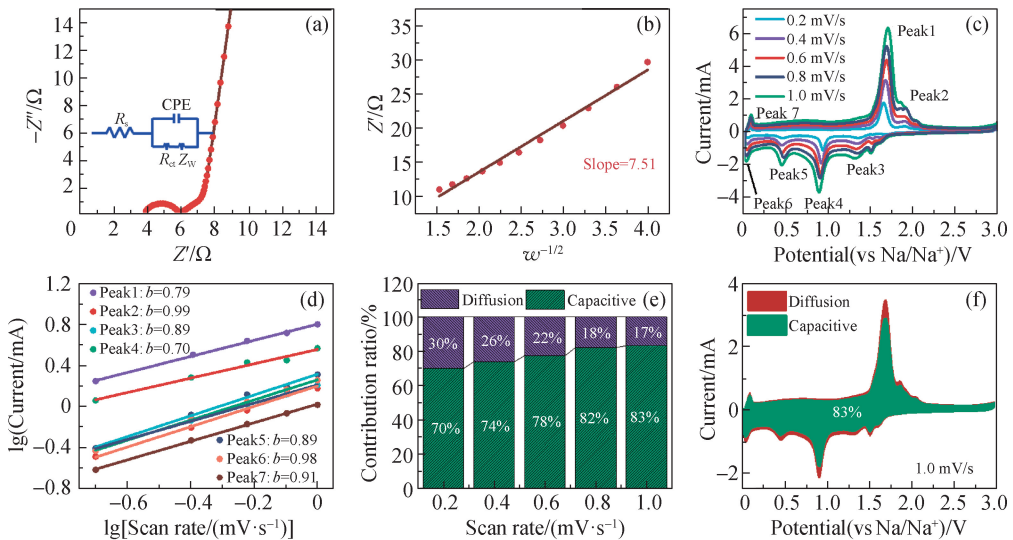
在 0.2 A/g 的电流密度下,在 0.01~3.00 V 的电压窗口内对 NiCo₂S₄/MX/NC 电极进行 200 次循环. 如图 3(e) 所示, NiCo₂S₄/MX/NC 电极的初始放电比容量和充电比容量分别为 880 和 780 mAh/g,初

次循环的库伦效率高达 86.4%,这种高初始库伦效率可归因于初始阶段发生的不同电化学转化反应中储存的大量 Na,而初始容量损失是由于 SEI 膜的形成和一些不可逆的副反应造成的. 第 2 次与第 3 次循环的曲线高度重合,且比容量没有明显区别,表明 SEI 膜已经稳定形成;此外,从图 3(f) 可以看出第 50、100 和 200 次循环的曲线相似,表明材料具有很好的稳定性. 如图 3(g) 所示,在 10 A/g 的高电流密度下, NiCo₂S₄/MX/NC 电极经过 4 000 次循环后,仍有 452 mAh/g 的比容量,每次循环比容量衰减约 0.003 4%,在整个循环过程中, NiCo₂S₄/MX/NC 电极的库伦效率始终保持在接近 100% 的水平.

NiCo₂S₄/MX/NC 电极的 EIS 谱图如图 4(a) 所示. 为了更好地解释奈奎斯特图,在图 4(a) 中插入了一个等效电路,它包括电池的内阻 (R_s)、电极和电解质界面处的电荷转移电阻 (R_{ct})、双电层电容器 (CPE) 的阻抗和离子扩散的 Warburg 电阻 (Z_w). 奈奎斯特图大致可以分为半圆和直线两部分,其中半圆表示 Na⁺ 的界面转移电阻;半圆直径越小,电荷转移电阻越低,越有利于电荷转移. 如图 4(a) 所示, NiCo₂S₄/MX/NC 电极的 R_s 和 R_{ct} 分别为 3.88 和 2.06 Ω. 为深入了解 NiCo₂S₄/MX/NC 和 NiCo₂S₄/NC 电极中 Na⁺ 扩散情况,根据下式计算 Na⁺ 扩散系数 D(Na⁺):

$$D(\text{Na}^+) = R^2 T^2 / 2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2,$$

其中, R 为气体常数, T 为热力学温度, A 为电极表面



(a) 奈奎斯特图, 插图为等效电路; (b) 电极低频区 Z'' 与 ω^{-1/2} 之间的关系; (c) 不同扫描速率下的 CV 曲线; (d) 不同峰位的电流-扫描速率的对数关系图, b 为拟合直线斜率; (e) 不同扫描速率下的赝电容贡献率; (f) 在 1.0 mV/s 扫描速率下, 赝电容主导容量与扩散主导容量对总电容贡献曲线.

