基于碳化钛衍生的一维纳米材料的制备与应用

赵为为^{1,2}, 金贝贝¹, 江梦月¹, 刘淑娟¹, 赵强^{1*}

1. 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏省生物传感材料与技术重点实验室, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023

2. 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: iamqzhao@njupt.edu.cn

收稿日期: 2020-05-13; 接受日期: 2020-05-26; 网络版发表日期: 2020-07-07

国家杰出青年科学家基金(编号: 61825503)、国家青年科学基金(编号: 61804082)、国家自然科学基金(编号: 61775101)、有机电子与信息显示协同创新中心及国际合作与交流项目(编号: 51811530018)、中国博士后科学基金(编号: 2018M642286)、江苏省高等院校科技创新团队(编号: TJ215006)和江苏省博士后基金(编号: 2019K047A)资助项目

摘要 碳化钛是一种具有二维层状结构的过渡金属碳化物。在已有研究中, 二维碳化钛超薄纳米片易发生紧密堆积, 减少了比表面积和可利用的活性位点, 进而限制了性能的进一步提升。相比之下, 碳化钛衍生的一维纳米结构具有较大的长径比、高比表面积、更多的活性位点, 可有效避免紧密堆积、提高离子/电子定向传导能力、缩短响应时间及延长循环寿命。因此, 本文归纳了基于碳化钛衍生的一维纳米材料(包括碳化钛纳米带、钛酸盐纳米带和二氧化钛纳米线)的制备和转化机理, 详细总结了碳化钛衍生的一维纳米材料在能量存储(钠离子电池、钾离子电池、锂硫电池和超级电容器)、电催化和传感领域的应用, 指出了目前研究中仍存在的问题, 并对未来的发展进行了展望。

关键词 碳化钛, 化学转化, 一维纳米材料, 能源存储, 电催化, 传感

1 引言

一维纳米材料指横向尺寸为纳米级别、纵向尺寸不受限制的一维结构, 包括纳米线、纳米纤维、纳米带等, 因其具有优异的物理化学性质, 在能源存储、电催化、光催化和传感器等领域有着广阔的应用前景和商业价值^[1-4]。通常情况下, 一维纳米结构具有较大的长径比, 增强了定向的离子传导能力; 高比表面积有利于活性材料和电解质的接触, 缩短了响应时间; 交联产生的三维多孔框架避免了紧密堆叠, 暴露了较多的

活性位点, 进而提高了离子/电子传输, 延长了循环寿命^[5,6]。近年来, 化学转化法已经发展成为一种将起始物可控地制备成具有特殊物理、化学特性的一维纳米结构的有效策略^[7-11]。

碳化钛是一种典型的二维层状无机化合物, 由几个原子层厚度的过渡金属碳化钛构成^[12-14]。化学式是 $Ti_{n+1}C_nT_x$ ($n=1\sim3$), T代表化学官能团(如-OH、-O和-F)。通常情况下, 通过选择性地刻蚀 $Ti_{n+1}AC_n$ ($n=1\sim3$, A通常是III或IV族元素)中的A层可获得碳化钛(例如, $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 $TiCT_x$ 等)。在本文中, 将碳化钛表述

引用格式: Zhao W, Jin B, Jiang M, Liu S, Zhao Q. Preparation and application of one-dimensional nanomaterials derived from titanium carbide. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1755-1768, doi: 10.1360/SSC-2020-0073

为 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 TiC 等)^[15]. 2011年, 美国德雷塞尔大学Gogotsi教授课题组^[16]报道了第一个 Ti_3C_2 材料. 自此之后, 碳化钛材料因优异的导电性、原子层厚度、亲水性、高电负性等优点, 在锂/钠离子电池、电容器、催化和传感等领域得到了广泛应用^[17~19]. 目前, 关于碳化钛的研究主要集中在超薄纳米片的制备与应用^[20]. 但是, 研究发现, 碳化钛纳米片存在一个弊端, 即在使用过程中易发生堆叠, 不利于离子/电子传输. 相比之下, 碳化钛衍生的一维纳米材料可以有效克服上述缺点, 并展现出大的长径比、高比表面积、更多的活性位点等优点, 进而有效避免了活性材料的紧密堆积, 提高了离子/电子定向传导能力, 缩短了响应时间并延长了循环寿命^[21~23]. 由Web of Science检索结果可以看出, 近年来, 基于碳化钛衍生的纳米材料的制备与应用得到了快速发展(图1(a)), 并展现出广阔的研究前景. 同时, 中国学者是该研究方向的主力军(图1(b)). 目前, 研究者们主要采用溶液相法将碳化钛起始物衍生成一维纳米材料, 实现了不同长径比、组分和尺寸的制备.

本文首先概述了基于碳化钛衍生的一维纳米材料的制备, 包括碳化钛(Ti_3C_2)纳米带、钛酸盐纳米带和二氧化钛(TiO_2)纳米线, 并着重阐述了转化机理; 其次总结了基于碳化钛衍生的一维纳米材料的应用, 包括能源存储、电催化和传感等; 最后, 指出了目前研究中仍存在的问题, 并对未来的发展方向进行了展望.

2 基于碳化钛转化的一维纳米材料的制备与机理

2.1 Ti_3C_2 纳米带的制备及转化机理

Ti_3C_2 是一种研究广泛的二维层状碳化钛, 具有良好的导电性、高的结构稳定性、丰富的表面化学性质等优点, 在能量存储、电催化、光催化、光电探测、传感、再生医学等领域具有广阔的应用前景^[24~27]. 一维 Ti_3C_2 纳米结构展现出优于二维超薄纳米片的诸多优势^[28~30]. 例如, 一维 Ti_3C_2 纳米结构具有更高的比表面积、更多可接触的活性位点及更高的稳定性, 进而具有更加优异的性能. 当一维 Ti_3C_2 纳米带发生团聚时, 可以生成三维多孔网络框架, 提供较大的离子传输通道, 促进电子/离子传输.

中国科学院大连化学物理研究所吴忠帅团队发展了一种氢氧化钾(KOH)溶液振荡处理的方法, 采用一

图1 基于碳化钛衍生的纳米材料的研究现状(时间: 2011.1~2020.4, Web of Science检索: titanium carbide derive* nano*). (a) 不同年份的发表文章数量; (b) 不同国家的发表文章数量(网络版彩图)

Figure 1 The publication numbers in different years (a) and different countries (b) on the scope of titanium carbide derived nanomaterials during the period of 2011.1–2020.4 (Web of Science, keywords: titanium carbide derive* nano*) (color online).

步碱化策略实现了由手风琴状 Ti_3C_2 块体向 Ti_3C_2 纳米带衍生转化的制备^[29]. 图2(a)是 Ti_3C_2 纳米带的制备示意图. 起始物 Ti_3AlC_2 具有致密的层状堆叠结构, Al作为中间层, 层间距为0.93 nm. 当被氢氟酸(HF)溶液刻蚀后, Al层可以被移除, 得到手风琴状的 Ti_3C_2 块体, 层间距扩大为0.99 nm. 通过进一步将其在KOH溶液中进行振荡处理, 得到 Ti_3C_2 纳米带. 一维 Ti_3C_2 纳米带具有较好的单晶性和较窄的宽度分布(约为6~22 nm), 通过相互连接可以形成三维多孔框架.

