

聚苯胺改性 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 抗氧化性的第一性原理计算研究

周云凯^{1,2}, 刁亚琪^{1,3}, 王明磊^{1,3}, 张宴会^{1,3}, 王利民^{1,3}

(1. 燕山大学 亚稳材料制备科学与技术重点实验室 先进结构材料中心, 秦皇岛 066004; 2. 河北科技师范学院 研究生部, 秦皇岛 066004; 3. 燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要: $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的抗氧化性和结构稳定性不佳极大地限制了其实际应用推广。本工作通过第一性原理计算方法, 对比研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 、聚苯胺(PANI)和 $\text{PANI}/\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合材料的表面氧吸附行为。计算结果表明, Ti_3C_2 基体上 -OH 官能团改变了活性吸附位点, 并一定程度上改善了 Ti_3C_2 基体的抗氧化性和结构稳定性。 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 与 PANI 复合后, 表面 PANI 的氧吸附活性较高, 而 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的氧吸附能大幅度降低。经 Bader 电荷计算发现, 复合后从 PANI 端到 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 发生了电子转移, 从而保护了后者。因此, PANI 改性 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合材料可以通过牺牲表面 PANI 来保护 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 基体, 进而提高其结构稳定性和抗氧化性能。本工作对于提高 MXene 体系抗氧化性能、结构和电化学稳定性具有一定的理论指导意义。

关键词: MXene; 结构稳定性; 抗氧化性; PANI 修饰; 第一性原理计算

中图分类号: TB332; O242 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1151-08

First-principles Calculation Study of the Oxidation Resistance of PANI Modified $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$

ZHOU Yunkai^{1,2}, DIAO Yaqi^{1,3}, WANG Minglei^{1,3}, ZHANG Yanhui^{1,3}, WANG Limin^{1,3}

(1. Center for Advanced Structural Materials, State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Department of Graduates, Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066004, China; 3. School of Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The poor oxidation resistance and structural stability of $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ largely limit its wide applications. In this work, the surface adsorption behaviors of oxygen atoms on $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, polyaniline (PANI) and $\text{PANI}/\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ composite were systematically studied and compared by first-principles calculation method. The simulation results suggest that the existence of -OH functional group can change the active sites on Ti_3C_2 matrix. Thereby the oxidation resistance and the structural stability of Ti_3C_2 matrix can be improved in some extent. Furthermore, after modifying $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ by PANI, the adsorption activity of PANI is much larger. Meanwhile, the adsorption energy of oxygen on the $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ end is significantly decreased, which is caused by the electron transfer from PANI to $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, as confirmed by the Bader charge calculation. Therefore, the oxidation resistance

收稿日期: 2024-03-25; 收到修改稿日期: 2024-05-29; 网络出版日期: 2024-05-31

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2023255); 燕山大学校内培育项目(2022LGZD007); 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室(燕山大学)开放课题(202413)
Science and Technology Project of Hebei Education Department (QN2023255); Internal Funds of Yanshan University (2022LGZD007); Opening Project of State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology (Yanshan University) (202413)

作者简介: 周云凯(1986-), 男, 助理研究员. E-mail: zhouyunkai1986@hotmail.com

ZHOU Yunkai (1986-), male, lecturer. E-mail: zhouyunkai1986@hotmail.com

通信作者: 张宴会, 讲师. E-mail: yhzhang@ysu.edu.cn

ZHANG Yanhui, lecturer. E-mail: yhzhang@ysu.edu.cn

and the structural stability of the PANI modified $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ composite are improved by sacrificing PANI, since oxygen prefers to adsorb and attack PANI firstly. This work provides theoretical guidelines for the improvement of oxidation resistance, structural and chemical stability of MXene.

Key words: MXene; structural stability; oxidation resistance; PANI modification; first-principles calculation

MXene 是一类具有二维层状结构的过渡族金属碳化物或氮化物材料^[1], 已发展成为单体材料或复合材料的增强体^[2-3], 有望应用于传感器^[4]、催化剂^[5]、超级电容器^[3, 6]、电磁干扰屏蔽^[7]和超高温^[8]等领域。MXene 的表达式一般为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n=1, 2, 3$ 或 4), 其中 M 表示前过渡金属, 如 Ti 、 Zr 、 V 、 Cr 等; X 表示碳或氮; T 表示表面端的官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 等^[9]。目前, MXenes 的主流合成方式仍是通过三元碳化物 MAX ^[10] 进行选择性蚀刻, 去除 A 族元素(如 Al 、 Si 或 Ga 等)后得到^[11]。例如, 通过刻蚀 Ti_3AlC_2 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 即在氢氟酸溶液中刻蚀掉 Ti_3AlC_2 的 Al 原子层, 同时二维 Ti_3C_2 晶体的 Ti 表面以其较强的吸附性又结合了溶液中的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 等官能团, 从而得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。上述官能团既可以保护 Ti_3C_2 基体表面的 Ti 原子层, 又可以使 MXene 纳米材料具有一定的亲水性, 而且不同的官能团会带来不同的吸附性能^[12]。与此同时, 这也会引入一个致命缺陷, 即如果没有任何保护措施, MXene 会与氧气或水分子等发生氧化反应, 破坏其结构和性能。这不仅限制了 MXene 自身的应用, 也对制备 MXene 基复合材料提出了巨大挑战。此外, MXene 虽然具有优异的电子传输特性, 但化学稳定性非常差。

