交联网络结构 Ti_3C_2 纳米线的制备及其在锂硫电池中的应用

张锦[†], 李嘉琪[†], 岳文博^{*}

北京师范大学化学学院, 能量转换与储能北京市重点实验室, 北京 100875

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: wbyue@bnu.edu.cn

2021-12-18 收稿, 2022-01-17 修回, 2022-02-07 接受, 2022-03-08 网络版发表

国家自然科学基金(21975030)资助

摘要 锂硫电池因其能量密度高、成本低等优势被认为是最具希望的下一代储能器件之一, 然而其正极材料的发展和应用仍面临诸多挑战. 本文通过将剥离的 Ti_3C_2 纳米片在 NaOH 溶液中刻蚀得到具有交联结构的 Ti_3C_2 纳米线, 并利用熔融浸渍法负载硫颗粒, 用作锂硫电池的正极材料. 具有极性表面的 Ti_3C_2 可有效捕获多硫化锂中间体, 从而抑制多硫化锂的穿梭效应. 与 Ti_3C_2 纳米片相比, 具有交联网络状结构的 Ti_3C_2 纳米线具有更大的比表面积和多孔结构, 可以有效提供固硫所需的空间, 并容纳硫在锂化过程中的体积膨胀. 其较大的比表面积有利于 Ti_3C_2 纳米线对多硫化锂的捕获, 其多孔结构有利于锂离子的扩散. Ti_3C_2 纳米线/硫复合物展现出优异的电化学性能, 在0.2 C的倍率下, 100次循环后, 其可逆容量为 658 mAh g^{-1} ; 在1 C倍率下, 300次循环后, Ti_3C_2 纳米线/硫复合物仍能保持 436 mAh g^{-1} 的可逆容量.

关键词 Ti_3C_2 纳米线, 交联网络结构, 高比表面积, 穿梭效应, 锂硫电池

随着科技日新月异的发展, 可穿戴设备、便携式电子设备、电动汽车等应用愈发广泛, 这便对可充电电池的容量和寿命提出了更高的要求. 锂硫电池具有理论能量密度高(2567 Wh kg^{-1})、质量轻、活性物质硫成本低且来源广泛等优点而受到广泛关注, 被认为是一种很有前景的可充电电池技术^[1~3]. 然而, 硫的导电性差、循环过程中体积膨胀较大、形成的多硫化物中间体易溶于电解质中而发生穿梭效应等问题制约了锂硫电池的商业化应用. 利用具有特殊结构和功能的主体材料负载硫有望改善硫正极的缺陷^[4~6]. 因此, 理想的硫正极主体材料应具有以下特点: (1) 高导电性, 与单质硫复合后可提升硫正极的导电性; (2) 具有一定的空间结构来容纳硫在锂化过程中的体积膨胀, 如多

孔结构或中空结构; (3) 极性表面, 可以捕获可溶性的多硫化物, 从而抑制穿梭效应; (4) 催化活性, 能够促进多硫化锂的转化反应^[7~10].

近年来, 一种新型二维层状材料: 过渡金属碳/氮化合物(MXene)备受关注. 其化学式可写成 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n=1\sim3$), 其中M是过渡金属, X是C和/或N, T是表面官基团如O, OH, F等^[11,12]. 其中, 利用 Ti_3AlC_2 与HF反应选择性刻蚀掉Al得到的 Ti_3C_2 纳米片, 因具有优良的导电性、亲水性和可调的化学表面等优点, 被广泛用于超级电容器、锂离子电池、锂硫电池和生物传感器等领域^[13~15]. 然而, 二维MXene纳米片容易叠加在一起使比表面积下降, 并遮蔽了催化反应的活性位点, 影响其在催化和能源领域的应用. 利用在碱液中的刻蚀可以使

引用格式: 张锦, 李嘉琪, 岳文博. 交联网络结构 Ti_3C_2 纳米线的制备及其在锂硫电池中的应用. 科学通报, 2022, 67: 2431–2440

Zhang J, Li J Q, Yue W B. Preparation of Ti_3C_2 nanowires with cross-linked network structure and its application in lithium-sulfur batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2431–2440, doi: [10.1360/TB-2021-1322](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1322)