在该工作中, 一维 Ti_3C_2 纳米带的生成涉及缺陷位点和剪切力协同作用的机理. 首先, 在手风琴状 Ti_3C_2 块体的碱化过程中, 表面官能团-F逐渐被-OH取代. 该过程有助于加速 K^+ 离子吸附和插层, 进而导致手风

图 2 (a) 一维 Ti_3C_2 纳米带的制备示意图^[29]; (b) 一维 Ti_3C_2 纳米纤维的制备示意图^[30] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic illustration for the preparation of a- Ti_3C_2 nanoribbons [29]; (b) schematic illustration for the preparation of Ti_3C_2 nanofibers [30] (color online).

琴状 Ti_3C_2 块体的界面层距离增加。不断的振荡不仅加速了 K^+ 离子和 OH^- 离子沿着层间通道扩散,同时纳米片边缘的缺陷位点有助于较短一维 Ti_3C_2 纳米带的脱落(碱化时间: 1 h)。进一步延长反应时间至3~6 h,生成了较长的一维 Ti_3C_2 纳米带。当反应时间大于12 h,一维 Ti_3C_2 纳米带相互交联成三维的多孔框架。振荡引起的剪切力有助于较长一维 Ti_3C_2 纳米带的生长。

西北大学的郭晓辉团队报道了另一种一维 Ti_3C_2 纳米纤维的制备方法^[30]。如图2(b)所示,首先,商业的 Ti_3AlC_2 块体在 KOH 溶液中发生水解,直接生成一维 Ti_3AlC_2 纳米纤维。然后, Ti_3AlC_2 纳米纤维被 HF 刻蚀,将 Al 选择性地移除。在刻蚀过程中,一维 Ti_3AlC_2 纳米纤维的形貌可以被保持,进而得到具有丰富表面官能团的 Ti_3C_2 纳米纤维。

采用该方法制备一维 Ti_3C_2 纳米纤维的过程也涉及缺陷位点和剪切力的协同作用机理。存在于 Ti_3AlC_2 块体的缺陷位附近的 $\text{Ti}-\text{C}$ 键易受 OH^- 的影响。在 OH^- 的进攻下,二维 Ti_3AlC_2 纳米片发生断裂;剪切力促使裂纹不断扩展,直至到达边缘,进而生成 Ti_3AlC_2 纳米纤维;再通过进一步的 HF 刻蚀,便可得到一维

Ti_3C_2 纳米纤维。

2.2 钛酸盐纳米带的制备及转化机理

钛酸盐是一类钛的含氧酸盐,具有混合金属氧化物结构,按组分可以分为碱金属钛酸盐、碱土金属钛酸盐、稀土金属钛酸盐等^[31,32]。其中,碱金属钛酸盐因具有良好的生物相容性、热稳定性、高机械强度等优点,可以被用作电子材料、光学材料、生物医学材料等^[33,34]。其中,一维碱金属钛酸盐纳米材料具有独特的电子传输行为、光学特性、电化学性能、力学机械性能等优点,在催化、储氢、化学传感器、离子交换、分子吸附等领域展现出增强的性能^[35]。

在 Ti_3AlC_2 向 Ti_3C_2 纳米线转化的基础上,在碱化的同时进行氧化处理,即采用氧化和碱化协同的策略,便可以通过一步法实现由手风琴状 Ti_3C_2 块体向一维超薄钛酸钠($\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$, M-NTO)和钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, M-KTO)纳米带的衍生转化制备(图3(a))^[36]。首先,采用 HF 刻蚀 Ti_3AlC_2 的方法制备出手风琴状的 Ti_3C_2 块体。然后,将一定量的 Ti_3C_2 块体置于含氢氧化钠(NaOH)或 KOH (1 M)和30%双氧水(H_2O_2)的混合溶液中,在 140°C 反应12 h,得到一维 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 或 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 超薄纳米带。 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的宽度为15~50 nm、厚度为4~11 nm。该尺寸小于水热法制备的钛酸钠纳米带^[37,38],说明 Ti_3AlC_2 衍生转化法在设计钛酸盐领域具有独特的优势。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米带的宽度为28~60 nm、厚度为3.5~11 nm,发生团聚可生成三维多孔的球状框架。

我们提出了由手风琴状 Ti_3C_2 块体向钛酸钠或钛酸钾纳米带衍生转化的机理。首先,手风琴状 Ti_3C_2 块体被 H_2O_2 氧化成 TiO_2 ;其次,在水热过程中, TiO_2 被进一步碱化成钛酸钠或钛酸钾纳米带;进一步地,当纳米带生长至一定的长度时,会缠绕成海胆状的纳米球。在衍生转化过程中, Ti_3C_2 块体对于生成钛酸钠或钛酸钾纳米线起到了关键作用。

2018年,同济大学的杨金虎团队和中国科技大学的余彦团队合作,采用弱化氧化能力和低反应温度的策略,一步实现了具有三明治结构的 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备(图3(b))。在该工作中,手风琴状的 Ti_3C_2 块体分散在 NaOH 溶液中, $\text{Ti}-\text{C}$ 键受到溶解氧(O_2)的攻击,转化成 $\text{Ti}-\text{O}$ 键, $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 在 Ti_3C_2 层上原位成核和生长,形成一维 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 纳米带(方程(1)),进而形成了三明治结构的 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米带复合

图3 (a) $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的制备示意图^[36]; (b) $\text{Na}_{0.23}\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备示意图^[39] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic illustration of the fabrication of $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ or $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ nanoribbons [36]; (b) schematic diagram of synthesis of $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite [39] (color online).

材料:

这种结构不仅避免了 Ti_3C_2 纳米片的堆叠,促进了离子/电子传输,同时 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 纳米带直接生长在 Ti_3C_2 纳米片上,保证了相界面的稳定性,降低了界面电阻^[39].两种活性材料的协同作用有助于储能性质的提高.

2.3 TiO_2 纳米线的制备及转化机理

TiO_2 是一类多功能的n型半导体材料,具有优异的亲水性、良好的化学稳定性、廉价、无毒、环境友好等优点,被广泛应用于光催化、光电转化、传感器、储能等领域^[40,41].一维 TiO_2 纳米线结合了一维材料和 TiO_2 的诸多优点,展现出了优异的性能.目前,常用的合成方法包括微波辅助法、表面活性剂辅助法、溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法、超声法、高温热解法、气相沉积法等^[42,43].