改善 MXene 抗氧化性大多会通过制造一个天然抗氧化物的环境来保护 MXene 纳米层片结构^[13], 如制造低温、真空或无水乙醇^[14]的抗氧化环境来减少氧气和水分子浓度, 进而保护其纳米层片结构。美国德克萨斯农工大学 Green 教授通过在环境中添加抗坏血酸或含钠盐的稀水溶液^[15], 成功提高了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层的结构稳定性, 进而维持了其优异的导电性和亲水性。国内研究学者提出通过在 MXene 表面涂覆一层约几纳米厚的有机物衍生碳^[16], 可提高 MXene 结构稳定性。此外, 通过纳米导电碳层的物理屏障保护作用, 可以显著影响气体分子吸附过程, 进而高效地抑制 MXene 在低温水热环境和高温煅烧过程中的氧化。虽然上述措施可以在一定程度上抑制氧化, 但是在实际应用中效果并不是很好, 存在很大的局限性。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为典型的 MXene 材料, 以其优异的性能而成为当前研究的热点^[17], 但其抗氧化性能和

电化学稳定性仍有待提高^[18]。前期已有实验发现, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 带有不同官能团^[19]时, 其表面氧化反应的活性位点以及吸附能会发生变化^[12]。但是, 不同官能团对 Ti_3C_2 型 MXene 材料的影响效果及其理论机理仍不明确。因此, 亟需提出抑制其氧化行为的新技术和新方法, 并阐明复合有机物提高 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 抗氧化性能的机制, 这对 MXene 体系化学稳定性的改善和工程应用具有重要意义。

本工作采用第一性原理计算方法^[20-21], 对比分析了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、聚苯胺(PANI)和 PANI/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的表面吸附行为, 探究了不同结构对氧吸附能的影响规律, 进而阐明了有机物 PANI 复合后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 抗氧化性能提高的机制。该研究可为提升 MXene 体系抗氧化性能和电化学稳定性提供借鉴。

1 计算模型和方法

1.1 吸附能计算

吸附能可以用来表征氧原子在表面吸附的难易程度, 以及表面与外来原子之间的吸附活性^[22]。吸附能越低表示吸附越容易, 吸附后的键合状态越稳定。吸附能的计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}+\text{O}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{O}} \quad (1)$$

其中, E_{ads} 表示 O 的表面吸附能; $E_{\text{slab}+\text{O}}$ 表示氧吸附在不同类型纳米层片结构(包括 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 PANI, 及其复合结构)上的体系优化能量; E_{slab} 表示氧吸附前纳米层片结构的体系优化能量; E_{O} 表示独立氧原子的能量。

1.2 计算方法及参数设置

研究采用 VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package)软件包^[23]进行第一性原理计算, 选用投影缀加波(PAW)方法^[24]和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)广义梯度近似^[25]处理交换关联能。范德瓦尔斯力的远程相互作用采用 DFT-D3 方法^[26-27]进行有效修正。结构优化过程中, 能量收敛标准设置为 10^{-6} eV, 力的收敛标准设置为 0.5 eV/Å。计算过程中, 平面波截断能均设置为 500 eV, SIGMA 参数设置为 0.14, 倒空间的 k 点网格密度设置为 0.1。注意由于自旋

极化会对独立 O 原子的能量状态产生较为显著的影响^[27], 在 O 原子能量计算过程中, 考虑了自旋极化的影响, 且 SIGMA 取值为 0.01。

1.3 Bader 电荷计算

采用加拿大麦克马斯特大学(McMaster University)理查德·巴德(Richard F.W Bader)提出的方法进行 Bader 电荷分析, 并采用 Henkelman 教授等^[28-29]开发的程序进行数据处理。通过对比材料复合前后的 Bader 电荷, 可以获得 PANI 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合前后的电子转移情况。

2 结果与分析

2.1 结构模型的构建与优化

2.1.1 MXene 纳米片层结构

Ti_3C_2 表面吸附的主要是 -OH 和 -O 官能团^[9], 因此本工作主要研究吸附 -OH 和 -O 官能团的 Ti_3C_2 纳米片层, 并对比分析了 Ti_3C_2 裸露表面, 带 -OH 和 -O 官能团二维片层结构, 以及 PANI 改性复合材料中不同吸附位点的吸附活性情况。

本研究首先构建了 Ti_3C_2 基体的结构模型, 并对其进行了结构优化。随后, 在优化后的 Ti_3C_2 表面吸附 -OH 或 -O 官能团, 且 Ti_3C_2 表面均为满吸附的状态。优化后的晶胞参数和 Ti-C 键长数据汇总于表 1, 与文献报道的实验结果对比, 差别小于 0.4%。可见, 本研究的计算结果与实验结果吻合, 也反映出计算

