

# 热处理对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 材料 电化学储锂性能的影响

管 斌, 刘鹏成, 林紫锋

(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘 要:** MXene 材料是一类二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化合物, 在能源、光学、生物、传感和电磁屏蔽等领域具有重要应用前景。近期研究表明, 路易斯酸熔融盐法刻蚀制得的二维 MXene 材料具有优异的电化学储锂性能, 且表面官能团对其储锂性能具有较大影响。为此, 系统研究了热处理对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene (T 为 Br 及 O) 官能团及电化学储锂性能的影响。分析了不同热处理温度下  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的结构稳定性及官能团脱附行为, 并对比了不同温度处理下  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的电化学性能, 阐明了不同官能团在储锂过程的作用。研究结果表明, 热处理可让 Br 官能团发生脱附及产生  $\text{TiO}_2$ , 从而提升 MXene 材料的储锂性能; 热处理温度大于 300 °C 时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 表面 O 官能团发生原位氧化, 生成  $\text{TiO}_2$  并贡献额外储锂容量, 但热处理温度为 900 °C 时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 结构被破坏, 储锂容量大幅降低。在 700 °C 热处理  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品可获得最高储锂容量, 达  $241.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相较未热处理样品容量提升 32.2%。

**关键词:** 热处理; MXene; 熔盐法制备; 官能团调控; 电化学储锂

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)05-0369-06

**引用格式:** 管斌, 刘鹏成, 林紫锋. 热处理对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料电化学储锂性能的影响[J]. 中国材料进展, 2023, 42(5): 369-374.

GUAN B, LIU P C, LIN Z F. Influence of Heat Treatment on Electrochemical Lithium Storage Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene[J]. Materials China, 2023, 42(5): 369-374.

## Influence of Heat Treatment on Electrochemical Lithium Storage Properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene

GUAN Bin, LIU Pengcheng, LIN Zifeng

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** MXene materials are a class of two-dimensional transition metal carbides, nitrides or carbon-nitrogen compounds with important application prospects in the fields of energy, optics, biology, sensing, and electromagnetic shielding. Recently, studies have shown that two-dimensional MXene materials prepared by Lewis acid molten salt etching have excellent electrochemical lithium storage performance, and surface functional groups have a great influence on lithium storage performance. Therefore, this paper systematically studies the effect of heat treatment on the functional group of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (T is Br, O functional group) and the electrochemical lithium storage performance. The structural stability and functional group desorption behavior of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene at different heat treatment temperatures are analyzed, and the electrochemical properties of MXene treated at different temperatures are compared to clarify the role of different functional groups in the lithium storage process. The research results show that heat treatment can desorb the Br functional group, thereby improving the lithium storage performance; when the heat treatment temperature is greater than 300 °C, the O functional group on the surface may react with  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene to generate  $\text{TiO}_2$  and contribute additional lithium storage capacity, but when the heat treatment temperature is 900 °C, the structure of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene is

destroyed, and the lithium storage capacity is greatly reduced. Therefore, heat-treating the  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene sample at 700 °C can obtain the highest lithium storage capacity, reaching  $241.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is a 32.2% increase in capacity compared with the untreated  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene.

**Key words:** heat treatment; MXene; molten salt synthesis; functional group modulation; electrochemical lithium storage

收稿日期: 2022-08-16 修回日期: 2022-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52072252, 51902215)

第一作者: 管 斌, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 林紫锋, 男, 1986 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: linzifeng@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208020

## 1 前言

2011 年, 美国德雷塞尔大学 Yury Gogotsi 与 Michel Barsoum 首次报道了使用氢氟酸刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ -MAX 相材料中的 Al 元素, 制得二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 并命名为 MXene<sup>[1]</sup>。目前, MXene 材料迅速发展成为种类丰富(大于 30 种)的一类二维过渡金属碳/氮化物, 其化学通式为  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5$  等), M 代表过渡金属元素(如 Ti, V, Cr 等), X 为 C 或 N, T 代表表面官能团(如—F, —Cl, —Br, —O 和—OH 等)<sup>[2]</sup>。MXene 材料具有独特的物理化学特性, 如类金属的导电性、高电化学活性、结构组分可调等, 因此在能源、光学、生物、传感和电磁屏蔽等领域具有应用, 尤其是在电化学储能领域被广泛研究<sup>[2]</sup>。

