

微波蚀刻制备超薄柔性MXenes及其纳米复合材料 储钾机制

高嵩¹, 赵薇芳², 蒋青青^{1*}

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 赣锋锂业集团股份有限公司, 江西 新余 338025)

摘要 过渡金属碳/氮化物(MXenes)因其可调的层间距和高导电性, 被视为钾离子电池的理想电极候选材料. 但合成时间长和相邻层的自聚集限制了其实际应用. 采用微波蚀刻将蚀刻时间从几十小时缩短至30 min, 同时制备出了高质量的超薄柔性MXenes. 以柔性MXenes导电层为基底, 将碳球均匀支撑于层间, 并通过进一步的硫掺杂诱导了不同钛价态. 结果表明: 精心设计的S-C@Ti₃C₂T_x阳极在500 mA·g⁻¹的电流密度下, 循环400次后显示出327 mA·h·g⁻¹的优异可逆比容量. 这是首次将微波蚀刻分层的MXenes材料应用于钾离子充电电池研究中.

关键词 钾离子电池; 过渡金属碳/氮化物; 阳极; 碳化钛

中图分类号 O625.67; O643.3 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)02-0153-09

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240704

Preparation of ultrathin flexible MXenes by microwave-etching and their nanocomposites for superior potassium-storage

GAO Song¹, ZHAO Weifang², JIANG Qingqing^{1*}

(1 School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China; 2 Ganfeng Lithium Group Co., Ltd., Xinyu 338025, Jiangxi China)

Abstract MXenes have been explored as promising electrode candidates in potassium-ion battery owing to their tunable interlayer spacing and high conductivity. Nevertheless, the practical utilization of MXenes is limited by long synthesis time and self-aggregation of the laminated layers. Herein, microwave-etching reduced the etching time from dozens of hours to 30 minutes with high-quality ultrathin flexible MXenes being obtained. The flexible MXenes conductive layers were used as the substrate, where carbon spheres made from glucose were homogeneously dispersed between the adjacent exfoliated layers. In addition, further sulfur doping induced various Ti valence states. The results indicated that the well-designed S-C@Ti₃C₂T_x anode exhibited a superior reversible specific capacity of 327 mA·h·g⁻¹ at 500 mA·g⁻¹ after 400 cycles. It is the first time for using microwave-etched hierarchical MXenes materials in the field of alkali metal-ion rechargeable battery.

Keywords potassium-ion battery; MXenes; anode; Ti₃C₂T_x

能源是人类社会发展的命脉, 然而传统化石能源的过度使用对全球环境的影响日益恶劣. 为了实现可持续发展、零排放的目标, 解决能源危机, 人们对清洁能源如风电、水电、太阳能发电等有了更大的需求. 在现有的能源存储技术中, 二次电池具有高密度、长使用寿命的优点, 是一类应用广泛

的储能设备. 锂离子电池(LIBs)作为风靡一时的二次电池, 自问世以来迅速占领了电子产品和电子汽车市场, 然而锂资源稀缺、分布不均匀限制了其应用. 作为锂离子电池的替代品, 钾离子电池(PIBs)和锂离子电池的工作原理相同. 与钠(-2.71 V vs. SHE)和锂(-3.04 V vs. SHE)元素相比, 钾元素的氧

收稿日期 2023-11-20

* 通信作者 蒋青青(1986-), 女, 讲师, 博士, 研究方向: MXenes材料在二次电池中的应用, E-mail: qqjiang@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21806187)

化还原电位更低(-2.93 V vs. SHE), 储量更丰富, 而且 K^+ 在酯类电解质中的斯托克斯半径(3.6 Å) 比 Li^+ (4.8 Å) 和 Na^+ (4.6 Å) 小^[1-3]. 因此 PIBs 在大规模储能系统中显示出巨大的潜力. 然而, K^+ 的大离子半径(1.38 Å) 会导致其扩散动力学迟缓和电极材料的体积膨胀进而粉化^[3-5]. 因此人们一直探索具有更优越的倍率能力和循环寿命的钾离子电池电极材料.

过渡金属碳/氮化物(MXenes)具有可调的层间距和超高的电子导电性和离子导电性^[6-9], 被视为 PIB 的理想电极候选材料. 由于层叠的相邻层容易发生自聚, 而且传统的蚀刻法合成时间较长, 原本 MXenes 的电化学性能未得到充分利用^[9]. 目前已设计出多种可避免 MXenes 自堆叠的异质结构. 研究人员将纳米碳材料, 如碳纳米管、石墨烯、碳微球等通过静电组装等策略引入到 MXenes 中, 形成复合材料, 增强结构的稳定性^[4, 6]. 其中葡萄糖碳球(GCS), 已被广泛用作电极材料, 是一种很有前景的选择.

研究者受荚状结构的启发, 基于带正电荷的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰的 GCS 和带负电荷的碳化钛($Ti_3C_2T_x$)片层之间的静电相互作用, 成功制备了几种三明治结构的碳球和 $Ti_3C_2T_x$ 纳米复合材料^[7, 10-12]. 目前, $Ti_3C_2T_x$ 的电极在实际应用中主要面临两大挑战. 首先, 传统的蚀刻法面临合成时间长的问题. 其次, 电荷存储机制强烈依赖 $Ti_3C_2T_x$ 的表面官能团和钛元素的价态. ZHU 等提出了一种快速微波蚀刻法, 可将合成时间从几十个小时缩短到 15 min 左右^[13]. NUMAN 等提供了一种微波辅助水热法, 可在 2 h 内从 Ti_3AlC_2 相中蚀刻出铝(Al)^[14]. 目前, 有关微波蚀刻的工艺的报道寥寥无几, 微波蚀刻的 MXenes 也从未在钾离子电池领域得到应用. 此外, 研究发现, 氮/硫元素的加入可调节 MXenes 的表面官能团. 氮/硫元素的引入不仅能拓宽层间间距, 还能提高钛价态的变化能力, 从而获得高倍率能力^[15-17].

