高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

柔性TiO_2-$TiSe_2$/纳米碳纤维膜提升锂/硫电池倍率性能

党宇鑫, 秦小茜, 张　鹏, 麻天舒, 薛嘉仪, 王　朝, 吴　桐, 张莹莹, 庄　全, 刘景海
(内蒙古民族大学化学与材料学院, 内蒙古固体化学与电池重点实验室,
锂硫电池储能内蒙古自治区工程研究中心, 通辽 028000)

摘要　锂硫电池因具有理论能量密度高和正极活性物质资源丰富等优势而备受关注. 然而, 严重的多硫化锂穿梭效应和缓慢的电化学转换动力学严重阻碍了高能量密度、高倍率性能锂硫电池的发展. 为解决上述问题, 本文制备了柔性导电TiO_2-$TiSe_2$/纳米碳纤维膜(TiO_2-$TiSe_2$/CNF), 将其置于锂硫电池正极侧与隔膜之间作为膜反应器来调控锂硫转换. 实验结果表明, TiO_2-$TiSe_2$活性位对多硫化锂的强吸附作用能有效抑制穿梭效应, 纳米碳纤维网络加速了离子和电子的传输, 增强了反应动力学. TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器调制锂硫电池在0.1C倍率下的初始放电比容量达1305.7 mA·h/g, 在5C倍率下放电比容量达684.7 mA·h/g, 在1C倍率下循环200次后放电比容量保持在795.4 mA·h/g.

关键词　TiO_2-$TiSe_2$/纳米碳纤维膜; 锂硫电池; 高倍率性能; 膜反应器; 锂硫反应动力学
中图分类号　O611; TM912　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250340

Flexible TiO_2-$TiSe_2$/Carbon Nanofiber Membrane Towards Enhancing the Rate Performance of Li/S Batteries

DANG Yuxin, QIN Xiaoxi, ZHANG Peng, MA Tianshu, XUE Jiayi, WANG Chao, WU Tong*, ZHANG Yingying*, ZHUANG Quan, LIU Jinghai*
(*Inner Mongolia Key Laboratory of Solid State Chemistry and Battery*, *Inner Mongolia Engineering Research Centre of Lithium-Sulfur Battery Energy Storage*, *College of Chemistry and Materials Science*,

收稿日期: 2025-11-07. 网络首发日期: 2025-12-17.
联系人简介: 吴　桐, 男, 博士, 讲师, 主要从事锂离子二次电池和锂硫电池方面的研究. E-mail: wutong932@imun.edu.cn
张莹莹, 女, 博士, 讲师, 主要从事锂硫电池和钠离子电池方面的研究. E-mail: zhangyingying@imun.edu.cn
刘景海, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料与固体化学交叉学科方面的研究. E-mail:jhliu2015@imun.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22361035, 22461030)、内蒙古自然科学基金(批准号: 2024QN02013)、内蒙古草原英才-青年领军人才计划(批准号: KYCYYC24001, KYCYYC25002)、自治区级事业单位引进优秀人才和科研启动绩效项目(批准号: RCQD20002)、内蒙古民族大学博士科研基金(批准号: KYQD21002、KYQD23005)、内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(批准号: GXKY25Z009)、内蒙古自治区高校创新团队计划(批准号: NMGIRT2417)、内蒙古自治区重点实验室创新平台建设项目(批准号: KJJH2402, SYS25003)、内蒙古自然科学基金重点联合项目(批准号: 2025ZDLH004)、无机合成与制备化学全国重点实验室开放资金(批准号: 25-11)和锂硫电池储能内蒙古自治区工程研究中心开放课题(批准号: MDK2024057)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22361035, 22461030), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China(No. 2024QN02013), the Inner Mongolia Grassland Talent Program-Young Leading Talents, China(Nos.KYCYYC24001, KYCYYC25002), the Autonomous Region-level Institution Talent Introduction and Scientific Research Start-up Performance Project, China (No. RCQD20002), the Doctoral Scientific Research Fund of Inner Mongolia Minzu University, China(Nos. KYQD21002, KYQD23005), the Basic Scientific Research Operating Expenses Project of Directly Affiliated Universities in Inner Mongolia Autonomous Region, China(No. GXKY25Z009), the Innovation Team Program of Universities in Inner Mongolia Autonomous Region, China(No. NMGIRT2417), the Innovation Platform Construction Project of Key Laboratories in Inner Mongolia Autonomous Region, China(Nos.KJJH2402, SYS25003), the Key Joint Project of Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China(No.2025ZDLH004), the Open Fund of State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, China(No.25-11) and the Open Project of the Lithium-Sulfur Battery Energy Storage Engineering Research Center of Inner Mongolia Autonomous Region, China(No.MDK2024057).

Inner Mongolia Minzu University, *Tongliao* 028000, *China*)

Abstract Lithium-sulfur batteries have attracted much attention due to their advantages such as high theoretical energy density and abundant cathode active material resources. Howfever, the severe lithium polysulfide shuttle effect and slow electrochemical conversion kinetics have seriously hindered the development of high energy density and high multiplicity performance lithium-sulfur batteries. To solve the above problems, a flexible conductive TiO_2-$TiSe_2$/carbon nanofibre membrane (TiO_2-$TiSe_2$/CNF) was prepared and placed between the anode side and the diaphragm of lithium-sulfur batteries as a membrane reactor to regulate the lithium-sulfur conversion. The results showed that the strong adsorption of lithium polysulfide on the TiO_2-$TiSe_2$ active sites effectively suppressed the shuttle effect, and the carbon nanofibre network accelerated the transport of ions and electrons to enhance the reaction kinetics. The TiO_2-$TiSe_2$/CNF membrane reactor modulated lithium-sulfur battery had an initial discharge specific capacity of 1305.7 mA·h/g at 0.1C, 684.7 mA·h/g at 5C multiplicity, and the discharge specific capacity was maintained at 795.4 mA·h/g after 200 cycles at 1C.

