

寡层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 改性锂硫电池隔膜的研究

韩胜华,王鸣玉,李松阳,胥琦,谢敏,晁自胜*

(长沙理工大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410114)

摘要:利用氟化锂和盐酸对前驱体 Ti_3AlC_2 进行刻蚀,成功得到寡层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,通过真空抽滤将其负载至商用锂硫电池 PE 隔膜上,得到修饰层厚度约为 710 nm 的层状选择性透过 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料修饰 PE 隔膜。通过层间距筛分多硫化物和锂离子,该复合隔膜能够有效阻挡多硫化物的穿过,但不影响锂离子的传输。实验结果表明,选择性透过隔膜的锂硫电池具有优异的循环性能,在 1 C 倍率下,其初始比容量为 750.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,循环 200 圈后比容量仍然有 481.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,容量保持率高达 64.15%。

关键词:锂硫电池;刻蚀;寡层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$;选择透过性隔膜

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0220-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.044

Few-layer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ modified separator for lithium-sulfur battery

HAN Sheng-hua, WANG Ming-yu, LI Song-yang, XU Qi, XIE Min, CHAO Zi-sheng*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Few-layer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets are successfully obtained by etching Ti_3AlC_2 with lithium fluoride and hydrochloric acid, and loaded on commercial PE separator through vacuum filtration to obtain a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ modified lamellar permselective PE separator with a modification layer thickness of around 710 nm. Through sieving polysulfides and Li^+ ion by layer spacing, the obtained separator can effectively suppress the diffusion of polysulfides to pass through the separator but show low hinderance to Li^+ ion. It is shown through experiments that the Li-S battery with permselective $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ layer modified separator displays an improved cycle performance, which shows an initial specific capacity of 750.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C rate and still maintains at 481.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 200 cycles, corresponding to a high capacity retention rate of 64.15%.

Key words: lithium-sulfur battery; etching; few layer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; permselective separator

锂硫电池拥有极高的理论容量(1675 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)和能量密度(2 500 Wh/kg)以及硫储存丰富等优势,被认为是最具潜力的新一代能源电池^[1]。但在实际应用中,锂硫电池商业化存在的最主要问题就是“穿梭效应”,即在电池充放电过程中,硫经过氧化还原形成的多硫化物溶解在电解液中,随着浓度梯度穿梭至负极发生反应,造成活性物质的损失^[2-3]。

为减缓穿梭效应对锂硫电池的影响,研究者们进行了一系列的探索。从正极改性角度,在正极载体材料中引入能与多硫化物产生吸附的活性位点,如 N、P、S 掺杂还原氧化石墨烯、碳纳米管、介孔碳等,能抑制多硫化物的扩散^[4]。此外,部分金属氧化物、硫化物、氮化物如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等可与多硫化物产生 M—S 键,在锂硫电池正极材料的构筑中添加上述氧化物,也能有效地吸附多硫化物^[5]。但是这些材料通常导电性差,在正极中使用会影响

电子传输速度,增大电池内阻。通过对隔膜进行改性,将对多硫化物具有吸附活性的材料负载于隔膜上,能有效地阻挡多硫化物穿梭至负极。但是其负载方法通常为刮涂法,造成修饰层厚度普遍较厚,通常大于 10 μm ^[6]。

MXene 是一种新型的二维材料,其中最主要的代表是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,自 2011 年被发现以来,因良好的亲水性与导电性被广泛地应用于光学、催化剂、电化学、医学等领域^[7]。Liang^[8]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 应用于锂硫电池正极材料中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的一OH 官能团与多硫化物发生氧化还原反应形成硫代硫酸盐,同时 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的亚稳态 Ti 原子可以通过路易斯酸碱作用形成稳定的 Ti—S 键,且通过 XPS 证实了这一点。Bao 等^[9]利用两步液相法成功制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$ 载硫正极材料,得到的电池初始比容量为 1 144.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,在 0.5 C 下充放电 300 圈仍保持 878.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。Tang^[10]制备了高浓度的墨水状

收稿日期:2021-03-09;修回日期:2021-12-01

作者简介:韩胜华(1997-),男,硕士研究生,研究方向为新型二维材料在锂硫电池中的应用,776816427@qq.com;晁自胜(1965-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为催化绿色化学,通讯联系人,zscao@yahoo.com。

