

# 宁波材料所等在全新卤素MXene材料创制研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12464.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

MXene是近年来发现的一类新型二维层状碳/氮化物，其独特的二维层状结构、可调谐的表面化学性质和导电性使其在储能、催化、电磁吸收/屏蔽、复合材料、传感器等领域展现出良好的应用前景。MXenes通常通过选择性刻蚀 $M_{n+1}AX_n$ 相前驱体的A原子层制得，其化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ 。

理论研究表明，MXene表面基团 $T_x$ 的类型、位置分布对其能带结构、电导率、磁性、热稳定性等物理化学特性均有重要影响。但早期的MXene材料大多通过含氟刻蚀剂刻蚀MAX相得到，因此，基团类型局限于-OH，-O，-F三种。尽管学界已进行了诸多探索，但是开发新型表面基团及其成分调控仍是实验上的一个难题。

中国科

学院宁波材料

技术与工程研究所先进能源

材料工程实验室的研究人员前期发现， $Ti_3ZnC_2$ 和 $Ti_2ZnC$ 等MAX相在 $ZnCl_2$

熔盐中存在结构转化，即位于

MAX相A层的Zn原子被熔盐中的 $Zn^{2+}$ 攻击，从A层抽离。熔盐中 $Cl^-$

进一步进入A层与 $M_{n+1}X_n$ 亚层结合，形成 $M_{n+1}X_nCl_2$ （ $Ti_3C_2Cl_2$ 和 $Ti_2CCl_2$

）的结构单元并沿层间解离，得到具有全Cl基团的新型MXene的材料（*Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11):4730-4737）。研究人员进一步通过构建高温熔盐环境下阳离子与A元素的氧化还原电位/置换反应吉布斯自由能映射图谱，提出了利用路易斯酸熔盐刻蚀MAX相合成MXene的通用策略（*Nature Materials*, 2020, 19(8):

894）。研究人员与法国图卢兹第三大学教授Patrice

Simon团队合作，发现熔盐刻蚀合成得到的 $Ti_3C_2T_x$  MXene在有机电解液中表现出良好的赝电容储锂性能和倍率性能。路易斯酸熔盐剥离法合成MXene材料区别于溶液剥离的主流方案（如含氟溶液刻蚀），提高了实验过程的化学安全性、降低了废液处置难度与成本，有望进一步推动MXene材料在能源存储、催化化工和生物诊断等领域的进展，因此，受到广泛关注。近期，美国芝加哥大学教授Dmitri V. Talapin团队在路易斯酸刻蚀的基础上，进一步开展端基的阴离子交换，合成出包括具有氧、酰亚胺、硫、氯、硒、溴、碲等表面基团以及无基团的MXene，并得到了首个具有超导性质的 $Nb_2CSe$  MXene。

上述研究表明，路易斯酸刻蚀的方法在MXene表面化学调控具有优势和空间，有望进一步拓展MXene物理和化学应用研究。宁波材料所先进能源材料工程实验室的研究人员利用该方法，合成得到了多种具有卤素基团的MXene材料；通过调节熔盐组分，实现了不同类型基团的组合。如图1