Keywords TiO_2-$TiSe_2$ carbon nanofiber membrane; Lithium-sulfur battery; High-rate performance; Membrane reactor; Lithium-sulfur reaction kinetics

锂硫电池(LSB)因具有显著的成本效益和高的能量密度而备受关注. 然而, 放电过程中活性物质单质硫到Li_2S的转化伴随显著的体积变化, 以及由多硫化物(LiPS)中间体引发的穿梭效应, 严重影响了LSB的应用[1~5]. 另外, 硫及其最终放电产物(如Li_2S_2/Li_2S)电导率低、氧化还原反应动力学缓慢, 导致LiPS在电解液中溶解和扩散, 从而诱发穿梭效应, 造成硫正极的活性物质损失、锂负极腐蚀及钝化, 最终导致放电容量急剧下降[6]. 因此, 提升LSB性能的关键在于提升电池反应的动力学并抑制穿梭效应. 为应对以上挑战, 研究者们已在提高多硫化物催化转化效率及抑制穿梭效应方面取得了一定的进展[7~11]. 当前的研究策略集中于构建缓解体积变化及抑制穿梭效应的硫宿主材料、开发具备多硫化物阻隔功能的改性隔膜以及探索缓解穿梭效应的电解液添加剂等[12~14]. 此外, 将功能性中间层置于硫正极与隔膜之间, 借助化学吸附与物理限域抑制LiPS的扩散, 已被证明能够有效缓解穿梭效应, 进而提高电池的锂硫转化动力学和循环稳定性[15]. 近年来, 碳基材料(如石墨烯、碳纳米管及碳纳米纤维等)因其优异的导电性、轻质及稳定性, 在延长LSB的循环寿命方面得到了广泛应用[16,17]. 其中, 碳纳米纤维膜作为功能性中间层, 其独特的三维导电网络结构有优异的电子电导率, 分层多级结构的孔洞促进与电解液的良好接触, 缩短了离子扩散路径, 进而加速离子快速扩散. 然而, 由于碳材料与极性多硫化物之间微弱的物理吸附作用, 使得碳纳米纤维膜在抑制穿梭效应方面的效果有限. 极性金属化合物, 如金属氧化物等, 具有显著的锚定位点, 可有效抑制LiPS的扩散与溶解[18]. 特别是金属与氧族元素形成的化合物(例如Fe_2O_3[19]、TiO_2[20]、SnO_2[21]、V_2O_3[22]、MoS_2[23]及In_2Se_3[24]等)表现出对LiPS的强烈化学吸附作用, 能够抑制穿梭效应的发生. 其中, TiO_2由于其超亲硫特性而显著抑制LiPS的扩散穿梭[25]. $TiSe_2$由于具有较大的层间距(0.601 nm)及优越的电导性、极性和催化活性, 表现出较快的反应动力学[26].

本研究采用静电纺丝法制备TiO_2-$TiSe_2$纳米纤维膜(TiO_2-$TiSe_2$/CNF), 并将其作为LSB的膜反应器. 通过将制备的纳米纤维膜前驱体预氧化、碳化及硒化处理, 形成具有导电性网络结构的复合材料, 其中碳化后的纳米纤维作为导电支架, 有效提升了纳米纤维膜的电导性能. 此外, 均匀分布于碳纳米纤维表面的TiO_2-$TiSe_2$纳米颗粒不仅提供了丰富的锚定位点, 还能够显著增强对多硫化锂的吸附, 从而有效抑制穿梭效应的发生. 通过这种设计, TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器在高倍率放电条件下表现出优异的电化学性能, 在5C倍率下, 电池的放电比容量达到684.7 mA·h/g, 展现出优异的倍率性能. 此外, 锂硫电池组装有TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器, 在0.1C的放电倍率下, 初始放电比容量高达1305.7 mA·h/g, 并在1C倍率下循环200次后, 仍能保持795.4 mA·h/g的放电比容量, 显示出良好的循环稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯、醋酸、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，分析纯，安庆安耐吉化学试剂有限公司；聚丙烯腈(PAN)、乙二醇二甲醚(DME)、1.3-二氧戊环(DOL)和升华硫，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；导电炭黑，工业级，常州特密高石墨有限公司；聚偏氟乙烯，分析纯，青岛索尔维精细化工有限公司.

S-4800型扫描电子显微镜(SEM)，日本日立公司；JEOL JEM-F200型透射电子显微镜(TEM)，日本电子株式会社；Smart Lab 9KW型X射线衍射分析仪(XRD)，日本理学公司；Kratos Axis Supra$^+$型X射线光电子能谱仪(XPS)，日本岛津公司；Quadrasorbsi型物理吸附仪，美国康塔公司；Invia型拉曼光谱(Raman)，英国雷尼绍公司；JC2000DM型接触角测量仪，北京商德通科技公司；VMP-3型电化学工作站，法国Bio-Logic公司；CT2001型蓝电电池测试系统，武汉市蓝电电子股份有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2/CNF和TiO_2-$TiSe_2$/CNF的制备 将0.8 g PVP、0.7 g PAN、0.7 mL钛酸四丁酯和0.5 mL醋酸溶解于6 mL DMF中，室温下搅拌6 h得到淡黄色溶液. 然后将溶液在0.045 mL/h的恒定注射速率、15 kV的正电压和3 kV的负电压下进行纺丝，并用旋转铝箔收集复合纤维，剥离后的纳米纤维前驱体在55 ℃真空干燥箱中保存12 h. 干燥后，在马弗炉中以1 ℃/min的速率升温至220 ℃，然后在220 ℃下预氧化120 min，冷却至室温. 随后将预氧化后的纳米纤维膜转移至管式炉中，在氢/氩(体积比1∶9)气氛下以5 ℃/min的速率升温至600 ℃，并于600 ℃煅烧120 min，得到的材料标记为TiO_2/CNF. 随后按质量比为1∶3称取TiO_2/CNF与硒粉，在氢/氩(体积比1∶9)气氛中以3 ℃/min的速率升温至600 ℃，并于600 ℃煅烧180 min，冷却至室温即得到TiO_2-$TiSe_2$/CNF.