Ti_3C_2 纳米片转化成交联结构的 Ti_3C_2 纳米线或纳米带,从而避免因团聚而导致的比表面积下降或活性位点的遮蔽^[16,17]。例如, Dong等人^[18]将手风琴状的多层 Ti_3C_2 与KOH反应,制备了三维结构的交联 Ti_3C_2 纳米带,并用作锂硫电池硫正极的主体材料。该 Ti_3C_2 纳米带具有互相贯通的孔通道和高的比表面积,保证了硫的高负载量和快速的离子扩散,从而提升硫正极的电化学性能。此外,利用 Ti_3C_2 纳米片作为夹层覆盖在聚丙烯隔膜上,通过化学吸收和物理阻塞来抑制多硫化锂的穿梭效应。Dong等人^[19]还通过水热条件下同时氧化和碱化多层 Ti_3C_2 制备了超薄 $\text{NaTi}_{1.5}\text{O}_{8.3}$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米带,并用作钠钾离子电池的负极。测试结果显示该材料具有较高的可逆容量和长循环稳定性,其优秀的电化学性能归结于该材料具有的合适的层间距和开放的孔结构。Lian等人^[20]也利用多层 Ti_3C_2 与KOH反应制备了具有三维互连结构的 Ti_3C_2 纳米带,其结构有利于提升离子的反应动力学,从而展现出优异的存储性能。由此可知,对 Ti_3C_2 纳米片的结构改性有助于其作为储能器件电极材料的性能提升。

目前报道的通过碱化处理 Ti_3C_2 的工作均采用手风琴状多层 Ti_3C_2 纳米颗粒为前驱体,在本课题组前期研究中发现,碱液对多层 Ti_3C_2 纳米颗粒的刻蚀效果较弱,很难得到完整的 Ti_3C_2 纳米线,而是表面被刻蚀的 Ti_3C_2 纳米线/纳米片复合物(Ti_3C_2 -NWS)。因此,本文采用剥离的 Ti_3C_2 纳米片(Ti_3C_2 -NS)为前驱体,在NaOH溶液中进行刻蚀,制备具有厚度较薄的三维交联网络结构的 Ti_3C_2 纳米线(Ti_3C_2 -NW),并通过熔融浸渍法得到 Ti_3C_2 纳米线/硫复合物(Ti_3C_2 -NW@S),作为锂硫电池的正极材料。 Ti_3C_2 -NW具有开放的多孔结构,不仅可以有效封装单质硫,并提供足够的空间容纳硫的体积膨胀,而且有利于离子的扩散和物质传输。此外,其较大的比表面积可以暴露更多的活性位点,提高与多硫化锂的相互作用。因此, Ti_3C_2 -NW@S展现出较好的电化学性能,在0.2 C的倍率下,100次循环后,其可逆容量为658 mAh g⁻¹,远高于 Ti_3C_2 -NWS/硫复合物(Ti_3C_2 -NWS@S)的可逆容量(495 mAh g⁻¹)。在1 C倍率下,300次循环后, Ti_3C_2 -NW@S仍能保持436 mAh g⁻¹的可逆容量。

1 实验

(i) 试剂与仪器。盐酸(分析纯,北京化工厂),氟化锂(分析纯,北京化工厂), Ti_3AlC_2 (200目,吉林省一一科

技有限公司),去离子水、氢氧化钠(分析纯,北京化工厂)、聚偏氟乙烯(PVDF, 5%(质量百分比), Sigma Aldrich公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 电子级,阿拉丁试剂有限公司), Gamry Interface 1000电化学工作站。

(ii) 材料的制备。 Ti_3C_2 纳米片的制备: 首先将1 g LiF加入至20 mL 9 mol L⁻¹的盐酸溶液中,充分搅拌使其溶解完全。将1 g Ti_3AlC_2 固体粉末缓慢加入上述溶液中,在35°C下反应24 h。反应结束后,用去离子水对所得产物进行洗涤直至上层清液的pH为6。随后将所得到的沉淀物分散在100 mL去离子水中,在Ar气氛中超声2 h后,再在3500 r min⁻¹下离心30 min,得到含 Ti_3C_2 纳米片的胶体溶液,下层沉淀为未剥离的多层 Ti_3C_2 颗粒。

Ti_3C_2 纳米线的制备: 向40 mL 3 mg mL⁻¹的 Ti_3C_2 纳米片胶体溶液中加入3.2 g NaOH,室温下磁力搅拌9 h,反应结束后用去离子水离心洗涤直至上层清液的pH为7,将沉淀物冷冻干燥即可得到交联网络结构的 Ti_3C_2 -NW。作为对照实验,将多层 Ti_3C_2 颗粒在同样条件下刻蚀,但反应时间延长至24 h,得到 Ti_3C_2 -NWS。