$Ti_3C_2T_x$,提高了正极材料中S的利用率,组装的电池具有1 244~1 350 mA·h/g的高比容量和0.035%~0.048%低的每圈衰减。研究者们将 $Ti_3C_2T_x$ 与其他材料复合或设计不同的纳米结构,可有效地提升整体电池的电化学性能,但目前还少有人将 $Ti_3C_2T_x$ 应用于锂硫电池隔膜。 $Ti_3C_2T_x$ 隔膜不仅能阻挡多硫化物穿梭至负极,且因 $Ti_3C_2T_x$ 良好的导电性,可作为第二集流体对吸附的多硫化物再次利用。

笔者探究了 $Ti_3C_2T_x$ 修饰隔膜在锂硫电池中的作用,通过LiF和HCl刻蚀分层得到了寡层 $Ti_3C_2T_x$,利用真空抽滤将寡层 $Ti_3C_2T_x$ 修饰至隔膜表面。 $Ti_3C_2T_x$ 隔膜在物理阻挡和化学吸附双重作用下,能够抑制穿梭效应,有效地提升锂硫电池的电化学性能。

1 试剂、材料及仪器

1.1 试剂

Ti_3AlC_2 (400目),吉林一一科技有限公司生产;氟化锂,阿拉丁试剂有限公司生产;无水乙醇(质量分数为99.7%),天津市富宇精细化工有限公司生产;HCl(质量分数为37%),国药集团化学有限公司生产;电解液(1.0 mol/L LiTFSI与1%的 $LiNO_3$ 混合在DOL与DME体积比1:1的溶液中),苏州佛赛新材料有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 仪器及材料

LE204电子天平,上海梅特勒-托利多(上海)有限公司生产;TG-22K离心机,长沙东旺实验仪器有限公司生产;DZF-6050真空干燥箱,上海博讯实业有限公司生产;SK5200HP超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司生产;SHZ-D Mikrouna Universal(2440/750/900)真空手套箱,上海米开罗那机电技术有限公司生产;聚四氟乙烯反应釜内胆、20 mL塑料量筒、pH试纸、混合纤维素滤膜、烧杯、PE隔膜。

1.3 表征设备与条件

X射线粉末衍射仪(Bruker D8-Advance),铜靶,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描角度 2θ 为 $5\sim 60^\circ$;扫描电子显微镜(JSM-7900F),加速电压为10 kV;电子透射显微镜(Tecna G2 F20),加速电压为100 kV;接触角测量仪(SDC-350),每次滴液量 $2\ \mu\text{L}$;电化学工作站(CHI660E),CV曲线扫描为 $0.1\ \text{mV}/\text{S}$,扫描区间为 $1.5\sim 3\ \text{V}$ 。交流阻抗谱测试仪,频率为 $0.1\sim 100\ \text{kHz}$,振幅为 $5\ \text{mV}$ 。蓝电充放电测试仪(CT2001A),充放电测试电压区间 $1.7\sim 3\ \text{V}$,倍率为

$0.1\sim 2\ \text{C}$ 。

2 实验方法

2.1 寡层 $Ti_3C_2T_x$ 的制备

Ti_3AlC_2 的刻蚀:在通风橱中,取30 mL的HCl和10 mL水加入至100 mL的聚四氟乙烯反应釜内胆中,缓缓倒入2 g的LiF,搅拌5 min使LiF完全溶解,缓缓加入2 g Ti_3AlC_2 (反应放出大量的热,此过程需持续10 min以上),搅拌温度为 40°C ,搅拌时间为24 h。

$Ti_3C_2T_x$ 的分层:将上述反应后混合物倒入离心管中,离心速度为 $3\ 500\ \text{r}/\text{min}$,离心时间为5 min,洗涤5次后确保上清液pH接近中性。将沉淀物加入适量的去离子水,Ar气氛下超声1 h, $4\ 500\ \text{r}/\text{min}$ 离心1 h后,取上层墨绿色液体即为寡层 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液,质量浓度为 $2\ \text{mg}/\text{mL}$,冷冻干燥得到寡层 $Ti_3C_2T_x$ 粉末。

2.2 $Ti_3C_2T_x$ 隔膜的制备

取 $2\ \text{mg}\ Ti_3C_2T_x$ 粉末,加入酒精超声稀释至质量浓度为 $0.02\ \text{mg}/\text{mL}$ 。裁取合适大小PE隔膜,超声10 min后真空烘干。将烘干后的隔膜放置在砂芯漏斗上,缓缓倒入100 mL $Ti_3C_2T_x$ 酒精溶液,抽干后, 60°C 真空干燥12 h,得到 $Ti_3C_2T_x$ 隔膜。另取空白PE隔膜不进行任何处理作为参照组。