参数选取的可靠性。另外, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 的 Ti-C 键长比 Ti_3C_2 基体的更长, 这是由于表面官能团吸附引起 Ti-C 键的电子向外表面转移, 造成 Ti 原子和 C 原子之间的作用力减弱。此外, 由表 1 中数据可知, 吸附 -OH/-O 官能团使 Ti_3C_2 片层晶胞参数轻微减小, 且 -O 官能团作用更显著, 其晶胞参数 a 减小了 1.86%。

在优化后的晶胞参数基础上, 按照转换矩阵 $[[6,0,0], [1,2,0], [0,0,1]]$ 进行晶胞矢量重构, 得到正交的 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 超晶胞片层。然后, 在片层垂直方向(Z 方向)设置厚度超过 20 Å 的真空层, 以避免 Z 方向的周期性赝相互作用造成的有限尺寸效应。构建的 Ti_3C_2 基体、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 的原子结构正视图和俯视图分别见图 1(a1, b1, c1)和图 1(a2, b2, c2), 用于后续吸附能的计算。本研究构建的含 -O(-OH) 官能团的 MXene 超胞模型在吸附前后分别含 108(84)和 109(85)个原子。

2.1.2 PANI 结构

PANI 由苯二胺与醌二亚胺共同构成, 主链由苯环和氮原子交替组成, 目前已经公认的聚苯胺结构为含“苯-苯”连续的还原式和含有“苯-醌”交替的氧化式。随着还原式和氧化式结构单元的含量变化, 聚苯胺的氧化程度不同。本研究主要考虑低能的全还原式(red-PANI: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_1$), 其原子结构模型的正视图和俯视图分别如图 2(a, b)所示。本研究采用的 red-PANI 模型结构包含 4 个苯环结构, 吸附前后分别含 48 和 49 个原子。

表 1 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 单胞晶胞参数和 Ti-C 键长
Table 1 Lattice parameters and Ti-C bond lengths in Ti_3C_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$

System	$a/\text{\AA}$	$d_{\text{Ti1-C}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Ti2-C}}/\text{\AA}$
Ti_3C_2	3.10 ^[TW] , 3.06 ^[30] , 3.10 ^[31]	2.14 ^[TW] , 2.22 ^[30] , 2.22 ^[31]	2.09 ^[TW] , 2.05 ^[30] , 2.05 ^[31]
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	3.08 ^[TW] , 3.09 ^[31] , 3.09 ^[31] , 3.11 ^[31]	2.18 ^[TW] , 2.21 ^[31] , 2.19 ^[31] , 2.22 ^[31]	2.08 ^[TW] , 2.08 ^[31] , 2.06 ^[31] , 2.07 ^[31]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$	3.04 ^[TW] , 3.09 ^[31] , 3.08 ^[31] , 3.10 ^[31]	2.23 ^[TW] , 2.20 ^[31] , 2.22 ^[31]	2.16 ^[TW] , 2.14 ^[31] , 2.05 ^[31] , 2.11 ^[31]

Note: [TW] stands for the calculation results, comparison with reference results
The subscripts of Ti1-C and Ti2-C denote two types of Ti-C bonds with different atomic environments

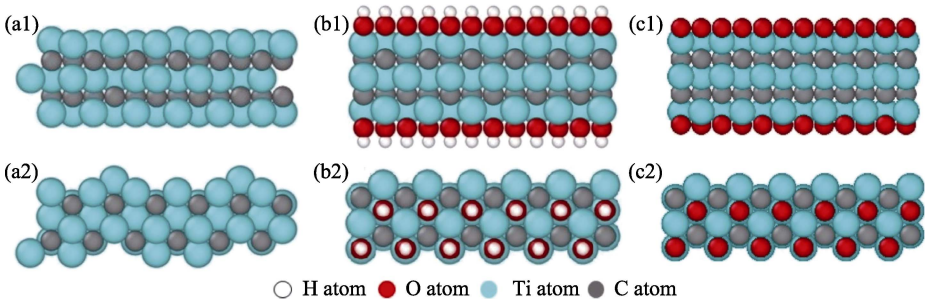


图 1 MXene 纳米片层表面构型的原子结构正视和俯视示意图
Fig. 1 Front and top views of the atomic structures of nano-slabs of MXene
(a1, a2) Ti_3C_2 ; (b1, b2) $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$; (c1, c2) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$

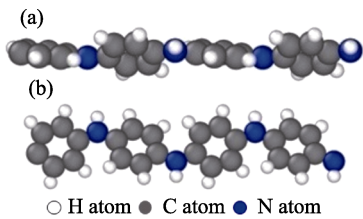


图 2 全还原式 red-PANI($C_6H_5N_1$)原子结构的正视图(a)和俯视图(b)
Fig. 2 Front (a) and top (b) views of the atomic structures of red-PANI ($C_6H_5N_1$)