硫正极材料的制备: 将样品(Ti_3C_2 -NS, Ti_3C_2 -NW和 Ti_3C_2 -NWS)和升华硫研磨30 min使其充分混合,然后在Ar气氛中155°C下加热10 h。冷却至室温后,得到负载硫的 Ti_3C_2 复合材料,分别表示为 Ti_3C_2 -NW@S和 Ti_3C_2 -NWS@S。将活性材料、聚偏氟乙烯和Super P按质量比为8:1:1分散在NMP中,研磨均匀形成浆料。将浆料均匀地涂覆在涂碳铝箔上,在烘箱中80°C干燥12 h。

(iii) 材料的表征。采用X'pert Pro MPD衍射仪对样品进行X射线衍射(XRD)分析,以Cu靶K α 为入射光源,扫描范围为5°~80°,扫描速率为5(°) min⁻¹。HITACHI S-8010扫描电子显微镜(SEM)用于表征样品形貌,加速电压为10 kV。FEI Talos F200S场发射透射电子显微镜上进行透射电子显微镜(TEM),高分辨透射电子显微镜(HRTEM)成像并采集扫描透射电子显微镜-X射线能谱(STEM-EDX),场加速电压为200 kV。ESCALAB 250Xi能谱仪在Mg K α 辐射下采集X射线光电子能谱(XPS),测定材料表面组成元素和化学价态。使用SDT Q600 (TA Instruments, USA)热分析仪在25~500°C,加热速率为10°C min⁻¹的N₂流中进行热重分析(TGA)。采用Quantachrome NOVA 2000e吸附分析仪分析样品在77 K下的N₂吸附和解吸特性。

(iv) 电化学性能测试。采用CR2030型硬币电池,以金属锂为负极,样品为正极,在氩气氛下,手套箱中组装电池。正极片中硫的负载量约为2.0 mg cm⁻²。电解

质采用体积比为1:1的乙二醇二甲醚(DME)和1,3-二氧戊环(DOL)混合溶剂, 锂盐为双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI, 1 mol L^{-1}), 含有2%的 LiNO_3 . 通过LAND CT2001A测试系统在室温下进行恒电流充电-放电测试, 电压范围为1.7~2.8 V(vs. Li^+/Li), 电流密度为0.2和1 C($1 \text{ C}=1675 \text{ mA g}^{-1}$). 在Gamry Interface 1000电化学工作站上进行循环伏安测试, 扫描范围为1.5~3.2 V, 扫描速率为 0.1 mV s^{-1} . 在Gamry Interface 1000电化学工作站上进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 频率范围为

$0.01\sim 10^6 \text{ Hz}$, AC振幅为5 mV.

2 结果与讨论

2.1 形貌结构表征

首先通过SEM观察不同种类的 Ti_3C_2 前驱体刻蚀得到的 Ti_3C_2 纳米线. 图1(a)为剥离的 Ti_3C_2 纳米片的SEM图, 可以清楚地观察到表面平整且具有超薄厚度的二维纳米片结构, 横向尺寸从几百纳米到几微米不等, 表

图1 Ti_3C_2 纳米片(a)、 Ti_3C_2 -NW(b)、多层 Ti_3C_2 颗粒(c)、 Ti_3C_2 -NWS(d, e)的SEM图以及 Ti_3C_2 -NW和 Ti_3C_2 -NWS的氮气吸脱附等温线(f)
Figure 1 SEM images of Ti_3C_2 nanosheets (a), Ti_3C_2 -NW (b), multilayer Ti_3C_2 particles (c), and Ti_3C_2 -NWS (d, e), and N_2 adsorption-desorption isotherms of Ti_3C_2 -NW and Ti_3C_2 -NWS (f)