2.3 S/CNTs 正极的制备

将硫粉(S)溶于二硫化碳(CS_2)溶剂中,以 $m(S):m(\text{CNTs})=7:3$ 加入碳纳米管(CNTs), 45°C 下搅拌6 h,蒸馏除掉 CS_2 溶剂。得到混合物在管式炉中加热 155°C 保持12 h和 300°C 保持3 h,待冷却到室温后将S/CNTs与导电剂SuperP和粘结剂PVDF以质量比8:1:1混合,并溶于NMP中,研磨搅拌后将浆料刮涂至铝箔上, 45°C 干燥12 h。最终得到S/CNTs正极材料。

2.4 扣式锂硫电池的组装

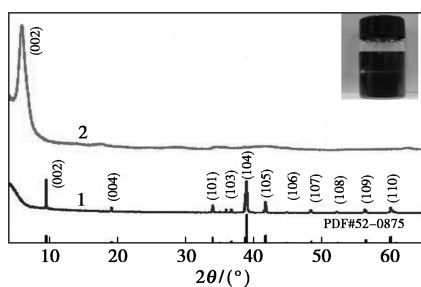
在真空手套箱中(氧气体积分数小于 $0.1\ \mu\text{L}/\text{L}$,水的体积分数小于 $0.1\ \mu\text{L}/\text{L}$),S/CNTs正极片和金属锂片分别做正负极,用空白PE隔膜和 $Ti_3C_2T_x$ 隔膜隔开,滴加适量电解液,组装为2032型扣式电池。

3 结果与分析

3.1 寡层 $Ti_3C_2T_x$ 的表征

3.1.1 XRD 表征

寡层 $Ti_3C_2T_x$ 粉末XRD衍射图如图1所示,插图是 $Ti_3C_2T_x$ 分散液的丁达尔效应。



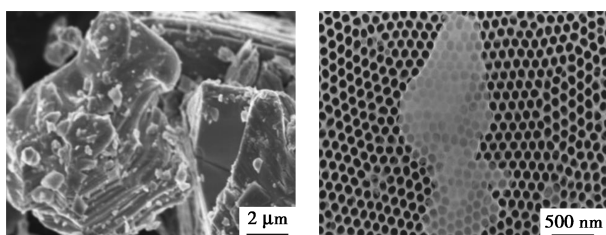
1—Ti₃AlC₂; 2—Ti₃C₂T_x

图 1 Ti₃AlC₂ 和 Ti₃C₂T_x 的 XRD 衍射图谱
(插图为寡层 Ti₃C₂T_x 溶液的丁达尔效应)

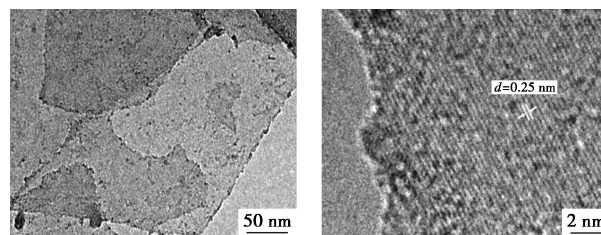
由图 1 中可以看出,前驱体 Ti₃AlC₂ 的谱峰与标准卡片(PDF#52-0875)相对应,经过氟化锂和盐酸刻蚀后,Al 原子被去除,(101)等相关的峰均消失不见,表明 Ti₃AlC₂ 原来的块状结构坍塌,只剩(002)峰发生偏移,表明 Ti₃C₂T_x 与 Ti₃AlC₂ 在 *c* 轴上 *d* 值发生变化^[11]。Ti₃C₂T_x 的(002)峰为 6.1°,根据布拉格方程计算 *d* 值为 1.447 nm,减去单片层 Ti₃C₂T_x 厚度 1 nm,可得 Ti₃C₂T_x 的层间距为 0.447 nm^[12]。此外,从图 1 的插图中可以观察到 Ti₃C₂T_x 分散液(*c* = 0.05 mg/mL)有明显的丁达尔效应,说明 Ti₃C₂T_x 纳米片均匀分散在水溶液中。