2012 年, Come 等首次报道了  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  MXene 作为锂离子电池负极材料, 可获得  $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  储锂容量<sup>[3]</sup>。随后,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{V}_2\text{CT}_x$ 、 $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  等二维 MXenes 被作为锂离子电池负极材料进行研究<sup>[4-6]</sup>。同时, 研究发现, 除了不同种类 MXenes 的电化学储锂性能具有较大差异, 表面官能团亦有重要影响<sup>[7]</sup>。Tang 等通过理论计算发现, 将单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片作为负极材料比石墨负极具有更低的锂离子扩散势垒, 但氟和羟基官能团会阻碍锂离子迁移扩散, 从而降低材料储锂性能<sup>[8]</sup>。此外, Kong 等研究表明, 真空煅烧去除部分官能团能够提升  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的储锂性能<sup>[9]</sup>。

氢氟酸刻蚀制备得到的 MXene 均含有—F 和—OH 官能团。2020 年, Li 等报道了路易斯酸熔盐法制备二维 MXene 材料的新策略, 制得的表面官能团为 O 及卤素(如 Cl, Br, I 等)的 MXene 材料<sup>[10]</sup>, 该方法制得的  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  MXene 最高储锂容量可达  $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且具有较高的倍率性能<sup>[11]</sup>。此前, Xie 等通过理论计算表明, MXene 的 O 端基官能团更易吸附锂, 有益于提升材料的储锂性能<sup>[12]</sup>。为此, 有必要阐明熔融盐法制备 MXene 中卤素与 O 官能团对其储锂性能的影响。

为此, 本文采用路易斯酸熔盐法制备含 Br 及 O 官能团的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, 并将其在氩气氛围下进行 300~900 °C 热处理, 对热处理后的材料进行表征分析, 研究含 Br 及 O 官能团的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的热稳定性及热处理调控对其储锂性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 原材料

钛碳化铝( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )粉末( $< 38 \mu\text{m}$ , 纯度 99.99%, 吉林省一一科技有限公司); 无水溴化镍( $\text{NiBr}_2$ )(分析

纯, 上海易恩化学技术有限公司); 溴化钠( $\text{NaBr}$ )(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司); 溴化钾( $\text{KBr}$ )(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司); 导电炭黑(Super P)(电池级, 赛博电化学); 聚偏氟乙烯(PVDF)(分析纯, 赛博电化学); N-甲基吡咯烷酮(NMP)(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司); 涂碳铜箔(赛博电化学); 隔膜(GF/A)(英国沃特曼); 锂离子电解液( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$ )(南京莫杰斯能源科技有限公司); 金属锂片(纯度大于 99.99%, 天津中能锂业有限公司)。

### 2.2 MXene 的制备及热处理

采用之前文献报道的熔融盐屏蔽法来制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene<sup>[12]</sup>。选择  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX 粉末作为前驱体, 将  $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$  混合作为盐床, 再将刻蚀剂  $\text{NiBr}_2$  与盐床在坩埚中混合均匀(物质的量的比为  $n(\text{Ti}_3\text{AlC}_2 \text{ 粉末}) : n(\text{NiBr}_2) : n(\text{NaBr}) : n(\text{KBr}) = 1 : 6 : 10 : 10.8$ ); 将  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末压块并放入坩埚底部, 再将盐床与刻蚀剂的混合物均匀平铺在  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  之上, 盖上盖子; 将坩埚放入马弗炉(SXL-1700C, 上海钜晶精密仪器制造有限公司)中, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率加热到 750 °C, 保温 20 min, 再冷却到室温; 得到  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$  和 Ni 单质的混合物产物, 将产物溶于去离子水中, 先用磁铁除去带磁性的金属 Ni 单质, 再用去离子水反复清洗、抽滤洗去产物中的盐; 最后, 将得到的产物在 60 °C 真空干燥箱(DZF-6020, 深圳科晶智达科技有限公司)中干燥 10 h 以除去去离子水, 即得到含 Br 官能团的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 粉末。将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 粉末按质量等分为 5 份, 取其中 4 份分别在管式炉(BTF-1200C-R, 安徽贝意克设备技术有限公司)Ar 氛围中以 300, 500, 700, 900 °C 的条件保温 30 min, 将未经热处理的样品标记为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT, 经过热处理的样品分别标记为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900。