---

所示，研究人员合成得到了具有Br、I等一元卤素基团的MXene和具有二元、三元混合基团ClBr、ClBrI等的MXene材料。

研究人员与香港城市大学教授支春义团队合作，研究表面基团对MXene电化学性能的影响（图2）。合作团队将这些MXene材料组装成水系锌离子电池的正极，并发现表面基团类型对MXene电化学性能具有显著影响。利用传统HF酸刻蚀工艺得到的 $Ti_3C_2(OH)$ 和已发现的 $Ti_3C_2Cl_2$ 均呈现典型的赝电容行为，其CV曲线中未观察到氧化还原峰，其平坦宽泛的CV曲线主要来自充放电过程中离子的快速嵌入/脱嵌，而MXene自身成分并未参与电池系统能量转化所需的氧化还原反应。对比之下， $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 的CV曲线中观察到明显且尖锐的氧化还原峰，分别对应 $Br^-/Br^0$ 和 $I^-/I^0$ 的可逆转换；具有混合基团的MXene  $Ti_3C_2(ClBr)$ 和 $Ti_3C_2(ClBrI)$ 具有两对氧化还原峰。卤素基团的能量转换反应使 $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 表现出显著的放电平台，当电流密度为 $0.5A \cdot g^{-1}$ 时，其容量分别为 $97.6mAh \cdot g^{-1}$ 和 $135mAh \cdot g^{-1}$ ； $Ti_3C_2(OH)$ 和 $Ti_3C_2Cl_2$ 则不具备放电平台，其放电容量仅分别为 $46.5mAh \cdot g^{-1}$ 和 $51.7mAh \cdot g^{-1}$ 。此外，含有-Br或-I基团的 $Ti_3C_2$  MXene的容量和能量密度均接近 $Ti_3C_2(OH)$ 和 $Ti_3C_2Cl_2$ 的两倍，而额外贡献主要来源于-Br和-I基团引起的放电平台； $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 表现出良好的倍率性能及循环稳定性。

研究人员进一步通过拉曼光谱和X射线光电子能谱，揭示了 $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 电极的能量转化机理。分析表明，在充电过程中，处于负价态的 $Br^-/I^-$ 离子失去电子被氧化为零价态；在放电过程中，上述反应则沿相反的方向进行。在上述过程中，Br和I元素的氧化还原反应被限制在 $Ti_3C_2$ 层间，这有效避免了卤素离子的损失并确保了循环稳定性。对 $Ti_3C_2Cl_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)$ 来说，上述可逆转化反应无法实现。由于不同基团在充放电过程中的状态变化，MXene表现出不同的电化学行为。相关研究成果发表在ACS Nano上。

合作团队进一步对碘基团MXene  $Ti_3C_2I_2$ 的电化学性质进行了深入研究，联合报道了一种基于 $Ti_3C_2I_2$ 正极的高性能锌碘电池；通过电解液调控的策略，在水系锌电池中实现了一系列碘正极的多价态转变（图3）。研究表明，电解液中的 $F^-$ 离子和 $Cl^-$ 离子能够激活并稳定碘单质向正价态的转变，有效促进 $I^0/I^+$ 氧化还原反应。对应的电池中存在两个稳定的放电平台，分别位于1.7V和1.45V，提升了锌碘电池的高电位输出能力。与同等条件下的硫酸锌体系对照物相比，新型体系的锌碘电池放电容量提升了205%，能量密度提高了330%。额外部分完全处于高电压区间，优化了电池的有效输出并拓宽了其应用场景。此外，由于被限制在MXene层间，活性物质的流失被有效抑制，因此，电池系统表现出良好的循环稳定性，循环寿命超过2800次。合作团队进一步采用原位拉曼表征技术，揭

示了解液中自由的高负电性Cl<sup>-</sup>离子对正价碘离子的稳定作用是保证反应得以可逆进行的决定因素。相关研究成果发表在Energy Environmental Science上。

