

路易斯酸熔融盐刻蚀——一种制备MXene材料的普适方法

[成会明](#)

Citation: [科学通报](#); doi: 10.1360/TB-2020-0436

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2020-0436>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[一种从特殊植物材料中制备PCR模板的新方法](#)

Chinese Science Bulletin **46**, 2055 (2001);

[Spectral response of pyridine-terminated thieno\[3,4-c\]pyrrole-4,6-dione derivatives to boron-containing Lewis acids](#)

SCIENTIA SINICA Chimica **49**, 1263 (2019);

[干法刻蚀III—V族化合物半导体材料的最新进展](#)

Chinese Science Bulletin **34**, 1681 (1989);

[不同方法制备的镁负极材料性能研究](#)

Chinese Science Bulletin **49**, 1565 (2004);

[用QM染料制备Q带的简易方法](#)

Chinese Science Bulletin **26**, 1207 (1981);

October 26-30

ASBA.2019

Asian Synthetic Biology Association Meeting

亮点述评

路易斯酸熔融盐刻蚀——一种制备 MXene 材料的普适方法

成会明^{1,2}

¹深圳盖姆石墨烯研究中心, 清华-伯克利深圳学院, 清华大学, 深圳 518055

²沈阳材料科学国家研究中心, 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

Email: cheng@imr.ac.cn

Lewis molten salt etching——A general strategy for fabricating MXene materials

Hui-Ming Cheng^{1,2}

¹ Shenzhen Geim Graphene Research Center, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

² Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

MXene, 即二维过渡金属碳化物/氮化物/碳氮化物, 是通过选择性刻蚀三元层状结构 ($P63/mmc$) $M_{n+1}AX_n$ 相前驱体中的 A 层原子所得到的新型二维材料, 其中 M 代表过渡金属元素 (钛、钒、铌等), A 主要是第 III~IV 主族元素 (铝、硅等), X 是碳和/或氮。MXene 材料凭借其独特的二维层状结构、高导电性 ($> 10000 \text{ S/cm}$) 和氧化还原活性, 在电化学储能等诸多功能应用领域备受关注。例如, MXene 材料具有优异的电容性能, 在水系酸性电解液中的赝电容容量可达 370 F/g 及 $1500 \text{ F/cm}^{3[1]}$, 但 MXene 在水系电解液中的电压窗口小, 故其能量密度不高。因此, 为获得高能量、高功率的 MXene 基储能器件, MXene 材料在非水系电解液中的有效应用甚为重要。

自 2011 年首次报道 Ti_3C_2 这一 MXene 材料之后^[2], 二维 MXene 材料的制备主要采用含氟酸性溶液, 如氢氟酸水溶液、氟化锂和盐酸的混合物或氟化氢铵溶液等, 选择性刻蚀铝系 MAX 相的 Al 原子层。由于含氟酸性溶液较为危险, 科研人员又提出了水热法、电化学刻蚀等制备方法, 被成功应用于 MAX 相的刻蚀中。MAX 相材料是一个庞大的三元层状化合物家族, 已报道的种类就有 84 种 (仅考虑含三组元, 不含固溶型)^[3], 然而被用于制备 MXene 的前驱体主要为铝系 MAX 相 (仅占三元 MAX 相的 20% 左右), 其中最常用的为 Ti_3AlC_2 。因此, 发展能将 MAX 相家族中其它 80% 左右的成员刻蚀为 MXene 材料的技术也甚为重要。