本文将微波法制备的柔性 $Ti_3C_2T_x$ 首次用于钾离子电池阳极材料, 为解决其片层间自堆积的问题, 引入碳球形成了稳定的豆荚状结构, 进一步硫化增加了反应活性位点和电子传输速度. 其中, 均匀分散的葡萄糖碳球($C@Ti_3C_2T_x$)支撑了 $Ti_3C_2T_x$ 导电层, 以硫脲为硫源, 对 $C@Ti_3C_2T_x$ 进行硫化. $S-C@Ti_3C_2T_x$ 复合结构具有以下优点: (1) $Ti_3C_2T_x$ 的层间间距可调节, 可减轻循环过程中体积变化的膨胀. (2) 硫元素的引入提高了电解液的浸润性、钛的价态变化能力和电子传输速度, 获得了更高的倍率能力和更长的循环寿命; $S-C@Ti_3C_2T_x$ 阳极在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度

下循环 400 次, 也能拥有 $327 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

Ti_3AlC_2 (一一科技有限公司); 硫脲(国药集团化学试剂有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司).

扫描电镜图(SEM)使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi SU-8010, 日立)在 1.5 kV 的减速电压下拍摄; 透射电子显微镜图像(TEM)以及高分辨率图像(HRTEM)使用场发射高分辨率透射电子显微镜(TALOS F200X, 赛默飞世尔科技)在 200 kV 电压下拍摄; X 射线衍射图(XRD)由配备了 $Cu-K\alpha$ 辐射源($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)的 X 射线衍射仪(D8 Advance, 布鲁克 AXS)拍摄; 拉曼光谱由拉曼共聚焦显微镜(DXR, 赛默飞世尔科技)拍摄; X 射线光电子能谱仪(EscaLab Xi+, 赛默飞世尔科技)得到 X 射线光电子能谱.

1.2 碳化钛($Ti_3C_2T_x$)的合成

$Ti_3C_2T_x$ 通过微波蚀刻法合成^[11]. 首先, 在装有 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的 100 mL 四氟乙烯内衬中加入 1.6 g 氟化锂, 搅拌至溶解. 接着将 Ti_3AlC_2 缓慢地倒入混合物中并搅拌, 直到固体均匀地分散到溶液中. 然后, 将内衬转移到微波炉中, 调节功率为 210 W, 每加热 5 min 冷却 1 min, 共重复 6 次后得到 $Ti_3C_2T_x$. 沉淀物用乙醇和去离子水离心洗涤, 直至 pH 值接近中性. 沉淀物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 12 h.

1.3 碳球的合成

将 3.6 g 葡萄糖溶于 40 mL 去离子水中(DI), 搅拌混合物形成透明溶液, 密封于反应釜中, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热 4 h. 反应釜冷却至室温后, 用去离子水和乙醇多次洗涤棕色产物, 并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h.

1.4 $C@Ti_3C_2T_x$ 的合成

将 10 mg 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于 10 mL DI(0.1%)中, 然后进行超声处理. 将 40 mg 碳纳米球添加到上述溶液中, 然后超声处理 20 min. 将 20 mg $Ti_3C_2T_x$ 分散到 25 mL 去离子水中, 冰浴超声 1.5 h. 将碳球溶液加入 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液中并搅拌 12 h, 沉淀物经去离子水和乙醇多次洗涤并真空干燥 12 h.

1.5 $S-C@Ti_3C_2T_x$ 的合成

将 30 mg $C@Ti_3C_2T_x$ 和 2 g 硫脲分别放入管式炉的下游和上游, 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 Ar_2/H_2 气氛中退火 3 h.

1.6 电池组装

使用CR2032纽扣型电池进行电化学测试.将活性材料、科琴黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按70:20:10的质量比混合,并将混合物涂在铜箔上作为工作电极,使用金属钾作为对电极和参比电极,使用聚丙烯膜(Celgard 2400)作为隔膜.电池在充满氩气的手套箱中进行组装.工作电极的直径为8 mm.电解液为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KFSI(双氟磺酰亚胺钾)-EC/DEC(碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯).使用新威电池测试仪进行

充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的制备过程如图1所示.以LiF和HCl为刻蚀试剂,采用快速微波刻蚀法合成风琴状多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.在蚀刻过程中,氢离子可氧化铝原子层产生氢气泡,从而扩大 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距.

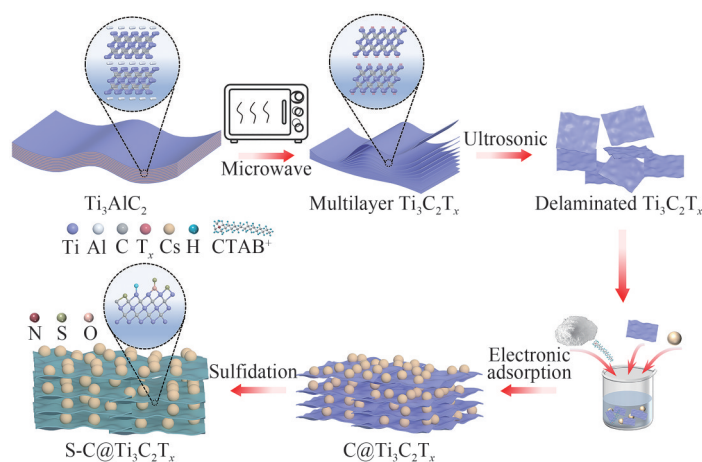


图1 S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的合成过程示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesis procedures of S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

此外,Cl和 Li^+ 可作为插层剂,使层间距更大,微波蚀刻的多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 经超声处理后成单少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.葡萄糖碳球是以葡萄糖为反应物,通过水热反应合成,平均尺寸在200 nm.在接枝阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后,得到了带正电荷的纳米碳球. CTAB接枝的碳纳米球可以通过静电作用吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面.最后,将制备好的 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和硫脲分别置于石英舟的两个不同位置,其中硫脲置于炉子的上游.经过硫化处理后,可以得到S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料.