图 4 NiCo₂S₄/MX/NC 电极的电化学行为

Fig. 4 Electrochemical behavior of NiCo₂S₄/MX/NC electrode

积, n 为电子数, F 为法拉第常数, c 为 Na^+ 浓度, σ_w^0 为低频区的 Warburg 阻抗系数. σ_w^0 可以通过以下公式得到:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2},$$

其中 Z' 为 Z_w 的实部, ω 为角频率.

根据公式计算得到的结果如图 4(b) 所示, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极中 Na^+ 的扩散系数为 $4.91 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 表明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极具有较好的离子扩散和迁移动力学. 这是由于其独特的空心微球结构增加了电极材料的比表面积, 使其能够与电解质充分接触, 从而缩短了 Na^+ 的扩散路径.

通过动力学分析, 可以进一步理解 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极在 0.01~3.00 V 电压窗口内的储钠行为. 在不同扫描速率(0.2~1.0 mV/s)下记录的 CV 曲线如图 4(c) 所示. 随着扫描速率的增加, CV 曲线呈现出相似的形状, 有 7 个主要的氧化还原峰, 表明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极具有较高的可逆性. 如图 4(d) 所示, 峰 1~7 对应的 b 值分别为 0.79, 0.99, 0.89, 0.70, 0.89, 0.98 和 0.91, 均接近于 1, 表明在混合电荷储存动力学过程中表面吸附控制的赝电容过程起主导作用, 进一步说明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 空心微球结构具有较快的离子扩散速率^[21]. 如图 4(e) 和 (f) 所示, 在 SIBs 中, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极的赝电容贡献率从 0.2 mV/s 时的 70% 增加到 1.0 mV/s 时的 83%, 表明在高扫描速率下能够实现 Na^+ 的快速吸收和释放, 具有出色的倍率性能.

3 结 论

本研究基于 PS 和 MOF 双模板制备了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 复合材料, 通过材料之间的协同作用, 复合负极在 SIBs 中表现出优异的性能. 在 0.2 A/g 的电流密度下具有 780 mAh/g 的高可逆比容量和 10 A/g 高电流密度下 4 000 次循环的超长循环稳定性以及平均每次循环约 0.003 4% 的低容量衰减率. MX 和 NC 的加入提高了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{MX}/\text{NC}$ 电极的导电率, 而借助于 PS 模板的空心微球结构的构建有效提升了复合材料的稳定性, 抑制了 NiCo_2S_4 在循环过程中的结构塌陷, 从而增强了复合电极承受大电流循环的能力. 此外, 对复合电极在 SIBs 中的电荷储存行为进行深入研究, 发现其容量主要由表面吸附控制的赝电容贡献. 本研究通过简单的室温搅拌和高温退火的方法构建了一种新颖的 NiCo_2S_4 基复合材料, 为设计高性能的 SIBs

负极材料提供了一种实用且有效的方法.

参考文献:

- [1] LIU C B, SUN J C, ZHENG P L, et al. Recent advances of non-lithium metal anode materials for solid-state lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(32): 16761-16778.
- [2] 朱思颖, 李辉阳, 胡忠利, 等. 锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展[J]. *物理化学学报*, 2022, 38(6): 2103052.
- [3] ZHANG J, WANG D W, LV W, et al. Ethers illumine sodium-based battery chemistry: uniqueness, surprise, and challenges[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(26): 1801361.
- [4] YUAN Y, CHEN Z W, YU H X, et al. Heteroatom-doped carbon-based materials for lithium and sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 65-90.
- [5] ZHAO S Q, GUO Z Q, YANG J, et al. Nanoengineering of advanced carbon materials for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2021, 17(48): e2007431.
- [6] KAMIYAMA A, KUBOTA K, IGARASHI D, et al. MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(10): 5114-5120.
- [7] MA M Z, YAO Y, WU Y, et al. Progress and prospects of transition metal sulfides for sodium storage[J]. *Adv Fiber Mater*, 2020, 2(6): 314-337.
- [8] ZHANG X M, ZHAO Q H, MA T H, et al. Design of thin-layer porous nickel cobalt sulfide for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *J Alloy Compd*, 2023, 945: 168902.
- [9] LI S J, GE P, JIANG F, et al. The advance of nickel-cobalt-sulfide as ultra-fast/high sodium storage materials: the influences of morphology structure, phase evolution and interface property [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 267-280.
- [10] FAN S S, LIU H P, XIE Y, et al. Electrolyte engineering on performance enhancement of NiCo_2S_4 anode for sodium storage[J]. *Small*, 2023, 19(26): 2300188.
- [11] MIAO Y Q, ZHAO X S, WANG X, et al. Flower-like NiCo_2S_4 nanosheets with high electrochemical performance for sodium-ion batteries[J]. *Nano Res*, 2020, 13(11): 3041-3047.
- [12] CHEN Z, WANG R, MA T, et al. Large-area crystalline zeolitic imidazolate framework thin films [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(25): 14124-14130.

- [21] MERDASI A, EBRAHIMI S, YANG X, et al. Physics informed neural network application on mixing and heat transfer in combined electroosmotic-pressure driven flow [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2023, 193: 109540.
- [22] KATZ A, SANKARAN V. Mesh quality effects on the accuracy of CFD solutions on unstructured meshes[J]. *Journal of Computational Physics*, 2011, 230(20): 7670-7686.
- [23] LI S R, FENG X L. Dynamic weight strategy of physics-informed neural networks for the 2D Navier-Stokes equations[J]. *Entropy*, 2022, 24(9): 1254.
- [24] 陈卓如. 工程流体力学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2013: 353.
- [25] WANG S F, SANKARAN S, WANG H W, et al. An expert's guide to training physics-informed neural networks[EB/OL]. [2024-06-06]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2308.08468>.
- [26] JIN X W, CAI S Z, LI H, et al. NSFnets (Navier-Stokes flow nets): physics-informed neural networks for the incompressible Navier-Stokes equations[J]. *Journal of Computational Physics*, 2021, 426: 109951.

(责任编辑: 曾礼娜)

[上接第 92 页]

- [13] ZHOU P, WANG L P, ZHANG M Y, et al. ZIF-67 encapsulated CoNiSe₂ particles anchored on honeycomb structure as high-performance anode materials for sodium-ion battery[J]. *Mater Lett*, 2023, 349: 134846.
- [14] SUN Z Q, LIAO T, DOU Y H, et al. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3813.
- [15] WANG H, FENG H B, LI J H. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage[J]. *Small*, 2014, 10(11): 2165-2181.
- [16] VAHID MOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. *Science*, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [17] 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.
- [18] JIN X, ZHANG W S, LIU S Y, et al. Highly stable Ti₃C₂T_x MXene-based sandwich-like structure via interfacial self-assembly of nitrogen-rich polymer network for superior sodium-ion storage performance[J]. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138763.
- [19] BAI T, WANG W G, XUE G F, et al. Free-standing, flexible carbon@MXene films with cross-linked mesoporous structures toward supercapacitors and pressure sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(48): 57576-57587.
- [20] LIU Q, HONG X D, YOU X Y, et al. Designing heterostructured metal sulfide core-shell nanoneedle films as battery-type electrodes for hybrid supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 541-549.
- [21] CHEN X, HE C F, WANG W G, et al. Electrochemical charge storage behavior of various NiCo₂S₄ hierarchical microstructures [J]. *Phys Rev Appl*, 2021, 15(6): 064042.

(责任编辑: 曾礼娜)