### 2.3 材料表征

利用 X 射线衍射仪(DX-2000, 丹东浩元仪器有限公司)测试分析  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的晶体结构。测试采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F, 北京市捷欧路科贸有限公司)和 X 射线能谱仪(EDS, Ultima MAX 65, 英国牛津仪器)分析  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的微观形貌和元素成分。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, XSAM800, 英国 Kratos)和透射电子显微镜(TEM, Talos F200S, 美国 Thermo Scientific)进一步分析  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品表面的化学状态和元素成分, XPS 分析过程中结合能的参比 C 1s 设为 284.8 eV。

### 2.4 电化学性能测试

将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 粉末、导电炭黑和聚偏氟乙烯

(PVDF)按质量比 8:1:1 混合均匀,以 NMP 作为溶剂,将混合的浆料均匀涂到铜箔上,在 90 °C 真空干燥箱(DZF-6020,深圳科晶智达科技有限公司)中干燥 10 h 以除去溶剂 NMP,得到的电极片再冲孔制成直径为 12 mm 的圆片,以此为工作电极;再选取金属锂片作为对电极和参比电极,GF/A 作为隔膜,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6 + \text{EC/DEC}$  作为电解液,在氩气手套箱中组装成 CR2030 扣式半电池。使用电化学循环测试系统(CT-4008,深圳市新威尔电子有限公司)对半电池进行恒流充放电循环测试;通过电化学工作站(Autolab M204,瑞士万通中国有限公司)对半电池进行循环伏安分析,电压范围为 0.1~3 V。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热处理对 MXene 微观结构及官能团的影响

图 1a 为不同温度热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品的 XRD 图谱。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300 的衍射峰与未热处理  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  样品的衍射峰相同,说明 300 °C 热处理之后物相并未发生显著改变。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500 的 XRD 图谱中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 出现了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,说明 500 °C 热处理之后,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 表面生成  $\text{TiO}_2$ 。由于热处理是在惰性保护气氛中进行的,因此,  $\text{TiO}_2$  可能是由  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 与

其表面 O 官能团反应生成。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 的 XRD 图谱中同时出现了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和金红石  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,并且随着热处理温度的升高,锐钛矿  $\text{TiO}_2$  会向金红石  $\text{TiO}_2$  转变,与文献报道一致<sup>[13]</sup>。900 °C 热处理后,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的衍射峰已经完全消失,说明 MXene 结构完全破坏,而  $\text{TiO}_2$  衍射峰更加尖锐。

图 1b~1f 为不同温度热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的 SEM 照片。其中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300 和未热处理样品相比微观结构并无明显变化,保留了手风琴层状结构,说明 300 °C 热处理不会发生显著氧化或结构分解。在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 的 SEM 照片中可明显观察到手风琴状  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 上氧化产生的  $\text{TiO}_2$  颗粒,且随着热处理温度升高,颗粒越多越大,即氧化程度越高,SEM 分析结果与 XRD 分析结果一致。图 S1(见支撑材料)为热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品元素 EDS 面扫图谱,可见随热处理温度增加 Br 元素亮度变弱,即含量减少。表 1 为各样品 EDS 半定量分析的元素含量对比。当热处理温度在 300 和 500 °C 时,Br 官能团含量略微降低,说明此温度下,Br 官能团脱附较慢;热处理温度达到或超过 700 °C 后,EDS 测试结果显示未检出 Br,说明温度达到或超过 700 °C 时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料中的 Br 官能团全部脱附。

