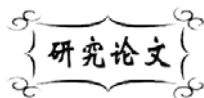


中图分类号: TQ127.1  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 01-0071-08  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.05.005



# SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料的制备及其储锂性能研究

罗剑敏, 袁华栋, 金成滨, 张文魁, 黄 辉, 甘永平, 陶新永  
浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014

**摘 要:** MXene 是一类新型二维过渡金属碳化物晶体, 该类材料具有一些优异的性质, 如高的电导率、低的锂离子扩散能垒、独特的金属离子吸附特性等等, 但是, 作为锂离子电极材料时, MXene 材料容量较低, 限制了它在锂离子电池领域的进一步应用。本文以 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (最具代表性的一种 MXene 材料) 为基体材料, 通过液相插层、水热合成以及高温热处理, 成功制备出二维 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料。研究发现, 当 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: L-半胱氨酸的质量比为 1: 3 时 (L-半胱氨酸: Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O = 1:4), 合成出来的 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 50 次之后, 容量达到 735.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 且保持稳定; 在 3 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 其容量能达到 525.4 mAh g<sup>-1</sup>; 而当电流恢复到 0.1 A·g<sup>-1</sup> 时, 其容量能恢复到 689.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 展现出了优异的倍率性能。

**关键词:** MXene; 锂离子电池; 负极材料; SnS

随着科学技术的快速发展和环境污染的日趋严重, 便携式电子设备和电动汽车受到了越来越多的关注。锂离子电池 (Lithium-Ion Batteries, LIBs) 因具有大容量和高功率而被广泛用于便携式交通工具及电子设备中。二维材料 (如石墨烯<sup>[1]</sup>、氮化物<sup>[2]</sup>、过渡金属硫化物<sup>[3]</sup>等) 因为具有独特的物理、化学性质而被广泛用作锂离子电池电极材料。近年来, 一类新的材料 —— MXene 加入了二维材料的行列。

MXene 是一类新型二维过渡金属碳化物晶体材料, 它是由 HF 酸选择性刻蚀三维层状化合物 MAX (其中 M 为早期过渡金属元素, A 为主族元素, X 为碳或者氮元素) 中的 A 原子层而得到。到目前为止已经发现的 MXene 材料有 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>[4]</sup>、Ti<sub>2</sub>C<sup>[5]</sup>、Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>[6]</sup>、Nb<sub>2</sub>C<sup>[7]</sup>、V<sub>2</sub>C<sup>[8]</sup> 等。这类材料具有一些优良的性质, 例如高的电导率<sup>[9]</sup>、低的锂离子扩散势垒<sup>[10]</sup>、优异的化学稳定性<sup>[11]</sup>等。

目前 MXene 材料已经被用于超级电容器<sup>[12,13]</sup>、锂离子电池<sup>[14,15]</sup>、光催化<sup>[16]</sup>、储氢<sup>[17]</sup>、污水处理

收稿日期: 2016-05-02

收到修改稿日期: 2016-11-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51002138; 51572240)。

第一作者: 罗剑敏 (1992 -), 男, 浙江台州人, 博士研究生。E-mail: 13750896817ljm@gmail.com。

通讯作者: 陶新永 (1979 -), 男, 山东莱芜人, 教授。E-mail: tao@zjut.edu.cn。

[18]等领域。因具有高的体积容量, 该类材料被广泛用于超级电容器领域, 这也吸引了全世界研究者的广泛关注。此外, MXene 在锂离子电池方面的研究报道也较多。Mashtaliar 等人<sup>[11]</sup>将 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 剥离成单层, 并制备成不加任何粘结剂的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene “纸” 电极后, 发现其在 1 C 的电流密度下容量能达到 410 mAh·g<sup>-1</sup>。Tang 等人<sup>[10]</sup>通过理论计算发现 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的储锂容量为 320 mAh·g<sup>-1</sup>, 而一旦其表面出现 -OH、-F 等亲水基团后, 其容量则会相应分别衰减到 130 mAh·g<sup>-1</sup> 和 67 mAh·g<sup>-1</sup>。Sun 等人<sup>[15]</sup>证实在 1 C 的电流密度下, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 负极的容量为 123.6 mAh·g<sup>-1</sup>, 而且该材料能在 10 C 的电流密度下能保持极高的循环稳定性。虽然 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 材料具有非常优异的导电性以及较低的锂离子势垒, 但是其应用在锂离子电池领域, 容量仍有待提高, 这也很大程度上限制了其进一步的应用。

