

首页 > 新闻中心 > 科研进展

## 宁波材料所发展出路易斯酸熔盐合成MXene的通用方法

作者: , 日期: 2020-04-14

4月13日, *Nature Materials*在线发表了中国科学院宁波材料技术与工程研究所MXene材料合成和储能领域的最新研究成果“A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte” (DOI:10.1038/s41563-020-0657-0)。该研究由中科院宁波材料所、四川大学、法国图卢兹大学和瑞典林雪平大学等研究单位合作完成。

二维(2D)过渡金属碳化物或碳氮化物(MXenes)是2D材料系列的最新成员之一,通过选择性蚀刻前驱体 $M_{n+1}AX_n$ 相中的A原子层制得,其中M代表早期过渡金属元素(Ti, V, Nb等),A主要是13-16族元素(Al, Si等),X是碳和/或氮。凭借其独特的2D层状结构,亲水性表面和金属导电性( $> 6000 \text{ S cm}^{-1}$ ),MXenes在诸多领域尤其是电化学储能领域显示出巨大的应用前景。继2011年首次合成 $Ti_3C_2$  MXene后, MXenes的制备主要通过含氟离子溶液选择性刻蚀MAX相的Al原子层,如氢氟酸水溶液(HF),氟化锂和盐酸的混合物(LiF+HCl)或氟化氢铵( $(NH_4)HF_2$ )。因此,目前MXene合成的面临两个挑战:一是要寻找绿色、安全、无氟合成路径制备MXenes;二是要探索A位为非常规Al元素MAX相对应的MXenes,扩大MAX相前驱体范围(目前已报道的三元MAX相有80余种,只有少数几种被用来合成MXene,其中最常用的为 $Ti_3AlC_2$ )。因此发展新型的过渡金属碳化物前驱体、探索新的刻蚀方法及机理对拓展二维过渡金属碳化物的表面化学性质、结构多样性、可控合成及潜在应用具有重要意义。

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黄庆团队多年来一直致力于三元层状过渡金属碳氮化物(即MAX相)及其二维衍生过渡金属碳氮化物(即MXene)的合成及其应用研究。前期,通过含氟溶液刻蚀三元过渡金属碳化物 $Zr_3Al_3C_5$ 前驱体首次成功制备具有丰富d电子结构的过渡金属碳化物材料 $Zr_3C_2T_x$  (*Angewandte Chemie International Edition*, 128 (16), 2016),  $Hf_3C_2T_x$  (*ACS Nano* 11 (4), 2017) 和  $ScC_xOH$  (*ACS Nano* 13 (2), 2019)。2019年,实验室科研人员发现 $Ti_3AlC_2$  MAX相在 $ZnCl_2$ 熔盐中会发生显著的反应, $Zn^{2+}$ 阳离子作为路易斯酸发挥了HF酸中 $H^+$ 的作用, $Cl^-$ 阴离子则等价 $F^-$ 最终与M原子配位。因此,实验室不仅通过该A位元素置换反应获得了系列 $M_{n+1}ZnX_n$ 相,并实现了表面为Cl基团的 $M_{n+1}X_nCl_2$  MXene二维材料 (*Journal of the American Chemical Society*, 141(11), 2019)。该方法是否能推广到更多的MAX相家族材料和更广泛的无机型路易斯酸系统?是否能够建立合适的化学判据使得路易斯酸熔盐剥离更加一般化?这些问题的解答将为MXene的研究提供更优的合成策略。

