

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.02.008

锂氧电池 Ti_2CT_x MXene 基催化剂的表面调控

宋世栋, 殷芳芳, 付月, 赵宁波
(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高二维材料 Ti_2CT_x MXene 的催化活性, 通过碱处理和热处理等表面处理技术对 MXene 进行调控, 扩大 MXene 层间距, 减少电化学活性差的 -F 端基, 形成以丰富 -O 端基构成的 $t-Ti_2CT_x$ 材料, 并将其用作锂氧电池氧电极催化剂, 研究其对电池性能的影响。结果表明: 在 100 mA/g 电流密度下, $t-Ti_2CT_x$ 锂氧电池放电比容量为 13 150.2 mA·h/g, 放电/充电过电位为 0.17/0.65 V, 均优于未处理的 Ti_2CT_x 电池性能。在电流密度为 1 000 mA/g、限容为 500 mA·h/g 条件下, $t-Ti_2CT_x$ 电池可稳定循环 125 次; 限容 1 000 mA·h/g 时可循环 105 次, 且循环过程中放电电压均高于 2.5 V, 由此说明 $t-Ti_2CT_x$ 锂氧电池实现了较好的电化学性能。

关键词: 锂氧电池(LOB); Ti_2CT_x ; MXene; 表面调控; 催化活性; 电化学性能

中图分类号: TQ152; TM911.3 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2024)02-0049-06

Surface regulation of Ti_2CT_x MXene based catalysts for lithium-oxygen batteries

SONG Shidong, YIN Fangfang, FU Yue, ZHAO Ningbo
(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the catalytic activity of 2D material Ti_2CT_x MXene, MXene was regulated by the surface treatment technology such as alkali treatment and heat treatment, the spacing of MXene layers was enlarged, the -F terminal group with poor electrochemical activity was reduced, and the $t-Ti_2CT_x$ material with rich -O terminal group was formed. The $t-Ti_2CT_x$ material was used as an oxygen electrode for lithium-oxygen batteries (LOB) to study its impact on battery performance. The results show that the $t-Ti_2CT_x$ LOB delivers the discharge capacity of 13 150.2 mA·h/g at 100 mA/g, achieves over potentials of 0.17/0.65 V for discharge/charge process which is superior to the performance of untreated Ti_2CT_x MXene LOB. When the current density is 1 000 mA/g, the $t-Ti_2CT_x$ LOB can stably cycle 125 times under a capacity limit of 500 mA·h/g and 105 times under 1 000 mA·h/g, and during the cycling process, the discharge voltage is above 2.5 V. It illustrates that the $t-Ti_2CT_x$ LOB achieves good electrochemical performance.

Key words: lithium-oxygen battery (LOB); Ti_2CT_x ; MXene; surface regulation; catalytic activity; electrochemical performance

二次锂氧电池(LOB)在未来的充电汽车、便携设备、智能电网等领域有着巨大的应用前景。锂氧电池的理论能量密度(约为 3 500 W·h/kg)约为目前广泛研究并使用的锂离子电池的 10 倍, 近年来受到了学术界的高度关注^[1-3]。然而, 锂氧电池动力学反应缓慢、电解质易分解、氧电极不稳定、副产物绝缘等因素使其在实际应用中面临着许多挑战^[4-5]。其中, 动力学反应迟缓被认为是最关键的问题之一, 它的高过电位是导致循环效率较差的主要原因。不溶性绝缘放电产物过氧

化锂(Li_2O_2)可以钝化阴极表面, 使充电过电势升高, 特别是当 LOB 在高电流密度下工作时, 导致 Li_2O_2 成核和分解过程中的过电位增加^[6-7], 大大缩短了电池寿命。过高的充电电压还使碳基体和电解液容易分解, 产生副产物, 从而影响电池的循环稳定性。因此, 探索具有 ORR(氧还原反应)和 OER(氧析出反应)双功能的氧电极催化剂, 调控 Li_2O_2 的有效成核和完全分解, 实现具有高循环性能和稳定性持久的 LOB 至关重要^[8-9]。