锡基材料因为具有高的比容量而受到广泛关注<sup>[19,20]</sup>。单质锡的理论容量为 990 mAh·g<sup>-1</sup>, 约是目前商业化使用的石墨负极材料容量的三倍, 但是锡基材料在充放电过程中存在显著的体积效应 (体积膨胀约 300%), 导致的电极材料粉化脱落问题限制了其实际应用。SnS 作为锡基材料中的一种, 具有非常广泛的应用前景。与 SnS<sub>2</sub> 相比, SnS 具有更高的理论比容量 (782 mAh·g<sup>-1</sup>)。目前关于 SnS 锂电负极材料的可控制备及电化学性能的研究也较多。Wang 等<sup>[21]</sup>在液相条件下热解锡基有机盐得到厚度为 20 nm 的长方形 SnS 纳米片, 将其作为锂离子电池负极材料, 首次容量达到 1100 mAh·g<sup>-1</sup>, 经过五次循环后容量为 550 mAh·g<sup>-1</sup>。Lu 等<sup>[22]</sup>以 SnCl<sub>2</sub>、TAA 为原料, 采用水热法制备出 SnS 纳米带, 将其作为锂离子电池负极材料, 在不同倍率的充放电循环后, 容量为 436 mAh·g<sup>-1</sup>。Kang 等人<sup>[23]</sup>利用化学气相沉积法在不锈钢基底上制备出均匀的 SnS 纳米片阵列。该 SnS 纳米片的首次放电容量高达 3400 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 50 次后容量依然能保持在 560 mAh·g<sup>-1</sup>。虽然 SnS 在锂离子电池中应用具有很大的潜力, 但是其 SnS 本身存在导电性差, 循环过程中体积效应大等问题。

本文旨在利用二维 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的高导电、导锂特性, 将其与 SnS 进行复合, 以提高 SnS 基复合材料的导电性。利用 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为基体材料, 使得部分负载的 SnS 有效进入 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间, 利用 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间的限域效应以及 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体的缓冲效应, 有效缓解 SnS 材料在充放电循环过程中的体积效应, 提高 SnS 基复合材料的循环稳定性。本文通过 HF 剥离法制备出了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对其进行插层处理, 然后以 L-半胱氨酸和 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 为前驱体, 与 CTAB 插层处理后的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (CTAB@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 一起进行水热反应, 再在高温下热处理制备了 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料, 探讨了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与 L-半胱氨酸不同质量比对材料显微结构以及电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的剥离

在室温 (25°C) 下, 取纯度大于 98% 的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末 3 g, 将其浸泡在 30 mL 质量分数为 40% 的 HF 酸中 24 h, 浸泡的同时搅拌。之后将浸泡的粉末清洗出来, 用大量去离子水清洗残留的 HF 酸以及一些杂质, 直到清洗液 pH 达到 5~6。得到的粉末 (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 在鼓风烘箱中 80°C 干燥 12 h。

### 1.2 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的插层处理及 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料的制备

取三份剥离后的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 各 0.33 g, 分别加入到含有 0.02 M CTAB 的溶液中, 于 40°C 搅拌 24 h。而后, 在三份分散液中分别加入 0.6461 g (0.0533 mol)、1 g (0.008 mol)、1.4538 g (0.012 mol) L-半胱氨酸和 0.3796 g (0.00133 mol)、0.6 g (0.002 mol)、0.85 g (0.003 mol) Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, 40°C 下水浴搅拌 20 min 后转移到水热釜中 200°C 下保温 24 h。之后, 将沉淀离心出来, 清洗、烘干, 再在 600°C 氮气保护下保温 2 h 最终得到 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料。将这三种材料分别命名为 S1、S2 和 S3。

