

MXene 异质结 Ti-O-H-O 电子快速通道促进高效率储钾

晁少飞¹, 薛艳辉¹, 吴琼¹, 伍复发¹, MUHAMMAD Sufyan Javed², 张伟³

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 锦州 121001; 2. 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000; 3. 吉林大学 材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 吉林省高效清洁能源材料国际合作重点实验室, 电子显微镜中心, 未来科学国际合作联合实验室, 长春 130012)

摘要: 二维层状结构 MXenes 因其优异的电学性能、可调控的表面官能团而被广泛应用于钾离子超级电容器领域, 但其有限的双电容存储容量严重限制了 MXenes 在电极材料方面的应用。本工作采用“路易斯酸熔盐预刻蚀+液相刻蚀+原位水热复合”策略, 制备了以 Ti_3C_2 为基体、表面包覆 MnO_2 的 Ti_3C_2 基异质结, 以提高电极材料对钾离子的储存。采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 Ti_3C_2 基异质结界面之间的连接方式、电学性质以及钾离子吸附规律的变化。结果表明构建的 Ti_3C_2 基异质结对钾离子的最大吸附量是 Ti_3C_2 的 3 倍左右, 且 Ti-O-H-O 连接通道使 MnO_2 内部的自由电子数量增多, 使 Ti_3C_2 基异质结表现出优异的电学性能。三电极体系下的电化学测试结果表明 Ti_3C_2 基异质结在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下能够提供 $431 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容, 远远高于 Ti_3C_2 ($128 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。并通过动力学分析阐述了 Ti_3C_2 基异质结的赝电容储能机理, 在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 其赝电容贡献比例高达 89%, 此外 Ti_3C_2 基异质结表现出较小的电化学阻抗, 从而提高了钾离子传输速率、电子转移速率。本研究通过构筑 Ti_3C_2 基异质结, 提高了基体 Ti_3C_2 的电化学性能, 并阐述了相应的储能机理, 这为设计其他 MXenes 基电极材料提供了理论基础。

关键词: Ti_3C_2 基异质结; 离子吸附; 动力学分析; 钾离子存储; 超级电容器

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1212-09

Efficient Potassium Storage through Ti-O-H-O Electron Fast Track of MXene Heterojunction

CHAO Shaofei¹, XUE Yanhui¹, WU Qiong¹, WU Fufa¹, MUHAMMAD Sufyan Javed², ZHANG Wei³

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China; 2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. Key Laboratory of Automobile Materials MOE, Jilin Provincial International Cooperation, Key Laboratory of High-Efficiency Clean Energy Materials, Electron Microscopy Center, International Center of Future Science, School of Materials Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: MXenes with two-dimensional layered structure are widely used in the field of potassium ion supercapacitors because of their excellent electrical properties and adjustable surface functional groups, but their

收稿日期: 2024-03-19; 收到修改稿日期: 2024-06-18; 网络出版日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51971106); 辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2023JH1/10400055); 辽宁省自然科学基金计划(2024-MS-076); 辽宁省教育厅基础科学研究项目(LJKMZ20220961); 国家级大学生创新创业训练项目(202310154013)

National Natural Science Foundation of China (51971106); “Open Bidding for Selecting the Best Candidates” Science and Technology Project of Liaoning Province (2023JH1/10400055); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2024-MS-076); Basic Scientific Research Project of Higher Education Department of Liaoning Province (LJKMZ20220961); National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (202310154013)

作者简介: 晁少飞(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: mxenemax@126.com