MXenes 是通过去除 MAX 相中的 A 层而得到的

收稿日期: 2022-03-13

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(21878232); 天津市应用基础与前沿技术研究计划面上资助项目(19JCYBJC21500)

通信作者: 宋世栋(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属空气电池、固态电池、燃料电池等。E-mail: songshidong@tiangong.edu.cn

二维(2D)材料,具有高导电性(约 104 S/cm)、丰富的活性位点和表面基团,因其特殊的结构和性质,在电化学储能领域表现突出,已经成为电极催化剂的热门候选材料^[10-13]。在各类能量储存系统如钠、钾离子电池、超级电容器、锂金属电池等中,MXenes 通常用来与其他活性物质复合,改进材料的功能性。Zheng 等^[14]设计了在 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片原位生长富含氧空位的 TiO_2 异质结构,作为 LOB 的氧电极时可以促进电荷转移,改善对 O_2 和 Li_2O_2 的吸附。MXene 二维材料较大的比表面积为 Li_2O_2 的成核和生长提供了足够的空间,并可以促进离子的快速传输。Yang 等^[15]用第一性原理计算研究了 Ti_2C MXenes 不同表面端基对催化性能的影响,理论上预测出 Ti_2CO_2 MXene 的性能优于裸露的 MXene 和端基为 $-F$ 和 $-OH$ 的 MXene,使 LOB 具有更好的循环性能。Li 等^[16]制备了 $-O$ 端基均匀覆盖的 Nb_2C MXene 纳米片,其作为 LOB 的阴极催化剂表现出良好的循环稳定性,在电流密度为 3 A/g 时实现了 130 次循环。这些报道表明了 MXene 基氧电极在锂氧电池中的催化能力,并启发更多的研究者致力于研究 MXenes 基催化剂并将其应用于高性能 LOB 中^[17]。

本文以表面处理技术对二维过渡金属基 Ti_2CT_x MXene 材料进行表面基团的调控,将选择性刻蚀、表面处理技术应用用于 211 体系的 Ti_2AlC 材料中,得到富含 $-O$ 端基的 $t-Ti_2CT_x$ 催化剂;通过对其物理与化学结构进行分析,研究其物理与化学状态;并将 $t-Ti_2CT_x$ 催化剂用作 LOB 氧电极,通过电化学测试评价其催化性能和稳定性。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

原料:碳铝钛(Ti_2AlC , 99%),吉林一一科技有限公司产品;氢氧化锂(LiOH, 99.9%)、氟化锂(LiF, 99.9%),均为上海麦克林生化科技有限公司产品;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 无水级),阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;无水乙醇、盐酸,均为天津市风船化学试剂科技有限公司产品。

仪器:CT2001A 型蓝电电池测试系统,武汉市蓝电电子有限公司产品;Zahner ZENNIUM pro 型电化学工作站,德国札纳公司产品;AX224ZH 型电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司产品;KH5200DB 型超声波清洗仪,江苏昆山未创超声仪器有限公司产品;电热真空干燥箱,天津中环实验电炉有限公司产品;TG16-WS 型台式离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司产

品;MSK-110 型扣式电池封口机,深圳市科晶智达科技有限公司产品;JEM-F200 型透射电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL)产品;D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司产品;K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermofisher 公司产品。

1.2 $t-Ti_2CT_x$ 氧电极催化剂的制备

将 LiF 加入到 HCl(6 mol/L)中,搅拌 10 min 至溶解后,加热到 45 °C,将 Ti_2AlC 粉体缓慢加入至溶液中,为避免局部过热,整个过程大致持续 10 min。45 °C 恒温反应 48 h,反应结束后将胶体悬浮液用去离子水离心洗涤,最后得到的沉淀物分散到去离子水中,氩气下超声 1 h。然后在低速下离心 15 min,收集上层液体,在高速下离心 30 min,收集沉淀,冻干后得到少层 Ti_2CT_x MXene 材料。然后将得到的材料在 3 mol/L LiOH 中碱化处理后,在氩气气氛下,于 400 °C 热处理 1 h,得到 $t-Ti_2CT_x$ 催化剂。