明成功合成 Ti_3C_2 纳米片^[21]. 图1(b)为将 Ti_3C_2 纳米片在浓度为 2 mol L^{-1} 的NaOH溶液中刻蚀9 h后样品的SEM图, 得到的 Ti_3C_2 -NW具有交联的网络状结构, 互相贯穿的孔结构. 图1(c)为未剥离的层状 Ti_3C_2 颗粒, 可以看到明显的手风琴状层结构. 由于碱液对未剥离的 Ti_3C_2 颗粒的刻蚀效果较弱, 延长刻蚀时间至24 h, 可以观察到刻蚀后的 Ti_3C_2 -NWS样品为表面被刻蚀成交联网络状结构的纳米线和下层纳米片的复合结构(图1(d)), 在高分辨SEM图中(图1(e))可以观察到明显的孔结构, 但刻蚀程度相比 Ti_3C_2 -NW较低. 由于 Ti_3C_2 -NWS中仍存在未被刻蚀的 Ti_3C_2 层, 导致孔道结构没有完全相互贯穿, 且比表面积也要低于 Ti_3C_2 -NW. 为了证实这点, 利用氮气吸脱附技术对两个样品进行表征, 两个样品均展现出介孔结构的IV型等温线(图1(f)), 但 Ti_3C_2 -NW的比表面积为 $124.6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 远高于 Ti_3C_2 -NWS的比表面积($52.7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). 上述结果也预示着具有更高比表面和更大孔容结构优势的 Ti_3C_2 -NW会有更好的电化学性能.

随后对 Ti_3C_2 -NW固硫前后的样品进行TEM表征, 可以观察到 Ti_3C_2 纳米线的交联网络状结构(图2(a)), 纳

米线的宽度为5~10 nm, 与SEM表征结果一致. 通过熔融浸渍法固硫后的样品如图2(b)所示, Ti_3C_2 -NW的交联孔道消失, 而且在 Ti_3C_2 -NW的外表面没有发现明显的硫颗粒, 表明硫颗粒完全填充到 Ti_3C_2 -NW的孔道中. 为了进一步证明硫颗粒填充到 Ti_3C_2 -NW的孔道中, 利用HRTEM对 Ti_3C_2 -NW@S进行表征(图2(c)). 图中可以观察到晶格条纹, 间距为0.343 nm, 与硫的(026)晶面的面间距一致, 说明硫颗粒成功负载在 Ti_3C_2 -NW的孔道内. 对固硫前后的 Ti_3C_2 -NW进行XRD表征(图2(d)). Ti_3C_2 -NW在约 7.0° 出现了明显的特征峰, 归属于 Ti_3C_2 的(002)晶面, 对应 Ti_3C_2 沿z轴方向的层间距($12.7\text{ \AA}$). 考虑到 Ti_3C_2 -NW是由剥离的薄层 Ti_3C_2 纳米片制备, 该特征峰的出现代表纳米线沿z轴方向的叠加. 此外, 在约 36.0° 、 41.8° 和 61.0° 出现的特征峰分别对应 Ti_3C_2 的(103)、(105)和(110)晶面^[22]. Ti_3C_2 -NW@S的XRD图中分别显示了 Ti_3C_2 -NW和单质硫的特征峰, 无其他的杂质峰^[23]. 值得注意的是, XRD图中对应 Ti_3C_2 -NW(002)晶面的特征峰消失, 而(110)晶面的特征峰减弱, 表明固硫后 Ti_3C_2 -NW叠加产生的有序层结构被破坏^[24].

图2 Ti_3C_2 -NW(a)和 Ti_3C_2 -NW@S(b)的TEM图、 Ti_3C_2 -NW@S(c)的HRTEM图以及 Ti_3C_2 -NW和 Ti_3C_2 -NW@S的XRD图(d)

Figure 2 TEM images of Ti_3C_2 -NW (a) and Ti_3C_2 -NW@S (b), HRTEM image of Ti_3C_2 -NW@S (c), and XRD patterns of Ti_3C_2 -NW and Ti_3C_2 -NW@S (d)

图3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的STEM-HAADF图(a)以及C、O、S、Ti元素的元素分布图(b~e)

Figure 3 STEM-HAADF image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ (a) and the corresponding EDX mapping image of C, O, S, and Ti elements (b~e)

如图3所示, 通过STEM-EDX进一步观察单质硫在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 中的分散性. 由HAADF-STEM图(图3(a))可以观察到样品中存在不同亮度区域, 代表硫在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 中的分布. S元素的元素分布图与C、O和Ti元素的元素分布图基本重合(图3(b)~(e)), 代表单质硫均匀的

分散在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 的交联网络中. 单质硫在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 中均匀的分散有利于锂化过程中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 对多硫化锂中间体的捕获, 从而抑制多硫化锂的穿梭效应.