1.2.2 锂硫电池的组装 采用熔融扩散法制备硫/碳复合物，按质量比7∶3称取硫粉和碳粉进行研磨混合，将混合物置于水热反应釜中，于烘箱中在155 ℃下静置12 h. 将粘结剂PVDF、导电炭黑Super P、硫/碳复合物按1∶1∶8的质量比搅拌均匀，再加入NMP研磨制浆. 将浆料均匀涂覆于铝箔表面，并置于60 ℃真空干燥箱中干燥12 h，裁剪成直径为14 mm的圆形极片，即得到硫正极片. 按照正极壳、硫正极、TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器、Celgard 2400隔膜、锂片、垫片、弹片及负极壳的顺序组装锂硫电池.

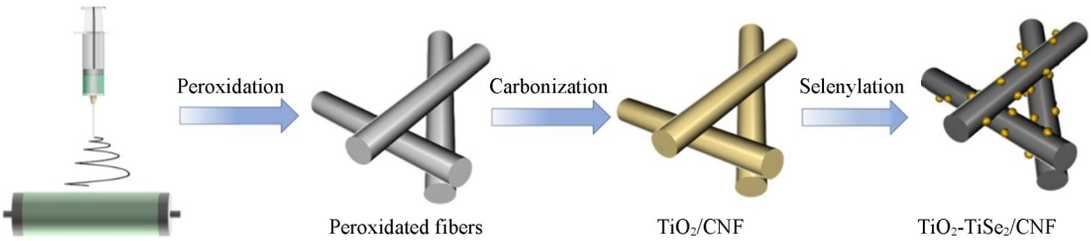
1.2.3 Li_2S_6可视化实验 将硫化锂与升华硫按摩尔比1∶5溶解于DME和DOL(体积比1∶1)混合液中，并在氩气气氛中于80 ℃下搅拌12 h得到0.2 mol/L的Li_2S_6，使用前将其稀释至2 mmol/L. 多硫化锂吸附实验是将3~5 mg相同质量的TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF分别加入2 mmol/L的Li_2S_6溶液中，密封静置6 h，并观察其颜色差异.

1.2.4 电化学测试方法 将组装好的电池在25 ℃和1.6~2.8 V电压范围内进行电化学性能测试. 采用CT2001蓝电电池测试系统对电池进行恒流充放电测试，电流倍率为1C(1675 mA/g). 采用VMP-3型多通道电化学工作站对电池进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2-$TiSe_2$/CNF与TiO_2/CNF的结构与形貌

采用静电纺丝结合硒化法制备了TiO_2-$TiSe_2$纳米纤维膜(TiO_2-$TiSe_2$/CNF)，具体合成过程如Scheme 1所示. 将制备的含有钛源的PAN纳米纤维膜经预氧化和碳化处理得到TiO_2/CNF，进一步硒化反应得到TiO_2-$TiSe_2$/CNF. 采用X射线衍射仪对合成的TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF的晶体结构进行了分析. 图1(A)示出了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的XRD谱图，在27.4°，36°，41.2°和54.3°处的衍射峰与金红石相TiO_2(JCPDS#21-1276)的峰位置一致，位于25.3°和48.1°的衍射峰对应于锐钛矿相TiO_2(JCPDS#21-1272)，而14.7°，29.7°，32.7°，42.1°和51.0°处的衍射峰与六方相$TiSe_2$(JCPDS#30-1383)相匹配. 这表明所制备的材料为不含杂质的混合相TiO_2-$TiSe_2$/CNF. 图S1(见本文支持信息)为碳化后得到的



Scheme 1　Schematic illustration of the preparation of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF

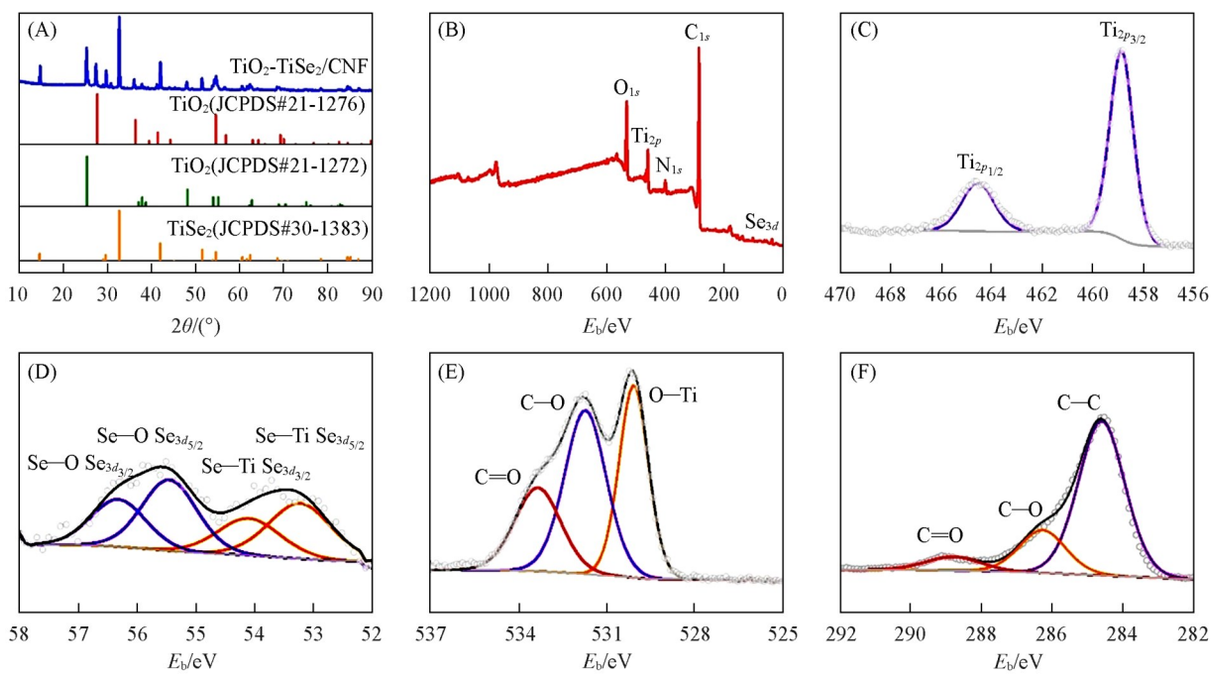


Fig. 1　XRD patterns(A), full scan XPS spectrum(B) and high resolution XPS spectra of Ti_{2p}(C), Se_{3d}(D), O_{1s}(E), and C_{1s}(F) of TiO_2-$TiSe_2$/CNF

TiO_2/CNF的XRD谱图，其衍射峰的位置与锐钛矿相TiO_2标准卡片的峰位置相吻合.