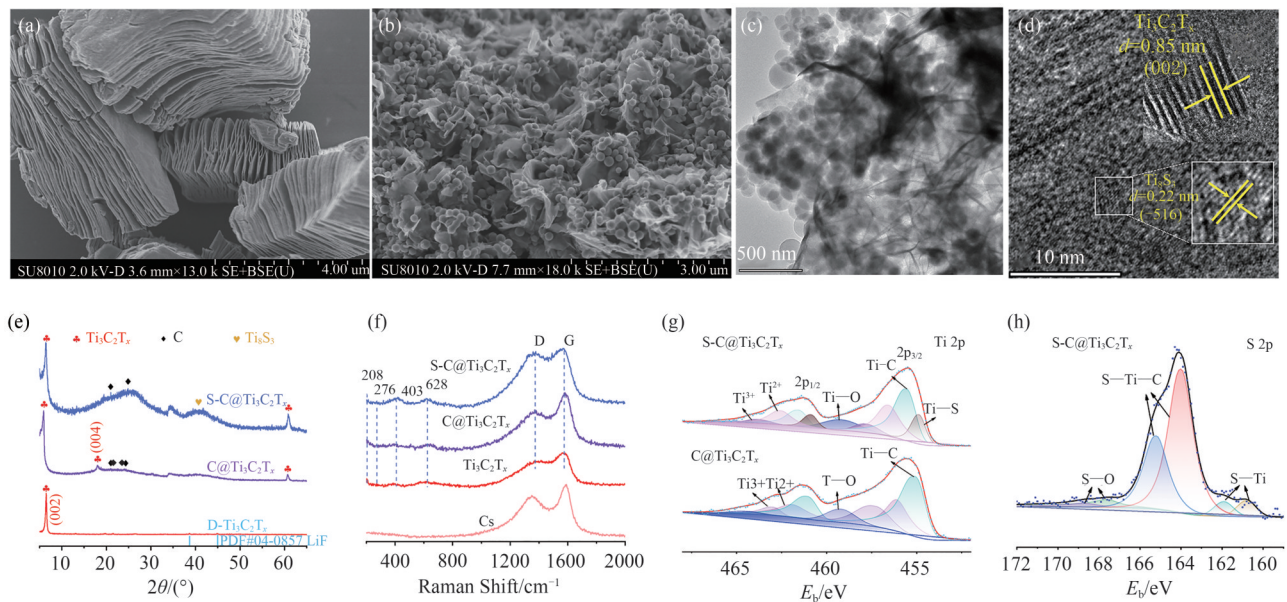
图2(a)为扫描电镜图像,微波蚀刻的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有松散的风琴状结构,明显的分层.图2(b)显示:经过硫化处理后,碳球仍然均匀地分布在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间和表面,防止 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的自堆叠,且豆荚状结构保持良好.透射电镜(TEM)图像进一步证实了S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的三明治状结构[图2(c)]. HRTEM图像展示出一种间距为0.85 nm的规则晶格条纹[图2(d)],这与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)晶面相对应^[6],而0.22 nm的晶格间距可归属于 Ti_8S_3 .这些微小的金属硫化物可以增强电子导电性.

图2(e)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的X

射线衍射(XRD)图. Ti_3AlC_2 相中的Al元素在 39.1° 左右的特征峰在微波刻蚀30 min后消失,多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)的特征峰在 7.6° 处出现^[18].超声剥离处理后,(002)的特征峰由 7.6° 移动到 6.3° ,表明(002)碳化钛的层间距增大,单少层碳化钛制作成功.对于 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 22.5° 处的宽衍射峰归属于碳球的(002)晶面.经过硫化处理后,S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 40.7° 处出现一个属于 Ti_8S_3 相的特征峰,该结果与HRTEM分析结果一致.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和S-C@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的拉曼光谱在200至 800 cm^{-1} 范围内显示出多个类似的特征峰[图2(f)].在 208 cm^{-1} 出现的峰值属于 A_{1g} 振动模式,而在 276 、 403 、 628 cm^{-1} 出现的峰值分别对应于表面基团(C—Ti—OH)的 E_g 振动模式^[19-20].这些典型的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 峰证实了高温退火后其物相的存在. 1340 、 1575 cm^{-1} 处的两个强峰分别是碳的无序带(D峰)和石墨带(G峰).复合碳球后, I_D/I_G 的强度比变得更强,证明杂化结构中存在更多的无序碳.更高含量无序碳提供了更多的缺陷作为 K^+ 活性位点,电极材料的比容量就越高^[6, 21].

X射线光电子能谱(XPS)表征了 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、



(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (b)、(c)、(d) $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 SEM、TEM、HRTEM 图像; (e) 分层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图; (f) 碳球、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的拉曼光谱; (g) $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 Ti 2p 光谱; (h) $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 S 2p 光谱

图 2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的物相表征

Fig. 2 Characterization of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

$\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相关元素的化学状态 [图 2(g)~(h)]. 对于 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti 2p 光谱可分为四组峰, 分别对应于 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ti-C 和 Ti-O [16, 22]. Ti-O 键可归因于在刻蚀阶段碳化钛表面形成的含氧官能团, 如 $-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$. 对于 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti 2p 光谱可分为五组峰, 分别是 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ti-C 、 Ti-O 和 Ti-S 的特征峰. Ti-S 化学键的出现说明外层的 Ti 元素与硫有效结合, 从而加速了反应过程中的电子转移 [图 2(g)] [23-24]. 在 S 2p 光谱中, 位于 160.8、164.2 和 167.6 eV 的峰分别对应于 S-Ti 、 S-Ti-C 和 S-O , 这进一步证实了 Ti-S 键的存在 [15, 25-26].