室温溶液相氧化法是制备 Ti_3C_2 衍生的一维 TiO_2

纳米线的主要方法^[44].如图4(a)所示,当手风琴状的 Ti_3C_2 块体分散在水中,并在室温下进行搅拌时, Ti_3C_2 表面的Ti原子被氧化为 TiO_2 纳米颗粒,并均匀地覆盖在 Ti_3C_2 块体表面,随着时间的延长(6~12 h),纳米颗粒的尺寸和产量逐渐增加.当将纯水替换为 NaOH 溶液后,Ti原子和高浓度的 OH^- 进行反应,生成了 TiO_2 纳米线,并紧密附着 Ti_3C_2 块体表面生成;随着 NaOH 浓度的逐渐提高, TiO_2 纳米线的直径逐渐变大,产量逐渐提高.当 NaOH 浓度为1 M、反应时间为6 h时, TiO_2 纳米线只生长在 Ti_3C_2 块体的边缘(图4(b));当 NaOH 浓度提高至2 M、反应时间仍为6 h时, TiO_2 纳米线完全缠绕并覆盖 Ti_3C_2 块体的表面(图4(c));当 NaOH 浓度提高至3 M、时间保持不变时, TiO_2 纳米线变得越来越厚(图4(d)).该工作涉及的转化机理是碳化钛表面的Ti原子首先被氧化生成 TiO_2 纳米颗粒,然后外延生长制备出 TiO_2 纳米线.

2019年,深圳大学的彭争春课题组^[45]将液相剥离制备的 Ti_3C_2 纳米片分散在 KOH 溶液中,同样采用该机理得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料.遗憾的是,截至目前,采用 Ti_3C_2 衍生转化的策略,仍未得到单一、分散的 TiO_2 纳米线.因此,通过进一步调节实验参数和优化实验方案,制备具有良好单分散性和尺寸可控的基于 Ti_3C_2 衍生一维纳米材料具有重要意义.

综上所述,在目前的研究中,以二维 Ti_3C_2 为起始物转化为一维纳米结构的衍生转化过程,主要涉及两类机理.第一类机理:二维碳化钛在振荡或水解作用下,首先在纳米片的边缘产生缺陷位点,然后再剪切力作用下,Ti-C键发生断裂,进而生成一维纳米结构.第二类机理:碳化钛表面的Ti原子首先被氧化生成 TiO_2 纳米颗粒,然后碱化生成钛酸盐纳米线或外延生长制备出 TiO_2 纳米线.上述机理均是根据实验现象推导得出的.关于衍生过程中,剪切力的大小、剪切位点及纳米带尺寸的精确调控均未见诸报道.因此,在未来的工作中,结合理论计算和结构模拟对衍生转化过程和机理进行模拟和推导具有重要的意义.

3 基于碳化钛衍生的一维纳米材料的应用

3.1 能源存储

随着全球能源危机和环境问题的日益严峻,电化学能源存储技术因具有高的能量密度和功率密度、快

图 4 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备示意图; (b-d) 不同 NaOH 浓度下, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料的 SEM 图: 1 M (b), 2 M (c), 3 M (d) [44] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic diagram for the preparation of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ composites. (b-d) SEM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ composites with one-dimensional TiO_2 nanowires on the surface of Ti_3C_2 synthesized at different NaOH concentrations of 1 M (b), 2 M (c), 3 M (d) [44] (color online).

速的充放电速率和较长的循环寿命, 被广泛地应用于各类电子器件 [46-50]。该部分总结了基于碳化钛衍生的一维纳米材料在钠离子电池、钾离子电池、锂硫电池和超级电容器领域的应用。

3.1.1 钠离子电池

钠离子电池是一种具有代表性的二次电池(也即充电电池), 主要通过钠离子在正极和负极之间移动来进行充放电 [51-53]。因为钠储量丰富、成本低、分布广, 且具有与锂相似的物理化学性质, 成为可替代锂离子电池的理想能源之一。值得注意的是, 钠离子半径较大, 需要较宽的传输通道, 因此, 钠离子电池的电极材料的制备要满足这一要求。钛酸盐具有容纳 Na^+ 离子的界面层空间、较低的工作电压、特殊的化学持久性和环境友好性, 已被广泛地用作钠离子电池的活性材料 [54,55]。一维纳米材料具有定向的电子/离子传导路径和较强的应变承受能力, 也已经发展成为高效的钠离子电池电极材料 [2,56]。因此, 一维钛酸盐纳米材料有望成为钠离子电池的理想电极材料之一。

研究表明, Ti_3C_2 衍生的一维 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带可用作优异的钠离子电池的活性材料 [36]。图 5(a) 显示了 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的第 1~3 个循环的循环伏安曲线。在第一条循环伏安曲线中, 两个阴极峰的电位为 1.53 和

0.25 V。第二条和第三条循环伏安曲线显示了较好的重合性, 阴极峰的电位为 0.3 和 1.0 V, 证明 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的氧化还原反应具有很好的可逆性。如图 5(b) 所示, 经过前 5 个循环测试, $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的库仑效率由 51% 提升至 96%, 之后开始稳定; 在第 50 个循环时库仑效率达到 99%。当电流密度为 200 mA g^{-1} , 第 1、2、50 个循环时, $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的放电电池比容量分别为 376、210 和 171 mAh g^{-1} , 高于 Ti_3C_2 电池的比容量 (263、152 和 111 mAh g^{-1}) 和商业 TiC 衍生物的电池比容量 (222、97 和 64 mAh g^{-1}), 表明 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带具有增强的钠离子存储活性、高电池比容量和优异的循环稳定性。如图 5(c, d) 所示, $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带同样表现出了良好的倍率特性。当电流密度由 0.05 提高至 2 A g^{-1} , 可逆的电池比容量由 196 mAh g^{-1} (第二个循环) 逐渐下降至 101 mAh g^{-1} (第 62 个循环)。当电流密度重新提高至 0.05 A g^{-1} 时, 电池比容量可以重新提高至 179 mAh g^{-1} 。当电流密度为 0.2 A g^{-1} 时, 经过 150 个循环测试, 每个循环的电池比容量损失率仅为 0.18%、库仑效率仍高达 99.3%。本研究中, Ti_3C_2 衍生的一维 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 纳米带的钠离子储能性质主要归因于其独特的结构特征——界面层空间距离为 0.90 nm 、纳米带的厚度小于 11 nm 、宽度小于 60 nm 及开放的孔结构, 增强了离子插入和脱出动力学, 进而提高钠离子电池的储能性质。西南大学的徐茂文课题组 [57] 制备了一种 Ti_3C_2 衍生的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米线组装的绒球状材料, 通过包覆碳材料制备出 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{C}$ 复合物, 并将其应用于钠离子性能测试。在电流密度为 $0.05 \sim 2 \text{ A g}^{-1}$ 时, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{C}$ 复合材料显示出良好的倍率性能; 当电流密度恢复至 0.05 A g^{-1} 时, 电池的比容量基本恢复, 证明该材料的电化学反应具有良好的可逆性。当经过 200 次循环稳定性测试后, 电池的比容量保持率仍达到 93.5%。

3.1.2 钾离子电池

相对于锂离子电池和钠离子电池, 钾离子电池具有独特的优势 [58-60], 主要因为以下三个方面: (1) 钾在地壳中含量丰富且价格低廉, 降低了钾离子电池的成本; (2) 钾离子的还原电势比钠离子低 0.22 V , 表明钾离子电池的输出电压高于钠离子电池, 进而具有更高的能量密度; (3) 同等条件下, 钾离子的电导率高于钠离子, 促使钾离子电池具有更快的充放电速率。值得注

图 5 NaTi_{1.5}O_{8.3}纳米带应用于钠离子电池的电化学测试。(a) 循环伏安曲线, 扫描速率: 0.1 mV s⁻¹; (b) NaTi_{1.5}O_{8.3}、Ti₃C₂和商业TiC衍生物的循环稳定性和库仑效率; (c) 不同电流密度下的恒流充放电曲线; (d) 不同电流密度下的速率活性^[36] (网络版彩图)

Figure 5 Electrochemical measurement of NaTi_{1.5}O_{8.3} nanoribbons for sodium-ion battery. (a) Cyclic voltammetry curves at 0.1 mV s⁻¹. (b) Cycling stability and Coulombic efficiency of NaTi_{1.5}O_{8.3}, Ti₃C₂ and commercial TiC derivatives. (c) Galvanostatic charge and discharge curves of NaTi_{1.5}O_{8.3} at various current densities. (d) Rate performance of NaTi_{1.5}O_{8.3} at various current densities^[36] (color online).