通过XPS对TiO_2-$TiSe_2$/CNF的元素组成和键合特性进行了研究. 图1(B)示出了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的XPS全谱，表明其成分包含C，N，O，Ti和Se元素. 在Ti_{2p}的XPS精细谱[图1(C)]中，位于464.7和459.0 eV的2个峰分别对应于$Ti_{2p1/2}$和$Ti_{2p3/2}$. Se_{3d}的XPS精细谱拟合为位于56.3，55.5，54.1和53.2 eV的4个峰[图1(D)]，分别对应于Se—O键和Se—Ti—Se键. 图1(E)示出了O_{1s}的XPS精细谱，其中533.3，531.7和530.0 eV处的峰分别对应于C═O、C—O和Ti—O键. C_{1s}的XPS精细谱拟合为3个峰，分别对应于C—C(284.6 eV)、C—O(286.0 eV)和C═O(288.3eV)[图1(F)]，图S2(见本文支持信息)示出了TiO_2/CNF的成键情况.

利用拉曼光谱进一步研究了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的微观结构(图S3，见本文支持信息). 在TiO_2-$TiSe_2$/CNF的Raman谱图中，位于393，514和630 cm^{-1}的峰分别对应金红石相TiO_2和锐钛矿相TiO_2[27]. 此外，TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF的Raman谱图在1365(D波段)和1598 cm^{-1}(G波段)附近出现了2个明显的吸收峰，表明碳具有无定形的特性. TiO_2-$TiSe_2$/CNF的I_D/I_G(1.030)高于TiO_2/CNF的(0.978)，表明其形成的无序结构占比更高，内部缺陷更多，石墨化程度更低[28,29]. TiO_2/CNF的特征峰出现在442和610 cm^{-1}附近，这与锐钛矿型TiO_2的拉曼声子振动模式有关. 使用物理吸附仪测试了TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF的比表面积[28]. 如图S3(B)和图S3(C)所示，TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF的氮气吸附-脱附曲线均呈IV型等温线，这是由于纤维间存在狭缝孔隙，材料具有介孔特性引起的. TiO_2-$TiSe_2$/CNF的BET比表面积(S_{BET})为305.318 cm^2/g，是TiO_2/CNF的1.83倍. 为了进一步探究TiO_2-$TiSe_2$/CNF对电解液的浸润

性，进行了接触角测试．如图S4（见本文支持信息）所示，在与电解液接触1 s后，TiO_2-$TiSe_2$/CNF的接触角仅为2.5°，明显小于TiO_2/CNF，表明TiO_2-$TiSe_2$/CNF对电解液具有更强的润湿性．结合S_{BET}结果可知，TiO_2-$TiSe_2$/CNF纳米纤维膜的高比表面积和良好的与电解液的亲和性有利于增强对多硫化锂的吸附作用，进而提升多硫化锂瞄定位点利用率，有效减缓穿梭效应，改善电池的电化学性能[30]．

使用扫描电子显微镜（SEM）和透射电子显微镜（TEM）研究了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的表面形貌和微观结构．如图2（A）~（D）和图S5（见本文支持信息）所示，TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF中的纤维均相互交叉连接形成网状结构．TiO_2/CNF中纤维表面较光滑，Ti和O均匀分布于纤维表面的纳米颗粒上（图S5）．经硒化处理后，尺寸约400 nm的TiO_2-$TiSe_2$纳米颗粒负载于纤维表面．在TiO_2-$TiSe_2$/CNF的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）照片[图2（E）]可以观察到间距为0.227 nm和0.249 nm的晶格条纹，分别对应于金红石相TiO_2的（200）晶面和锐钛矿相TiO_2的（112）晶面，间距为0.273 nm的晶格条纹与$TiSe_2$的（101）晶面吻合．此外，高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（STEM-HADDF）照片及Ti，O，Se和C的能量色散谱（EDS）[图2（F）~（J）]显示Ti，O和Se元素主要分布于纤维表面的纳米颗粒上，而C元素主要分布在纳米纤维中．值得注意的是，纳米纤维中也出现了Se元素，表明部分Se掺杂到了碳纳米纤维中．以上结果证实了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的成功合成．