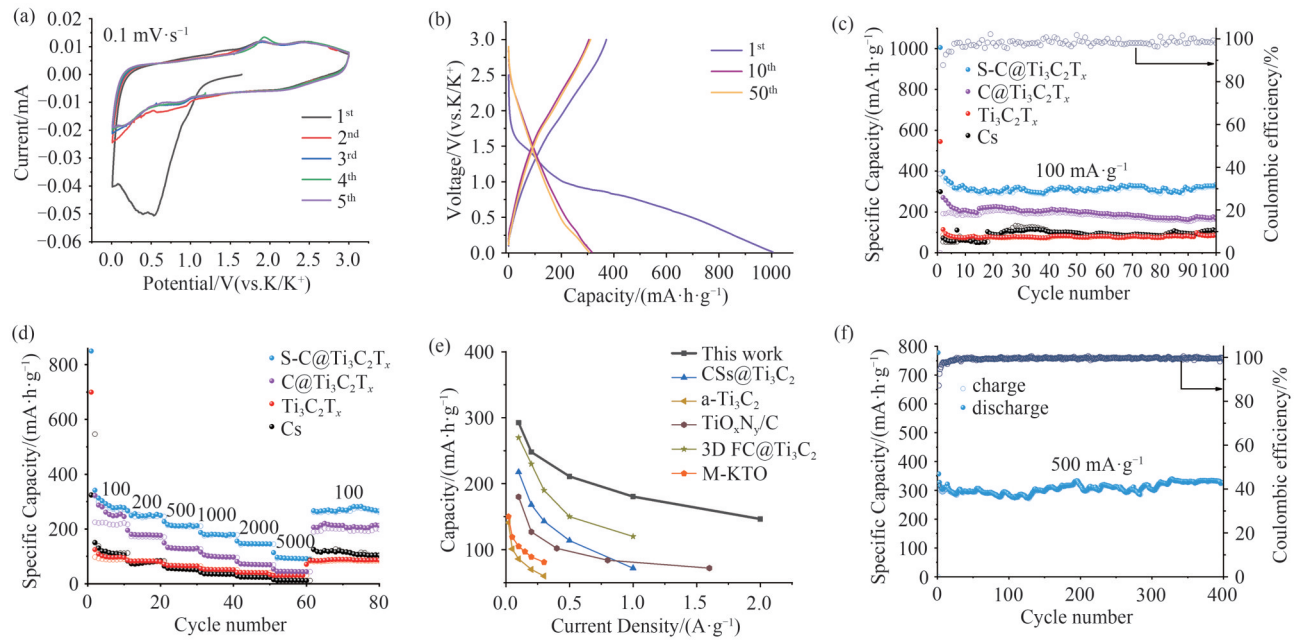
2.2 电化学性能

将制备的碳球、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为阳极材料, 3 M KFSI-EC/DEC 为电解液, 金属钾箔作为参比电极, 组装在 CR2032 型纽扣电池中, 分别对该电池性能进行了评估. 图 3(a) 显示 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的前五条循环伏安曲线. 第一次阴极扫描中, 在 $0.1\sim 0.6 \text{ V}$ 的范围内出现了一个强还原峰, 这是由于在第一次嵌钾过程中 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极表面发生了电解液的分解, 组分和钾离子一起形成了固体电解质界面膜 (SEI); 而在第一次阳极扫描中出现的约 1.8 V 的氧化峰, 归属于 K^+ 在充电过程中从 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极中的脱出作用. 第 2~5 条曲线中, 阴极峰和阳极峰都是由于 K^+ 的插层/脱插造成的. 其良好的重合性证实了 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

电极材料具有出色的可逆性. 循环伏安法 (CV) 曲线中的峰值位置与恒电流充放电曲线 (GCD) 曲线中的电压平台非常吻合 [图 3(b)].

图 3(c) 展示了在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、纯碳球、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的循环性能. $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的初始可逆放电容量为 $1074 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 充电容量为 $397 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 初始库伦效率为 37%. 此外, 10 次循环后的放电容量为 $322 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 次循环后的放电容量保持在 $320 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 99.4%. 相比之下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 100 次循环中的放电比容量约为 $80 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而碳球在 100 次循环后的放电容量为 $103 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 两者的容量衰减是本身的自聚引起的. $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 100 次循环后的放电容量为 $197 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这种豆荚状结构能够有效解决两者在循环过程中的自聚集问题, 大的层间结构有利于电解液的浸润和钾离子的扩散.