意的是, 钾离子的半径较大, 导致钾离子充放电过程中电极的体积形变较大、动力学较缓慢, 进而降低了其倍率特性和循环稳定性。因此, 钾离子电池要求电极材料具有稳定的框架结构、较大的钾离子传输间隙, 能够有效地缓解嵌入/脱出过程带来的体积膨胀效应。

通过块状Ti₃C₂衍生得到的Ti₃C₂纳米带交联的三维网络框架用作钾离子电池的活性材料时, 展现出了优异的储能性质(图6)^[29]。如图6(a)所示, 起始的三条循环伏安曲线均显示出明显的氧化还原峰和位于1.26 V (vs. K⁺/K)处的一对可逆的K⁺离子插层峰。当电流密度为20 mA g⁻¹时, 钾离子电池的充电电容值高达136 mAh g⁻¹(图6(b))。当电流密度提高至200 mA g⁻¹时, 电池的充电比容量降低至78 mAh g⁻¹。当电流密度分别为20、50、100、150、200、300 mA g⁻¹时, Ti₃C₂纳米带的电池比容量为141 (第10个循环)、101 (第20个循环)、86 (第30个循环)、77 (第40个循环)、70 (第50个循环)和60 (第60个循环)。在第60个循环测试后, 当电流密度重新提高至20 mA g⁻¹, 钾离子电池的比容量重新恢复至119 mAh g⁻¹。上述结果表明, Ti₃C₂纳米带具

有优异的速率活性和较高的电池比容量(图6(c))。当电流密度为200 mA g⁻¹时, 在500个循环后, 钾离子电池的比容量仍高达42 mAh g⁻¹, 表明Ti₃C₂纳米带具有长程循环稳定性(图6(d))。该工作中, 钾离子电池优异的性能归因于以下因素: (1) Ti₃C₂纳米带扩大的界面层空间易于K⁺存储和快速扩散; (2) Ti₃C₂纳米带交联的三维多孔框架可以降低离子扩散长度; (3) Ti₃C₂纳米带所具备的大的比表面积、高的电子导电性和端基-O官能团都促进了性能的提升。

3.1.3 锂硫电池

锂硫电池是一类重要的锂电池, 以硫元素作为电池正极, 金属锂作为负极, 具有较高的能量密度, 被广泛地用作电子器件的供能设备^[61-63]。硫不仅具有高的理论比容量(1675 mAh g⁻¹)和能量密度(2567 Wh kg⁻¹), 同时具有廉价、丰富和环境友好的优势^[64]。但是, 在锂硫电池充放电过程中, 发生的诸多副反应降低了电池比容量和速率活性, 并提高了放电延迟时间^[65]。将硫嵌入多孔或者中空的纳米结构中是减弱穿

图 6 一维 Ti_3C_2 纳米带用作钾离子电池的储能性质. (a) 循环伏安曲线, 扫描速率: 0.1 mV s^{-1} ; (b) 不同电流密度下的充放电曲线; (c) 倍率性能; (d) 循环稳定性和库仑效率^[29] (网络版彩图)

Figure 6 Energy storage performance of one-dimensional a- Ti_3C_2 MNRs for potassium ion battery. (a) Cyclic voltammetry curves at the scanning rate of 0.1 mV s^{-1} . (b) Galvanostatic charge and discharge curves at various current densities. (c) Rate performance at different cycling numbers. (d) Long-range cycling stability and Coulombic efficiency at 200 mA g^{-1} ^[29] (color online).

梭效应的一种有效方法。

通过将硫嵌入 Ti_3C_2 纳米带交联的三维网络框架形成硫(S)/聚硫化物主体(a- Ti_3C_2 -S)、二维分层的 Ti_3C_2 块体(d- Ti_3C_2)分布在聚丙烯(PP)隔膜上做间隔层,可制备出基于全 Ti_3C_2 的柔性集成硫/聚硫化物主体/二维分层的 Ti_3C_2 块体/聚丙烯(a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP)负极,构建的锂硫电池具有高能量密度和长循环寿命(图7(a))^[28]。如图7(b)所示,当电流密度为 0.5 C ,在第1个循环和第50个循环时,a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP阴极的放电电池容量为 899 和 611 mAh g^{-1} ,高于a- Ti_3C_2 -S/PP电极的放电比容量(626 和 539 mAh g^{-1})。同时,a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP阴极的比容量保持率为 68.0% ,高于a- Ti_3C_2 -S/Al电极的比容量保持率(62.1%)。此外,a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP阴极的库仑效率在最初10个循环时由 94.6% 提升至 99.8% ,在第50个循环时上升至 100% 并可以保持稳定,但是a- Ti_3C_2 -S/Al电极达不到这一效果。如图7(c)所示,当电流密度由 0.2 C 提升至 10 C 时,可逆比容量由 1062 下降至 288 mAh g^{-1} 。当电流密度突然由 10 C 降低至 0.5 C 时,电池比容量依然可以恢复至 636 mAh g^{-1} 。这

些比容量均优于a- Ti_3C_2 -S/PP电极的比容量。a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP电极的能量密度高达 833 Wh kg^{-1} ,可以为发光二极管提供能量,优于m- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP、S/d- Ti_3C_2 /PP和a- Ti_3C_2 -S/Al电极。a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP电极性能的提高主要归因于以下3个因素:(1)一维 Ti_3C_2 纳米带框架具有开放互联的大孔和较高的比表面积,有助于提高硫的负载量、促进离子扩散,进而促进锂化/脱锂动力学;(2)二维 Ti_3C_2 夹层阻止了化学吸附和物理阻塞导致的多硫锂的穿梭效应;(3)当集成的a- Ti_3C_2 -S/d- Ti_3C_2 /PP电极直接用于锂硫电池,不需要使用金属集流体,进而具有较高的可逆比容量。

3.1.4 超级电容器

超级电容器,又称电化学电容器,是介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能系统,主要有双电层电容和赝电容两种电荷存储机理^[66-68]。近年来,超级电容器因充放电速率快、功率密度高、循环寿命长等优点受到了产业界和科研界的广泛关注。目前,常用的电极材料包括氧化物^[69,70]、碳化物^[71,72]、碳材

图 7 (a) 基于a-Ti₃C₂-S/d-Ti₃C₂/PP电极的锂硫电池的制备示意图; (b, c) a-Ti₃C₂-S/d-Ti₃C₂/PP和a-Ti₃C₂-S/PP电极的循环稳定性和库仑效率(b)以及速率比容量(c); (d) 多种电极的能量密度和功率密度比较图^[28] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic illustration of the preparation of the integrated a-Ti₃C₂-S/d-Ti₃C₂/PP electrode for Li-S battery. (b) Cycling stability and Coulombic efficiency and (c) rate capability of a-Ti₃C₂-S/d-Ti₃C₂/PP and a-Ti₃C₂-S/PP electrodes. (d) Ragone plot of various electrodes. Inset: LED array is powered by two Li-S coin cells ^[28] (color online).