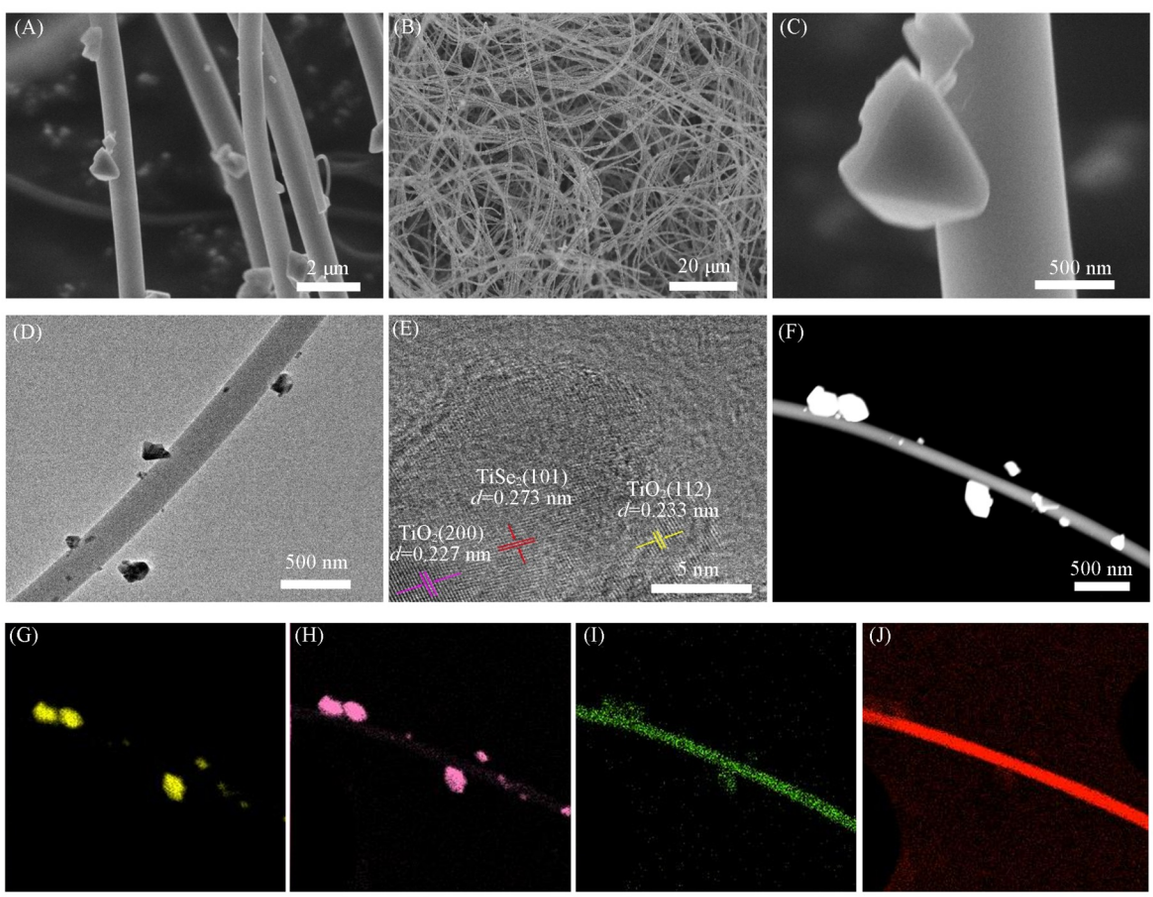


Fig. 2　SEM(A, B, C), TEM(D), HRTEM(E) and dark-field STEM-HADDF(F) images, and corresponding EDS elemental mappings of Ti(G), O(H), Se(I), and C(J) of TiO_2-$TiSe_2$/CNF

2.2　材料的物理性能与电化学性能

为了验证所制备TiO_2-$TiSe_2$/CNF的柔性，对其进行了弯曲测试．如图3（A）~（D）所示，TiO_2-$TiSe_2$/CNF在任意折叠后展开，未观察到明显的裂纹，表明其具有良好的柔性和结构完整性．通过多硫化锂可视吸附实验研究TiO_2-$TiSe_2$/CNF对多硫化锂的吸附性能．向Li_2S_6溶液中分别加入等量的TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF，密封静置6 h，观察颜色变化．添加了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的Li_2S_6溶液颜色由深黄色褪为

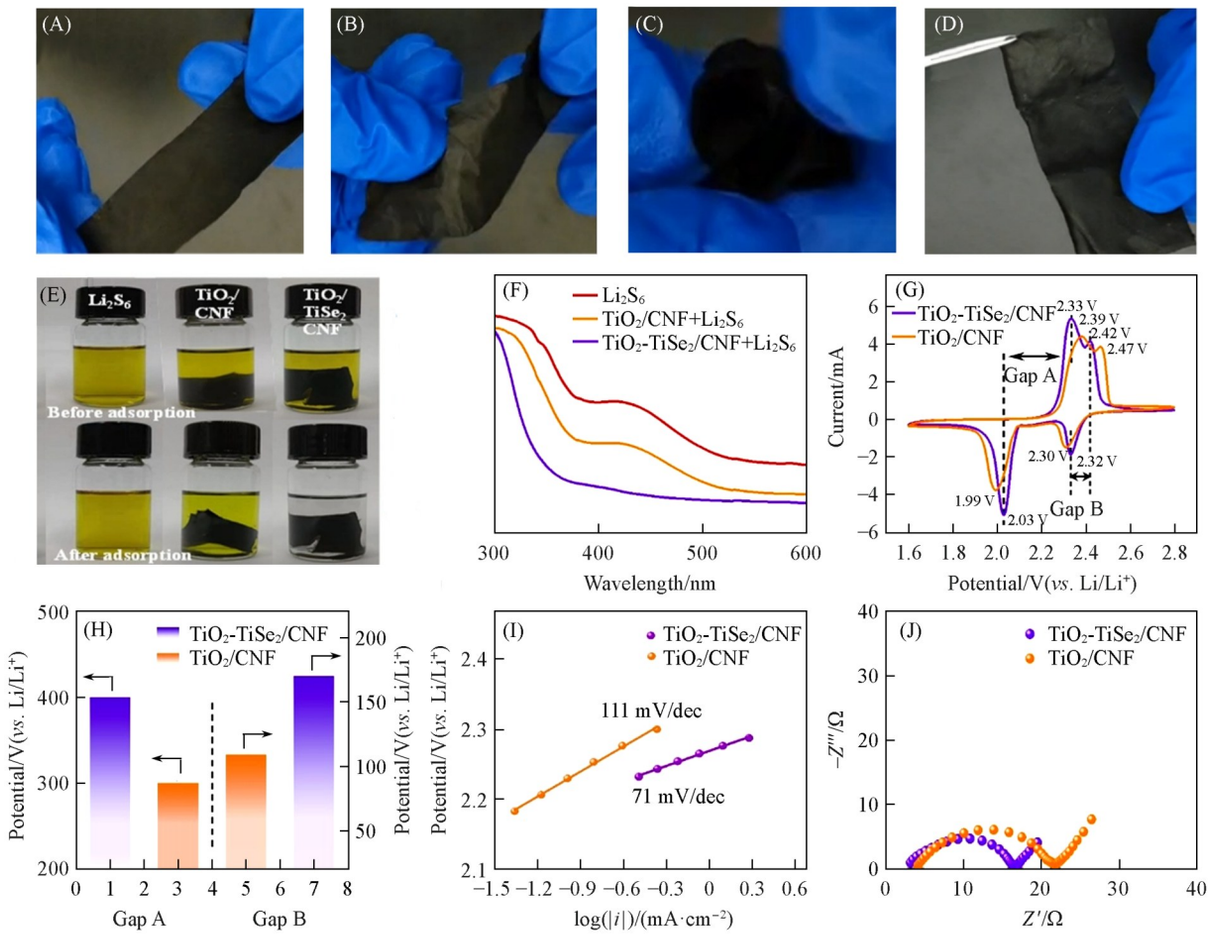


Fig. 3 Flexible schematic diagram of TiO_2-$TiSe_2$/CNF(A—D), visual adsorption experiment of Li_2S_6(E), UV-Vis absorption spectra(F), CV curves of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes at 0. 1 mV/s(G), potential difference diagram(H), tafel slope(I) and EIS curves(J) of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes

(A) Initial; (B, C) bending; (D) after stretching.