通过XPS表征进一步分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的化学组成和相互作用. 图4(a)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的全

图4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的XPS全谱图(a)和高分辨Ti 2p谱图(b), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的高分辨S 2p(c)、O 1s(d)、F 1s(e)谱图和TGA图(f)
Figure 4 XPS survey (a) and high-resolution Ti 2p XPS spectra (b) of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$, and high-resolution S 2p (c), O 1s (d), F 1s (e) XPS spectra and TGA curve (f) of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$

谱图, 观察到构成 Ti_3C_2 的Ti元素和C元素的特征峰, O元素和F元素特征峰的出现归结于 Ti_3C_2 表面端基官能团($-\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$)^[12]. 固硫后的样品中出现S元素的特征峰, 进一步说明单质硫成功负载在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 中. 两个样品的Ti 2p高分辨能谱图(图4(b))显示了多个和Ti相关的特征峰, 分别对应Ti(II)-C(455.5和461.3 eV)和Ti-O(458.5和464.2 eV). 相比之下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在456.8 eV处还出现了Ti-S峰^[25,26], 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 边缘的Ti和S发生相互作用, 从而有效的固硫. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的S 2p高

分辨能谱图(图4(c))显示在163.5和164.8 eV处出现重叠峰, 分别对应单质硫的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$. 在161.5 eV的特征峰表明存在Ti-S键, 进一步证明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 上的Ti与S的相互作用. 此外, 在168.5 eV的峰表明样品中还形成了硫酸盐类物质, 在其他锂硫电池的文章中也会观察到该物质的存在^[27]. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的O 1s高分辨能谱图(图4(d))可以分成位于529.5和531.0 eV处的两个峰, 分别对应于Ti-O和Ti-OH键, 是常见的位于 Ti_3C_2 表面的含氧官能团^[20]. F 1s高分辨能谱图(图4(e))中的峰则由685.0

和686.4 eV的两个峰构成, 分别对应F-Ti和F-Al键, 其中F-Ti键代表另一种 Ti_3C_2 表面的官能团^[11]. 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 样品进行TGA分析, 图4(f)中显示的TGA曲线的失重是27%(重量百分比), 但由于在加热过程中 Ti_3C_2 会失去含氧官能团而导致失重, 测试结果为6%(重量百分比), 因此换算后硫的负载量约为71%(重量百分比).

2.2 电化学性能

为了探索刻蚀后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS}$ 作为主体材料对硫的电化学性能的影响, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的电化学性能进行测试. 图5(a)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的循环伏安(CV)曲线, 两个样品都表现出两个明显的还原峰(~ 2.28 和 ~ 1.99 V), 分别对应于 S_8 转化为可溶性 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$)和 Li_2S_n 转化为不溶性 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的过程, 同时可以观察到一个氧化峰(~ 2.50 V), 对应 Li_2S 氧化为 S_8 的过程^[28,29]. 此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的还原峰相比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的还原峰向高电压偏移, 而其氧化峰向低电压偏移, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 构成的电池的极化较小, 暗示 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 相比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS}$ 作为主体材料更能促进单质硫的转化. 为了探索

硫在两个主体材料上的氧化还原反应速度, 对两个样品进行了EIS测试. 图5(b)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的Nyquist曲线, 由两个半圆和一条斜线构成, 其中位于高频区的第二个半圆的大小与样品和电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct})有关, 可以反映单质硫的氧化还原反应速度^[30]. 通过对Nyquist曲线进行拟合可以计算出两个样品的 R_{ct} 值. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的 R_{ct} 为7.35 Ω , 远低于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的 R_{ct} (28.38 Ω), 表明硫在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 上有更快的转化速度. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 具有的高比表面和交联网络结构可以缩短锂离子的迁移路径, 促进多硫化锂的转化反应, 然而, 由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS}$ 中未被刻蚀的 Ti_3C_2 层的存在, 导致其比表面积略低, 且阻塞离子通道, 影响了硫在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS}$ 上的转化速度.