1.3 结构表征

采用 JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM)分析所制备材料的微观结构和元素组成;采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制备的样品进行物相分析,表征结构的变化,采用 Cu-K α , $\lambda = 0.154\ 056\ nm$,扫描范围为 5°~80°;采用 K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料进行化学结构分析。

1.4 电化学测试

将 $t-Ti_2CT_x$ 、科琴黑(Ketjen Black, KB)、聚偏氟乙烯(PVDF)以 4:4:2 的质量比加入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中研磨成浆料,涂在碳纸上,于 80 °C 下真空干燥 12 h,得到氧电极。锂氧电池使用带孔的 CR2032 型电池壳,由 12 mm 的极片、Whatman 玻璃纤维膜、1 mol/L $LiNO_3$ 的 DMSO 电解液、锂片组成。整个组装过程在水、氧质量浓度均低于 0.1 mg/L 的氩气手套箱中进行。组装好的电池在充满氧气的测试瓶中静置 6 h。采用 Zahner 电化学工作站进行交流阻抗测试,设置频率范围为 1 MHz~0.1 Hz。采用 CT2001A 型武汉蓝电测试系统进行恒流充放电性能测试,设置电压为 2.00~4.35 V。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ti_2AlC 、剥离好的 Ti_2CT_x 、在 3 mol/L LiOH 溶液中碱化的 $a-Ti_2CT_x$ 、经 400 °C 热处理后的 $t-Ti_2CT_x$ 的 XRD 谱图。

由图 1 可知,原 MAX 相 Ti_2AlC 的(103)晶面所对

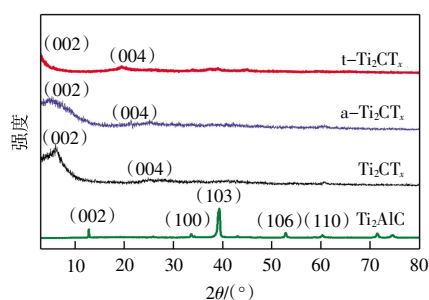


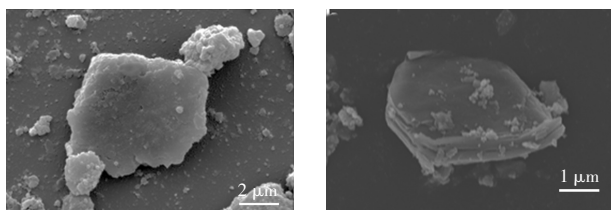
图1 Ti_2CT_x 和在 3 mol/L LiOH 溶液中碱化后的 $\text{a-Ti}_2\text{CT}_x$ 及 400°C 热处理后的 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD image of Ti_2CT_x and $\text{a-Ti}_2\text{CT}_x$ alkalinized in 3 mol/L LiOH solution and $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ after heat treatment at 400°C

应的 39.55° 处的衍射峰在处理后就消失,表明 Ti_2C 层间的 Al 被很好地刻蚀掉, Ti_2AlC 几乎完全转化为 Ti_2CT_x 。 Ti_2CT_x 的 (002) 衍射峰从原相的 13.01° , 到刻蚀好的 6.02° , 再碱化后变成 5.13° , 经热处理后进一步左移到了 3.01° 。由此可以看出, $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 材料的 (002) 衍射峰相对于未处理的 Ti_2CT_x 材料的衍射峰向低角度有明显的移动, 对应于层间距的扩大。根据布拉格公式可以算出最后得到的催化剂材料 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 层间距为 2.94 nm, 通过与原相的 0.68 nm 相比较, 表明 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 成功剥离的同时, MXene 的片层厚度相应减小, 层间距增大。

2.1.2 SEM、TEM 分析

原 MAX 相 Ti_2AlC 和经处理过后的 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 材料所对应的 SEM 图像如图 2 所示。



(a) Ti_2AlC

(b) $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$

图2 Ti_2AlC 和 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of Ti_2AlC and $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$

由图 2 可以看出, 剥离前的 Ti_2AlC MAX 相具有致密的层状结构, 通过表面调控形成少层的 Ti_2CT_x 纳米片, 并且可以看出层间距离发生了变化。

$\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 材料所对应的高分辨透射电镜 (HRTEM) 和扫描透射电镜 (STEM) 图像如图 3 所示。