2.1.3 PANI 修饰 $Ti_3C_2(OH)_2$ 复合结构

本工作中选用最低能的全还原式 red-PANI 结构与 $Ti_3C_2(OH)_2$ 构建复合材料模型。为了找到该复合材料的最稳定状态,进一步优化结构,使原子弛豫到能量最低的基态,如图 3 所示。本研究中采用 -OH 官能团 MXene/PANI 复合材料超胞模型体系,吸附前后分别含 154 和 155 个原子。上述模型结构尺寸大约为 $20\text{ \AA}\times6\text{ \AA}\times30\text{ \AA}$,超胞所包含的原子总数逼近密度泛函理论可以处理的最大超胞尺寸,比较有效地保证了计算精度和结果的可靠性。

对比图 2 与图 3 可知,相较于复合之前,复合后 PANI 中的苯环发生了较大程度的倾转。后续 Bader 电荷分析也证实二者之间发生了电荷转移,进而促进了 PANI 与 $Ti_3C_2(OH)_2$ 之间的结合。此外,吸附 -OH 官能团的 Ti_3C_2 和 PANI 之间的间距在 $1.73\sim4.06\text{ \AA}$ 范围内,二者复合前后能量变化为 0.56 eV ,对应的界面能约为 8.95 J/m^2 ,故二者之间为弱排斥相互作用,这与 Ti_3C_2 超胞和 PANI 之间的晶格不匹配有关,晶格失配度约为 13%。

2.1.4 吸附位点的选取

吸附位点的选取考虑了三类特征性位点,即表层原子的 Atop 位点(记为 A 位置)、两个表面原子的

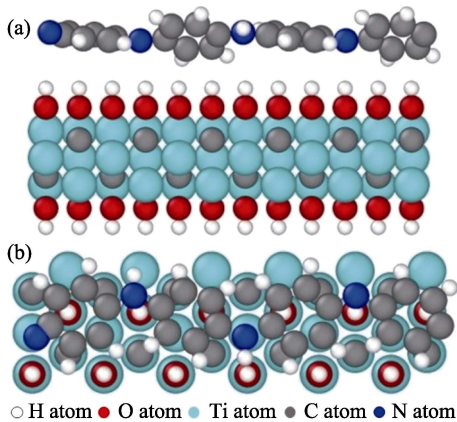


图 3 red-PANI/ $Ti_3C_2(OH)_2$ 复合材料原子结构的正视图(a)和俯视图(b)
Fig. 3 Front (a) and top (b) views of the atomic structures of red-PANI/ $Ti_3C_2(OH)_2$ composite

Bridge 位点(记为 B 位置)和三个表面原子的 Hollow 位点(记为 C 位置)。由于表面类型及其表面原子类型不同会引起吸附活性的差异,总共设置了 19 种 O 原子的表面吸附位点,并进行了结构优化,分别见图 4~图 8。其中,在裸露的 Ti_3C_2 基体表面 Ti 原子的 Ti_A 、 Ti_B 和 Ti_C 位置分别设置了 O 原子的吸附位点,并优化了吸附位点的结构,结果分别如图 4(a1, b1, c1) 所示。相应地,在 $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面的 -OH 官能团上面设置了 H_A 、 H_B 和 H_C 吸附位点,分别如图 5(a1, b1, c1) 所示。在 $Ti_3C_2O_2$ 表面的 -O 官能团上面设置了 O_A 吸附位点,并在 Ti 原子上面设置了 Ti_A 、 Ti_B 和 Ti_C 吸附位点,分别如图 6(a1, b1, c1, d1)所示。O 吸附后 MXene 晶胞参数列于表 2,由表可见氧吸附对晶胞参数影响很小(变化 $<1\%$)。在 red-PANI 表面的 -NH、-H 和 C 原子处分别设置了 NH_A 、 H_A 和 C_B 吸附位点,分别如图 7(a1, b1, c1) 所示。最后,在 red-PANI/ $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面考虑了 PANI 端低能吸附的 H_A 和 C_B 吸附位点,以及 $Ti_3C_2(OH)_2$ 端低能吸附的 H_C 吸附位点,分别如图 8(a1, b1, c1)所示。

2.2 表面吸附能结果

2.2.1 O@ Ti_3C_2 吸附能

对于 Ti_3C_2 基体而言, Ti_A 、 Ti_B 和 Ti_C 位置的吸附能分别为 -6.58 、 -8.05 和 -9.08 eV/O 。与其它类型表面对比可发现, Ti_3C_2 基体暴露在外时 O 的吸附能最低。这表明这类表面的化学稳定性最差,表面氧吸附活性最高,这可能与 Ti 和 O 之间的高亲和性有关。这点也体现在吸附后形成短的 Ti-O 键,比如, Ti_A 、 Ti_B 和 Ti_C 位置形成的 Ti-O 键长分别为 2.05 、 2.05 、 $2.02\text{ \AA}$,因此 Ti_3C_2 表面暴露在外时的 O 吸附机制为强化学吸附。

2.2.2 O@ $Ti_3C_2(OH)_2$ 吸附能

$Ti_3C_2(OH)_2$ 表面的氧吸附能也均为负值,表明各吸附位点均可自发进行氧吸附行为。其中,表面 H_B 和 H_C 位置的吸附能较低,分别为 -3.44 和 -3.61 eV/O 。同时,表面吸附构型弛豫后会形成短的 H-O 键,键长均为 $0.98\text{ \AA}$, H_B 和 H_C 吸附构型会逐渐弛豫收敛到相