CHAO Shaofei (2000-), male, Master candidate. E-mail: mxenemax@126.com

通信作者: 吴琼, 教授. E-mail: wuqiong9918@126.com

WU Qiong, professor. E-mail: wuqiong9918@126.com

limited dual-capacitor storage capacity severely retards the application of MXenes materials in electrode materials. In this work, the strategy of “Lewis acid molten salt pre-etching + liquid phase etching + *in situ* hydrothermal recombination” was used to prepare the Ti_3C_2 -based heterojunction with Ti_3C_2 as matrix and MnO_2 coated surface to improve the storage of potassium ions in electrode materials. The connection mode, electrical properties and the change of potassium adsorption law at Ti_3C_2 -based heterojunction interfaces were studied by using the first principles calculation method based on density functional theory. The results show that the maximum adsorption capacity of potassium ions in the constructed Ti_3C_2 -based heterojunction is about 3 times that of Ti_3C_2 . The presence of Ti-O-H-O connecting channel increases the number of free electrons in MnO_2 , causing Ti_3C_2 -based heterojunction exhibiting excellent electrical properties. The electrochemical test results of the three-electrode system show that, at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, Ti_3C_2 -based heterojunction can provide $431 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ specific capacitance which is much higher than $128 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ of bare Ti_3C_2 . At a voltage sweep rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, the contribution of pseudocapacitance is up to 89%. In addition, the Ti_3C_2 -based heterojunction exhibits lower electrochemical impedance, which improves the potassium ion transport rate and electron transfer rate. Therefore, this study demonstrates that the electrochemical performance of Ti_3C_2 matrix can be improved by constructing Ti_3C_2 -based heterojunction, and the corresponding energy storage mechanism can provide a theoretical basis for the design of other MXenes-based electrode materials.

Key words: Ti_3C_2 -based heterojunction; ion adsorption; kinetic analysis; potassium-ion storage; supercapacitor

离子超级电容器的储能是通过离子在电极材料表面吸脱附来实现的^[1]。特别是利用锂离子、钠离子、钾离子的超级电容器^[2-5], 因其高功率密度获得了广泛关注。其中钾因资源丰富、成本低, 与锂具有相似的物理化学性质等因素^[6], 成为当前的研究热点。

然而, 在充放电循环过程中, 钾离子脱嵌会引起电极材料发生显著的体积变化, 从而影响其电化学性能。因此, 选择合适的电极材料以容纳大尺寸钾离子^[7]至关重要。在众多活性材料中, MXene 家族^[8-10]中的 Ti_3C_2 不仅具有亲水性^[11]、丰富的表面官能团^[12-13]和良好的导电性^[14]等优势, 而且其层状结构能够在一定程度上缓解钾离子引起的体积变化。然而, Ti_3C_2 的实际应用受其能量密度低的限制^[15]。研究发现, 通过提高 Ti_3C_2 的比电容来增大其能量密度是目前最有效的措施之一^[16]。提高 Ti_3C_2 比电容的策略主要有插层处理^[17-18]、表面改性^[19-20]和结构复合^[21-22]等。在众多复合材料^[23]中, MnO_2 具有氧化还原活性高、来源丰富、理论比容量高($1370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)的优势^[24-26]。此外, MnO_2 以 α 、 β 、 γ 和 δ 等多种晶型存在^[27], 层状的 δ - MnO_2 结构不仅能够为钾离子提供大量的活性位点, 还可以有效缓解钾离子引起的体积变化。但是, MnO_2 较低的电导率限制了电子传递动力学, 导致其实际电容与理论数值之间有较大差异^[28-29]。因此, 钾离子电容器电极材料的研究需要解决 MnO_2 电导率不佳以及 Ti_3C_2 能量密度低的科学问题。

为了提高 Ti_3C_2 基电极材料的能量密度, 将导

电性能优良的 Ti_3C_2 ^[30]与赝电容属性的 MnO_2 结合, 利用水热法原位构建了由强连接的“Ti-O-H-O”键配位的 Ti_3C_2 基异质结, 这种 Ti_3C_2 基异质结既保持了 MnO_2 大的赝电容存储量, 同时 Ti_3C_2 还改善了 MnO_2 内部电子分布, 使其具有良好的倍率性能。通过对 Ti_3C_2 基异质结进行电化学测试和动力学分析, 阐明了 Ti_3C_2 基异质结基于赝电容的储能机理。结合密度泛函理论, 分析了 Ti_3C_2 基异质结对钾离子的吸附规律, 验证了 Ti_3C_2 基异质结具有良好的电化学性能。本工作为选择钾离子超级电容器电极材料提供了新的研究思路。

1 实验方法

1.1 Ti_3C_2 基异质结的构筑及表征

本工作以 Ti_3AlC_2 为研究对象。首先, 对 Ti_3AlC_2 进行插层处理。即 Ti_3AlC_2 与 ZnCl_2 以 1:6 的摩尔比在 600°C 马弗炉中反应 5 h。经稀盐酸酸洗后, 得到以 Zn 和部分 Al 为 A 层的 MAX 相材料, 标记为 $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 。接着, 将 $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 分散到质量分数 20% 的 HF 溶液中, 在 35°C 水浴锅中持续搅拌 5 h。反应完成后, 将分散液在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下多次离心, 直至 pH 呈中性。分散液经真空过滤、烘干和研磨处理, 得到 Ti_3C_2 粉末。