针对上述两个挑战，中国科学院宁波材料所黄庆研究员团队联合四川大学林紫锋教授、法国图卢兹大学 Patrice Simon 教授等团队开展了探索。黄庆研究员团队前期发现氯化锌路易斯酸熔融盐可将铝系 MAX 相中的铝原子层替换成锌原子层，获得了含锌 MAX 相；而且高浓度氯化锌熔融盐可进一步将锌原子层刻蚀得到 MXene 材料^[4]。在此基础上，该联合团队提出了具有普适性的路易斯酸熔融盐制备 MXene 材料的策略，并对其电化学储锂性能进行了深入研究^[5]。他们研究发现，具有较高氧化还原电位的路易斯酸阳离子可有效氧化刻蚀 MAX 相中氧化还原电位较低的 A 层原子。因此，可以选择合适的路易斯酸对众多的 MAX 相（如 Al、Si、Zn、Ga 等多种 MAX 相，图 1）进行刻蚀而得到相应的 MXene 材料，展示了路易斯酸熔融盐刻蚀法的普适性。常规刻蚀方法制备的 MXene 材料的官能团以氧、氟及羟基为主，而路易斯酸熔融盐法所制得 MXene 材料的表面官能团类型受路易斯酸阴离子影响较大，如含氯阴离子的路易斯酸制得的 MXene 材料的表面官能团以氯和氧为主。电化学研究结果表明，路易斯酸熔融盐法制备的 $Ti_3C_2T_x$ -MXene 在 $Li-PF_6$ 有机电解液中的储锂行为与 Nb_2O_5 等赝电容嵌锂材料类似，在循环伏安曲线中未见显著的氧化还原峰，且具有较好的对称性（图 2）。原位电化学 X 射线衍射表明该 MXene 电极材料在充放电过程中不存在相变反应，而是以锂离子在 MXene 片层嵌入-脱出为主，因而表现出优异的倍率性能，在 13 C 的倍率下可获得近 70% 的容量。而且该 MXene 电极在循环 2400 次后的容量保持率达 90 %，具有优异的循环稳定性。此外，与抽滤成膜制备 MXene 电极不同，该工作中 MXene 电极的制备采用 MXene 粉末与导电剂、黏结剂混合而成，与商用电池电极的制备流程相同。

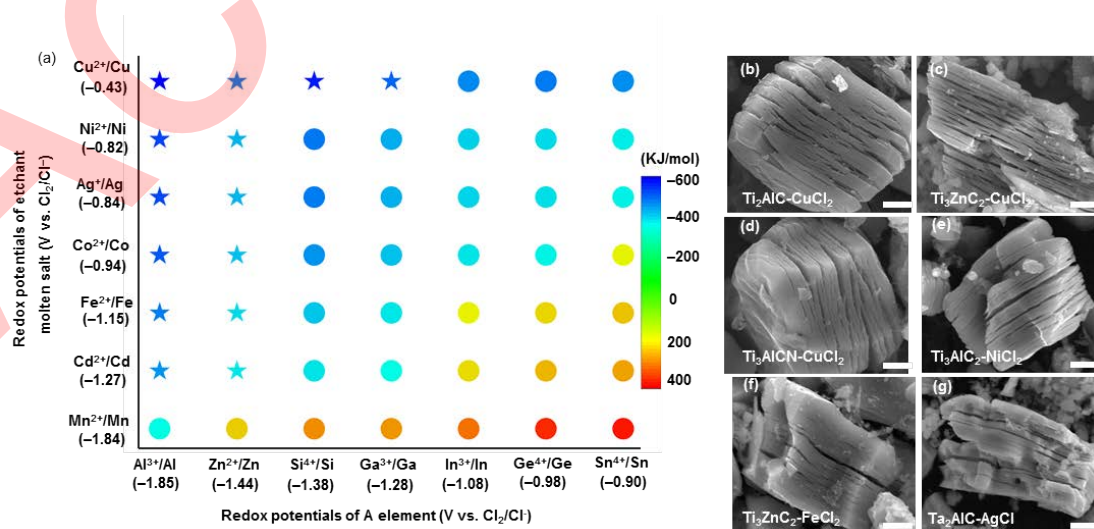


图 1 (网络版彩色)路易斯酸刻蚀 MAX 相的普适性。(a) 通过吉布斯自由能变化计算 700°C 下多种路易斯酸阳离子的还原电位及 MAX 相 A 层原子的氧化电位。星标表示

已经实验验证可以制备的 MXene. (b~g) 多种路易斯酸刻蚀制备的 MXene 材料的扫描电子显微镜(SEM)图, 标尺为 2 μm

Figure 1 (Color online) Generalization of the Lewis acid etching route to a large family of MAX phase. (a) Gibbs free energy mapping (700 $^{\circ}\text{C}$) guiding the selection of Lewis acid chloride salts according to electrochemical redox potentials of A site elements in MAX phases and molten salt cations in chloride melts. Stars mark corresponding MXenes that are demonstrated in the current study. (b–g) SEM images reveal the typical accordion morphology of MXenes from different MAX phases etched by varied Lewis acid chlorides. Scale bars are 2 μm