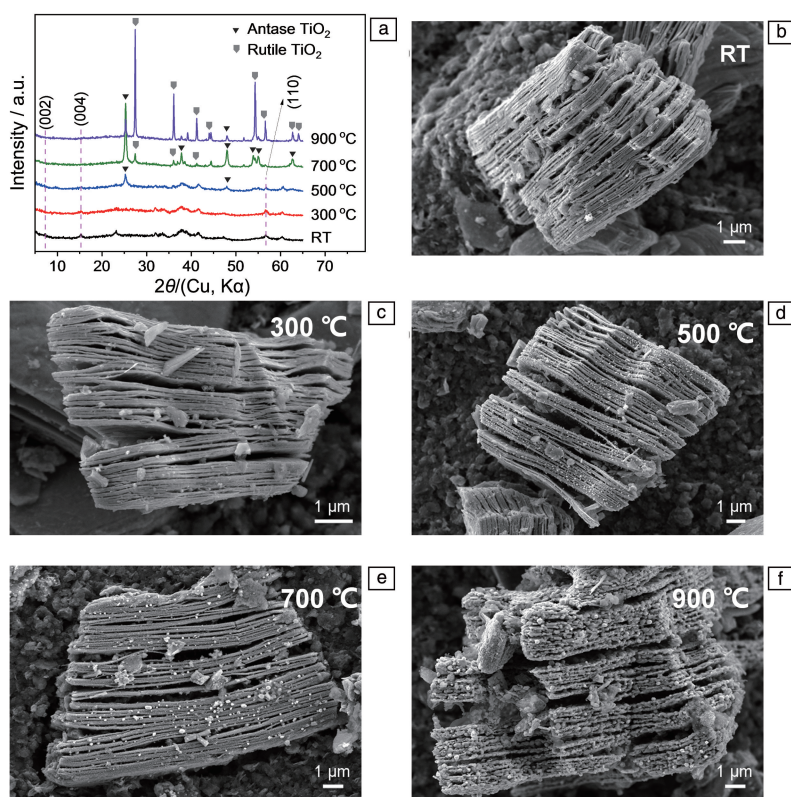


图 1 不同温度热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的 XRD 图谱(a)和 SEM 照片(b~f)

Fig. 1 XRD patterns (a) and SEM images (b~f) of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatment at different temperatures



表 1 能谱分析不同  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品元素含量Table 1 Atomic ratio of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene samples obtained from EDS mapping

Samples	Ti	Al	Ni	Br
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT	3	0.25	0.28	1.11
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300	3	0.14	0.07	1.02
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500	3	0.29	0.29	0.97
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700	3	0.27	0.21	Negligible
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900	3	0.14	0.16	Negligible

图 2a 为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料热处理前后的 XPS 全谱图, 可以看到 O 1s、Ti 2p 和 C 1s 信号在 5 个样品中均有出现, 但 Br 3p 的信号在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 中几乎消失, 进一步说明 700 及 900 °C 的热处理会使  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 中 Br 官能团大量脱附, 这与能谱分析结果一致。图 2b~2d 分别为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 样品对应的 Ti 2p、O 1s、Br 3d 的 XPS 分谱图。由 Ti 2p 和 O 1s 的分谱图可以看出, 随着热处理温度升高, Ti—O 键的信号不断增强, 说明氧化程度加剧, 其中 Al—O 键是  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 刻蚀过程中样品残留的微量 Al 元素氧化导致。同时, Ti—C 键的随着热处理温度增加逐渐减弱至消失, 说明高温破

坏了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 结构, 与 XRD 分析结构一致。Br 3d 的峰强度随温度升高明显减弱, 证明高温能够使 Br 官能团脱附。

为进一步确认分析热处理对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 结构的影响, 对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 及在 300 和 500 °C 热处理样品进行高分辨透射电镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 及选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 测试分析, 如图 S2 (见支撑材料) 所示, 未热处理及在 300 °C 热处理的样品可见  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 典型结构, 其中 HRTEM 测得 (101) 面层间距为约为 0.26 nm, 与 XRD 衍射结果一致, 选区电子衍射斑点与文献报道一致<sup>[14]</sup>。而 500 °C 热处理样品中发现典型  $\text{TiO}_2$  结构, 进一步确认了  $\text{TiO}_2$  的生成。

### 3.2 热处理对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 储锂性能的影响

图 3a 和 3b 为热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的循环伏安 (CV) 曲线和恒流充放电 (GCD) 曲线, 电压区间均为 0.1~3 V, 循环伏安图中扫速为  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , GCD 曲线中电流密度为  $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300 的 CV 曲线中无显著氧化还原峰, 而 GCD 曲线中无显著充放电电压平台, 2 组样品曲线形状较为一致, 容量相近, 这是由于 300 °C 热处理样品未发生显著的物相及结构变