表 2 Ti_3C_2 、 $Ti_3C_2(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2O_2$ 表面三类氧
吸附位点的晶胞参数 $a(\text{\AA})$

Table 2 Lattice parameters a ($\text{\AA}$) for three kinds of adsorption sites on surfaces of Ti_3C_2 , $Ti_3C_2(OH)_2$ and $Ti_3C_2O_2$			
Position	$Ti_A/H_A/O_A$	$Ti_B/H_B/O_B$	$Ti_C/H_C/O_C$
@ Ti_3C_2	3.10	3.08	3.09
@ $Ti_3C_2(OH)_2$	3.10	3.07	3.11
@ $Ti_3C_2O_2$	3.04	3.04	3.04

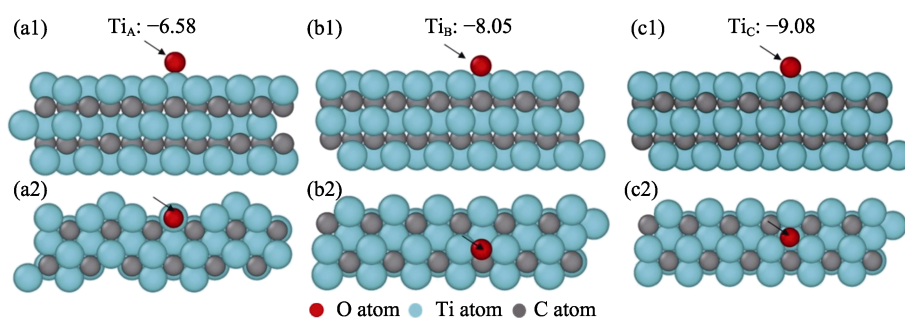
图 4 纯 Ti_3C_2 纳米片层表面的氧吸附位点正视图和俯视图及其吸附能(eV/O)

Fig. 4 Front and top views of the oxygen adsorption sites on Ti_3C_2 surface and their adsorption energies
(a1, a2) Ti_A , the atp site, (b1, b2) Ti_B , the bridge site and (c1, c2) Ti_C , the hollow site of Ti atoms located on the Ti_3C_2 surface

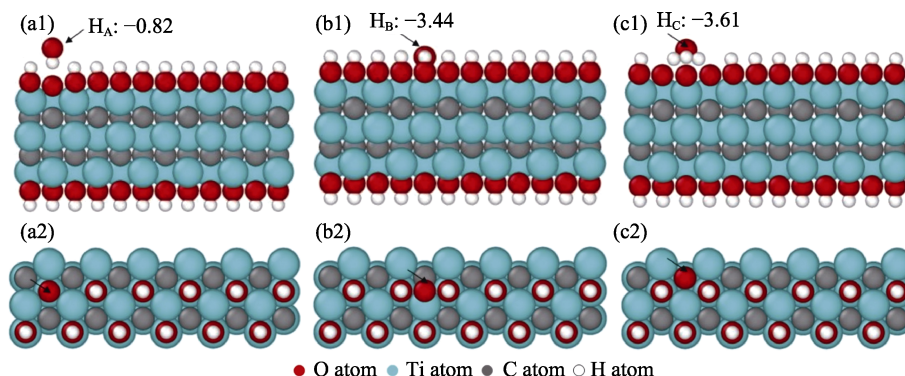
图 5 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 纳米片层表面的氧吸附位点正视图和俯视图及其吸附能(eV/O)

Fig. 5 Front and top views of the oxygen adsorption sites on $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ surface and their adsorption energies
(a1, a2) H_A , the atp site, (b1, b2) H_B , the bridge site and (c1, c2) H_C , the hollow site of H atoms located on the $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ surface

似的原子配位。由低的吸附能可知, O 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面的吸附机制仍为化学吸附。因此, 可以认为当氧原子接触到 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 材料表面时, O 优先与 H 原子发生氧化反应, 而且吸附活性较强。对 H 原子三个位置吸附能数据进行比较得出, H 原子 Hollow 位置吸附活性最强, 为 -3.61 eV 。

对比 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 Ti_3C_2 表面的 O 吸附能可以发现, $-\text{OH}$ 修饰后, O 的吸附能降低。虽然 Ti 与 O 之间的化学亲和性高, 但是 Ti 原子位于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面以下第三层。本工作额外考虑了 O 与内层 Ti 原子之间的结合情况, 发现官能团修饰的 MXene 中 O 在 Ti_B 和 Ti_C 位置的吸附能升高至 -0.96 和 -1.12 eV/O , 与暴露在外的 Ti_3C_2 表面相比, 下降了近 90%。此外, 表面 H 原子的 H_A 、 H_B 和 H_C 位置的吸附能分别为 -0.82 、 -3.44 和 -3.61 eV/O , 也远高于暴露在外的 Ti_3C_2 表面的 O 吸附能。因而, $-\text{OH}$ 官能团对基体起到了保护作用, 可以有效降低 Ti_3C_2 基体的氧吸附活性, 同时提高基体的抗氧化性和结构稳定性。在实验制备过程中, 使用碱性溶液在样品上引入 $-\text{OH}$ 官能团, 有利于改善 MXene 结构的稳定性和抗氧化性能。