### 1.3 材料表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对粉末样品进行了物相分析 (Cu 靶材,  $\lambda = 0.15418$  nm,  $2\theta$  范围为  $3^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $20^\circ/\text{min}$ )。采用日本 Hitachi 公司的 S-4700 型扫描电镜 (SEM) 观察了材料的表面形貌。

### 1.4 材料电化学性能测试

使用扣式电池壳 (CR2025) 组装成半电池对  $\text{SnS}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料进行了电化学测试。工作电极组成为活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF), 按照质量比为 70: 15: 15 配制。将混合物分散到二甲基吡咯酮 (NMP) 中形成浆料涂在铜箔上。在真空条件下  $120^\circ\text{C}$  烘干 12 h。电池在充满氩气保护气氛的手套箱中组装, 锂片作为对电极, 1 M 的  $\text{LiPF}_6$  溶于碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DME) (体积比 1: 1) 中作为电解液。聚丙烯 (PP) 多微孔薄膜 (Cellgard 2300) 作为隔膜。充放电性能测试使用 Neware 电池测试系统, 电压范围为  $0.01$  V  $\sim$  3 V, 常温下测试。采用美国 CHI 公司的 650b 型电化学工作站测试了循环伏安曲线 (CV), 测试电压范围为  $0$  V  $\sim$  3 V, 扫描速率为  $0.1$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

图 1 (a) 是 HF 酸剥离前后  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 XRD 图谱。图中, 原材料的 XRD 图谱与标准  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  图谱 (JCPDS Card: 52-0875) 匹配度很高, 而且原材料具有非常好的结晶性。对比 HF 剥离前的 XRD 图谱, HF 酸处理之后的样品结晶度和结构有序度明显下降; HF 酸剥离之后  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 XRD 中主峰位置 (002) 明显往小角度方向偏移, 即在 HF 酸剥离后  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的层间距变大, 这就说明在 HF 酸剥离过程中,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  材料中的 Al 层能够被 HF 酸刻蚀, 使得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间距变大, 显示出很好的剥离效果。而且, 在 HF 剥离之后的 XRD 图谱中, 原材料  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的峰完全消失。

Lukatskaya 等<sup>[13]</sup>证实  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  以及  $\text{Al}^{3+}$  等阳离子能自发嵌入  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间, 使得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的主峰 (002) 向小角度偏移, 增大其层间距。同时 Mashtalir 等<sup>[11]</sup>证实二甲基亚砜 (DMSO)、尿素、水合肼等有机物能够被成功嵌入到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间。与碱金属阳离子相比, 有机物小分子具有更大的体积, 嵌入进  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  后将使后者具有更大的层间距。CTAB 是一种较为普遍使用的阳离子表面活性剂, 它是由疏水的有机长链及亲水的季胺基团组成。当 CTAB 溶解在水中, 其亲水的季胺基团会使得 CTAB 电离出  $\text{CTA}^+$ 。因  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  是由 HF 酸从  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中剥离出来, 而且剥离之后的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  会带上  $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$  等亲水基团, 因此  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面带负电<sup>[24]</sup>。将制得的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉末浸泡在 CTAB 水溶液中, 因为静电力的相互作用,  $\text{CTA}^+$  能够插层到带负电的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间, 使得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的层间距撑大。当 CTAB 插层后,  $\text{CTAB}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 XRD 图谱中, 主峰 (002) 从原来的  $9.04^\circ$  偏移到了  $3.98^\circ$ 。这一结果证实了 CTAB 确实对  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  具有插层作用, 而且其插层效果优于碱金属离子。因此, 为了使得制备出来的 SnS 能够部分进入到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间, CTAB 被作为插层剂在本文中使用。