在本项研究中,宁波材料所科研团队将该剥离策略成功拓展到多种路易斯酸氯化物熔盐( $ZnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $AgCl$ 等)和更广的MAX相家族成员(如A元素为Al、Zn、Si、Ga等),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,提出了一种路易斯酸熔盐刻蚀MAX相合成2D MXene的通用策略。为了验证该MXene剥离图谱的指导性,研究人员采用 $Ti_3SiC_2$  MAX相开展了详细研究。 $Ti_3SiC_2$ 中Ti-Si对比Ti-Al具有较强的金属键,一般不被用作MXene前驱体。本研究发现,在 $700^\circ\text{C}$ 的氯化铜熔融盐中, $Cu/Cu^{2+}$ 氧化还原电位为 $-0.43 \text{ eV}$ ,而 $Si/Si^{4+}$ 的氧化还原电位为 $-1.38 \text{ eV}$ 。因此,熔融盐中离子态的 $Cu^{2+}$ 可轻易的将Si原子氧化成 $Si^{4+}$ , $Si^{4+}$ 最终与 $Cl^-$ 形成 $SiCl_4$ 气体从 $Ti_3C_2$ 亚层中逸出,而 $Cu^{2+}$ 则被还原成Cu单质。产物中残余的Cu可通过硫酸铵溶液等方法去除,最终得到表面含Cl, O混合官能团的 $Ti_3C_2T_x$  ( $T_x=Cl, O$ ) MXene。研究人员进一步根据MAX相中A位元素和路易斯酸盐在氯化物中的电化学氧化还原电势判断A位元素从路易斯酸盐的得电子能力,从而可以选择合适的路易斯酸熔盐和MAX相体系来制备MXene。 $Ti_2AlC$ 、 $Ti_3AlC_2$ 、 $Ti_3AlCN$ 、 $Nb_2AlC$ 、 $Ta_2AlC$ 、 $Ti_2ZnC$ 和 $Ti_3ZnC_2$ 等MAX相均可以通过合适的氯化物熔融盐( $CdCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $AgCl$ 、 $NiCl_2$ )剥离得到相应的( $Ti_2CT_x$ 、 $Ti_3CNT_x$ 、 $Nb_2CT_x$ 、 $Ta_2CT_x$ 、 $Ti_2CT_x$ 、 $Ti_3C_2T_x$ ) MXenes。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(如广泛采用的HF酸),极大提高了实验过程的化学安全性和降低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、通信电磁信号管理和生物诊断等领域的研究进展。

路易斯酸熔盐法合成MXene的实验操作过程可见演示视频链接: [https://v.youku.com/v\\_show/id\\_XNDYyNTk0MzM1Ng.html?spm=a2h0c.8166622.PhoneSokuUgc\\_5.dtitle](https://v.youku.com/v_show/id_XNDYyNTk0MzM1Ng.html?spm=a2h0c.8166622.PhoneSokuUgc_5.dtitle)

与此同时,宁波材料所课题组与法国图卢兹大学Simon Patrice教授以及四川大学林紫锋研究员紧密合作,采用高温熔盐路易斯酸剥离出来的MXene材料开展了系统储能电化学研究。 $CuCl_2$ 熔盐剥离 $Ti_3SiC_2$ 得到的 $Ti_3C_2T_x$  MXene在 $LiPF_6$ 有机电解液中不同截止电位的CV曲线,不仅未发现显著的氧化还原峰,且较好的对称性表明电极具有较好的可逆性,与 $Nb_2O_5$ 等赝电容嵌锂材料类似。在 $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫速下, $MS-Ti_3C_2T_x$ 电极充放电容量高达 $738 \text{ C g}^{-1}$  ( $205 \text{ mAh g}^{-1}$ ),并具有 $2.8 \text{ V}$  ( $0.2 \text{ to } 3 \text{ V vs. Li}^+/Li$ )的大电压窗口,为目前 $Ti_3C_2T_x$  MXene在有机电解液中的最佳赝电容储锂性能。原位XR

相关文档

D测试表明MXene电极在充放电过程中层间距发生较小的可逆变化，无相变行为，因而电极具有较高的倍率性能，在13C（280s）倍率下可获得142 mAh/g的容量，而在128C（30s）的倍率下可获得75 mAh/g的容量，表明了融盐法制备MXene电极具有较高的倍率性能。MXene电极在0.2-2.2V电压区间的恒流充放电曲线，充放电具有较好的对称性，且未发现充放电平台，在循环2400次后，容量保持率达90%，具有优异的循环稳定性。且由CuCl<sub>2</sub>刻蚀Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX前驱体制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene的电化学行为与Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>制备的MXene基本一致。以上电化学测试表明路易斯酸熔融盐剥离策略制备的MXene电极材料不需要后续的单片剥离就可以实现高容量、高倍率充放电（<1min）和大电位窗口（0.2–3V versus Li<sup>+</sup>/Li）的优异性能，这为MXene在电化学储能系统（电池和锂离子电容器）的实际应用铺平了道路。