图 3(d) 展示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、纯碳球、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的倍率性能. 对于 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 在 100 、 200 、 500 、 1000 、 2000 和 $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的不同电流密度下, 可分别获得 297 、 273 、 252 、 209 、 189 和 $127 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量. 此外, 当电流密度恢复到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 比容量恢复到 $307 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这表明 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在高电流密度下具有优异的倍率性能和结构稳定性. 从 $100\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量保持率高达 71%. 相比之下, $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下的



(a) $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线; (b) $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线; (c) Cs 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能和 (d) 倍率性能; (e) 该材料与之前材料的电极性能对比; (f) $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 400 次循环的长期循环稳定性测试

图 3 Cs 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 CV、循环、倍率、GCD 曲线图

Fig. 3 CV, cycling, rate performance and GCD curves of Cs , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

比容量较低 ($63 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。图 3(f) 表明了在大电流密度长循环下仍然有高的比容量, 表明材料的豆荚状结构有很好的稳定性。高温硫化后材料有更多的缺陷作为钾离子反应位点, 形成的 Ti_9S_8 加快了电子传导, 硫的掺杂也增加了碳化钛层间距, 有利于钾离子的扩散, 这几种因素协同提升了 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在快速的充放电过程中循环倍率性能。图 3(e) 将本材料和以往碳材料和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的复合材料进行对比, 可知 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 仍有高比容量。

为了深入研究储钾过程的电化学动力学, 本文测试了不同扫描速率下的 CV 曲线 [图 4(a)]。当扫描速率从 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 曲线变宽。扫描速率 (v) 和峰值电流 (i) 之间的关系可写成如下^[27-28]:

$$i = av^b, \quad (1)$$

$$\log(i) = b \log(v) + \log(a), \quad (2)$$

式中: 拟合的 b 值可以反映钾储存行为, b 值为 0.5 表示扩散控制行为, 而 b 值为 1 则表示理想的赝电容行为。计算得出的 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 b 值分别为阳极峰 0.88 和阴极峰 0.75, 表明钾储存过程中同时存在表面驱动的电容控制和扩散控制机制 [图 4(b)]。此外, 根据下式^[28]:

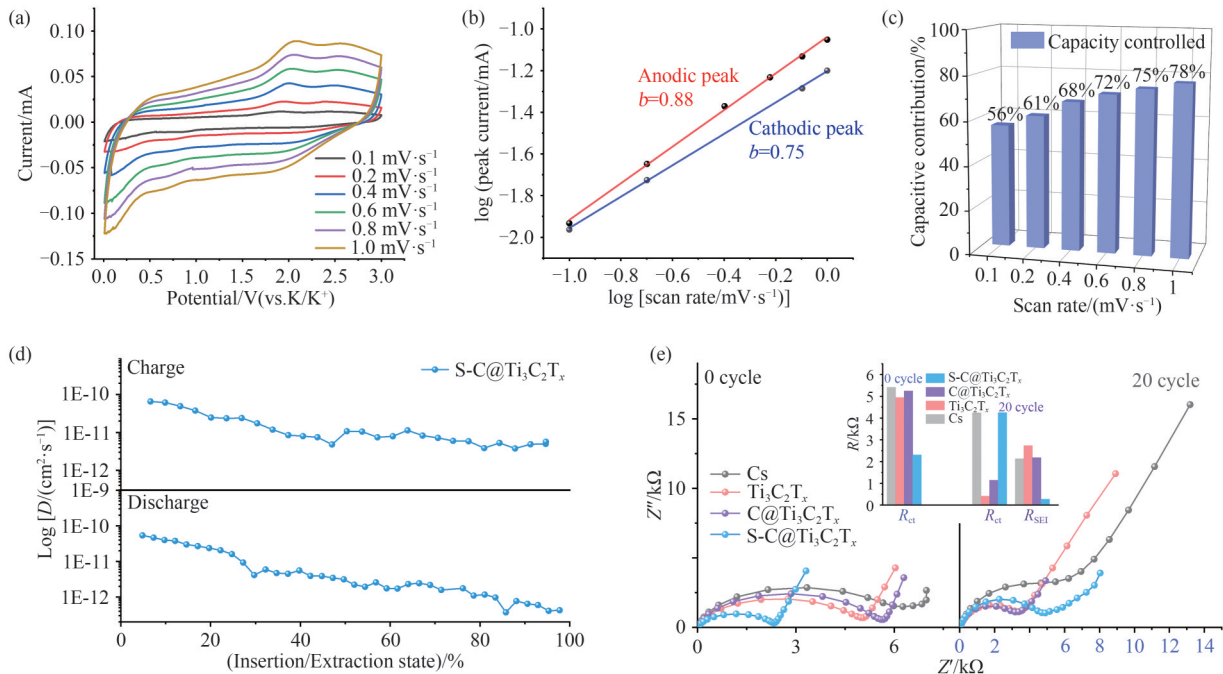
$$i = k_1v + k_2v^{1/2}. \quad (3)$$

由公式 (3) 可以量化不同扫描速率下反应控制机制的贡献率。赝电容贡献率从 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 56% 逐渐变化到 $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 78% [图 4(c)]。 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

电极的赝电容率越大, 倍率性能就越好, 因为表面依赖的赝电容过程比扩散控制的法拉第过程更快^[29-31]。根据 GITT 测试^[32], 按照 Fick 定律计算了制备的 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的 K^+ 扩散系数 D_K 。 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的 D_K 值在 $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间 [图 4(d)]。由于新嵌入的钾离子会受到之前吸附在表面位点的 K^+ 产生的排斥力, 随着离子扩散路径变长, D_K 值逐渐降低。

为了表征 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的电荷转移特性, 应用电化学阻抗谱 (EIS) 拟合了循环测试前和 20 次循环后的三个电阻值, 包括 R_s (内阻)、 R_{SEI} (SEI 电阻) 和 R_{ct} (电荷转移电阻) [图 4(e)]。碳球、剥离的少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在循环 0 次时的 R_{ct} 值分别为 5.4、4.9、5.2 和 2.3 $\text{k}\Omega$, 由此可知: 硫的掺杂 (含 Ti_9S_8 的形成) 可以有效地减小电极材料的电荷转移电阻, 有利于电子传输速度的增加。20 个周期后 R_{ct} 值整体呈下降趋势, 这表明其稳定的 SEI 可以进一步有效地改善电荷交换动力学。由于 FSI 的 LUMO 能低于 EC 和 DEC, 所以在得到电子后 FSI 会优先分解为以 KF 占主导的无机化合物, 这种 SEI 被证明有利于钾离子的嵌入脱出^[33]。