研究工作得到国家自然科学基金、中科院国际合作与交流项目、浙江省领军型创新创业团队、宁波市顶尖人才计划等项目的支持。

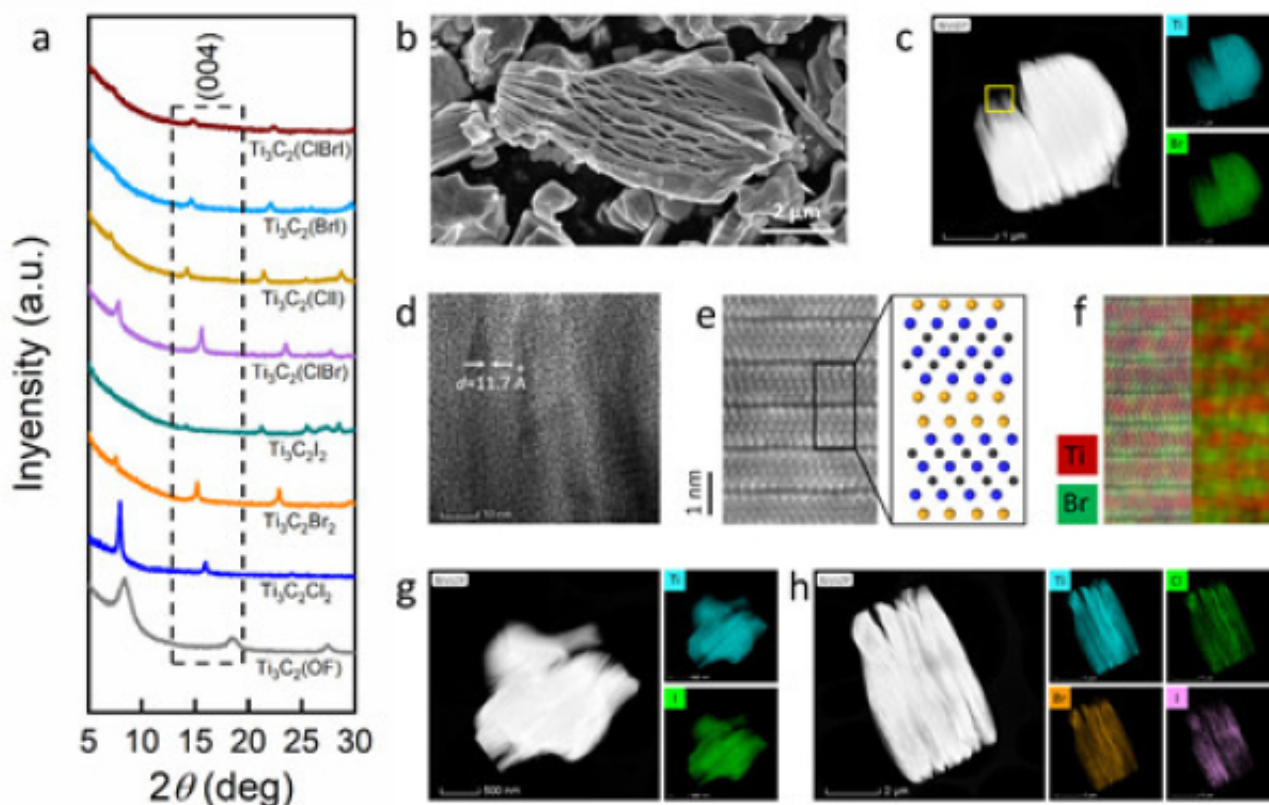


图1. (a) 不同表面基团Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene的XRD图谱；(b) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的扫描电镜图片；(c) 透射电镜图片及能谱分析显示Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的元素分布；(d) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的高分辨透射电镜照片；(e-f) 高分辨透射电镜照片及其能谱分析显示Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的原子占位；(g-h) 透射电镜图片及能谱分析显示Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(ClBr)的元素分布