由图 3 可观察到 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 显示出清晰的晶格条纹, 其间距分别为 0.263、0.226 和 0.173 nm, 分别对应于 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 材料的 (100)、(103)、(106) 晶面, 且与 MAX 相吻合。选区电子衍射图 (SAED) 中的衍射环与 Ti_2CT_x 的 (100) 和 (106) 平面相对应^[17], 表明 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 有

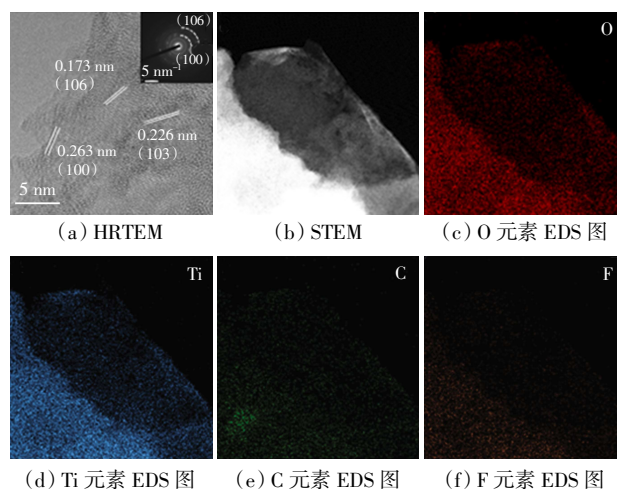


图3 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 的 HRTEM 和 STEM 图

Fig.3 HRTEM and STEM images $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$

良好的结晶性。图 3(c)—图 3(f) 对应 STEM 下的 EDS 图像, 可以清晰直观地看出元素分布, 分析可知 F 元素所占比例较小。

2.1.3 XPS 分析

为了对比处理前后材料表面的官能团变化, 对 Ti_2CT_x 和 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 进行了 XPS (X 射线光电子能谱) 测试, 对 MXene 表面原子的化学状态进行了表征, 结果如图 4 所示。

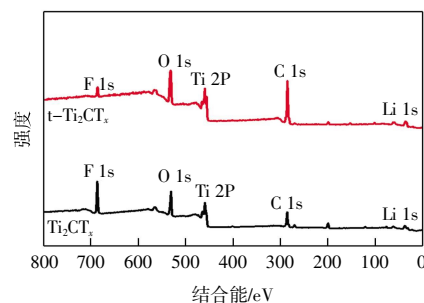


图4 Ti_2CT_x 和 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 的 XPS 全谱

Fig.4 XPS full spectra of Ti_2CT_x and $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$

由图 4 可知, $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 的 XPS 全谱表明, 该材料中存在 F、O、Ti、C 和 Li 元素。经过处理后, O 元素的峰值强度显著增加, F 元素的峰值强度减小, Li 元素的峰值强度也有一定的变化, 表明处理后的 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 已除去大量的 $-\text{OH}$ 基团和 $-\text{F}$ 基团, 获得了以 $-\text{O}$ 官能团为主的混合表面。

图 5 所示为 XPS 元素高分辨谱图, 从中可以得知元素的化学状态。

由图 5 可知, 在 O 1s XPS 光谱 (图 5(a)) 中, 在 530.1、532.6 和 533.4 eV 处的峰分别对应于 Ti-O 、 C-Ti-O_x 和 C-Ti-(OH)_x 。 $\text{t-Ti}_2\text{CT}_x$ 材料与未处理的 Ti_2CT_x 相比, C-Ti-O_x 和 C-Ti-(OH)_x 峰强度的变化对应表