3.1.2 电镜表征

前驱体 Ti₃AlC₂ 和寡层 Ti₃C₂T_x 的 SEM 及 TEM 如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,Ti₃AlC₂ 为层状结构,这是因为 Ti-C 层与 Al 原子层相互堆积造成。从图 2(b)中可以看出,Ti₃C₂T_x 在阳极氧化铝模板上展现了清晰的轮廓,且可以透过 Ti₃C₂T_x 观察到底部的孔洞,这是因为电子束可以透过 Ti₃C₂T_x,表明得到的 Ti₃C₂T_x 厚度非常的薄。从图 2(c)中可以看出,Ti₃C₂T_x 的轮廓边缘及形貌清晰,部分 Ti₃C₂T_x 是单片,其他的为 2 片或 3 片堆在一起。从图 2(d)中可以看出,Ti₃C₂T_x 呈有序的原子排布,证实制备得到的 Ti₃C₂T_x 具有良好的晶体结构,经过测量发现,两层原子间 *d* 值为 0.25 nm,与文献[13]报道的寡层 Ti₃C₂T_x 一致。



(a) 前驱体 Ti₃AlC₂ 的 SEM (b) 寡层 Ti₃C₂T_x 的 SEM



(c) 寡层 Ti₃C₂T_x 的 TEM (d) 寡层 Ti₃C₂T_x 的 HRTEM

图 2 前驱体 Ti₃AlC₂ 的 SEM 和寡层 Ti₃C₂T_x 的 SEM 及 TEM 图

3.2 Ti₃C₂T_x 隔膜表征

3.2.1 接触角表征

PE 隔膜与 Ti₃C₂T_x 隔膜接触角如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)中可以看出,空白隔膜的水接触角为 100.9°,呈疏水状态,而经过寡层 Ti₃C₂T_x 改性之后,接触角降低为 55.1°,与 Ti₃C₂T_x 自支撑膜接触角一致^[14]。从图 3(c)、图 3(d)中可以看出,PE 隔膜本身就亲和电解液,接触角为 20.2°,经过 Ti₃C₂T_x 改性后,接触角降低至 7.8°,表明 Ti₃C₂T_x 对电解液也具有较好的浸润性,可进一步提升 Ti₃C₂T_x 隔膜在锂硫电池中的表现。无论是水还是电解液, Ti₃C₂T_x 隔膜接触角均呈现降低的趋势,表明寡层 Ti₃C₂T_x 成功负载至锂硫隔膜表面。

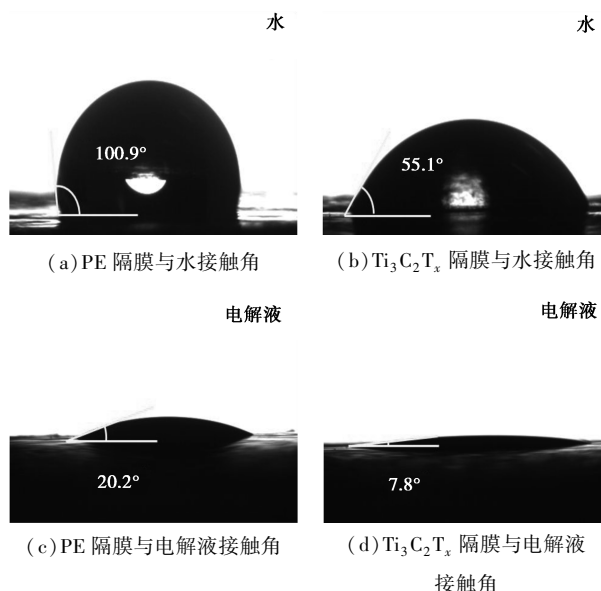


图 3 PE 及 Ti₃C₂T_x 隔膜接触角

3.2.2 电镜表征

Ti₃C₂T_x 隔膜扫描电镜如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,Ti₃C₂T_x 隔膜的表面无孔洞或者缺陷,表明寡层 Ti₃C₂T_x 较好地覆盖了 PE 隔膜,褶皱状的存在是因为电子束照射使 Ti₃C₂T_x 纳米片边缘翘

起。从图 4(b) 中可以看出,涂层截面由大量 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 堆积而成,厚度约为 710 nm,此外,还可以观察到涂层底部的 PE 隔膜,表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与隔膜具有良好的结合强度。