该项工作第一作者为中科院宁波材料所博士研究生李友兵（指导教师黄庆研究员）和法国图卢兹大学博士研究生邵辉（指导教师Patrice Simon教授）。李友兵也是柴之芳院士在先进能源材料工程实验室设立的‘芳华青年科学奖’首届一等奖获得者。该项工作得到宁波市顶尖人才计划（先进能源材料交叉创新团队）、国家自然科学基金、中科院国际合作项目和浙江双创团队计划等项目的资助。

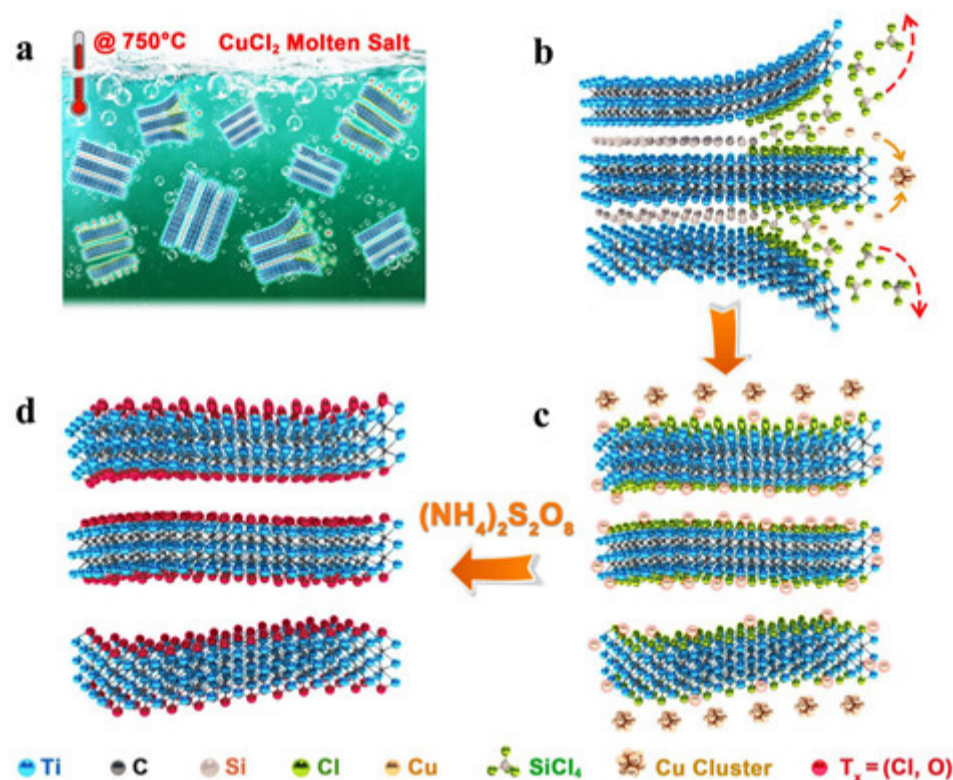


图1 路易斯酸熔盐合成MXene示意图：以CuCl<sub>2</sub>刻蚀Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>合成Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene的示意图为例