料^[73,74]、金属-有机骨架材料^[75,76]和共价-有机骨架材料^[77,78]等. 其中, 电极材料的组成和结构对超级电容器的储能性质具有重要影响.

陕西科技大学的朱建锋课题组采用室温溶液相氧化方法, 制备了Ti₃C₂衍生的一维TiO₂纳米线, 并将Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料应用于超级电容器性能测试(图8)^[44]. 首先, 将活性材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、按照重量比85:10:5在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中分散均匀; 然后, 将均一的悬浮液覆盖在泡沫镍(1 cm×1 cm)表面, 真空干燥, 并在高压15 MPa下保持1 min. 采用三电极体系进行测试, 以Ag/AgCl (3 M KCl)作参比电极, Pt片作对电极, Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料作工作电极. 在扫描速率为2 mV s⁻¹时, Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料的比电容为143 F/g, 高于Ti₃C₂/TiO₂纳米颗粒复合材料(128 F g⁻¹)和Ti₃C₂ (91 F g⁻¹). 测试结果表明, Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料具有增强的电化学储能活性. 这主要归因于Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料中TiO₂纳米线的存在提供了丰富的离子扩散通道,

提高了电解质与活性材料的接触位点, 易于高效地离子传输. 但是当扫描速率提高至100 mV s⁻¹时, Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料、Ti₃C₂/TiO₂纳米颗粒复合材料和Ti₃C₂的比电容分别降低至106、111和74 F g⁻¹, 电容保持率分别为74%、87%和85%. Ti₃C₂/TiO₂纳米线复合材料的电容保持率最低, 主要原因是TiO₂纳米线与Ti₃C₂之间的相互作用较弱, 阻止了快速的电子传输.

在目前的研究中, 基于Ti₃C₂衍生的一维纳米材料的应用主要集中在传统的钠离子电池、钾离子电池、锂硫电池和超级电容器等储能器件的应用, 仍存在一定的局限性. 在未来的研究中, 可拓展这类材料在前沿的柔性储能器件中的应用^[79,80], 并探究其构效关系.

3.2 电催化

电催化是使电极、电解质界面上的电荷转移加速反应的一种催化作用, 在新型可持续能源利用和开发方面有着广泛的应用前景^[81,82]. 其中, 电催化析氢(hydrogen evolution reaction, HER)是一类重要的电催化

图 8 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米颗粒复合材料和 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料的比电容值对比^[44] (网络版彩图)

Figure 8 The comparison of specific capacitances of Ti_3C_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ -nanoparticles, and $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ -nanowires^[44] (color online).

反应, 核心是水分解反应的半反应, 通过开发高效的电催化剂可以有效降低 HER 反应的电位, 从而减少能量损耗^[83~85]. 目前, 铂(Pt)、铱(Ir)、钯(Pd)等贵金属被认为是高效的 HER 催化剂, 但是资源稀缺性与高成本极

大地限制了其在 HER 领域的应用^[86]. 近年来, 由于 Ti_3C_2 的低成本、高电导率和高催化活性等优点, 使其在 HER 领域得到了广泛应用^[87,88].

与 Ti_3C_2 纳米片相比, 一维 Ti_3C_2 纳米纤维具有更多的可接触活性位点和更高的比表面积, 进而增强了电催化活性. 例如, 西北大学郭晓辉团队^[30]测试了一维 Ti_3C_2 纳米纤维的 HER 性能, 并与二维 Ti_3C_2 纳米片的析氢性能进行了对比. 图 9(a) 显示了一维 Ti_3C_2 纳米纤维、二维 Ti_3C_2 纳米片和商业 20 wt% Pt/C 的 HER 极化曲线. 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 一维 Ti_3C_2 纳米纤维的过电势为 169 mV, 低于二维 Ti_3C_2 纳米片的过电势 (385 mV). 该结果表明, 一维 Ti_3C_2 纳米纤维具有较高的电催化产氢活性. 这主要归因于较高的比表面积和丰富的活性位点.

一维 Ti_3C_2 纳米纤维的塔菲尔斜率是 97 mV dec^{-1} , 高于商业 Pt/C 催化剂 (40 mV dec^{-1}), 低于二维 Ti_3C_2 纳米片 (188 mV dec^{-1}), 表明水分解遵循 Volmer-Heyrovsky 机理 (图 9(b)). 由奈奎斯特图 (图 9(c)) 推导得一维 Ti_3C_2 纳米纤维的电荷传输电阻为 224.3Ω , 低于二维

图 9 一维 Ti_3C_2 纳米纤维、二维 Ti_3C_2 纳米片和商业 Pt/C 催化剂的 HER 性质. (a) 线性扫描伏安曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 奈奎斯特图; (d) 循环稳定性测试前和测试后的极化曲线^[30] (网络版彩图)

Figure 9 HER performance of Ti_3C_2 nanofibers, Ti_3C_2 flakes, and commercial Pt/C electrodes. (a) Linear sweep voltammetry curves; (b) Tafel slopes; (c) electrochemical impedance spectroscopy. (d) Linear sweep voltammetry curves before and after the cycling stability test^[30] (color online).

Ti_3C_2 纳米片的电荷传输电阻(475.6 Ω), 表明一维 Ti_3C_2 纳米纤维可缩短电子的传输路径, 促进电荷传输, 进而提升HER活性. 经过12 h的循环稳定性测试, 在过电势为0.2 V处的极化曲线非常稳定, 表明该样品具有优异的循环稳定性和长程稳定性(图9(d)). 除此之外, 一维 Ti_3C_2 纳米纤维在氧气还原反应^[89,90]、二氧化碳还原^[91,92]、人工固氮^[93,94]、甲醇电催化氧化^[95]等电催化领域也具有广阔的应用前景.

3.3 传感

湿度传感器是一类重要的传感装置, 在健康监测、人机界面、机器人技术、环境保护等领域受到科研界和产业界的广泛关注^[96,97]. 近年来, 湿度传感器已在呼吸速率检测、非接触式开关、皮肤湿度检测、婴儿尿布润湿监测等方面获得实际应用. 目前, 石墨烯^[98]、硫化物^[99]、金属氧化物^[100]及其复合物^[101]等材料已被用作湿度传感器的活性材料.