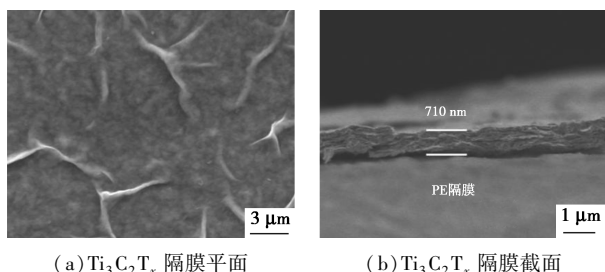


图 4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜 SEM 图

3.3 电化学表征

PE 隔膜和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的 CV 曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出, CV 曲线在 2.2 V 和 1.9 V 处存在 2 个还原峰, 分别对应高序多硫化物转化为低序的多硫化物和进一步转化为 Li_2S_2 和 Li_2S 。2 个隔膜 CV 曲线的氧化峰分别在 2.55 V 和 2.45 V 左右, 对应着 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 到 S8 的转变。相比 PE 隔膜, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜 CV 曲线的氧化峰与还原峰之间距离更小, 说明其极化更低, 电荷传输能力更强。

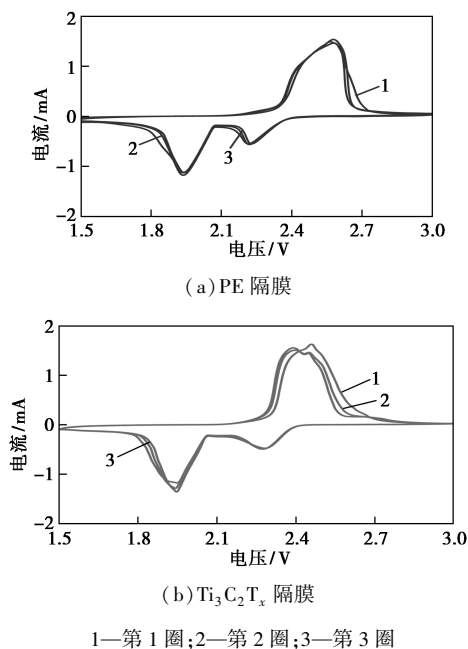


图 5 PE 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜 CV 图谱

PE 隔膜和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池的电化学性能如图 6 所示。对图 6(a) 中的交流阻抗谱进行阻抗拟合, R_0 、 R_i 和 R_{sf} 分别对应着接触阻抗、电荷传质阻抗和锂离子通过隔膜的传输阻抗。PE 隔膜的 R_0 、 R_i 和 R_{sf} 分别为 4.5、11.2 Ω 和 14.9 Ω , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的

R_0 、 R_i 和 R_{sf} 分别为 3.9、11.1 Ω 和 33.4 Ω 。对空白的 PE 隔膜修饰, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的 R_{sf} 增大是必然的, 但是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 良好的导电性, 使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的 R_0 小于 PE 隔膜。由图 6(b) 中可以看出, 电池为了保持稳定, 电压会随着时间的增加而降低并趋于稳定, 经过 40 000 s 后, PE 隔膜和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池分别稳定在 2.355 V 和 2.390 V, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜能对多硫化物产生明显的阻挡效果。由图 6(c) 中可以看出, 在 0.1、0.2、0.5 C 和 1 C 倍率下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池首圈放电比容量分别为 1 182.1、1 041.1、904.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 791.7 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 均明显高

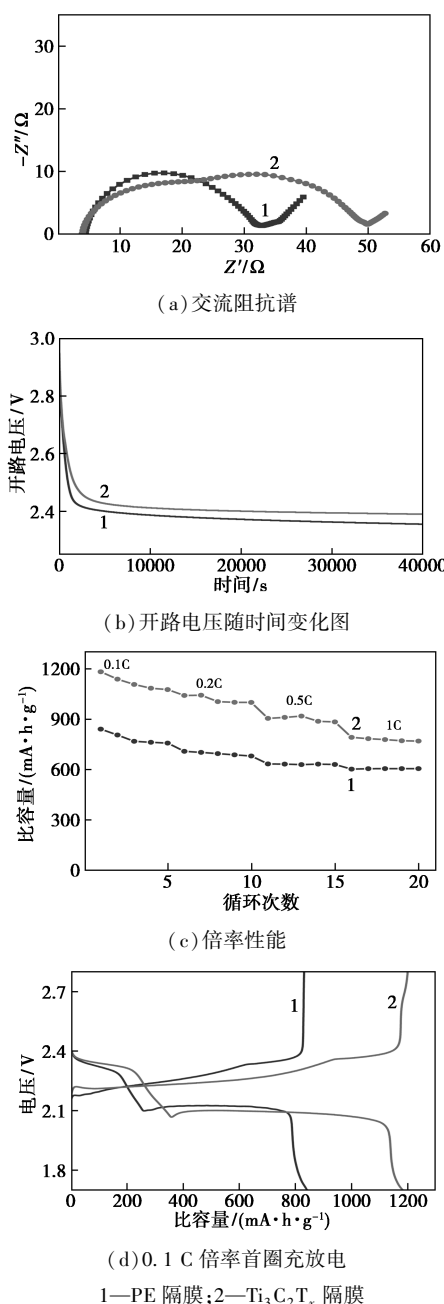
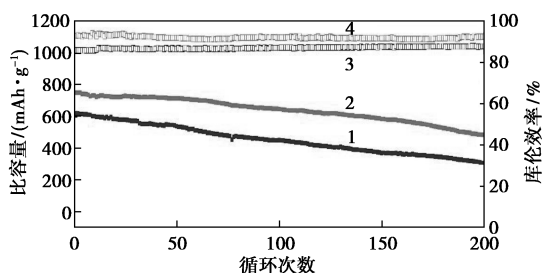