2.2.3 O@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 吸附能

由图 6 中负的氧吸附能可知, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面也可

自发进行氧吸附。其中, 表面 Ti_A 和 Ti_C 位置的吸附能较低, 分别为 -3.71 和 -2.37 eV/O 。而 O 吸附位置的吸附能较高, 为 -0.70 eV/O 。因而, 当氧原子接触到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 材料表面时, $-\text{O}$ 官能团对外来氧的阻碍能力有限, 外来氧仍优先与 Ti 原子发生氧化反应。这不同于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面 $-\text{OH}$ 官能团中 H 原子优先发生氧化行为, 在消耗 O 的同时, 可以对基体起到一定的保护作用。也就是说, $-\text{OH}$ 官能团比 $-\text{O}$ 官能团的保护作用更加明显。后续研究将基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 进行改性研究。

2.2.4 O@red-PANI 吸附能

全还原式 red-PANI 表面三类原子 C、N 和 H 均可吸附氧原子。经过结构优化后, 表面 C 原子的三类吸附位点均弛豫到 B 位点, 也就是 C_B 。而 $-\text{NH}$ 和 $-\text{CH}$ 作为苯环的配位原子, 同类原子的位置分散性很高, 对于二者只考虑了 A 吸附位点, 分别记为 NH_A 和 H_A 。计算结果表明, H_A 、 C_B 和 NH_A 三种位点的吸附能分别为 -4.56 、 -3.01 和 -2.01 eV/O , 同样归属于化学吸附范畴。可见, C-C 键中心和 $-\text{CH}$ 原子顶部的吸附能较低, 这是由于 C 原子和 H 原子与 O 的化学亲和性均较高。其中, H_A 的吸附能甚至低于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面全部吸附位点的吸附能。也就是说,

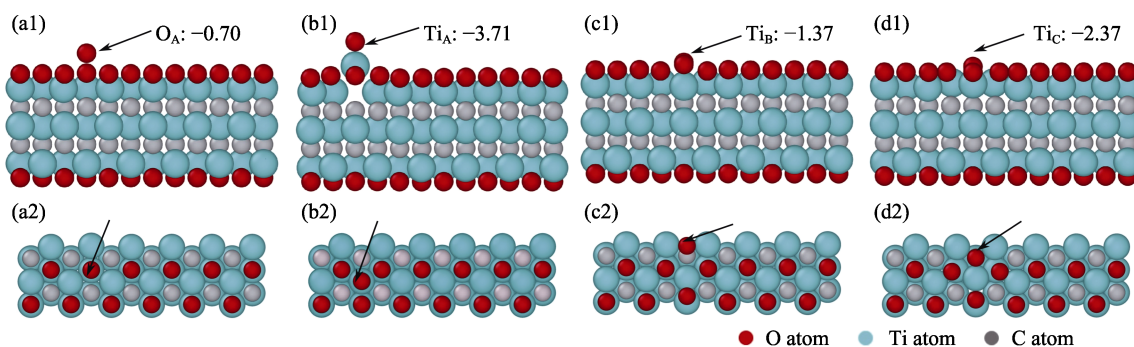


图 6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 纳米片层表面的氧吸附位点正视图和俯视图及其吸附能(eV/O)

Fig. 6 Front and top views of the oxygen adsorption sites on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ surface and their adsorption energies
(a1, a2) O_A , the atop of $-\text{O}$ functional group, (b1, b2) Ti_A , (c1, c2) Ti_B , and (d1, d2) Ti_C , are respectively the atop, the bridge and the hollow of Ti atoms located on the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ surface

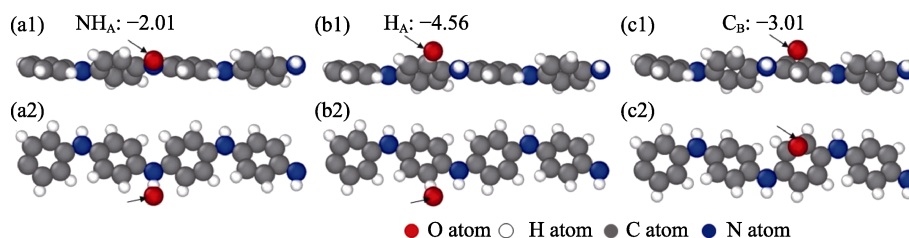


图 7 全还原式 red-PANI 纳米片层表面的氧吸附位点正视图和俯视图及其吸附能(eV/O)

Fig. 7 Front and top views of the oxygen adsorption sites on red-PANI surface and their adsorption energies
(a1, a2) NH_A , the atop site of $-\text{NH}$, (b1, b2) H_A , the atop site of $-\text{CH}$, and (c1, c2) C_B , the bridge site of C atoms located on the red-PANI surface

和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面相比, red-PANI 的吸附活性更高, 表面结构稳定性更差。那么, 如果 red-PANI 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合, 是否有助于改善 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的抗氧化性和表面结构稳定性呢?