2019年, 通过二维 Ti_3C_2 超薄纳米片原位衍生的 TiO_2 纳米线制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料首次被应用于湿度传感器^[45]. 图10(a)显示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 膜对水分子

的吸附过程. 当湿度较低时, 水分子首先通过双氢键吸附在 Ti_3C_2 纳米片的活性位点(亲水基团或者空位)上; 自第二层吸附的水分子起, 吸收行为将以单氢键行为吸附在羟基上; 之后, 水分子锚定并逐渐形成液态水. 交错的树枝状 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线结构具有良好的吸附性能, 有利于形成连续的水层, 是增强传感膜导电性能的直接传导途径(特别是在低相对湿度(RH)环境下); 氧化过程中形成的氧空位和缺陷等活性位点较多, 对水分子的吸附能力较强; 所有这些因素都导致低RH水平下的敏感反应. 和 TiO_2 、 Ti_3C_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 混合物相比, 在相同的湿度下, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料显示出了最优的敏感性(图10(b)). 在较低的湿度条件(<33%RH)下, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料的湿度传感活性为~280 pF/%RH (7%~33%RH). 该湿度传感器可以检测婴儿尿布的湿度, 并通知父母更换尿布(图10(c)). 同时可以检测不同温度(25、45、90 $^\circ\text{C}$)下水的蒸发强度, 进而通过非接触方式可大致确定液体的温度. 此外, 该类材料还有望在温度传感器^[102,103]、生物传感器^[104,105]、气体传感器^[106,107]和压力传感器^[108,109]等领域实现重要应用.

图 10 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米线复合材料的湿度传感机理示意图; (b) TiO_2 大块、 Ti_3C_2 纳米片、水热法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合物和碱性氧化法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的湿度传感的比较; (c) 湿度传感器检测尿不湿的湿度传感的电容输出与时间的关系图^[45] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic illustration of humidity-sensing mechanism of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ -nanowires composites. (b) Comparison of humidity sensitivity of bulk TiO_2 , Ti_3C_2 nanosheets, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ prepared with hydrothermal method and $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ prepared with the alkali oxidation method. (c) Capacitance output of the humidity sensor coated on the surface of the fingers to monitor the humidity fluctuations of a wet diaper ^[45] (color online).

4 总结与展望

本综述中, 我们主要总结了基于 Ti_3C_2 衍生的一维纳米材料(包括 Ti_3C_2 纳米带、钛酸盐纳米带及 TiO_2 纳米线)的制备过程及机理研究, 概述了其在能量存储(钠离子电池、钾离子电池、锂硫电池和超级电容器)、电催化、湿度传感器等方面的应用. 虽然基于 Ti_3C_2 衍生的一维纳米材料具有广阔的应用前景, 但是仍存在诸多科学问题和技术难点亟待解决, 尚需从以下4个方面进行研究和探索.

(1) 截至目前, 通过 Ti_3C_2 衍生转化制备的一维纳米材料多是一维结构交联得到的三维网络框架, 实现单分散、长径比可控的一维纳米材料仍未见诸报道. 因此, 继续优化实验方案, 制备单分散、尺寸可控的一维纳米材料具有重要意义. (2) 在已报道的工作中, 通过碳化钛衍生制备一维纳米材料的机理研究, 主要是根据初步的实验结构表征和中间过程测试, 推测转化的可能路径, 确切的衍生转化机理仍需要结合理论计

算和结构模拟进行推导. (3) 一维纳米材料已在能源存储和转化、光学器件、生物医药、智能终端、航空航天、超精密机械装备等多个领域展现出优异的性能. 而基于 Ti_3C_2 衍生的一维纳米材料目前主要集中在能源存储、电催化和传感三个领域, 因此, 这些材料的应用仍存在一定的局限性. 在未来的研究中可将基于 Ti_3C_2 衍生的一维纳米材料的应用拓展至其他领域, 并从微观结构角度对零维结构、一维结构和二维结构的性能进行比较, 明确构效关系. (4) 已有研究中, 基于 Ti_3C_2 衍生转化制备一维纳米材料的研究主要以 Ti_3AlC_2 或 Ti_3C_2 为起始物, 而已报道的同类过渡金属碳化物材料超过70种. 在今后的研究中, 可扩展至 Sc_2C 、 Hf_2C 、 W_2C 、 Ti_2C 等碳化物材料的衍生.

基于 Ti_3C_2 衍生的一维纳米材料的制备和应用具有工艺简单、能耗低、制备效率高、产物性能多样等优点, 随着对方向的深入研究, 有望实现任意组分的一维纳米材料的制备, 并推动和深化其在多个领域的实际应用.

参考文献

- 1 Wei Q, Xiong F, Tan S, Huang L, Lan EH, Dunn B, Mai L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1602300
- 2 Jin T, Han Q, Wang Y, Jiao L. *Small*, 2018, 14: 1703086
- 3 Yan C, Su B, Shi Y, Jiang L. *Nano Today*, 2019, 25: 13–26
- 4 Huo D, Kim MJ, Lyu Z, Shi Y, Wiley BJ, Xia Y. *Chem Rev*, 2019, 119: 8972–9073
- 5 Zhang DB, Zhao XJ, Seifert G, Tse K, Zhu J. *Natl Sci Rev*, 2019, 6: 532–539
- 6 Tong W, Huang B, Wang P, Shao Q, Huang X. *Natl Sci Rev*, 2020, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa088>
- 7 Zhao W, Zhang C, Geng F, Zhuo S, Zhang B. *ACS Nano*, 2014, 8: 10909–10919
- 8 Lei D, Benson J, Magasinski A, Bardichevsky G, Yushin G. *Science*, 2017, 355: 267–271
- 9 Rudra S, Nayak AK, Chakraborty R, Maji PK, Pradhan M. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 1836–1843
- 10 Guo D, Chen F, Zhang W, Cao R. *Sci Bull*, 2017, 62: 626–632
- 11 Yu Y, Shi Y, Zhang B. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1711–1721
- 12 Okubo M, Sugahara A, Kajiyama S, Yamada A. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 591–599
- 13 Zhao M, Xie X, Ren CE, Makaryan T, Anasori B, Wang G, Gogotsi Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702410
- 14 Lin H, Chen L, Lu X, Yao H, Chen Y, Shi J. *Sci China Mater*, 2019, 62: 662–670
- 15 Zhao W, Peng J, Wang W, Jin B, Chen T, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Small*, 2019, 15: 1901351
- 16 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- 17 Lei JC, Zhang X, Zhou Z. *Front Phys*, 2015, 10: 276–286
- 18 Zhu G, Ma L, Lin H, Zhao P, Wang L, Hu Y, Chen R, Chen T, Wang Y, Tie Z, Jin Z. *Nano Res*, 2019, 12: 1713–1719
- 19 Sun L, Xie J, Zhang L, Jiang R, Wu J, Fan L, Shao R, Chen Z, Jin Z. *FlatChem*, 2020, 20: 100152
- 20 Chaudhari NK, Jin H, Kim B, San Baek D, Joo SH, Lee K. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 24564–24579
- 21 Dong BX, Qiu F, Li Q, Shu SL, Yang HY, Jiang QC. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1152
- 22 Nersisyan HH, Lee JH, Ding JR, Kim KS, Manukyan KV, Mukasyan AS. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 63: 79–118