对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NS@S}$ 在不同倍率下的循环性能进行测试, 图5(c)为这三个样品在0.2 C倍率下的循环性能. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的首次放电容量为929 mAh g^{-1} , 远高于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的首次放电容量(743 mAh g^{-1}). 经过100次循环后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 的放电容量衰减为658 mAh g^{-1} , 但仍高于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的首次放电容量(495 mAh g^{-1}). 两个样品在低倍率下的

图5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 的CV图(a)和循环两圈后的EIS图(b), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NS@S}$ 在0.2 C倍率下的循环性能(c), 以及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在1 C倍率下的循环性能图(d)

Figure 5 CVs of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ (a), electrochemical impedance spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ after two cycles (b), cycle performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NWS@S}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NS@S}$ at 0.2 C (c), and cycle performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ at 1 C (d)

循环性能对比验证了我们之前的猜想, 即 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 具有更高的比表面积和更多的表面活性位点, 有利于对多硫化锂的捕获, 并促进多硫化锂的转化反应, 从而更好地抑制穿梭效应的发生; 其具有交联网络状结构也有利于锂离子的迁移, 因此 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 展现出更好的循环性能. 为了证明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 在结构上的优势, 用未刻蚀的 Ti_3C_2 纳米片负载硫($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NS@S}$)并进行循环性能测试, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NS@S}$ 的首次放电容量为 649 mAh g^{-1} , 经过100次循环后衰减为 422 mAh g^{-1} . 由此可见, 对 Ti_3C_2 纳米片形貌结构的调控可以有效地提升其作为锂硫电池硫正极主体材料的性能. 随后, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在高倍率下的长循环性能进行测试, 图5(d)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在1 C倍率下300圈的长循环性能. 结果表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在高倍率下的放电容量略有下降, 但在300次循环后仍能维持在 436 mAh g^{-1} , 其库伦效率也接近100%. 此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW@S}$ 在高倍率下展现出优异的循环稳定性, 300次循环后容量维持率为103%, 放电容量的略微提升可归结于在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 交联网络结构较深处的单质硫在多次循环后被重新活化. 电化学性能测试结果表

明, 以剥离的 Ti_3C_2 纳米片为前驱体刻蚀得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-NW}$ 更适合作为硫正极的主体材料, 从而大幅度提升单质硫的电化学性能.

3 结论

通过在 NaOH 碱液中的刻蚀对 Ti_3C_2 纳米片的形貌结构进行调控, 从而提升其作为锂硫电池硫正极的主体材料的性能. 结果表明, 刻蚀后的 Ti_3C_2 为交联网络状结构的纳米线, 具有较大的比表面积和开放的互相贯穿的孔结构, 该结构不仅可以有效地封装单质硫, 并提供硫体积膨胀所需的空间, 而且可以促进锂离子的迁移, 并有效捕获多硫化锂, 在加快多硫化锂转化反应的同时, 抑制多硫化锂的穿梭效应. 此外, 我们还研究了 Ti_3C_2 前驱体对刻蚀效果的影响, 如果采用未剥离的多层 Ti_3C_2 颗粒做前驱体进行碱液刻蚀, 刻蚀效果较差, 在延长反应时间后, 仍有部分 Ti_3C_2 层没有被刻蚀成纳米线, 从而导致固硫后的性能略微降低. 因此, 选择合适的前驱体进行碱液刻蚀有望优化 Ti_3C_2 纳米线作为主体材料的性能.

参考文献

- Li M L, Huang J K, Assen A, et al. Metal-organic framework-based separators for enhancing Li-S battery stability: Mechanism of mitigating polysulfide diffusion. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2362–2367
- Ma G Q, Wen Z Y, Jin J, et al. Enhanced cycle performance of Li-S battery with a polypyrrole functional interlayer. *J Power Sources*, 2014, 267: 542–546
- Chen X, Guo R, Liu Q, et al. Improved lithium storage performance of sulfur loaded by CMK-3 with a tailored hierarchical pore structure. *J Solid State Electrochem*, 2021, 25: 2503–2511
- Liu Z, Zheng X, Luo S L, et al. High performance Li-S battery based on amorphous NiS_2 as the host material for the S cathode. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13395–13399
- Diao Y, Xie K, Xiong S Z, et al. Shuttle phenomenon—The irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery. *J Power Sources*, 2013, 235: 181–186
- Deng N P, Liu Y, Li Q X, et al. Functional mechanism analysis and customized structure design of interlayers for high performance Li-S battery. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 314–349
- Evers S, Yim T, Nazar L F. Understanding the nature of absorption/adsorption in nanoporous polysulfide sorbents for the Li-S battery. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 19653–19658
- Liu J, Galpaya D, Yan L J, et al. Exploiting a robust biopolymer network binder for an ultrahigh-areal-capacity Li-S battery. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 750–755
- Chung S H, Chang C H, Manthiram A. A core-shell electrode for dynamically and statically stable Li-S battery chemistry. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3188–3200
- Park K, Cho J H, Jang J H, et al. Trapping lithium polysulfides of a Li-S battery by forming lithium bonds in a polymer matrix. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2389–2395
- Kang R Y, Zhang Z Y, Guo L C, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with 2D transition metal carbides (MXenes) with ultralow loading. *Sci Rep*, 2019, 9: 9135
- Bai Y, Liu C L, Chen T T, et al. MXene-copper/cobalt hybrids via lewis acidic molten salts etching for high performance symmetric supercapacitors. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25318–25322