无色，而含有TiO_2/CNF的Li_2S_6溶液颜色仅略微变浅，对照组Li_2S_6溶液的颜色基本未变[图3(E)]. 这表明对于可溶性Li_2S_6，TiO_2-$TiSe_2$/CNF表现出较强的吸附作用，而TiO_2/CNF的吸附作用则较弱. 为了继续验证这一结果，对上清液进行了紫外-可见分光光度测试[图3(F)]. 结果表明，与添加了TiO_2/CNF的Li_2S_6溶液相比，添加了TiO_2-$TiSe_2$/CNF的Li_2S_6溶液的吸光度降低更多，表明TiO_2-$TiSe_2$/CNF对可溶性多硫化锂的吸附作用更强且吸附量更大.

研究了装配有TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF膜反应器的LSB在1. 6~2. 8 V电压范围内的电化学性能. 在0. 1 mV/s的扫描速率下，含有TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB的循环伏安曲线(CV)显示了位于2. 32和2. 03 V的氧化峰[图3(G)]，表明放电过程中固体S_8逐步转化为液态多硫化锂(Li_2S_x，$4\leqslant x\leqslant 8$)进而转化为不溶性Li_2S的过程[31]. 值得注意的是，基于TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB的CV曲线峰值电流更高、电位差更小[图3(H)]，这说明$TiSe_2$的引入能够有效减小电化学极化，促进多硫化物的转化，改善反应动力学[32]. 此外，图3(I)中TiO_2-$TiSe_2$/CNF的塔菲尔斜率(71 mV/dec)低于TiO_2/CNF的(111 mV/dec)，进一步验证了TiO_2-$TiSe_2$/CNF在锂硫电池放电过程中对可溶性多硫化锂的催化作用显著强于TiO_2/CNF[33]. 图3(J)和S6(见本文支持信息)示出了基于TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF膜反应器的LSB的Nyquist阻抗图(EIS)和相应的拟合电路. TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器的界面电阻和电荷转移电阻分别为2. 78和13. 94 Ω，明显小于TiO_2/CNF(界面电阻和电荷转移电阻分别为3. 98和17. 60 Ω)，这表明在TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器中引入$TiSe_2$相能有效降低界面电阻，增强电荷转移动力学.

在0. 1 mV/s的扫描速率下，TiO_2-$TiSe_2$/CNF组装的LSB前3次循环的CV曲线几乎重叠，这证明其

具有良好的电化学可逆性[图4(A)][34]. 图4(B)为基于TiO_2-$TiSe_2$/CNF和TiO_2/CNF组装的LSB在0.1C倍率下的恒流充放电(GCD)曲线. 使用TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB的初始放电和充电比容量可达1305.7和1374.5 mA·h/g, 相较于使用TiO_2/CNF的LSB(放电/充电比容量分别为1135.3和1173.5 mA·h/g)分别提升了15%和17%, 表明TiO_2-$TiSe_2$/CNF能够有效提升硫的利用率. 为了探究从可溶性LiPSs转化为Li_2S_2/Li_2S固体过程中释放出的有效容量, 基于图4(B)中0.1C倍率下的放电曲线分别得到了2个放电阶段的容量, 即Q_H(高电压平台容量)和Q_L(低电压平台容量). 其中, Q_H表示从固态S_8转变为可溶性LiPSs过程中特定的容量, 而Q_L则表示进一步反应生成Li_2S_2/Li_2S固体时的容量. 由于Li_2S_2/Li_2S固体沉积的不均匀和动力学限制, Q_L通常难以达到理论值. 因此, Q_L/Q_H的比值直接反映了膜反应器对锂硫沉积转化路径的调控能力. 计算结果表明, 在0.1C倍率下, 含有TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB的Q_L/Q_H比值为3.1955, 显著高于TiO_2/CNF的2.5597[图4(C)], 这表明TiO_2-$TiSe_2$/CNF的调节使得Li_2S_2/Li_2S固体沉积更充分, 提升了反应动力学[35]. 由图4(D)可以看出, 当倍率高达5C时, TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器仍具有典型的LSB充放电平台, 而在5C倍率下, 基于TiO_2/CNF的LSB的GCD曲线变形明显, 这表明引入$TiSe_2$后反应动力学得到了有效改善[36]. 当倍率回到0.1C时, 仍有1143.5 mA·h/g的高放电比容量, 表明采用TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器的LSB具有良好的可逆性[37]. 图4(E)为不同倍率下LSB的放电比容量图, 从中可以看出, 装配有TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器的电池倍率性能明显优于TiO_2/CNF. 如图4(F)所示, 基于