- 23 Qiu Z, Huang H, Du J, Tao X, Xia Y, Feng T, Gan Y, Zhang W. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8003–8008
- 24 Rafieerad A, Yan W, Sequiera GL, Sareen N, Abu-El-Rub E, Moudgil M, Dhingra S. *Adv Healthc Mater*, 2019, 8: 1970067
- 25 Montazeri K, Currie M, Verger L, Dianat P, Barsoum MW, Nabet B. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903271
- 26 Li L, Zhang M, Zhang X, Zhang Z. *J Power Sources*, 2017, 364: 234–241
- 27 Low J, Zhang L, Tong T, Shen B, Yu J. *J Catal*, 2018, 361: 255–266
- 28 Dong Y, Zheng S, Qin J, Zhao X, Shi H, Wang X, Chen J, Wu ZS. *ACS Nano*, 2018, 12: 2381–2388
- 29 Lian P, Dong Y, Wu ZS, Zheng S, Wang X, Sen Wang X, Sun C, Qin J, Shi X, Bao X. *Nano Energy*, 2017, 40: 1–8
- 30 Yuan W, Cheng L, An Y, Wu H, Yao N, Fan X, Guo X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 8976–8982
- 31 Bavykin D, Friedrich J, Walsh F. *Adv Mater*, 2006, 18: 2807–2824
- 32 Kolen'ko YV, Kovnir KA, Gavrilov AI, Garshev AV, Meskin PE, Churagulov BR, Bouchard M, Colbeau-Justin C, Lebedev OI, Van Tendeloo G, Yoshimura M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20303–20309
- 33 Du GH, Chen Q, Han PD, Yu Y, Peng LM. *Phys Rev B*, 2003, 67: 035323
- 34 Sun X, Chen X, Li Y. *Inorg Chem*, 2002, 41: 4996–4998
- 35 Katogi A, Kubota K, Chihara K, Miyamoto K, Hasegawa T, Komaba S. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 3630–3635
- 36 Dong Y, Wu ZS, Zheng S, Wang X, Qin J, Wang S, Shi X, Bao X. *ACS Nano*, 2017, 11: 4792–4800
- 37 Dong S, Shen L, Li H, Pang G, Dou H, Zhang X. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3703–3710
- 38 Zhang CJ, Kim SJ, Ghidui M, Zhao MQ, Barsoum MW, Nicolosi V, Gogotsi Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4143–4151
- 39 Huang J, Meng R, Zu L, Wang Z, Feng N, Yang Z, Yu Y, Yang J. *Nano Energy*, 2018, 46: 20–28
- 40 Lan Y, Lu Y, Ren Z. *Nano Energy*, 2013, 2: 1031–1045
- 41 Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWW, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH, Dionysiou DD. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 331–349
- 42 Wang X, Li Z, Shi J, Yu Y. *Chem Rev*, 2014, 114: 9346–9384
- 43 Tian J, Zhao Z, Kumar A, Boughton RI, Liu H. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6920–6937
- 44 Cao M, Wang F, Wang L, Wu W, Lv W, Zhu J. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A3933–A3942
- 45 Li N, Jiang Y, Zhou C, Xiao Y, Meng B, Wang Z, Huang D, Xing C, Peng Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 38116–38125
- 46 Aneke M, Wang M. *Appl Energy*, 2016, 179: 350–377
- 47 Hannan MA, Hoque MM, Mohamed A, Ayob A. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 69: 771–789
- 48 Gallo AB, Simões-Moreira JR, Costa HKM, Santos MM, Moutinho dos Santos E. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 65: 800–822
- 49 Zhao CZ, Duan H, Huang JQ, Zhang J, Zhang Q, Guo YG, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1286–1299
- 50 Liu J, Zhang L, Li H, Zhao P, Ren P, Shi W, Cheng P. *Sci China Chem*, 2019, 62: 602–608
- 51 Xiao Y, Zhu Y, Yao H, Wang P, Zhang X, Li H, Yang X, Gu L, Li Y, Wang T, Yin Y, Guo X, Zhong B, Guo Y. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803978
- 52 Zhang W, Zhang F, Ming F, Alshareef HN. *EnergyChem*, 2019, 1: 100012
- 53 Ma L, Gao X, Zhang W, Yuan H, Hu Y, Zhu G, Chen R, Chen T, Tie Z, Liu J, Wu T, Jin Z. *Nano Energy*, 2018, 53: 91–96
- 54 Li H, Peng L, Zhu Y, Chen D, Zhang X, Yu G. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3399–3405
- 55 Fu S, Ni J, Xu Y, Zhang Q, Li L. *Nano Lett*, 2016, 16: 4544–4551
- 56 Long H, Zeng W, Wang H, Qian M, Liang Y, Wang Z. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700634
- 57 Zhong W, Tao M, Tang W, Gao W, Yang T, Zhang Y, Zhan R, Bao SJ, Xu M. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122209
- 58 Ding J, Zhang H, Zhou H, Feng J, Zheng X, Zhong C, Paek E, Hu W, Mitlin D. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900429
- 59 Pramudita JC, Sehrawat D, Goonetilleke D, Sharma N. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602911
- 60 Ji B, Zhang F, Song X, Tang Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700519
- 61 Rana M, Ahad SA, Li M, Luo B, Wang L, Gentle I, Knibbe R. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 289–310
- 62 Zhang M, Chen W, Xue L, Jiao Y, Lei T, Chu J, Huang J, Gong C, Yan C, Yan Y, Hu Y, Wang X, Xiong J. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903008
- 63 Sun YZ, Huang JQ, Zhao CZ, Zhang Q. *Sci China Chem*, 2017, 60: 1508–1526
- 64 Huang JQ, Zhang Q, Wei F. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 127–145