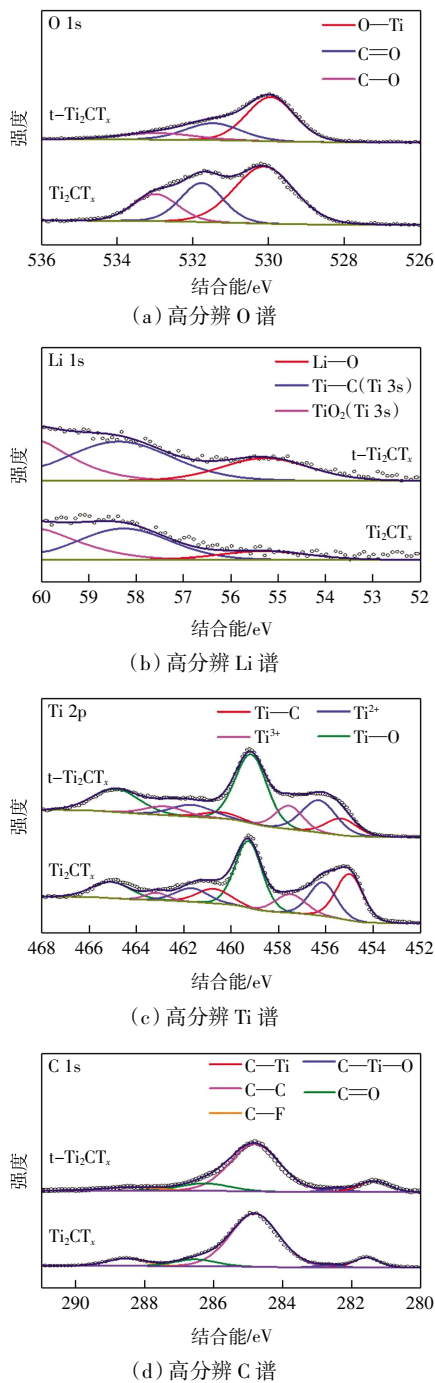


图 5 Ti_2CT_x 和 $t-Ti_2CT_x$ 的 XPS 元素高分辨谱图

Fig.5 High-resolution XPS spectra of Ti_2CT_x and $t-Ti_2CT_x$

面—O 端基含量的增加,—OH 的减少。图 5(b)中的 Li 1s 谱清晰地显示了 Li 离子通过处理后进一步嵌入到 Ti_2CT_x 的层间。由图 5(c)可知,Ti 2p 的 XPS 光谱可以分为 4 组双峰^[18-20],其中位于 454.9、456.0、457.5 和 459.0 eV ($2p_{3/2}$) 的峰分别属于 Ti—C、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ti—O。由于表面—O 端基的丰富和 Ti 的氧化,Ti—O 键的强度增加。分析可知, Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 的峰相对于 Ti—C 峰变强,可能是由于 Li 离子插层的影响使得 Ti 的价

态发生了变化。图 5(d)中 C 1s XPS 谱有 5 峰,分别对应于 C—Ti (281.8 eV)、C—Ti—O (282.6 eV)、C—C (284.8 eV)、C—O(285.9 eV)和 COO(289.1 eV)。XPS 结果表明,处理后的 $t-Ti_2CT_x$ 表面发生了相应的化学变化,覆盖了丰富的活性端基的同时, Li 离子嵌入到了 MXene 的层间。

2.2 $t-Ti_2CT_x$ 基锂氧电池性能

2.2.1 恒流充放电性能

在 100 mA/g、电压范围 2.0~4.35 V 条件下, Ti_2CT_x 处理前后的 LOB 恒流充放电性能如图 6 所示。

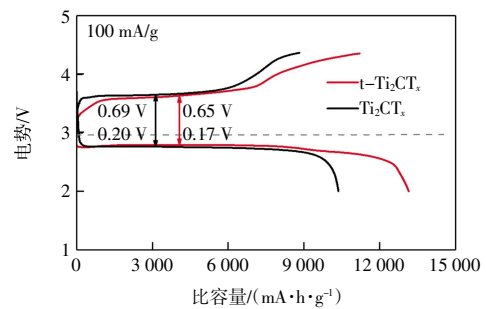


图 6 Ti_2CT_x 和 $t-Ti_2CT_x$ LOB 完全充放电曲线

Fig.6 Full discharge/charge cycling curves of Ti_2CT_x and $t-Ti_2CT_x$ LOB

由图 6 可知,处理过后的 $t-Ti_2CT_x$ MXene 放电和充电容量均大于原始 Ti_2CT_x 。 $t-Ti_2CT_x$ MXene 氧电极放电比容量为 13 150.2 $mA \cdot h/g$, 充电比容量为 11 207.4 $mA \cdot h/g$,库伦效率为 85.2%;相比之下,未处理的 Ti_2CT_x MXene 放电和充电比容量分别为 10 367.6 和 8 603.4 $mA \cdot h/g$ 。 $t-Ti_2CT_x$ MXene 氧电极放电/充电过电位为 0.17/0.65 V,均优于原始 Ti_2CT_x MXene 氧电极的过电势。