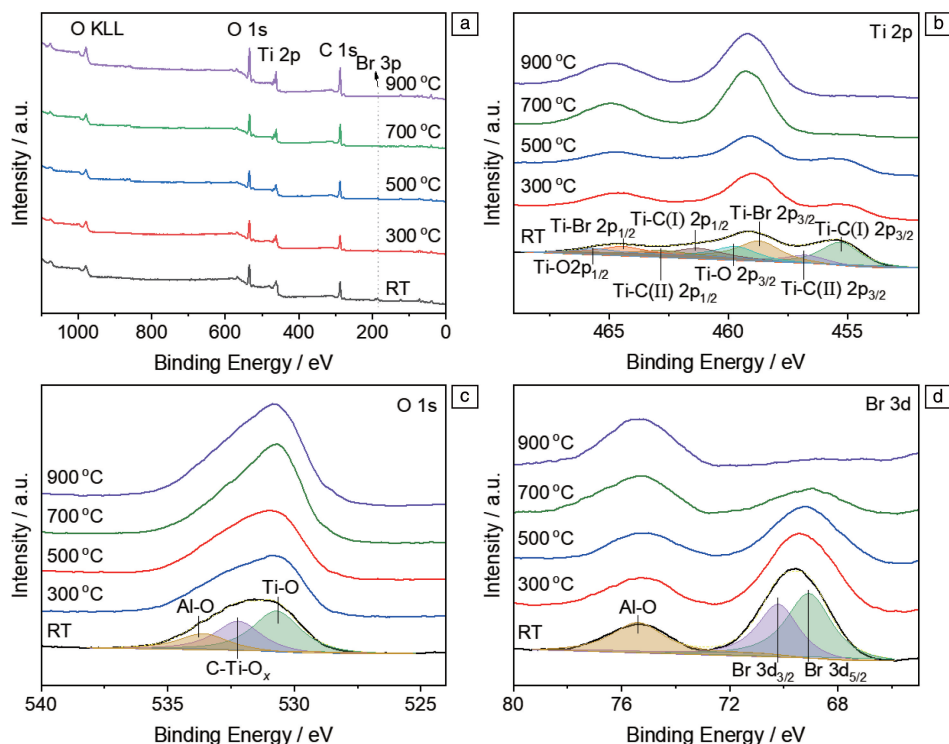
图 2 不同温度热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料 XPS 全谱 (a), Ti 2p 峰 (b), O 1s 峰 (c), Br 3d 峰 (d)

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatment at different temperatures: (a) the full spectra, (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) Br 3d



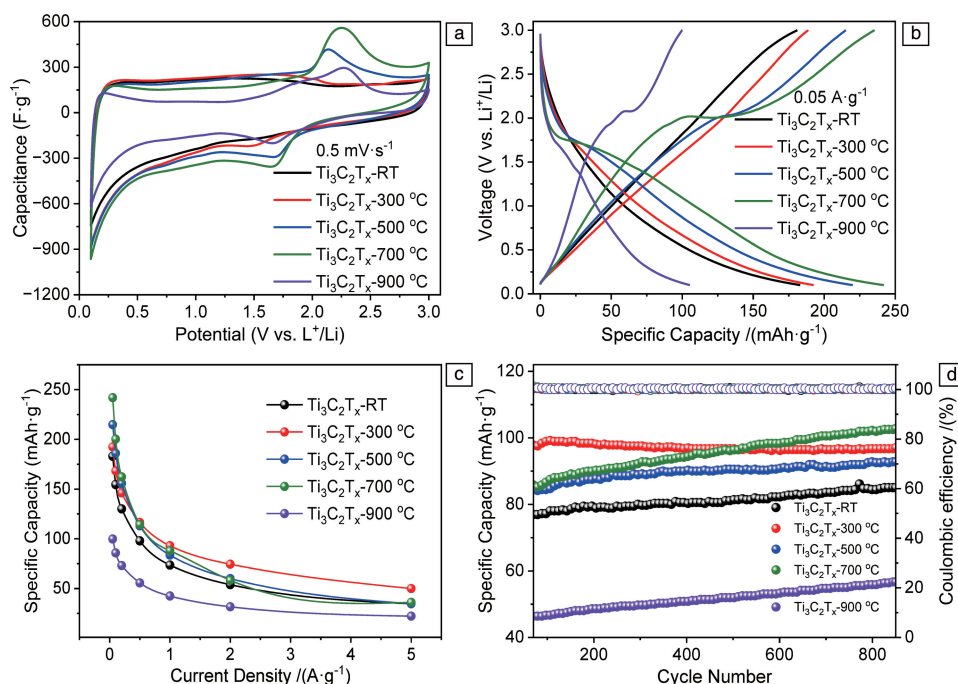


图3 热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料在  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下的循环伏安曲线(a), 在  $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的恒流充放电曲线(b), 不同电流密度下容量曲线(c),  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的长循环性能以及库伦效率(d)