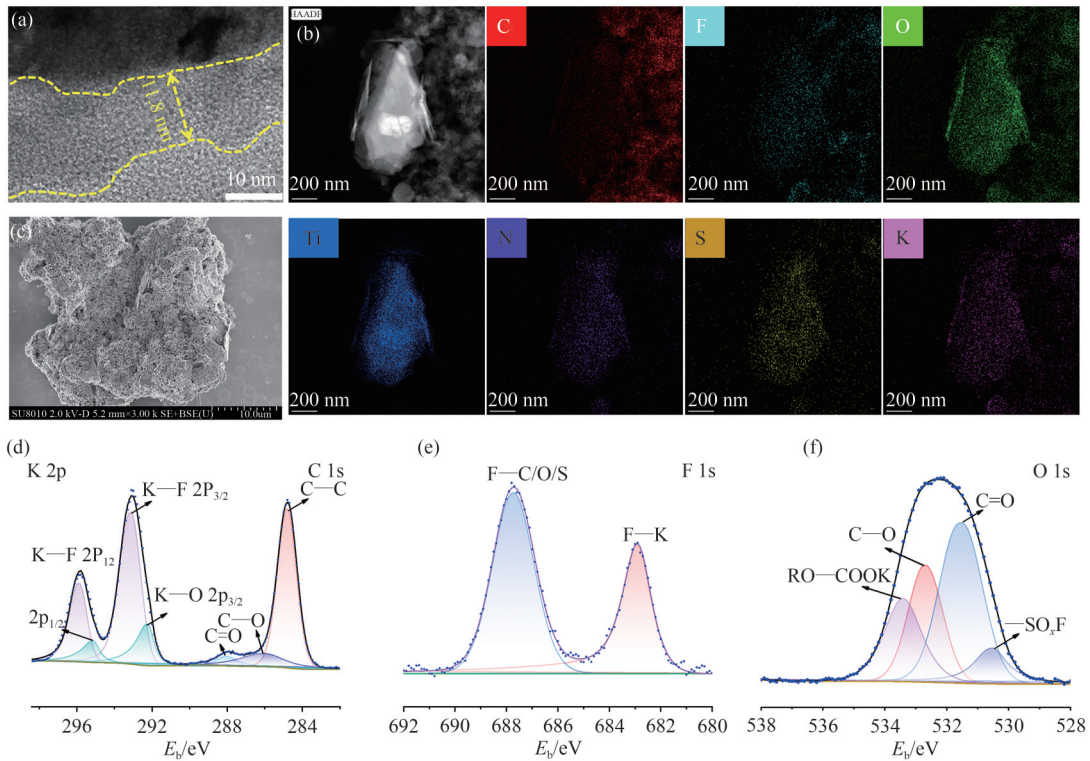
图 5 为长期循环后 $\text{S-C@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的 SEM 和 TEM 图像。SEI 膜的平均厚度约为 11.8 nm, 这与基于 KFSI/EC-DEC 的电解质体系的文献报道一致 [图 5(a)]^[23-24]。光滑完整且均匀的 SEI 膜可以防止电极界面和电解液之间发生持续的副反应, 不断消耗电



(a) S-C@Ti₃C₂T_x 在 0.1~1.0 mV·s⁻¹ 不同扫描速率下的 CV 曲线; (b) S-C@Ti₃C₂T_x 电极的拟合 b 值; (c) S-C@Ti₃C₂T_x 的电容贡献比例随扫描速率增加而变化的曲线图; (d) 通过 GITT 测试计算的 S-C@Ti₃C₂T_x 在充电和放电过程中的扩散系数; (e) Cs、Ti₃C₂T_x、C@Ti₃C₂T_x、S-C@Ti₃C₂T_x 电极材料在 0 和 20 个周期时的 EIS 阻抗测试, 以及相应的 R_{SEI} 和 R_{ct}

图 4 S-C@Ti₃C₂T_x 的储钾电化学动力学测试图

Fig. 4 Electrochemical kinetic dynamics of potassium storage for S-C@Ti₃C₂T_x



(a) 在 S-C@Ti₃C₂T_x 电极表面形成的均匀 SEI; (b) SEI 层的元素分布图; (c) S-C@Ti₃C₂T_x 电极在 500 mA·g⁻¹ 下循环 400 次后的扫描电镜图像; S-C@Ti₃C₂T_x 表面 SEI 膜的 (d) K 2p、C 1s、(e) F 1s 和 (f) O 1s 的 XPS 光谱

图 5 循环后电极表面 SEI 成分分析

Fig. 5 SEI composition analysis on electrode surface after cycling

解液和钾离子,从而提高库伦效率,获得优异的容量保持率.长循环测试后,S-C@Ti₃C₂T_x的形貌保持不变,即经过长时间的嵌/脱钾之后电极材料并未发生粉化等结构性破坏的现象,表明豆荚状异质结构可以完全适应充放电过程中的体积变化,实现稳定储钾的目标[图5(c)].为了分析SEI中的组成成分,进行了XPS表征.相应的元素图谱显示,C、N、Ti、F、O、K和S元素在SEI层中均匀分布[图5(b)].在C 1s光谱中,三个与C—C、C—O和C=O有关的峰,它们与EC/DEC溶剂的分解有关[图5(d)].在O 1s光谱中,530.5、531.3、532.4和533.2 eV处的四个峰分别属于—SO_xF、C=O、C—O和RO—COOK.—SO_xF物

种是由钾盐(KFSI)分解产生的[图5(f)]^[35].在F 1s光谱中,FSI分解后无机成分KF峰面积占总分解产物的40.6%[图5(e)].无机成分KF稳定而坚固,减小了SEI膜的电阻,有利于电子传输,在循环过程中可抑制电极的体积膨胀,使电极具有较高的库伦效率和长期循环性能^[10, 34, 36-37].