2.2.2 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱用来评价电池的电荷转移能力, Ti_2CT_x 和 $t-Ti_2CT_x$ LOB 的交流阻抗曲线如图 7 所示。

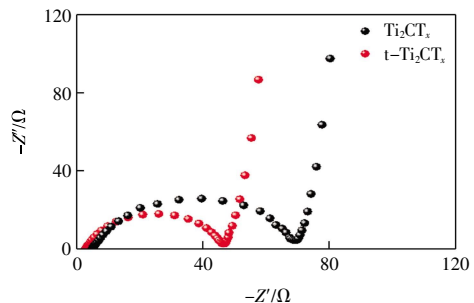


图 7 Ti_2CT_x 和 $t-Ti_2CT_x$ LOB 的交流阻抗曲线

Fig.7 EIS curves of Ti_2CT_x and $t-Ti_2CT_x$ LOB

电荷转移电阻(R_p)可以通过中间的半圆形直径计算得出。由图 7 可知, $t-Ti_2CT_x$ MXene 氧电极其 R_p 值为 45.5 Ω , 低于处理前 Ti_2CT_x 电极的 69.3 Ω ,说明 $t-Ti_2CT_x$ 具有较强的电荷转移能力。

2.2.3 倍率性能

$t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 作为锂氧电池正极催化剂在不同电流密度下的倍率性能如图 8 所示。

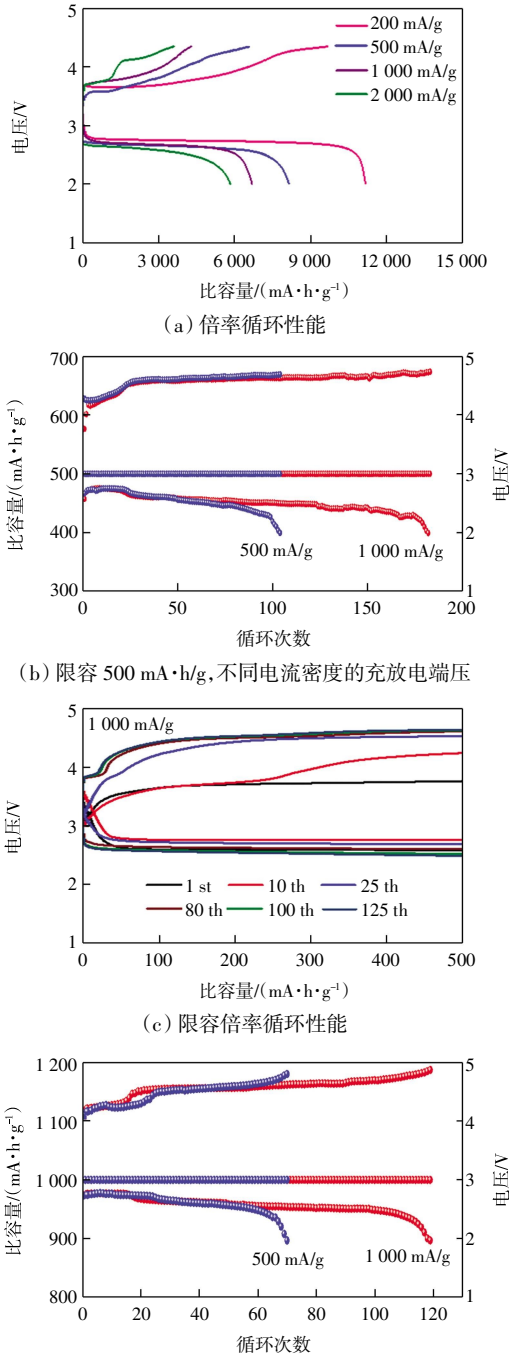


图 8 锂氧电池的倍率性能

Fig.8 Rate performance of lithium-oxygen battery

由图 8(a)可知, $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 电池在 200 mA/g 电流密度下放电比容量达 11 165.5 mA·h/g, 放电平台为 2.75 V, 充电平台为 3.67 V。在较高的 1 000 mA/g、2 000 mA/g 电流密度下充放电容量衰减较小, 放电比容量分别为 6 682.8 和 5 821.8 mA·h/g, 放电过电势分别为