将 3.16 g 的 KMnO_4 固体颗粒溶解于 20 mL 去离子水中, 得到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 并加入

$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸调节 pH 至 5。随后, 加入 0.5 g Ti_3C_2 , 并搅拌 15 min 。将混合溶液转移到反应釜内胆中, 在高温条件下, 制备得到黑棕色的 Ti_3C_2 基异质结材料。

1.2 电极材料制备及电化学测试

将活性材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)按照 $8:1:1$ 的质量比混合, 随后缓慢滴加 N -甲基吡咯烷酮(NMP)直至溶液呈黏稠状, 并将其均匀涂覆在 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的泡沫镍表面。为确保活性材料不会轻易脱落, 将泡沫镍置于 80°C 真空干燥箱中干燥 8 h 。在三电极体系中, 以负载活性材料的泡沫镍为工作电极, 以金属铂电极为对电极, 汞/氧化汞(Hg/HgO)电极为参比电极, 以 $5 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行循环伏安(CV)测试, 以 $1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行恒流充放电(GCD)测试。对于双电极体系, 分别以活性材料与活性炭(AC)为水系混合超级电容器的电极, 对 Ti_3C_2 基异质结以 $10 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行 CV 测试, 在 $1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行 GCD 测试。在 $10 \sim 10000 \text{ Hz}$ 的频率范围内进行电化学阻抗谱(EIS)测试。所有电化学测试在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH 电解液中进行。

1.3 计算方法

基于广义梯度近似(GGA)的 Perdew Burke Ernzerhof(PBE)密度泛函, 采用 CASTEP 模块^[31]计算异质结的电子结构。为了降低 Mn 原子相互作用引起的误差, 引入“Hubbard-U”(DFT+U)方法^[32]。其中, U 设定为 3 eV , 以优化处理 Mn d 电子造成强关联效应。在构建模型时, 为减少相邻晶胞间的作用, 设置了 $10 \text{ \AA}$ 的真空层。在参数设置中, 设置截断能为 520 eV , 自洽场(SCF)的收敛值为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 离子弛豫的收敛标准为 $0.025 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。布里渊区的积分采用 $5 \times 5 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 网格进行 K 点采样。采用模拟计算揭示异质结各组分之间的连接形式, 阐明钾离子在异质结表面的吸附规律, 分析异质结内部电子的分布情况。