- 13 Liu Y T, Zhang P, Sun N, et al. Self-assembly of transition metal oxide nanostructures on MXene nanosheets for fast and stable lithium storage. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707334
- 14 Bao W Z, Liu L, Wang C Y, et al. Facile synthesis of crumpled nitrogen-doped MXene nanosheets as a new sulfur host for lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702485
- 15 Sinha A, Dhanjai, Zhao H M, et al. MXene: An emerging material for sensing and biosensing. *Trends Anal Chem*, 2018, 105: 424–435
- 16 Yuan W Y, Cheng L Y, An Y R, et al. MXene nanofibers as highly active catalysts for hydrogen evolution reaction. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 8976–8982
- 17 Song Y Z, Sun Z T, Fan Z T, et al. Rational design of porous nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene as a multifunctional electrocatalyst for Li-S chemistry. *Nano Energy*, 2020, 70: 10455
- 18 Dong Y F, Zheng S H, Qin J Q, et al. All-MXene-based integrated electrode constructed by Ti_3C_2 nanoribbon framework host and nanosheet interlayer for high-energy-density Li-S batteries. *ACS Nano*, 2018, 12: 2381–2388
- 19 Dong Y F, Wu Z S, Zheng S H, et al. Ti_3C_2 MXene-derived sodium/potassium titanate nanoribbons for high-performance sodium/potassium ion batteries with enhanced capacities. *ACS Nano*, 2017, 11: 4792–4800
- 20 Lian P C, Dong Y F, Wu Z S, et al. Alkalized Ti_3C_2 MXene nanoribbons with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium and potassium ion batteries. *Nano Energy*, 2017, 40: 1–8
- 21 Shuck C E, Sarycheva A, Anayee M, et al. Scalable synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *Adv Eng Mater*, 2020, 22: 1901241
- 22 Zhang P, Soomro R A, Guan Z R X, et al. 3D carbon-coated MXene architectures with high and ultrafast lithium/sodium-ion storage. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 163–171
- 23 Wang R, Yang J L, Chen X, et al. Highly dispersed cobalt clusters in nitrogen-doped porous carbon enable multiple effects for high-performance Li-S battery. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903550
- 24 Wang J, Chang Z, Ding B, et al. Universal access to two-dimensional mesoporous heterostructures by micelle-directed interfacial assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19570–19575
- 25 Du D J, Du Y E, Yue W B, et al. Lithium storage performance of {010}-faceted and [111]-faceted anatase TiO_2 nanocrystals. *J Cent South Univ*, 2019, 26: 1530–1539
- 26 Liu S T, Zhang C, Yue W B, et al. Graphene-based mesoporous SnO_2 nanosheets as multi-functional hosts for high performance lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 5009–5018
- 27 Liu S T, Zhang X Y, Wu S T, et al. Crepe cake structured layered double hydroxide/sulfur/graphene as a positive electrode material for Li-S batteries. *ACS Nano*, 2020, 14: 8220–8231
- 28 Liu X, Huang J Q, Zhang Q, et al. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601759
- 29 Li Y J, Zhan H, Liu S Q, et al. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 2945–2949
- 30 Xu Z X, Yue W B, Lin R, et al. Direct growth of SnO_2 nanocrystallites on electrochemically exfoliated graphene for lithium storage. *J Energy Storage*, 2019, 21: 647–656

Summary for “交联网络结构 Ti_3C_2 纳米线的制备及其在锂硫电池中的应用”

Preparation of Ti_3C_2 nanowires with cross-linked network structure and its application in lithium-sulfur batteries

Jin Zhang[†], Jiaqi Li[†] & Wenbo Yue^{*}*Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*[†] Equally contributed to this work^{*} Corresponding author, E-mail: wbyue@bnu.edu.cn

Lithium-sulfur batteries are considered as one of the most promising next-generation energy storage devices due to their high energy density and low cost, but their development and application still face many challenges such as the shuttle effect of lithium polysulfide. Recently, a new type of two-dimensional material, MXene (e.g., Ti_3C_2), has attracted much attention. The high specific surface area, high electrical conductivity and polar surface of Ti_3C_2 make it an ideal sulfur host for lithium-sulfur batteries. However, two-dimensional Ti_3C_2 nanosheets (Ti_3C_2 -NS) are easy to aggregate together, which reduces the contact area between them and sulfur, and results in the performance degradation of the sulfur electrode.