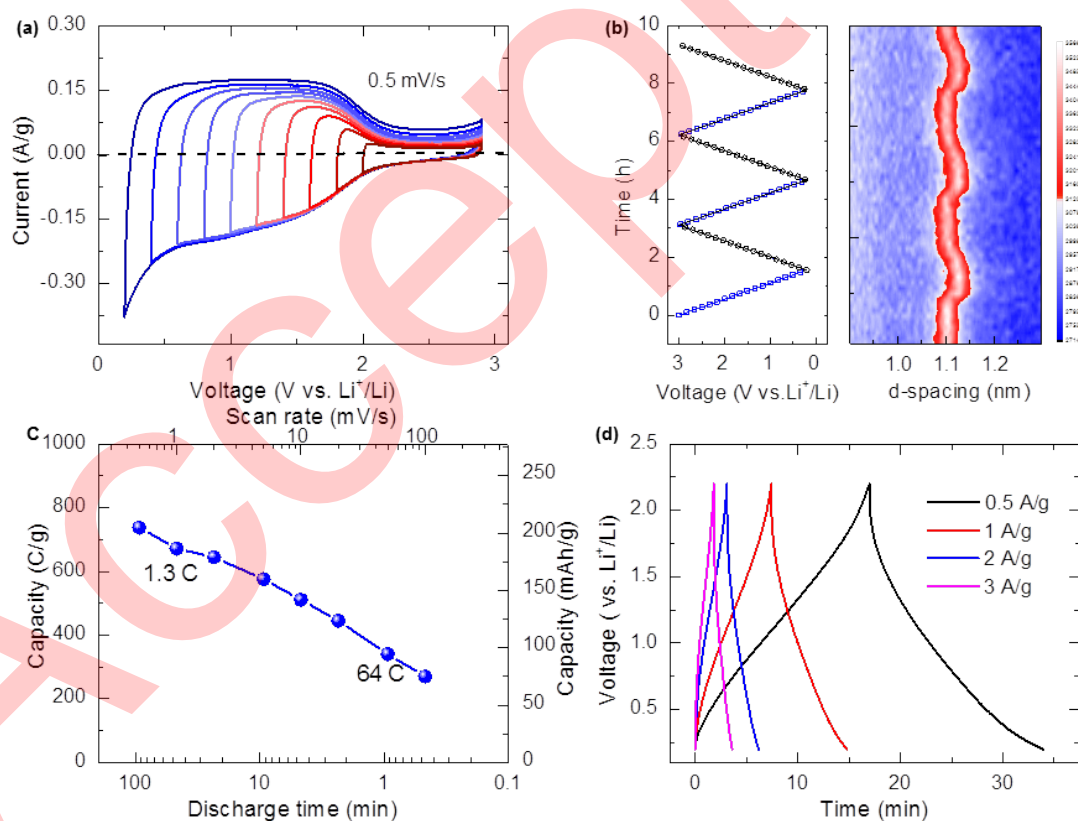


图 2 (网络版彩色)Ti₃C₂T_x MXene 材料的电化学性能。(a) 扫描速度为 0.5 mV/s 下不同截止电位的循环伏安曲线(CVs); (b) 电化学循环过程中的原位 X-射线衍射(XRD)表征; (c) 倍率性能; (d) 不同电流密度(0.5~3 A/g)下的恒流充放电曲线

Figure 2 (Color online) Electrochemical characterizations of MS-Ti₃C₂T_x MXene electrode. (a) CVs at a 0.5 mV/s potential scan rate with various cut-off negative potentials. (b) *In situ* XRD maps of the (002) peak derived d-spacing during anodic

and cathodic scans. (c) Change of the MXene electrode capacity versus the discharge time during CVs recorded at various potential scan rates from anodic scans. (d) Galvanostatic charge/discharge curves at current densities from 0.5 to 3 A/g

该工作所提出的路易斯酸熔融盐法制备策略有望大大拓宽 MXene 前驱体 MAX 相的选择范围, 而且所得 MXene 材料作为储能材料具有高容量、高倍率特性, 将推动该材料在高能量密度、高功率密度电化学储能器件中的潜在应用。

参考文献

- [1] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat Energy*, 2017, 2: 17105
- [2] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- [3] Sokol M, Natu V, Kota S, et al. On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends Chem*, 2019, 1: 210-223
- [4] Li M, Lu J, Luo K, et al. Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4730–4737
- [5] Li Y, Shao H, Lin Z, et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nat Mater*, 2020, doi.org/10.1038/s41563-020-0657-0