2 结果与讨论

2.1 Ti_3C_2 基异质结的结构演变规律

Ti_3C_2 基异质结形貌和结构表征如图 1 所示。其

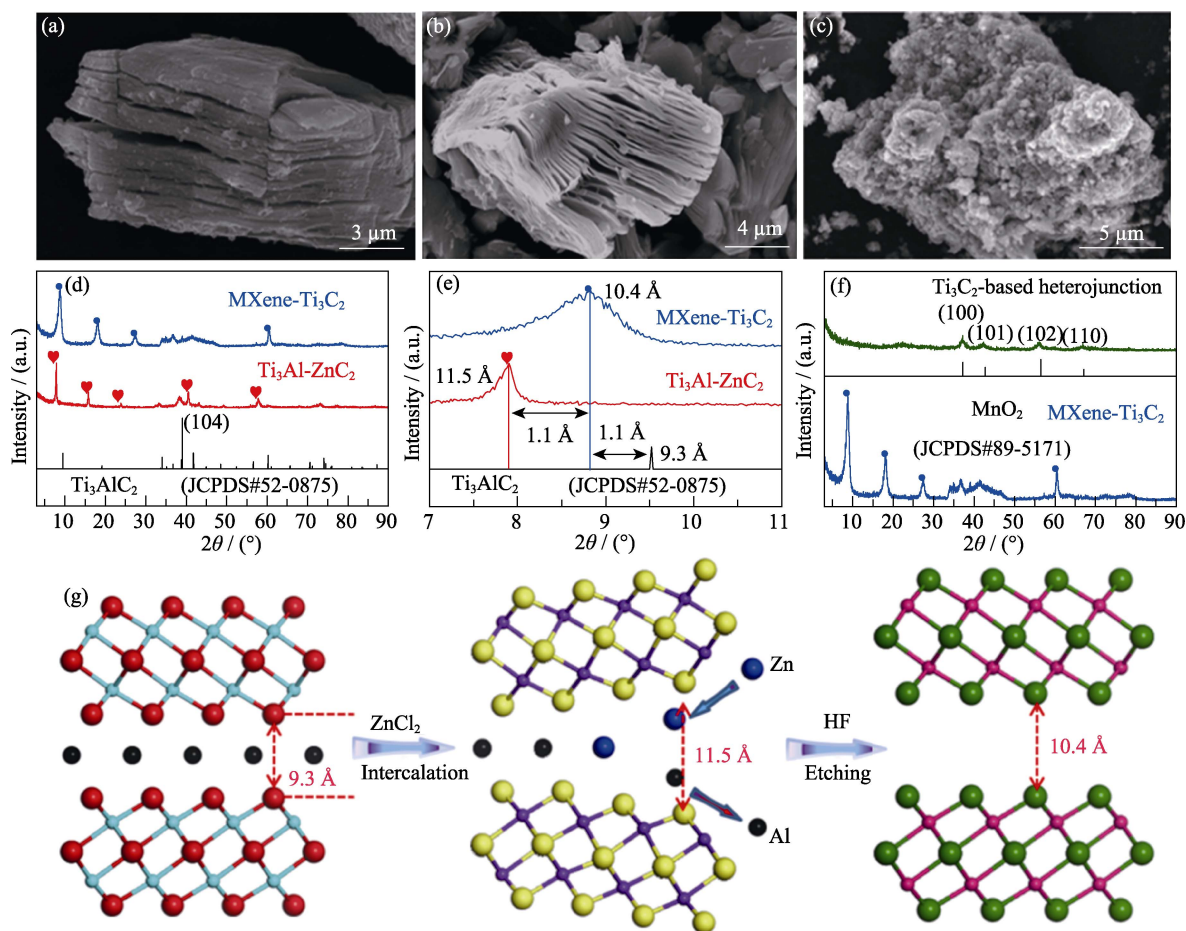


图 1 Ti_3C_2 基异质结的结构与形貌表征

Fig. 1 Structure and morphology characterization of Ti_3C_2 -based heterojunction
(a-c) SEM images of (a) $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$, (b) Ti_3C_2 and (c) Ti_3C_2 -based heterojunction; (d-f) XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$, Ti_3C_2 and Ti_3C_2 -based heterojunction; (g) Atomic structure diagram of preparation of Ti_3C_2

Colorful figures are available on website

中图 1(a~c)分别展示了插层产物 $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 、刻蚀产物 Ti_3C_2 与 Ti_3C_2 基异质结的 SEM 照片。其中 $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 部分片层之间存在层间距, 而经过 HF 处理的 Ti_3C_2 呈手风琴状。结合 XRD 分析, 与前驱体 Ti_3AlC_2 的标准 PDF 卡片(JCPDS#52-0875)对比后, 发现 Ti_3AlC_2 的(104)衍射峰明显降低, 这表明部分 Al 层被成功刻蚀, 如图 1(d)所示。 Ti_3C_2 基异质结的制备分两个步骤完成, 其示意图如图 1(g)所示。首先发生 Zn 原子插入层间并替代 Al 原子的路易斯酸熔盐置换反应^[33]。Zn 原子半径大于 Al 原子, 导致插层后晶格参数增大, (002)晶面的衍射峰向小角度偏移。相对于 Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 的晶面间距增大了 2.2 Å。伴随着 HF 刻蚀, $\text{Ti}_3\text{Al-ZnC}_2$ 片层间的支撑物被大量消耗, 导致晶格间距最终减小到 10.4 Å, 如图 1(e)所示。较大的层间距不仅能够促进电解液中带电离子的脱嵌、扩散过程, 还可以为 MnO_2 的复合提供更便利的条件。

水热法制备的异质结表面由大量团簇纳米颗粒所包覆。同 MnO_2 的标准 PDF 卡片(JCPDS#80-1098)对比, 其 XRD 谱图在 $2\theta=37.22^\circ$ 、 42.28° 、 56.16° 和 66.74° 处的衍射峰分别对应于 MnO_2 的(100)、(101)、(102)、(110)晶面(图 1(f)), 表明成功制备了 MnO_2 包覆的异质结构。

分别将 Ti_3C_2 基异质结中三种 Ti 原子命名为 Ti(I)、Ti(II)、Ti(III), 如图 2 所示。通过计算 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})$ 、 $\text{MnO}_2(\text{H})$ 对共享 H 原子的结合能来判断可能的连接方式。Ti(III)、Ti(II)、Ti(I)三种吸附位点与 H 原子之间的结合能分别为 -3.61、-3.10 和 -3.58 eV, 均小于 MnO_2 与 H 原子的结合能(-5.50 eV)。这表明 MnO_2 中的 O 原子与 H 原子之间存在较强的结合力, 因此异质结可以通过共享 H 的方式来实现稳定的