图6展示了在半电池中,S-C@Ti₃C₂T_x作为钾离子电池电极材料的工作机理.其中,Ti₃C₂T_x为高导电基底并提供了多种电荷/离子传输途径.具有柔性特点的Ti₃C₂T_x和碳球的复合结构可以缓冲钾离子嵌入引起的膨胀.如图所示,硫原子掺杂后加快了电子的传输,提高了钛价态变化能力^[38-39].

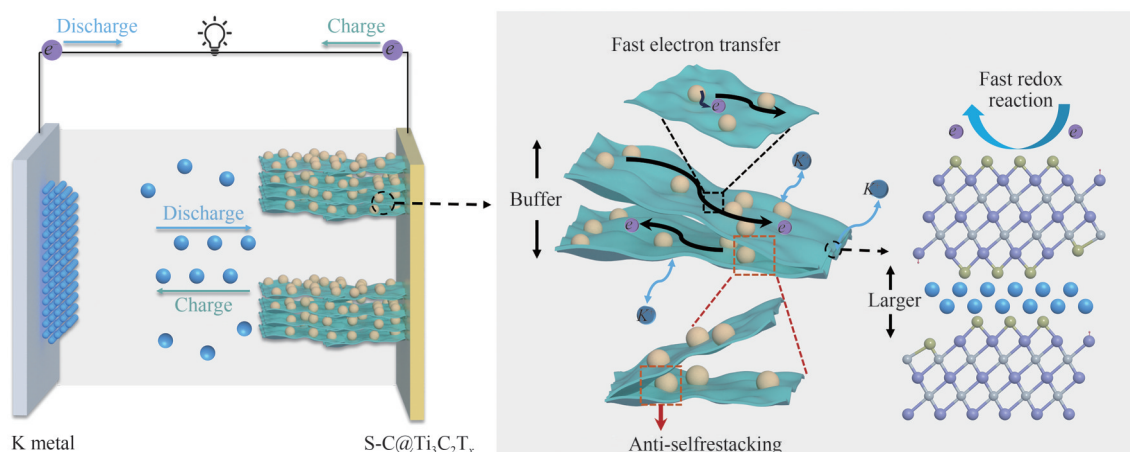


图6 由S-C@Ti₃C₂T_x阳极和金属钾阴极组成的半电池示意图和相应的机理图

Fig. 6 Schematic illustration for the half-cell composed of S-C@Ti₃C₂T_x anode and potassium metal cathode and the corresponding mechanism diagram

3 结语

本文利用简便的微波蚀刻方法制作Ti₃C₂T_x并首次将该方法得到的Ti₃C₂T_x用于钾离子电池中.为解决碳化钛的自聚集问题,利用静电组装机理引入了碳球,碳球可以防止Ti₃C₂T_x导电层发生自聚.Ti₃C₂T_x在碳球颗粒间起着集流作用.对其进一步硫化处理后增加了钛价态的灵活性,得到了S-C@Ti₃C₂T_x电极材料.由此组装的钾离子电池表现出优异的循环倍率性能和使用寿命.在500 mA g⁻¹的电流密度下,该电极循环400次后的可逆容量可达327 mA·h·g⁻¹,从100~1000 mA·g⁻¹的倍率测试中,比容量保持率高达71%.实现了高循环倍率性能.本文对下一代基于MXenes的可充电电池的实际应用提供了参考价值.

参 考 文 献

[1] LI L, LIU L J, HU Z, et al. Understanding high-rate K⁺-

solvent co-intercalation in natural graphite for potassium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(31): 12917-12924.

[2] JI B F, ZHANG F, SONG X H, et al. A novel potassium-ion-based dual-ion battery [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1700519.

[3] CAO J M, WANG L L, LI D D, et al. Ti₃C₂T_x MXene/conductive layers supported bio-derived Fe_{x-1}Se_x/MXene/carbonaceous nanoribbons for high-performance half/full sodium-ion and potassium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(34): e2101535.

[4] ZHAO W F, XU X Y, WANG L, et al. Boosting lifespan of conversion-reaction anodes for full/half potassium-ion batteries via multi-dimensional carbon nano-architectures confinement effect [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 75: 55-65.

[5] LIAO J Y, CHEN C L, HU Q, et al. A low-strain phosphate cathode for high-rate and ultralong cycle-life potassium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(48): 25575-25582.