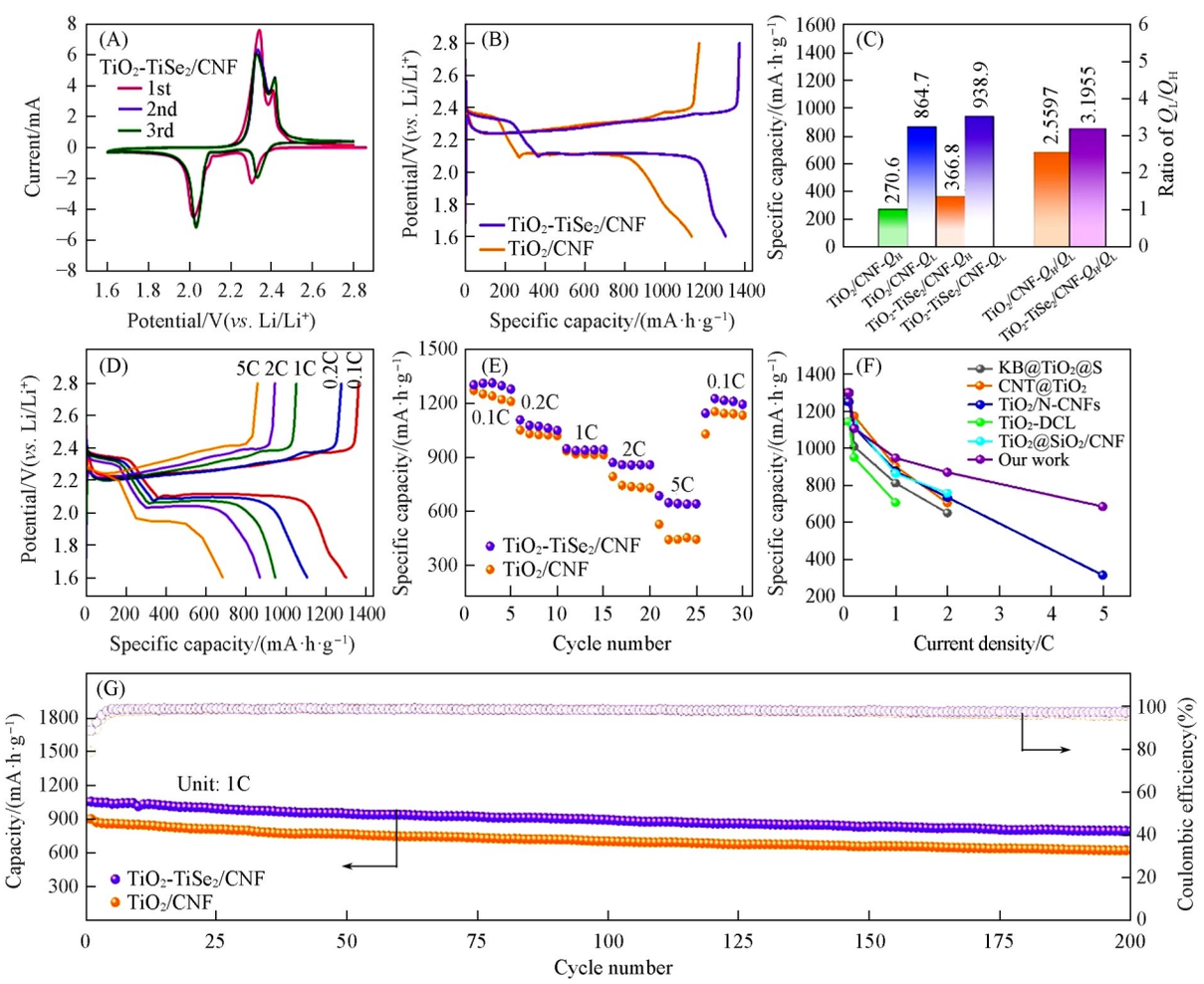


Fig. 4 CV curves of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes at 0.1 mV/s(A), galvanostaic charge-discharge(GCD) curves of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes at 0.1C(B) and Q_L/Q_H ratio at 0.1C(C), GCD curves under different C-rates(D) and rate performance of TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes(E), rate capability comparison at various C-rates(F), and cyclic performance of batteries with TiO_2-$TiSe_2$/CNF and TiO_2/CNF membranes at 1C for 200 cycles(G)

TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器的LSB在高倍率下的容量优于使用TiO_2/CNF的LSB，这表明TiO_2-$TiSe_2$/CNF在高倍率LSB中具有较好的应用潜力.

为了进一步研究TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器对LSB电化学性能的促进作用，在1C倍率下对其进行了循环性能测试. 如图4(G)所示，含有TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB在200次循环后仍能保持795.4 mA·h/g的高可逆比容量，且容量保持率为75.8%，远高于含有TiO_2/CNF的LSB(200次循环后的可逆比容量为624.7 mA·h/g，容量保持率为69.2%)，这表明使用TiO_2-$TiSe_2$/CNF组装的LSB具有更好的循环稳定性. 值得注意的是，即使在2C的高倍率下，含有TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSB在循环300次后的比容量也可达555 mA·h/g(图S7，见本文支持信息). 如表S1(见本文支持信息)所示，使用TiO_2-$TiSe_2$/CNF的LSBs的电化学性能优于其它报道的TiO_2材料改性的电池，这是由于TiO_2-$TiSe_2$纳米粒子负载在CNF上，为可溶性多硫化物提供了更大的接触面积和更多的锚定位点，有效抑制了穿梭效应，碳纳米纤维的网络结构有效提高了电子传输和离子扩散速率，改善了反应动力学，实现了优异的倍率和长循环性能.

3 结　论

设计合成了一种二氧化钛/硒化钛纳米纤维膜(TiO_2-$TiSe_2$/CNF)作为锂硫电池(LSB)的膜反应器. TiO_2-$TiSe_2$纳米颗粒均匀分布在纳米纤维表面，为多硫化锂的吸附提供了丰富的锚定位点，能有效抑制穿梭效应. 同时，碳纳米纤维的导电网络结构为电子传输提供了高效通道，与TiO_2-$TiSe_2$协同调控锂硫沉积转化路径，显著改善了反应动力学，从而确保了电池的高容量、高倍率性能和循环稳定性. 结果表明，采用TiO_2-$TiSe_2$/CNF膜反应器的LSB在0.1C倍率下的初始放电比容量高达1305.7 mA·h/g，在5C高倍率下比容量仍能达到684.7 mA·h/g，展示出优异的倍率性能. 此外，电池在1C倍率下经过200次循环后，放电比容量仍保持在795.4 mA·h/g，证明了其良好的循环稳定性. 这种独特的设计为制备高倍率锂硫电池提供了一种有效策略.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250340.