Fig. 3 Electrochemical tests of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatments: (a) cyclic voltammetry curves at  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (b) galvano charge-discharge profiles at a current density of  $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , (c) specific capacities at different current densities, (d) long cycling performance at current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  for 800 cycles

化。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 及  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 的 CV 曲线中出现了明显的氧化还原峰, 与其 GCD 曲线中出现的电压平台相对应。其中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500 的 CV 曲线在 1.7 和 2.1 V 的位置出现了氧化还原峰, 分别对应锐钛矿  $\text{TiO}_2$  发生嵌锂和脱锂的过程<sup>[15]</sup>,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 的氧化峰从 2.1 移动到 2.3 V, 是因为 700 和 900 °C 时锐钛矿  $\text{TiO}_2$  开始向金红石  $\text{TiO}_2$  转变。此外,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500 及  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 出现充放平台后, 其储锂容量增加, 说明由  $\text{TiO}_2$  储锂贡献额外容量。但  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 储锂容量降低, 或是由于 MXene 结构完全破坏, 从而大大降低了导电性能。

图 3c 为热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料在不同电流密度下比容量对比曲线。在经过 300 °C 热处理后,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300 的最大比容量以及倍率性能对比  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT 均有提升, 此时储锂性能的提升是由于 Br 官能团的脱附提升了 MXene 导电性能, 同时提供了额外储锂位点。由表 2 可见,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 在  $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的放电比容量分别为 183.0, 192.4, 214.8, 241.9 及  $99.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。700 °C 热处理后的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 具有最大放电比容量, 这是因为 Br 官能团大量脱附使  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene 储锂性能提升, 同时产生的  $\text{TiO}_2$  贡献部分容量。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 相比未经过热处理的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT, 在  $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的放电比容量提高了 32.2%。但由于生成的  $\text{TiO}_2$  导电性较差, 影响  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的倍率性能, 因此当电流密度大于  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 的容量相比  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300 会略微降低, 但仍优于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT。图 3d 为热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的长循环性能及库伦效率。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700 在 700 个循环周期后分别表现出 96.7, 92.8 和  $102.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的储锂容量。相比之下, 未经热处理的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT 仅为  $85.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 略低于经过热处理的样品。然而, 过度氧化处理的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900 出现了结构破坏的情况, 其储锂容量仅为  $56.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在长循之后储锂容量有所提升, 或是 MXene 电极在循环过程中发生片层剥离, 从而导致容量增加, 与文献报道一致<sup>[11]</sup>。各样品长循环性能较为稳定, 所有样品的库伦效率均接近 100%, 说明样品具有较好的可逆性。

## 4 结 论

综上所述, 本文采用路易斯酸熔盐法刻蚀制备了含 Br 及 O 官能团  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, 并在 Ar 氛围下进行不同温度热处理, 并研究了其储锂性能。通过表征和测试结果分析得出如下结论。

表 2 不同热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料在不同电流密度下的容量对比Table 2 Specific capability of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatments under different current density

Samples	Capacity ( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) at different current density ( $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ )						
	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -RT	183.0	154.6	130.1	97.9	73.6	53.9	34.7
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -300	192.4	168.3	146.2	116.5	98.1	74.4	50.0
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -500	214.8	185.9	155.7	113.1	83.6	60.0	34.7
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -700	241.9	200.3	162.3	114.3	88.1	58.3	36.1
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -900	99.9	85.8	73.1	55.7	42.5	31.7	22.2

(1) 影响  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 储锂性能的主要有 2 个因素: Br 官能团的脱附量和  $\text{TiO}_2$  的含量。