- [6] CAO J M, SUN Z Q, LI J Z, et al. Microbe-assisted assembly of $Ti_3C_2T_x$ MXene on fungi-derived nanoribbon heterostructures for ultrastable sodium and potassium ion storage[J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 3423-3433.
- [7] LIU F F, LIU Y C, ZHAO X D, et al. Pursuit of a high-capacity and long-life Mg-storage cathode by tailoring sandwich-structured MXene@carbon nanosphere composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16712-16719.
- [8] GUO X, GAO H, WANG S J, et al. MXene-based aerogel anchored with antimony single atoms and quantum dots for high-performance potassium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2022, 22(3): 1225-1232.
- [9] YANG S H, LEE Y J, KANG H, et al. Carbon-coated three-dimensional MXene/iron selenide ball with core-shell structure for high-performance potassium-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 14(1): 17.
- [10] ZHANG F, LIU X J, WANG B B, et al. Bi@C nanospheres with the unique petaloid core-shell structure anchored on porous graphene nanosheets as an anode for stable sodium-and potassium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(50): 59867-59881.
- [11] YUAN Z X, GUO H N, HUANG Y K, et al. Composites of $NiSe_2$ @C hollow nanospheres wrapped with $Ti_3C_2T_x$ MXene for synergistic enhanced sodium storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132394.
- [12] XIE X Q, ZHAO M Q, ANASORI B, et al. Porous heterostructured MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for sodium-based energy storage devices[J]. Nano Energy, 2016, 26: 513-523.
- [13] ZHU J, ZHANG J Y, LIN R M, et al. Rapid one-step scalable microwave synthesis of $Ti_3C_2T_x$ MXene [J]. Chemical Communications, 2021, 57 (94) : 12611-12614.
- [14] NUMAN A, RAFIQUE S, KHALID M, et al. Microwave-assisted rapid MAX phase etching and delamination: A paradigm shift in MXene synthesis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 288: 126429.
- [15] LI J B, YAN D, HOU S J, et al. Improved sodium-ion storage performance of $Ti_3C_2T_x$ MXenes by sulfur doping [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(3) : 1234-1243.
- [16] YU P, CAO G J, YI S, et al. Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors[J]. Nanoscale, 2018, 10(13): 5906-5913.
- [17] ZHA X H, MA X F, LUO J T, et al. Surface potential-determined performance of $Ti_3C_2T_2$ (T=O, F, OH) and $Zr_3C_2T_2$ (T=O, F, OH, S) MXenes as anode materials of sodium ion batteries[J]. Nanoscale, 2022, 14(29) : 10549-10558.
- [18] LI Y J, DING L, LIANG Z Q, et al. Synergetic effect of defects rich MoS_2 and Ti_3C_2 MXene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H_2 production activity of TiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123178.
- [19] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials, 2011, 23(37) : 4248-4253.
- [20] SHEN L, ZHAO W J, WANG K, et al. GO- Ti_3C_2 two-dimensional heterojunction nanomaterial for anticorrosion enhancement of epoxy zinc-rich coatings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126048.
- [21] 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[J]. ACS Nano, 2017, 11(5) : 4792-4800.
- [22] ZHU W J, YE F, LI M H, et al. *In-situ* growth of wafer-like Ti_3C_2 /Carbon nanoparticle hybrids with excellent tunable electromagnetic absorption performance [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 202: 108408.
- [23] ZHAO R Z, DI H X, HUI X B, et al. Self-assembled Ti_3C_2 MXene and N-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(1): 246-257.
- [24] DANG A L, SUN Y T, FANG C L, et al. Rational design of Ti_3C_2 /carbon nanotubes/ $MnCo_2S_4$ electrodes for symmetric supercapacitors with high energy storage [J]. Applied Surface Science, 2022, 581: 152432.
- [25] LUO J M, ZHENG J H, NAI J W, et al. Atomic sulfur covalently engineered interlayers of Ti_3C_2 MXene for ultra-fast sodium-ion storage by enhanced pseudocapacitance[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(10) : 1808107.
- [26] SUN S J, XIE Z L, YAN Y R, et al. Hybrid energy storage mechanisms for sulfur-decorated Ti_3C_2 MXene anode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 460-467.
- [27] 邵雯柯,张道洪,王秋凡.基于核壳花状电极的高性能可伸缩超级电容器与光电探测器的集成[J].中南民族大学学报(自然科学版), 2022, 41(2): 129-137.
- [28] KIM H S, COOK J B, LIN H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of M_6O_{3-x} [J]. Nature Materials, 2017, 16: 454-460.
- [29] LIU J H, XU Z Q, WU M Q, et al. Capacity contribution induced by pseudo-capacitance adsorption mechanism of

- anode carbonaceous materials applied in potassium-ion battery[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 640.
- [30] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z F, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(8): 17105.
- [31] ZHANG Y, HUANG Y Y, SROT V, et al. Enhanced pseudo-capacitive contributions to high-performance sodium storage in TiO₂/C nanofibers via double effects of sulfur modification [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 165.
- [32] LV C X, XU W J, LIU H L, et al. 3D sulfur and nitrogen codoped carbon nanofiber aerogels with optimized electronic structure and enlarged interlayer spacing boost potassium-ion storage[J]. *Small*, 2019, 15(23): e1900816.
- [33] ZHANG P, ZHU Q Z, WEI Y, et al. Achieving stable and fast potassium storage of Sb₂S₃@MXene anode via interfacial bonding and electrolyte chemistry [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138891.
- [34] ZHAO S Q, LIU Z C, XIE G S, et al. Achieving high-performance 3D K⁺-pre-intercalated Ti₃C₂T_x MXene for potassium-ion hybrid capacitors via regulating electrolyte solvation structure [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(50): 26246-26253.
- [35] WANG H H, WANG H S, CHEN S, et al. A depth-profiling study on the solid electrolyte interface: Bis (fluorosulfonyl)imide anion toward improved K⁺ storage [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 7942-7951.
- [36] LI B F, ZHAO J, ZHANG Z H, et al. Electrolyte-regulated solid-electrolyte interphase enables long cycle life performance in organic cathodes for potassium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1807137.
- [37] KOMABA S, MURATA W, ISHIKAWA T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3859-3867.
- [38] BAO W Z, SHUCK C E, ZHANG W X, et al. Boosting performance of Na-S batteries using sulfur-doped Ti₃C₂T_x MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11500-11509.
- [39] AN Y L, TIAN Y, LIU C K, et al. Rational design of sulfur-doped three-dimensional Ti₃C₂T_x MXene/ZnS heterostructure as multifunctional protective layer for dendrite-free zinc-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 15259-15273.

(责编&校对 刘钊)