2.2.5 O@PANI/ $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 吸附能

为回答上述问题, 本研究计算了 O 在 PANI/ $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合材料上的吸附能, 结果如图 8 所示。复合材料中 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 端低能吸附位点 H_C 的吸附能为 -0.02 eV/O , 相比于复合前单相 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 中 H_C 的吸附能 -3.61 eV/O 得到大幅度提

升, 且由强化学吸附转变为物理吸附。通过 Bader 电荷分析, 可以发现 PANI 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合后, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 两端面的 Ti 原子额外得到 0.07 e , 中间层 Ti 原子得到更多的电子(0.25 e), 而 $-\text{OH}$ 官能团中 H 原子得到 0.07 e , O 原子失去 0.08 e (表 3)。虽然 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的抗氧化性、结构和化学稳定性得到改善, 但是与此同时, PANI 失电子被氧化, 处于易氧化状态, 结构和化学稳定性变差。

复合材料中 PANI 端低能吸附位点 H_A 和 C_B 的吸附能分别为 -4.52 和 -2.31 eV/O , 仍然在强化学吸

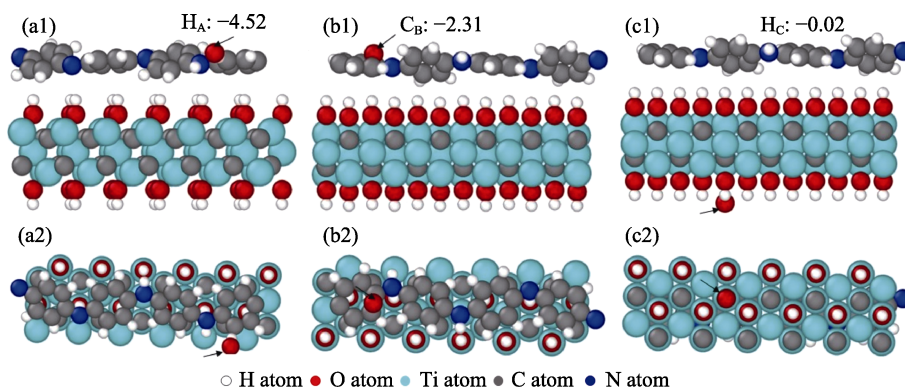


图 8 Red-PANI/ $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合材料表面的氧吸附位点正视图和俯视图及其吸附能(eV/O)

Fig. 8 Front and top views of the oxygen adsorption sites on red-PANI/ $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ surface and their adsorption energies
(a1, a2) H_A , the atop site of H atoms, (b1, b2) C_B , the bridge site of C atoms located on the red-PANI end surface, and (c1, c2) H_C , the hollow site of H atoms located on the $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ end

表 3 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 与 PANI 复合前后的 Bader 电荷及复合造成的电荷转移

Table 3 Bader charge of $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ and PANI before and after their combination, together with the electron transfer information				
System	Atom label	Before	After	Transfer
PANI	C1	-0.01	-0.02	-0.01
	C2-N	+0.45	+0.44	-0.01
	N	-1.22	-1.23	-0.01
	H1-N	+0.42	+0.42	0
	H2	+0.04	+0.04	0
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	Ti1(End)	+1.57	+1.50	-0.07
	Ti2(Middle)	+1.44	+1.19	-0.25
	H	+0.55	+0.48	-0.07
	O	-1.23	-1.15	+0.08
	C	-1.62	-1.42	+0.20

附范畴之内。相较于单相 PANI 而言, 复合材料中 PANI 端表面氧吸附活性变化不大。但是, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 两端面 Ti 原子变得更加稳定, 吸附活性发生大幅度降低。因而, 当外来氧与复合材料表面接触时, 会优先与 PANI 发生氧化反应, 当 PANI 表面的活性位点消耗殆尽后, 再与 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 发生氧化反应。采用 PANI 修饰 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 构建复合材料后, 可通过牺牲 PANI 来保护基体 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 材料, 防止其过早地发生氧化反应而破坏结构稳定性。后续可研究不同类型 PANI 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 复合后的化学吸附活性和电子结构的变化, 进一步揭示 PANI 改性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基体抗氧化性和结构稳定性提高的机理和途径。

3 结论

本文基于密度泛函理论, 采用第一性原理计算方法研究了 PANI 改性 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的抗氧化性和结构稳定性。通过对比分析 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 、PANI 以及 PANI- $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面上多个活性位点的氧吸附行为, 发现氧在上述表面多为化学吸附, 并且 Ti_3C_2 裸露表面的吸附活性位点为 Ti 原子凹陷处(Hollow), 吸附能为-9.08 eV/O。带有-OH 官能团的 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 氧吸附活性位点为-OH 的凹陷处(Hollow), 吸附能大幅上升, 为-3.61 eV/O。表面-OH 官能团有助于降低纯 Ti_3C_2 基体的氧化活性, 提高其抗氧化性能和结构稳定性。进一步地, 采用 PANI 改性 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, PANI 端的吸附活性远远高于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, 且电子由 PANI 端向 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 端转移, 后者的吸附活性大幅度降低, 转变成物理吸附。因此, PANI 优先于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 基体发生氧化反应, 进而保护 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 基体不被剧烈氧化破坏。本研究

结果对于提高 MXene 体系中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的抗氧化性能和电化学稳定性具有一定的启发意义。

参考文献:

[1] GOGOTSI Y, HUANG Q. MXenes: two-dimensional building blocks for future materials and devices. *ACS Nano*, 2021, **15**: 5775.