参　考　文　献

[1] Chen R. X., Zhou Y. C., Li X. D., *Energy Storage Mater.*, **2024**, *68*, 103353
[2] Bi C. X., Yao N., Li X. Y., Zhang Q. K., Chen X., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(41), 2411197
[3] Zhang F. C., Tang Z. H., Zhang T. F., Xiao H., Zhuang H. F., Han P. Y., Zheng L. R., Jiang L., Gao Q. M., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(6), e202418749
[4] Zhang R., Li N. W., Cheng X. B., *Adv. Sci.*, **2017**, *4*(3), 1600445
[5] Zhou G., Chen H., Cui Y., *Nat. Energy*, **2022**, *7*, 312—319
[6] Ji L., Yang D. T., Xue J. Y., Jia M. X., Wu T., Zhuang Q., Zhang Y. Y., Liu J. H., Zhang Y. G., *Adv. Mater.*, **2025**, *15*, 2404738
[7] Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M. C. W., Lu X., Choi D., Lemmon J. P., Liu J., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3577—3613
[8] Dunn B., Kamath H., Tarascon J. M., *Science*, **2011**, 334, 928—935
[9] Orangi S., Manjong N., Clos D. P., Usai L., Burheim O. S., Strømman A. H., *J. Energy Storage*, **2024**, *76*, 109800
[10] Babu B., *Batteries Supercaps.*, **2024**, *7*, 202300537
[11] Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725—763
[12] Song Y. W., Shen L., Yao N., Feng S., Cheng Q., Ma J., Chen X., Li B. Q., Zhang Q., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(19), e202400343
[13] Xue J. Y., Yang D. T., Lin J. H., Zhuang Q., Jia M. X., Wu T., Ji L., Zhang Y. Y., Niu Z. Q., Liu J. H., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, *12*(4), 1403—1410
[14] Wei X. Y., Dai Z. Q., Lu Y., Shan W., Liu W. H., Shi K. Y., Ding C., Jin J., Wen Z. Y., *Energy Storage Materials*, **2024**, *73*, 103822
[15] Zhuang H. F., Zhang T. F., Xiao H., Zhang F. C., Han P. Y., Gu H. F., Jiao J. R., Chen W. X., Gao Q. M., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2024**, *340*, 123273
[16] Sun J. H., Hwang J. Y., Jankowski P., Xiao L. H., Sanchez J. S., Xia Z. Y., Lee S. Y., Talyzin A. V., Matic A., Palermo V., Sun Y. K., Agostini M., *Small*, **2021**, *17*(17), 2007242
[17] Li Y., Wang X. Z., Sun M. H., Xiao J., Zhang B. L., Ai L. S., Zhao Z. B., Qiu J. S., *ACS Nano*, **2022**, *16*(10), 17008—17020
[18] Ji L., Wang X., Jia Y. F., Hu Q. L., Duan L. M., Geng Z. B., Niu Z. Q., Li W. S., Liu J. H., Zhang Y. G., Feng S. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(28), 1910533

[19] Lu Y., Qin L. J., Shen T., Yu F. Y., Chen K., Hu Z. Y., Liang N. J., Gong X. M., Zhang J. J., Wang D. L., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*(42), 2101780
[20] Shi C. G., Huang J. L., Tang Y. C., Cen Z. H., Wang Z. L., Liu S. H., Fu R. W., *Carbon*, **2023**, *202*, 59—65
[21] Liu W. D., Feng J., Zhang C. Y., Shi C., Chen S. Q., Wang T. Y., Zhao X. X., Zhang L. X., Song J. J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *490*, 151526
[22] Nguyen V. P., Kim I. H., Shim H. C., Park J. S., Yuk J. M., Kim J. H., Kim D., Lee S. M., *Energy Storage Mater.*, **2022**, *46*, 542—552
[23] Xu Z. L., Onofrio N., Wang J., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(34), 17646—17656
[24] Zhao Y., Huang L., Zhao D., Lee J. Y., *Angew. Chem. Int. Edit*, **2023**, *62*(36), e202308976
[25] Sun F., Qu Z. B., Wang H., Liu X. Y., Pei T., Han R., Gao J. H., Zhao G. B., Lu Y. F., **2021**, *Nano Res.*, *14*(1), 131—138
[26] Pan Y. L., Gong L. L., Cheng X. D., Zhou Y., Fu Y. B., Feng J., Ahmed H., Zhang H. P., *J. Power Sources*, **2018**, *389*, 5917—5925
[27] Byrne C., Moran L., Hermosilla D., Merayo N., Blanco Á., Rhatigan S., Hinder S., Ganguly P., Nolan M., Pillai S. C., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2019**, *246*, 266—276
[28] Wang M., Feng C., Mi W., Guo M., Guan Z., Li M., Chen H. C., Liu Y., Pan Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(2), 2309474
[29] Zhou X., Cui Y., Huang X., Wu X., Sun H., Tang S., *Small*, **2023**, *19*(40), 2301545
[30] Wang B., Wang L., Zhang B., Kong Z., Zeng S. Y., Zhao M. W., Qian Y. T., Xu L. Q., *Energy Storage Mater.*, **2022**, *45*, 130—141
[31] Huang T., Sun Y. J., Wu J. H., Jin J., Wei C. H., Shi Z. X., Wang M. L., Cai J. S., An X. T., Wang P., Su C. L., Li Y. Y., Sun J. Y., *ACS Nano*, **2021**, *15*(9), 14105—14115
[32] Wang X., Chen L., Yu Y., Wang W., Yue L., Shao Z., Wu H., Li Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(41), 2406290
[33] Li J. H., Xiong Z. S., Sun Y. J., Li F. Y., Liao J. Y., Li H., Wu M., Nan H. X., Shi K. X., Liu Q. B., *Nanoscale*, **2021**, *13*(37), 15689—15698
[34] Xiao W., Oh S., Sreekanth T. V. M., Kim J., Yoo K. S., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2022**, *14*(30), 34802—34813
[35] Du Y., Chen W. J., Wang Y., Yu Y, Guo K., Qu G., Zhang J. N., *Nano-Micro Lett.*, **2024**, *16*(1), 100
[36] Sun T. T., Zhao X. M., Li B., Shu H. B., Luo L. P., Xia W. L., Chen M. F., Zeng P., Yang X. K., Gao P., Pei Y., Wang X. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(25), 2101285
[37] Ren X., Lu C., Yuan S., Yi Z., Yang Y., Wu S., Su F., Liu Z., Chen Y., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *503*, 158327

(Ed.: H, K, M)