在  $\text{CTAB}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  溶液加入 L-半胱氨酸及  $\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  后,  $\text{SnO}_3^{2-}$  因为与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间的  $\text{CTA}^+$  存在静电相互作用而进入到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间, 与溶液中存在的  $\text{S}^{2-}$  发生反应, 经过水热反应及高温热处理得到  $\text{SnS}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  (S1, S2, S3)。三个样品的 XRD 图谱中的峰与标准 SnS 峰 (JCPDS Card: 65-3812) 都匹配得很好, 证实了合成的物质中含有 SnS 且结晶度较高。此外,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  基体的主峰位置在  $7.14^\circ$ , 虽然相比于 SnS 负载前  $\text{CTAB}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  ( $3.98^\circ$ ) 的层间距有所减小, 但是其层间距仍然大于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。这证实了可能有部分 SnS 嵌入到  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层间。因  $\text{CTA}^+$  离子的体积大于 SnS 且在高温热处理之后 CTAB

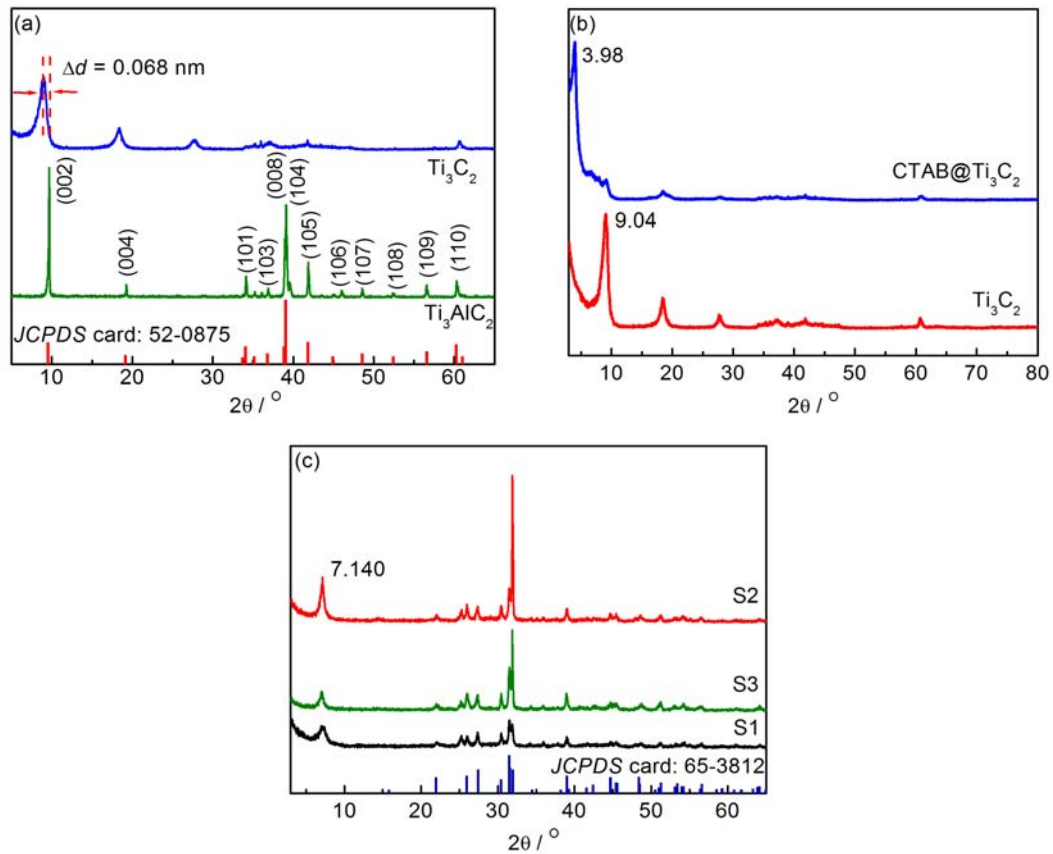


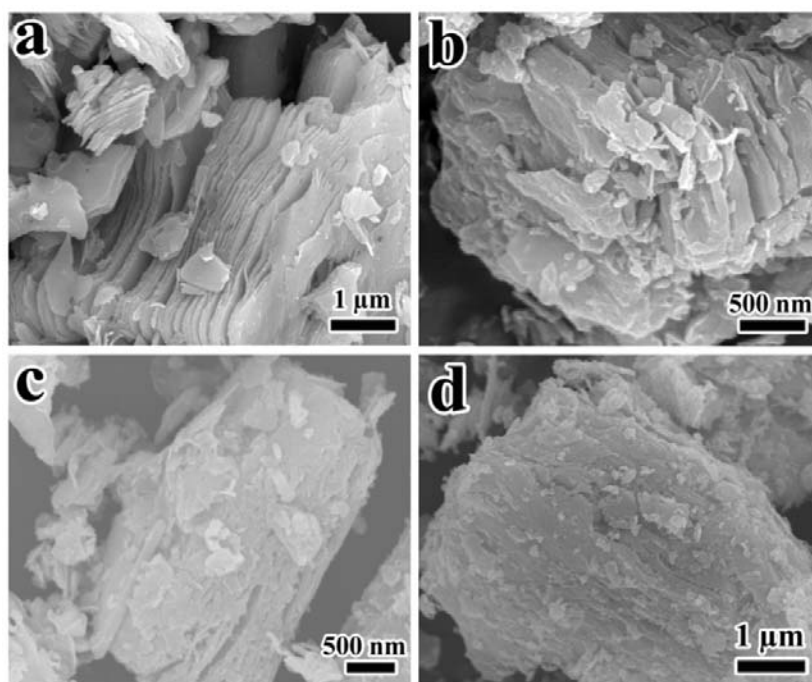
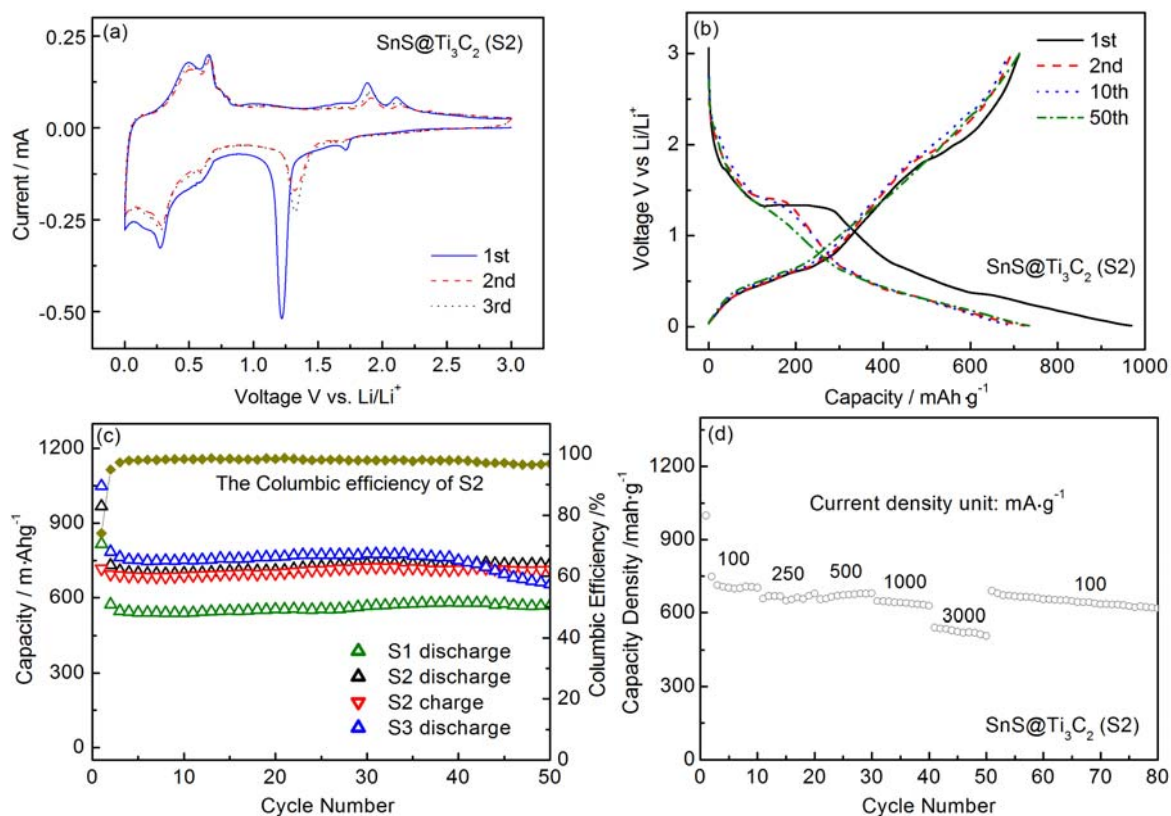
图 1 (a) HF 酸剥离前后样品的 XRD 图谱; (b) 对 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 进行 CTAB 插层处理前后的 XRD 图谱; (c) 水热、热处理后得到的 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