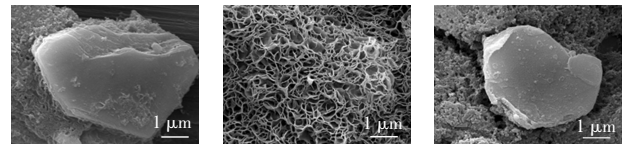
2.68 和 2.60 V, 且 $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 氧电极在 1 000 和 500 mA/g 电流密度下放电平台电压几乎一致, 表明处理后的 MXene 可以在高电流密度下实现稳定性。

由图 8(b)—图 8(d)可知, $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 表现出良好的循环性能和稳定性。在电流密度 1 000 mA/g、限容 500 mA·h/g 时循环了 125 次, 限容 1000 mA·h/g 时循环了 105 次, 放电终端电压均高于 2.5 V, 表现了材料良好的稳定性和循环可逆性。其中, 充电电压的不断升高是由于不可避免的副反应产物的生成与堆积, 导致电极表面钝化而失活。由图 8 可以发现, 在早期循环中, 放电电压逐渐升高, 呈现活化趋势。随着循环次数的增加, MXene 优异的 ORR 性能被体现出来。

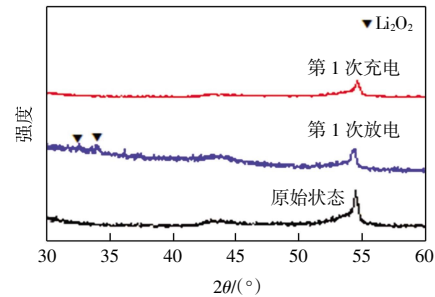
综上所述, $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 电池具有放电容量大、电荷转移阻抗低、放电电压平台高、循环寿命长等优点。

2.2.4 电化学可逆性

通过 SEM 和 XRD 对 $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 电极在不同状态下的可逆性进行表征, 结果如图 9 所示。



(a) 测试前电极表面 (b) 放电后电极表面 (c) 充电后电极表面



(d) 测试过程中电极的 XRD 图

图 9 $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 氧电极的电化学可逆性

Fig.9 Electrochemical reversibility of $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ oxygen electrode

由图 9(a) $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 氧电极的初始形貌可知, $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 的结构可以在氧电极制备过程中得到很好的保留。由图 9(b)可知, 第 1 次放电后电极表面全部覆盖着导电性差的放电产物, 呈现出垂直方向生长的微小纳米片, 交联形成多孔结构^[16-17]。由图 9(c)可知, 在第 1 次充电后, 多孔状放电产物完全消失, 阴极恢复到图 9(a)所示的原始形貌和结构, 说明放电产物可以通过充电过程得到分解。图 9(d)为图 9(a)—图 9(c)中相应的氧电极在不同状态下的 XRD 谱图。第 1 次放电后的 XRD 谱图表明, Li_2O_2 是主要的放电产物, 没有明显的副产物 LiOH 和 Li_2CO_3 的衍射峰。充电后 Li_2O_2 的衍

射峰消失,循环前后样品的 XRD 谱图基本一致,进一步验证了 $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 电极在循环过程中可以恢复到原来的结构,表明 $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 电极具有良好的循环可逆性。

3 结 论

本文将表面处理技术应用于 Ti_2CT_x MXene 材料的表面调控,制备了一种具有长循环优异 ORR 活性的氧电极催化剂,研究结果表明:

(1) $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ MXene 催化剂表面丰富的活性位点促进了 ORR 和 OER 的电荷转移过程,在稳定 ORR 催化活性的同时,减缓 MXene 纳米片过度氧化生成惰性 TiO_2 。