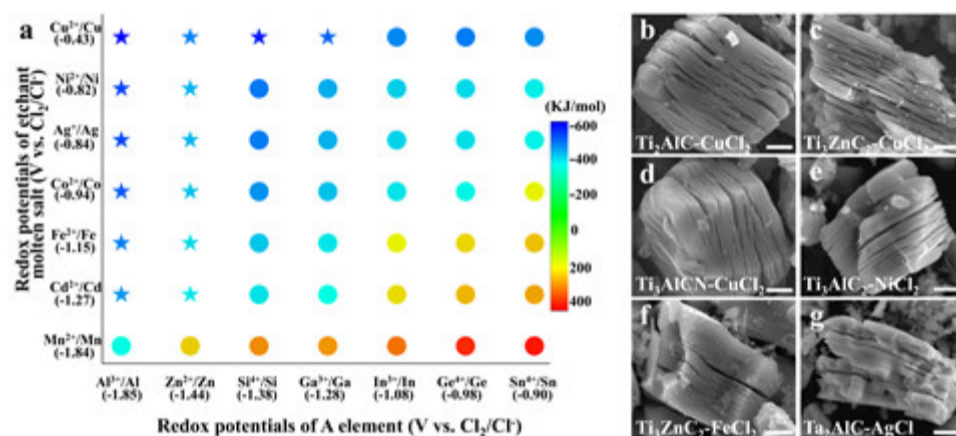


图2 左图为高温熔盐环境下阳离子与A元素的氧化还原电位/置换反应的吉布斯自由能映射图谱，颜色标尺代表对应反应体系吉布斯自由能大小，星号为本工作已经确认可行的反应体系。右图为根据映射图谱确定的剥离体系最终得到的MXene材料

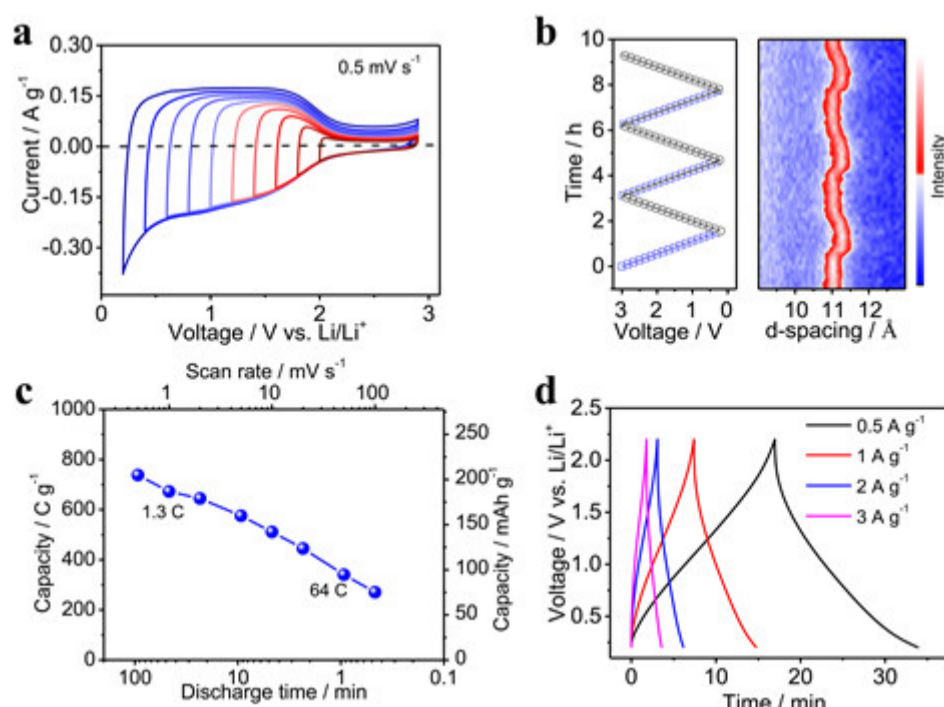


图3  $Ti_3C_2T_x$  MXene在1M的 $LiPF_6$ 有机电解液中的电化学性能表征：(a) 0.5 mV/s扫描速度下的循环伏安曲线；(b) 恒定扫速下的原位XRD测试；(c) 不同扫速下（放电时间）的放电容量；(d) 不同电流密度下的恒流充放电曲线

(先进能源材料工程实验室 供稿)

 打印本文本 |  加入收藏 |  回到顶部



中科院宁波材料所  
CNITECH, CAS

中国科学院宁波材料技术与工程研究所 © 2007- 2020 版权所有  
浙江省宁波市镇海区中官西路1219号 邮编：315201