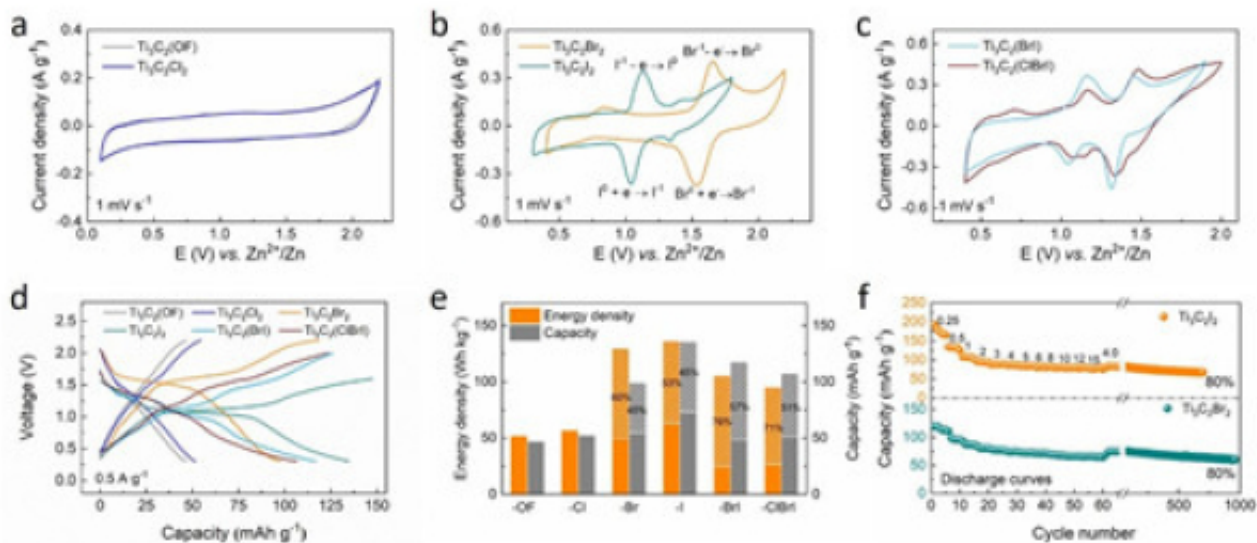


图2. (a-c) 具有不同表面基团 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene的伏安循环曲线；(d) 具有不同表面基团 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene的恒电流充放电曲线；(e) 具有不同表面基团 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene的容量和能量密度对比；(f)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 电极的循环和倍率性能

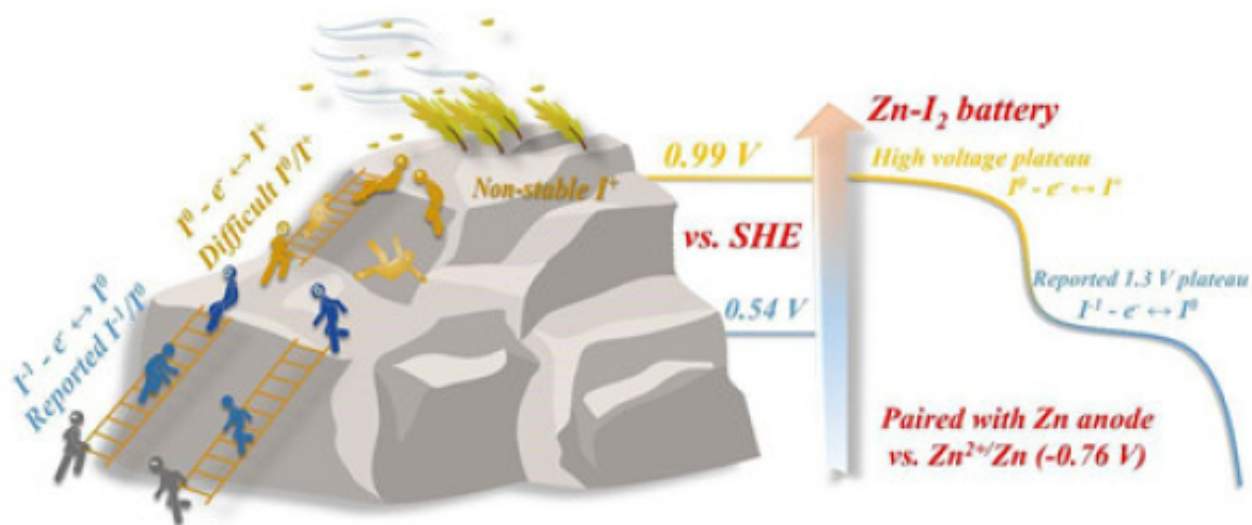


图3.基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 电极的锌碘电池能量转化机制示意图

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发