(2) $t\text{-Ti}_2\text{CT}_x$ 锂氧电池放电比容量为 $13\ 150.2\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率为 85.2%,放电/充电过电位为 0.17/0.65 V,均优于原始 Ti_2CT_x MXene 电池的电势。

(3) 在限容 500 和 $1\ 000\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 条件下时,分别循环了 125 次和 105 次,循环过程中放电终端电压均高于 2.5 V,具有良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] LAI J N, XING Y, CHEN N, et al. A comprehensive insight into the electrolytes for rechargeable lithium-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 59(8): 2994-3019.
- [2] HUANG Y Y, WANG Y Q, TANG C, et al. Atomic modulation and structure design of carbons for bifunctional electrocatalysis in metal-air batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1803800.
- [3] SHU C Z, WANG J Z, LONG J P, et al. Understanding the reaction chemistry during charging in aprotic lithium-oxygen batteries: Existing problems and solutions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(15): 1804587.
- [4] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [5] LUNTZ A C, MCCLOSKEY B D. Nonaqueous Li-air batteries: A status report [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11721-11750.
- [6] OH S H, BLACK R, POMERANTSEVA E, et al. Synthesis of a metallic mesoporous pyrochlore as a catalyst for lithium-O₂ batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(12): 1004-1010.
- [7] LI F J, CHEN J. Mechanistic evolution of aprotic lithium-oxygen batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24): 1602934.
- [8] LIU T, VIVEK J P, ZHAO E W, et al. Current challenges and routes forward for nonaqueous lithium-air batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6558-6625.
- [9] KONG F Y, HE X D, LIU Q Q, et al. Improving the electrochemical properties of MXene Ti_3C_2 multilayer for Li-ion batte-

ries by vacuum calcination[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 140-150.

- [10] LYU Z Y, ZHOU Y, DAI W R, et al. Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li_2O_2 formation in aprotic Li-O₂ batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 6046-6072.
- [11] KAJIYAMA S, SZABOVA L, SODEYAMA K, et al. Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3334-3341.
- [12] KONG F Y, HE X D, LIU Q Q, et al. Effect of Ti_3AlC_2 precursor on the electrochemical properties of the resulting MXene Ti_3C_2 for Li-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11591-11596.
- [13] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides(MXenes)[J]. *Science*, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [14] ZHENG R X, SHU C Z, HOU Z Q, et al. In situ fabricating oxygen vacancy-rich TiO_2 nanoparticles via utilizing thermodynamically metastable Ti atoms on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheet surface to boost electrocatalytic activity for high-performance Li-O₂ batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46696-46704.
- [15] YANG Y Y, YAO M, WANG X D, et al. Theoretical prediction of catalytic activity of Ti_2C MXene as cathode for Li-O₂ batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials and Interfaces*, 2019, 123(28): 17466-17471.
- [16] LI G Y, LI N, PENG S T, et al. Highly efficient Nb₂C MXene cathode catalyst with uniform O-terminated surface for lithium-oxygen batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(1): 2002721.
- [17] LI J J, HAN K, HUANG J H, et al. Polarized nucleation and efficient decomposition of Li_2O_2 for Ti_2C MXene cathode catalyst under a mixed surface condition in lithium-oxygen batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 669-678.
- [18] GUO Y, WANG T R, YANG Q, et al. Highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia on surface termination modified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 9089-9097.
- [19] HUANG J M, MENG R J, ZU L H, et al. Sandwich-like $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ nanobelt/ Ti_3C_2 MXene composites from a scalable in situ transformation reaction for long-life high-rate lithium/sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 20-28.
- [20] LI N, WANG Y, PENG S T, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene cathode catalyst with efficient decomposition Li_2O_2 and high-rate cycle stability for Li-O₂ batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138622.

本文引文格式:

宋世栋,殷芳芳,付月,等. 锂氧电池 Ti_2CT_x MXene 基催化剂的表面调控[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(2): 49-54.
SONG S D, YIN F F, FU Y, et al. Surface regulation of Ti_2CT_x MXene based catalysts for lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(2): 49-54(in Chinese).