Figure 1 (a) XRD patterns of samples before and after HF etching; (b) XRD patterns of samples before and after CTAB intercalation; (c) XRD patterns of the SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> samples after hydrothermal and heat treatment

分解, 因此相比于 CTAB@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间距有所减小。对比三个不同的 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样品可以发现, S2 的结晶度最高。这是可以理解的。当 L-半胱氨酸与 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的加入量较少时, S1 样品中的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上 SnS 负载量较少, 因此其 XRD 峰中对应的 SnS 峰强度相对较弱。而当二者的加入量增加, 其对应的 S2 中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上的 SnS 负载量增加, 因此其对应的强度也较高。而当 L-半胱氨酸与 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 加入量继续增大, 其对应 S3 中 XRD 峰强度反而减弱, 可能的原因是合成出来的 SnS 量过多导致其在 SnS 载体上的分布不均匀以及团聚, 对应峰强度减弱。

## 2.2 形貌表征

图 2 所示为 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样品 (S1, S2, S3) 的扫描电镜照片。在图 2 (a) 中, 经过 HF 酸刻蚀之后的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 显示出了明显的层状结构, 证实了 HF 酸对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 具有较好的刻蚀效果。在图 2 (b, c, d) 中, 经过水热、热处理之后, 虽然 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上负载上了很多 SnS 颗粒, 但是其层状结构依然清晰可见, 这说明 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有优良的化学稳定性以及耐高温性能。比较三种不同的原料投入比制备得到的 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 材料的 SEM 图可以发现, 随着 L-半胱氨酸以及 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 加入量的增加, SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料的表现形貌有着明显的不同。在 S1 [图 2 (b)] 中, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体材料的层结构最为明显, 对应基体上的负载物也较少。随着原料加入量的增加 [图 2 (c)], 基体 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 上的 SnS 负载量也随之增加, 而且 SnS 在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上的分布也比较均匀。相比于图 2 (a), 图 2 (b) 中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体的

图 2  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  以及制得的  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  的 SEM 图Figure 2 SEM images of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  and  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  samples:(a)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ; (b)  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  S1; (c)  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  S2; (d)  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  S3图 3. (a)  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  (S2) 的循环伏安曲线 ( $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) S2 在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的充放电曲线;(c) S1, S2, S3 样品在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下的循环性能和库仑效率图; (d) S2 样品的倍率性能图Figure 3 (a) CV voltammogram curves of  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$ (S2) ( $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) Charge-discharge curves of S2 at a current density of  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (c) Cycling performance and Coulombic efficiency of  $\text{SnS}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  (S1, S2, S3) at a current density of  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (d) The rate performance of S2