- 65 Fang R, Zhao S, Pei S, Qian X, Hou PX, Cheng HM, Liu C, Li F. *ACS Nano*, 2016, 10: 8676–8682
- 66 Wang G, Zhang L, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
- 67 Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 7484–7539
- 68 Luo M, Yang S, Li H. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 31–44
- 69 Wang L, Xie X, Dinh KN, Yan Q, Ma J. *Coord Chem Rev*, 2019, 397: 138–167
- 70 Liu Y, Zeng Z, Sharma RK, Gbewonyo S, Allado K, Zhang L, Wei J. *J Power Sources*, 2019, 409: 1–5
- 71 Tian Y, Que W, Luo Y, Yang C, Yin X, Kong LB. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5416–5425
- 72 Xu J, Yang N, Heuser S, Yu S, Schulte A, Schönherr H, Jiang X. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803623
- 73 Strauss V, Marsh K, Kowal MD, El-Kady M, Kaner RB. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704449
- 74 Xu B, Wang H, Zhu Q, Sun N, Anasori B, Hu L, Wang F, Guan Y, Gogotsi Y. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 128–136
- 75 Li WH, Ding K, Tian HR, Yao MS, Nath B, Deng WH, Wang Y, Xu G. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702067
- 76 Jiao Y, Pei J, Yan C, Chen D, Hu Y, Chen G. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13344–13351
- 77 Li L, Lu F, Xue R, Ma B, Li Q, Wu N, Liu H, Yao W, Guo H, Yang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 26355–26363
- 78 Khayum M A, Vijayakumar V, Karak S, Kandambeth S, Bhadra M, Suresh K, Acharambath N, Kurungot S, Banerjee R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 28139–28146
- 79 Zhao W, Wang W, Peng J, Chen T, Jin B, Liu S, Huang W, Zhao Q. *Dalton Trans*, 2019, 48: 9631–9638
- 80 Qin L, Jiang J, Tao Q, Wang C, Persson I, Fahlman M, Persson POÅ, Hou L, Rosen J, Zhang F. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 5467–5475
- 81 He Y, He Q, Wang L, Zhu C, Golani P, Handoko AD, Yu X, Gao C, Ding M, Wang X, Liu F, Zeng Q, Yu P, Guo S, Yakobson BI, Wang L, Seh ZW, Zhang Z, Wu M, Wang QJ, Zhang H, Liu Z. *Nat Mater*, 2019, 18: 1098–1104
- 82 Xia Z, Guo S. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3265–3278
- 83 Huang H, Yan M, Yang C, He H, Jiang Q, Yang L, Lu Z, Sun Z, Xu X, Bando Y, Yamauchi Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903415
- 84 Hossain MD, Liu Z, Zhuang M, Yan X, Xu GL, Gadre CA, Tyagi A, Abidi IH, Sun CJ, Wong H, Guda A, Hao Y, Pan X, Amine K, Luo Z. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803689
- 85 Liang J, Wang C, Zhao P, Wang Y, Ma L, Zhu G, Hu Y, Lu Z, Xu Z, Ma Y, Chen T, Tie Z, Liu J, Jin Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 6084–6089
- 86 Wan X, Wu HB, Guan BY, Luan D, Lou XWD. *Adv Mater*, 2018, 32: 1901349
- 87 Zhao L, Dong B, Li S, Zhou L, Lai L, Wang Z, Zhao S, Han M, Gao K, Lu M, Xie X, Chen B, Liu Z, Wang X, Zhang H, Li H, Liu J, Zhang H, Huang X, Huang W. *ACS Nano*, 2017, 11: 5800–5807
- 88 Peng J, Chen X, Ong WJ, Zhao X, Li N. *Chem*, 2019, 5: 18–50
- 89 Xue Q, Pei Z, Huang Y, Zhu M, Tang Z, Li H, Huang Y, Li N, Zhang H, Zhi C. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20818–20823
- 90 Chen L, Lin Y, Fu J, Xie J, Chen R, Zhang H. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 3307–3314
- 91 Hursán D, Samu AA, Janovák L, Artyushkova K, Asset T, Atanassov P, Janáky C. *Joule*, 2019, 3: 1719–1733
- 92 Yoon Suk Lee L, Wong KY. *Chem*, 2017, 3: 717–718
- 93 Wang Y, Zhou W, Jia R, Yu Y, Zhang B. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5350–5354
- 94 Jia R, Wang Y, Wang C, Ling Y, Yu Y, Zhang B. *ACS Catal*, 2020, 10: 3533–3540
- 95 Wang Y, Wang J, Han G, Du C, Deng Q, Gao Y, Yin G, Song Y. *Ceramics Int*, 2019, 45: 2411–2417
- 96 Wu J, Wu Z, Xu H, Wu Q, Liu C, Yang BR, Gui X, Xie X, Tao K, Shen Y, Miao J, Norford LK. *Mater Horiz*, 2019, 6: 595–603
- 97 Zhong Y, Li WW, Zhao X, Jiang X, Lin S, Zhen Z, Chen W, Xie D, Zhu H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 13441–13449
- 98 Ahmed F, Azhari A, Marzbanrad E, Liravi F, Ali U, Pope MA, Toyserkani E. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30: 8980–8988
- 99 Afsar MF, Rafiq MA, Jamil A, Fareed S, Siddique F, Tok AIY, Hasan MM. *ACS Omega*, 2019, 4: 2030–2039
- 100 Pascariu P, Airinei A, Oлару N, Petrila I, Nica V, Sacarescu L, Tudorache F. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 222: 1024–1031
- 101 Chappanda KN, Shekhah O, Yassine O, Patole SP, Eddaoudi M, Salama KN. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 257: 609–619
- 102 Liao H, Guo X, Wan P, Yu G. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904507
- 103 Shin J, Jeong B, Kim J, Nam VB, Yoon Y, Jung J, Hong S, Lee H, Eom H, Yeo J, Choi J, Lee D, Ko SH. *Adv Mater*, 2020, 32: 2070014
- 104 Kalambate PK, Gadhari NS, Li X, Rao Z, Navale ST, Shen Y, Patil VR, Huang Y. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 120: 115643
- 105 Ying YL, Cao C, Hu YX, Long YT. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 450–452

- 106 Zhao WN, Yun N, Dai ZH, Li YF. *RSC Adv*, 2020, 10: 1261–1270
- 107 Kim SJ, Koh HJ, Ren CE, Kwon O, Maleski K, Cho SY, Anasori B, Kim CK, Choi YK, Kim J, Gogotsi Y, Jung HT. *ACS Nano*, 2018, 12: 986–993
- 108 Li T, Chen L, Yang X, Chen X, Zhang Z, Zhao T, Li X, Zhang J. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 1022–1027
- 109 Kim H, Kim G, Kim T, Lee S, Kang D, Hwang MS, Chae Y, Kang S, Lee H, Park HG, Shim W. *Small*, 2018, 14: 1870032

Preparation and application of one-dimensional nanomaterials derived from titanium carbide

Weiwei Zhao^{1,2}, Beibei Jin¹, Mengyue Jiang¹, Shujuan Liu¹, Qiang Zhao^{1*}

¹ Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Jiangsu Key Laboratory for Biosensors, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: iamqzhao@njupt.edu.cn)

Abstract: Titanium carbide is defined as a kind of two-dimensional (2D) layered metal carbide. In previous research, 2D ultrathin titanium carbide nanosheets are susceptible to closely pack together, which reduces the specific surface area and active sites, further limiting the improvement of performance. In comparison, titanium carbide derived one-dimensional (1D) nanostructures have the larger aspect ratios, higher specific surface areas and more active sites, which can effectively avoid the tight stacking, further improving the ion conductivity, promoting the sufficient contacts between active materials and electrolytes, shortening response time, improving ion/electron transport and extending the cycle life. This article outlines the preparation and mechanism analysis of 1D nanomaterials derived from titanium carbide (including titanium carbide nanoribbons, titanate nanoribbons and titanium dioxide nanowires), and summarizes the applications of 1D nanomaterials in energy storage including sodium ion batteries, potassium ion batteries and supercapacitors, electrocatalysis and sensor. At the same time, the existing scientific issues are pointed out and the potential development directions of future research in this field are also prospected.

Keywords: titanium carbide, chemical transformation, one-dimensional nanomaterials, energy storage, electrocatalysis, sensor

doi: [10.1360/SSC-2020-0073](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0073)