(2) 热处理能够使  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 中的 Br 官能团迅速脱附同时生成  $\text{TiO}_2$ , 从而提升储锂性能, 但温度过高可能会导致 MXene 结构破坏, 降低导电性能, 从而降低  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 的储锂性能。

(3) 当热处理温度为 700  $^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 表面 Br 官能团大量脱附并被 O 官能团原位氧化生成少量  $\text{TiO}_2$ , 但大多 MXene 结构并未发生破坏, 因此具备最佳的储锂性能。

本研究阐明了热处理对 MXene 储锂性能的影响, 对提升其电化学性能具有一定参考价值及科学意义。



支撑材料: <http://www.mat-china.com/oa/darticle.aspx?type=view&id=202208020>

## 参考文献 References

- [1] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2011, 23(37): 4248–4253.
- [2] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. *Science* [J], 2021, 372(6547): eabf1581.
- [3] COME J, NAGUIB M, ROZIER P, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2012, 159(8): A1368–A1373.
- [4] DONG H Y, XIAO P, JIN N, *et al.* *ChemElectroChem* [J], 2021, 8(5): 957–962.
- [5] MA L, SHAO H, XU J, *et al.* *Nature Communications* [J], 2021, 12(1): 5085.
- [6] ZHOU J, GAO S H, GUO Z L, *et al.* *Ceramics International* [J], 2017, 43(14): 11450–11454.
- [7] LIU C, GUAN B, LU M, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2022, 136: 107236.
- [8] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P W. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(40): 16909–16916.
- [9] KONG F Y, HE X D, LIU Q Q, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2018, 265: 140–150.
- [10] LI Y B, SHAO H, LIN Z F, *et al.* *Nature Materials* [J], 2020, 19(8): 894–899.
- [11] CHEN J J, JIN Q Q, LI Y B, *et al.* *Energy & Environmental Materials* [J], 2022, 6(2): 1–6.
- [12] XIE Y, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2014, 136(17): 6385–6394.
- [13] CHEN G, CHEN J, SONG Z K, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 585: 75–77.
- [14] DING L, WEI Y Y, LI L B, *et al.* *Nature Communications* [J], 2018, 9: 155.
- [15] KUBIAK P, GESERICK J, HÜSING N, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2008, 175(1): 510–516.

(编辑 张雨明)



特约撰稿人林紫锋

林紫锋: 男, 1986 年生, 法国图卢兹大学博士, 四川大学材料科学与工程学院研究员、博士生导师, 四川省特聘专家、四川省杰青。从事二维 MXene 材料制备及储能机

理研究, 近年来在 *Nature Materials* (2020), *Nature Energy* (2019、2017) 及 *Nature Communications* (2021) 等期刊发表论文 50 余篇, 参与编写英文专著 2 本。主持多项国

家及省级自然科学基金。获 2021 年度英国皇家化学学会 Horizon 奖、2020 年 IFAM 优秀青年科学家奖及四川省金属学会冶金青年科技奖等荣誉。任《中国材料进展》《无

机材料学报》, *Materials Research Letters* 及 *Chinese Chemical Letters* 等期刊青年编委, *2D Materials*, *New Carbon Materials* 客座编辑。



## 【支撑材料】

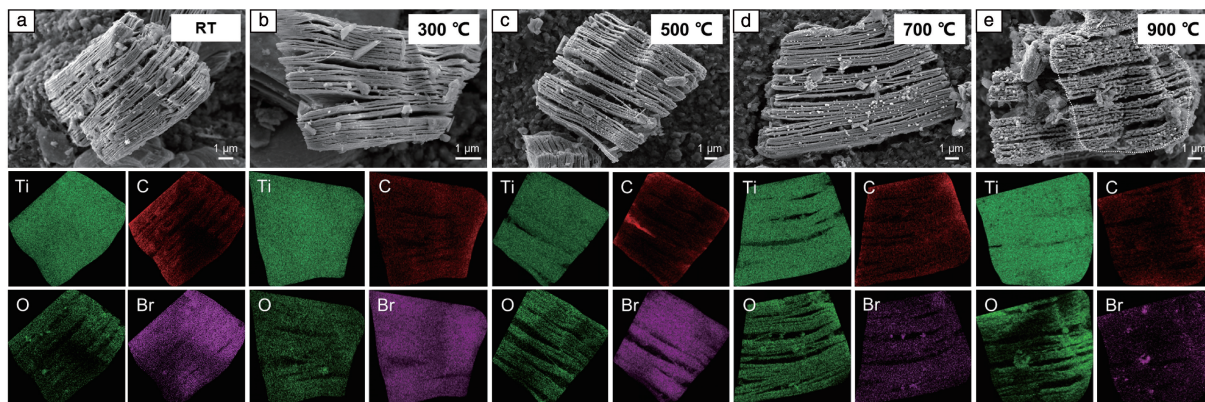


图 S1 不同热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料能谱分析: (a) 未处理, (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 700 °C, (e) 900 °C