层条纹明显减少, 这可能是部分 SnS 能够有效嵌入到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的层间, 使得 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体的层空间被填满, 导致较少的层条纹出现, 这也与之前的 XRD 结果相吻合。随着原料的加入量继续增加, 在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上发现明显的颗粒团聚现象 [图 2 (d)], 这是因为随着原料的加入增加, 合成出来的 SnS 的量也增加, 在负载过程中大量的 SnS 导致了团聚现象。

### 2.3 电化学性能测试

图 3 (a) 是 S2 样品在 0.1 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速率下的循环伏安图。在第一次负扫过程中, 位于 1.75 V 的还原峰对应于 Li<sup>+</sup> 嵌入到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体中, 这与文献报道的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 嵌锂电位基本一致<sup>[15]</sup>; 第二个还原峰 (1.22 V) 对应于 SnS 到单质 Sn 以及 Li<sub>2</sub>S 的转变反应; 0.15 V 和 0.28 V 处的还原峰对应于接着发生的单质 Sn 与 Li 的合金化反应。在第一次正扫过程中, 位于 0.5 V 和 0.65 V 处的两个氧化峰对应于 Li<sub>x</sub>Sn 的去合金化过程; 在 1.88 V 处的氧化峰是部分 Sn 与 Li<sub>2</sub>S 转变回 SnS 的反应; 2.11 V 处氧化峰则是 Li<sup>+</sup> 从 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 中脱出的反应。在接下来的扫描循环中, 氧化还原峰位置都出现在之前相似的位置, 这表明了这些反应的高度可逆性。

图 3 (b) 是 S2 样品在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下的充放电曲线。在 1.25 V 处左右的平台对应于 SnS 到 Sn 以及 Li<sub>2</sub>S 的转变; 1.25 V 处对应的平台以及其他不明显的电压平台与循环伏安曲线 [图 3 (a)] 中的氧化还原峰相一致。在第一次循环中, S2 样品的放/充电容量分别为 969.4 mAh·g<sup>-1</sup> 和 712.5 mAh·g<sup>-1</sup>。由此可以看出, S2 样品在首次循环中具有较高的库仑效率, 其中不可逆容量的损失是由于不完全可逆的 SnS 到 Sn 以及 Li<sub>2</sub>S 的转变反应以及 SEI 膜的形成等导致<sup>[25]</sup>。本文中所有的容量计算都基于复合材料的质量。S2 样品在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下经过 50 次循环, 容量能达到 734.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 展现出了较好的循环稳定性。而对于 S1 样品, 虽然其容量循环稳定性也较好, 但是整体容量较低, 循环 50 次之后容量保持在 568.9 mAh·g<sup>-1</sup>。这可能是由于反应物 L-半胱氨酸及 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 加入量较少, 因此产生的 SnS 量较少, 对应的容量较低。而在 S3 样品中, 因为 L-半胱氨酸及 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的加入量较多, 因此产生的 SnS 的量也较多, 所以其对应的首次充放电容量也较高, 分别达到 1049.1 mAh·g<sup>-1</sup> 和 816.1 mAh·g<sup>-1</sup>。然而随着循环的进行, 到第 50 次循环时, 放电容量下降到 654.5 mAh·g<sup>-1</sup>。这是因为反应物前驱体的加入量较多, 生成的 SnS 的量较多, 导致部分 SnS 发生团聚, 其在充放电循环时候因为体积效应导致活性物质从 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上脱落导致循环容量衰减。图 3 (d) 是 S2 样品的倍率性能图。S2 样品显示出了优异的倍率性能, 在 0.1 A·g<sup>-1</sup>、0.25 A·g<sup>-1</sup>、0.5 A·g<sup>-1</sup>、1.0 A·g<sup>-1</sup> 和 3.0 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 其容量分别能到达 ~702.4 mAh·g<sup>-1</sup>、~649.3 mAh·g<sup>-1</sup>、~672.2 mAh·g<sup>-1</sup>、641.6 mAh·g<sup>-1</sup> 和 525.4 mAh·g<sup>-1</sup>。当电流密度从 3 A·g<sup>-1</sup> 恢复到 0.1 A·g<sup>-1</sup>, S2 的容量能恢复到之前 0.1 A·g<sup>-1</sup> 的容量, 在接下去的循环测试中容量稳定性也较佳。