[2] XUN K, ZHANG B, WANG Q, *et al.* Local chemical inhomogeneities in TiZrNb-based refractory high-entropy alloys. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, **135**: 221.

[3] VAHIDMOHAMMADI A, MOJTABAVI M, CAFFREY N M, *et al.* Assembling 2D MXenes into highly stable pseudocapacitive electrodes with high power and energy densities. *Adv. Mater.*, 2019, **31**: 1806931.

[4] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**: 16098.

[5] MURALI G, MODIGUNTA J K R, PARK Y H, *et al.* A review on MXene synthesis, stability, and photocatalytic applications. *ACS Nano*, 2022, **16**: 13370.

[6] DING L, JIANG R, TANG Z, *et al.* MXene: nanoengineering and application as electrode materials for supercapacitors. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38(6)**: 619.

[7] 刘学斌, 林志强, 万艳君, 等. 低反射 MXene 基电磁屏蔽材料的研究进展. *材料研究与应用*, 2023, **17(3)**: 412.

[8] LIU L, YING G, JIANG Q, *et al.* Ultra-high-temperature application of MXene: stabilization of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ for cross-scale strengthening and toughening of 3D TiC. *J. Adv. Ceram.*, 2024, **13(1)**: 1.

[9] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X=F, OH) monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 16909.

[10] WANG Y, CSANÁDI T, ZHANG H, *et al.* Enhanced hardness in high-entropy carbides through atomic randomness. *Adv. Theory Simul.*, 2020, **3**: 2000111.

[11] ZHOU A, LIU Y, LI S, *et al.* From structural ceramics to 2D materials with multi-applications: a review on the development from MAX phases to MXenes. *J. Adv. Ceram.*, 2021, **10(6)**: 1194.

[12] QIU N, HE J, HUANG Q, *et al.* Tuning the surface stability and Li/Na storage of MXenes by controlling the surface termination coverage. *Small*, 2024, **10**: 2311869.

[13] HABIB T, ZHAO X, SHAH S A, *et al.* Oxidation stability of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets in solvents and composite films. *npj 2D Mater. Appl.*, 2019, **3**: 1.

[14] CHENG R, WANG J, HU T, *et al.* Stabilizing MXene suspension with polyhydric alcohols. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, **165**: 219.

[15] ZHAO X, VASHISTH A, PREHN E, *et al.* Antioxidants unlock shelf-stable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) nanosheet dispersions. *Matter*, 2019, **1**: 513.

[16] WU X, WANG Z, YU M, *et al.* Stabilizing the MXenes by carbon nanoplating for developing hierarchical nanohybrids with efficient lithium storage and hydrogen evolution capability. *Adv. Mater.*, 2017, **29**: 1607017.

[17] LI K, WANG X, LI S, *et al.* An ultrafast conducting polymer@MXene positive electrode with high volumetric capacitance for advanced asymmetric supercapacitors. *Small*, 2020, **16**: 1906851.

[18] WANG S, FENG A, LI X, *et al.* Pb (II) adsorption process of

- Fe₃O₄ supported Ti₃C₂T_x. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38**(5): 521.
- [19] KONG F, HE X, LIU Q, *et al.* Improving the electrochemical properties of MXene Ti₃C₂ multilayer for Li-ion batteries by vacuum calcination. *Electrochim Acta*, 2018, **265**: 140.
- [20] MAHLBERG D, SAKONG S, FORSTER-TONIGOLD K, *et al.* Improved DFT adsorption energies with semiempirical dispersion corrections. *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**: 3250.
- [21] SKYLARIS C K. A benchmark for materials simulation. *Science*, 2016, **351**(6280): 1394.
- [22] SUN M, SHAO P, SUN K, *et al.* First-principles study on interface of reduced graphene oxide reinforced aluminum matrix composites. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37**(6): 651.
- [23] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(3): 1758.
- [24] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(24): 17953.
- [25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865.
- [26] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, *et al.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**(15): 154104.
- [27] ZHANG Y, SANVITO S. Atomistic simulations of surface reactions in ultra-high-temperature ceramics: O₂, H₂O and CO adsorption and dissociation on ZrB₂ (0001) surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **566**: 150622.
- [28] YU M, TRINKLE D R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**(6): 064111.
- [29] HENKELMAN G, ARNALDSSON A, JÓNSSON H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, 2006, **36**: 354.
- [30] KURTOGLU M, NAGUIB M, GOGOTSI Y, *et al.* First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. *MRS Commun.*, 2012, **2**: 133.
- [31] LI H, LI A, ZHANG D, *et al.* First-principles study on the structural, electronic, and lithium storage properties of Ti₃C₂T₂ (T = O, F, H, OH) MXene. *ACS Omega*, 2022, **7**: 40578.