Fig. S1 EDS mapping analysis of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatments: (a) untreated, (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 700 °C, (e) 900 °C

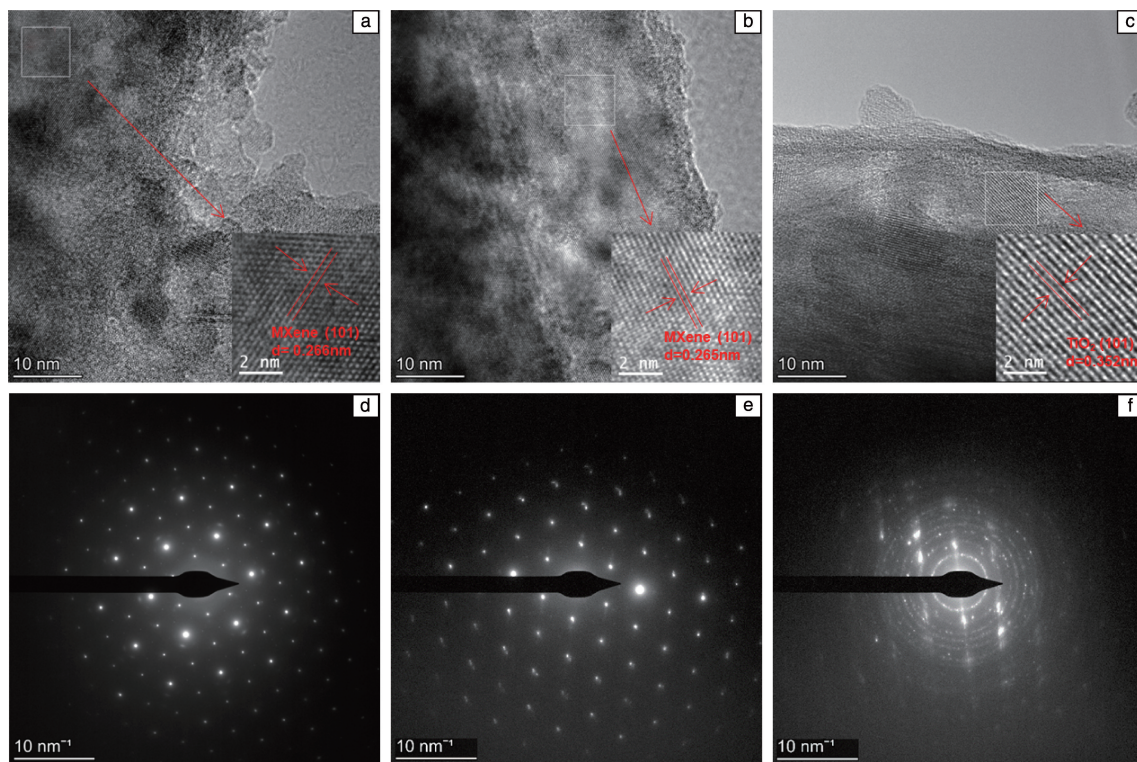


图 S2 不同热处理前后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料的 HRTEM 照片和 SAED 图案: (a,b) 未处理; (c,d) 300 °C; (e,f) 500 °C

Fig. S2 HRTEM image and SAED patterns of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene before and after heat treatments: (a, b) untreated; (c, d) 300 °C; (e, f) 500 °C

管斌, 刘鹏成, 林紫锋. 热处理对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 材料电化学储锂性能的影响[J]. 中国材料进展, 2023, 42 (5): 369–374.

GUAN B, LIU P C, LIN Z F. Influence of Heat Treatment on Electrochemical Lithium Storage Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene[J]. Materials China, 2023, 42(5): 369–374.