## 3 结 论

本文利用 HF 对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 进行刻蚀, 制备出 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。然后以 CTAB 作为插层剂, 对 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 进行插层处理, 制备出 CTAB@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。然后, 以 L-半胱氨酸和 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 为前驱体, 与插层处理后的 CTAB@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 一起进行水热反应, 再经过高温热处理得到了 SnS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合材料。

XRD、SEM 分析表明, 复合材料的结晶性较好, 产物物相较纯; 而且 XRD 证实部分 SnS 能够有效嵌入到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间。当 L-半胱氨酸及 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 的加入量较少时, 样品的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上负载的 SnS 较少。当二者的加入量增加, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上均匀负载上 SnS 颗粒, 二维层状结构清晰可见。而当两者量继续增加, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 基体上虽然负载的 SnS 量增加, 但是出现明显的团聚现象。



作为锂离子电池负极材料,当  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ : L-半胱氨酸的质量比为 1:3 时 (L-半胱氨酸: $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  = 1:4), 合成出来的  $\text{SnS}@\text{Ti}_3\text{C}_2$  材料表现出了优异的电化学性能:  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 50 次循环之后容量能达到  $734.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持稳定; 在  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 容量依然能保持在  $525.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品还表现出了优异的倍率性能。这些优异的电化学性能主要归因于: (1) 高导电、导锂的二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  作为基体材料能有效提高复合材料在循环过程中的电子迁移及锂离子扩散速率; (2)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  载体材料的层结构能对 SnS 在充放电过程中产生的体积效应起到限域及缓冲作用; (3) SnS 与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  基体材料之间的协同效应。

## 参考文献

- [1] GEIM AK, NOVOSELOV KS. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6: 183–191.
- [2] NOVOSELOV KS, JIANG D, GEIM AK, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102: 10451–10453.
- [3] COLEMAN JN, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. Science, 2011, 331: 568–571.
- [4] GHIDIU M, GOGOTSI Y, BARSOUM MW, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance [J]. Nature, 2014, 516: 78–81.
- [5] LIANG X, GARSUCH A, NAZAR LF. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54: 3907–3911.
- [6] ANASORI B, GOGOTSI Y, BARSOUM MW, et al. Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes) [J]. ACS Nano, 2015, 9: 9507–9516.
- [7] MASHTALIR O, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, et al. Amine-assisted delamination of  $\text{Nb}_2\text{C}$  MXene for Li-ion energy storage devices [J]. Advanced Materials, 2015, 27: 3501–3506.
- [8] NAGUIB M, GOGOTSI Y, BARSOUM MW, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 15966–15969.
- [9] ZHAO MQ, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance [J]. Advanced Materials, 2015, 27: 339–345.
- [10] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? computational studies on electronic properties and Li storage capability of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ ) monolayer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 16909–16916.
- [11] MASHTALIR O, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides [J]. Nature Communications, 2013, 4 (2): 216–219.
- [12] LING Z, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111: 16676–16681.
- [13] LUKATSKAYA MR, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. Science, 2013, 341: 1502–1505.
- [14] LUO JM, TAO XY, ZHANG WK, et al.  $\text{Sn}^{4+}$  ions decorated highly conductive  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene: Promising lithium-ion anodes with enhanced volumetric capacity and cyclic performance [J]. ACS Nano, 2016, 10: 2491–2499.
- [15] SUN DD, WANG M, ZHOU AG, et al. Two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  as anode material for Li-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2014, 47: 80–83.
- [16] MASHTALIR O, BARSOUM MW, GOGOTSI Y, Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 14334–14338.
- [17] HU Q, ZHOU AG, HE J, et al. Two-dimensional  $\text{Sc}_2\text{C}$ : a reversible and high-capacity hydrogen storage