图 6 PE 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的电化学性能

于 PE 隔膜电池。由图 6(d) 中可以看出,相比 PE 隔膜(比容量为 $841.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池展现了更高的放电比容量($1182.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$),表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜有效地阻挡了多硫化物扩散,提升了电池的活性物质容量。

PE 隔膜和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池的循环稳定性如图 7 所示。



1—PE 隔膜比容量;2— $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的比容量;
3—PE 隔膜的库伦效率;4— $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜的库伦效率

图 7 PE 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池

在 1 C 倍率下的循环性能

由图 7 中可以看出,在 1 C 倍率下,PE 隔膜电池初始容量为 $620.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经过 200 圈后,衰减至 $305.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,容量保持率为 49.3%,平均库伦效率为 86.9%,说明空白 PE 隔膜电池穿梭效应严重,循环稳定性较差。而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜初始容量为 $750.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,且 200 圈后容量仍有 $481.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,容量保持率为 64.1%,平均库伦效率为 92.9%,均明显高于空白隔膜电池。说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜不仅提升了电池的初始比容量,且有良好的循环稳定性。

4 结论

通过 LiF 和 HCl 对前驱体 Ti_3AlC_2 进行刻蚀分层,成功得到了寡层的结构。其 XRD 光谱的(002)峰在 6.1° 左右,对应层间距为 0.447 nm ,其尺寸小于多硫化物,可以有效地阻挡多硫化物。通过真空抽滤将寡层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 负载至隔膜上,与水或电解液的接触角均降低,表明寡层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 成功负载至隔膜表面。扫描电镜表明得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜表面均匀,截面厚度约为 710 nm 。组合后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜电池在 $0.1\sim 1 \text{ C}$ 倍率下展现了更高的比容量,在 1 C 倍率下初始比容量达到 $750.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,且 200 圈后保持率为 64.1%,展现了更加优异的循环稳定性。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 隔膜应用于锂硫电池中,能有效地阻挡

穿梭效应,提升电池的初始容量和循环稳定性,对商业化有重大的参考价值。

参考文献

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, *et al.* Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [2] Manthiram A, Fu Y, Chung S H, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [3] Wang Y, Huang X, Zhang S, *et al.* Sulfur hosts against the shuttle effect[J]. *Small Methods*, 2018, 2(6): 1700345.
- [4] Manthiram A, Fu Y, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [5] Liu X, Huang J Q, Zhang Q, *et al.* Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601759.
- [6] Yao H, Yan K, Li W, *et al.* Improved lithium-sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3381-3390.
- [7] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [8] Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(13): 3979-3983.
- [9] Bao W, Xie X, Xu J, *et al.* Confined sulfur in 3D MXene/reduced graphene oxide hybrid nanosheets for lithium-sulfur battery[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(51): 12613-12619.
- [10] Tang H, Li W, Pan L, *et al.* In situ formed protective barrier enabled by sulfur@titanium carbide (MXene) ink for achieving high-capacity, long lifetime Li-S batteries[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800502.
- [11] Natu V, Clites M, Pomerantseva E, *et al.* Mesoporous MXene powders synthesized by acid induced crumpling and their use as Na-ion battery anodes[J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6(4): 230-235.
- [12] Ding L, Wei Y, Li L, *et al.* MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [13] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [14] Liu J, Zhang H B, Sun R, *et al.* Hydrophobic, flexible, and lightweight MXene foams for high-performance electromagnetic-interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702367. ■