In this work, Ti_3C_2 nanowires (Ti_3C_2 -NW) with cross-linked structure are successfully synthesized by etching the exfoliated Ti_3C_2 nanosheets in NaOH solution. Subsequently, sulfur-loaded Ti_3C_2 -NW (Ti_3C_2 -NW@S) is prepared by the melt-impregnation method and used as the positive electrode material for lithium-sulfur batteries. Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) images show that Ti_3C_2 -NW is composed of cross-linked nanowires with a width of 5–10 nm, and sulfur particles are successfully loaded in the cross-linked network structure of Ti_3C_2 -NW. Moreover, the EDX element mapping images show that the elemental distribution of S is consistent with those of C, O and Ti, further confirming the high dispersion of sulfur particles in Ti_3C_2 -NW. Subsequently, Ti_3C_2 -NW is characterized by using nitrogen adsorption and desorption technique. The type IV isotherm indicates that Ti_3C_2 -NW has a mesoporous structure and its specific surface area is $124.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. XPS analysis proves the interaction between Ti atoms on the surface of Ti_3C_2 -NW and S atoms from sulfur particles because of the presence of Ti-S peak in the high-resolution Ti 2p and S 2p XPS spectra. The loading of sulfur in Ti_3C_2 -NW@S (~71 wt%) is determined by thermogravimetric analysis (TGA).

It is also found that the type of Ti_3C_2 precursor used for etching affects the structure of the product. Selecting the multilayer Ti_3C_2 particles as the Ti_3C_2 precursor for etching in NaOH solution can only obtain the composite of Ti_3C_2 nanowires and nanosheets (Ti_3C_2 -NWS). For comparison, sulfur-loaded Ti_3C_2 -NS (Ti_3C_2 -NS@S) and sulfur-loaded Ti_3C_2 -NWS (Ti_3C_2 -NWS@S) are prepared and used as the positive electrode material for lithium-sulfur batteries. The cyclic voltammogram of Ti_3C_2 -NW@S shows two reduction peaks and an oxidation peak, corresponding to lithiation of sulfur. Note that the potential difference of redox peak of Ti_3C_2 -NW@S is smaller than that of Ti_3C_2 -NWS@S, implying the smaller electrode polarization and faster redox reactions of sulfur within Ti_3C_2 -NW. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test results show that Ti_3C_2 -NW@S has lower charge transfer resistance ($R_{\text{ct}} = 7.35 \Omega$) than Ti_3C_2 -NWS@S ($R_{\text{ct}} = 28.38 \Omega$), also revealing the rapid reaction of sulfur with Li^+ on Ti_3C_2 -NW. Accordingly, compared to Ti_3C_2 -NS@S and Ti_3C_2 -NWS@S, Ti_3C_2 -NW@S exhibits better electrochemical performance, such as a reversible capacity of 658 mA h g^{-1} at 0.2 C after 100 cycles, and a capacity of 436 mA h g^{-1} at 1 C after 300 cycles. The superior electrochemical performance of Ti_3C_2 -NW@S is attributed to the large specific surface area and mesoporous structure of Ti_3C_2 -NW@S, which effectively provide the space for high loading of sulfur and accommodate the volume expansion of sulfur during the lithiation process. Moreover, the large surface area of Ti_3C_2 nanowires is conducive to capturing the lithium polysulfide and thereby suppressing the shuttle effect of lithium polysulfides. Meanwhile, the cross-linked structure is also favorable to the diffusion of lithium ions. This study shows that modifying the morphology and structure of Ti_3C_2 can effectively improve its electrochemical performance as the sulfur host for lithium-sulfur batteries and expand its application in other energy fields.

Ti_3C_2 nanowires, cross-linked network structure, high specific surface area, the shuttle effect, lithium-sulfur battery

doi: [10.1360/TB-2021-1322](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1322)