Ti-O-H-O 连接^[34]。由于 Ti(II)吸附模型表现出相对较高的体系总能量, 不能稳定存在, 因此异质结倾向于通过外层 Ti 原子建立稳定的 Ti-O-H-O 连接通道。

2.2 Ti_3C_2 基异质结电化学性能及储钾机理

Ti_3C_2 和 Ti_3C_2 基异质结在三电极体系下的 CV 测试结果如图 3(a)所示。在 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, Ti_3C_2 呈现偏矩形的 CV 曲线, 以双电层电容为主。由于 Mn 的价态变化, Ti_3C_2 基异质结的 CV 曲线具有显著的氧化还原峰^[23]。这与其 GCD 曲线存在明显的电压平台相呼应, 如图 3(b)所示。图 3(c)展示了 Ti_3C_2 基异质结在不同电流密度下的 GCD 曲线。随着电流密度升高, 充放电时间显著缩短。通过计算^[35], 当电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, Ti_3C_2 与 Ti_3C_2 基异质结的比电容分别为 128 和 $431 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。且即使在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, Ti_3C_2 基异质结仍能够提供 $270 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容。在双电极体系下, Ti_3C_2 基异质结的 CV 和 GCD 曲线均呈现显著的氧化还原特征^[36], 如图 3(d, e)所示。在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, Ti_3C_2 基异质结的质量比电容为 $201 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度高达 $40.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 功率密度可达到 $603 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与文献[37-44]报道的其他多种电极材料比较, 本工作所制备的电极材料表现出了较大的能量密度(图 3(f)), 可应用于超级电容器(图 3(g, h)), 并且持续点亮发光二极管(图 3(i))。

为了深入分析 Ti_3C_2 基异质结的储能机理, 对其电化学性能进行动力学分析^[45-47]。图 4(a, b)为异质结在不同扫描速率下的 CV 曲线及相应的 b 值。所有 b 值均在 0.5~1.0 之间, 这一现象归因于赝电容效应导致峰值电流的变化。此外, 图 4(c, d)为异质结在不同扫描速率下的赝电容贡献比例。伴随着扫描速率增大, 储存的能量中赝电容所贡献的比例逐渐增大, 且在 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 赝电容贡献比例最高可达 89%。这表明异质结的储能形式以赝电容为主。

Ti_3C_2 基异质结的赝电容是通过 Mn 元素的化合价变化来实现的^[34]。首先, 在电解液中质子(H^+)与电子的作用下, MnO_2 晶格中的氧离子(O^{2-})转换为 OH^- , 并且 Mn(IV)被 Mn(III)取代, 生成了碱式氧化锰(MnOOH)。随后, 在放电过程中, Mn(III)又逐渐被更低价的 Mn(II)所代替。在充电过程中, 低还原态的 Mn(II)伴随着电子流失, 又被转化为高价 Mn(IV), 从而维持了充放电循环。该过程涉及到电子转移, Ti_3C_2 基异质结的导电能力将会影响放电过程, 因此对 Ti_3C_2 基异质结进行 EIS 测试。如图 4(e, f)所示, MnO_2 和 Ti_3C_2 基异质结电极材料的 Nyquist

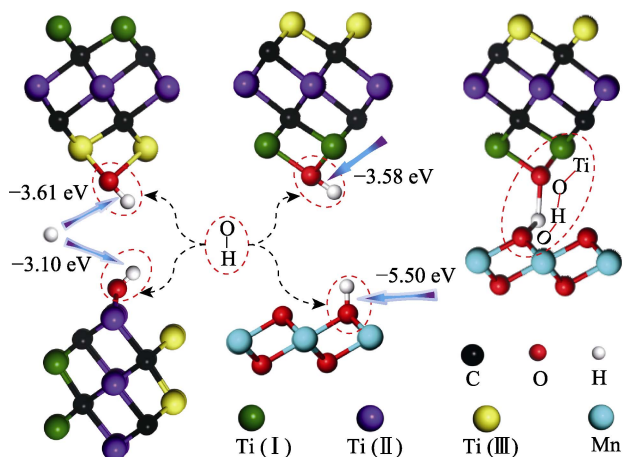
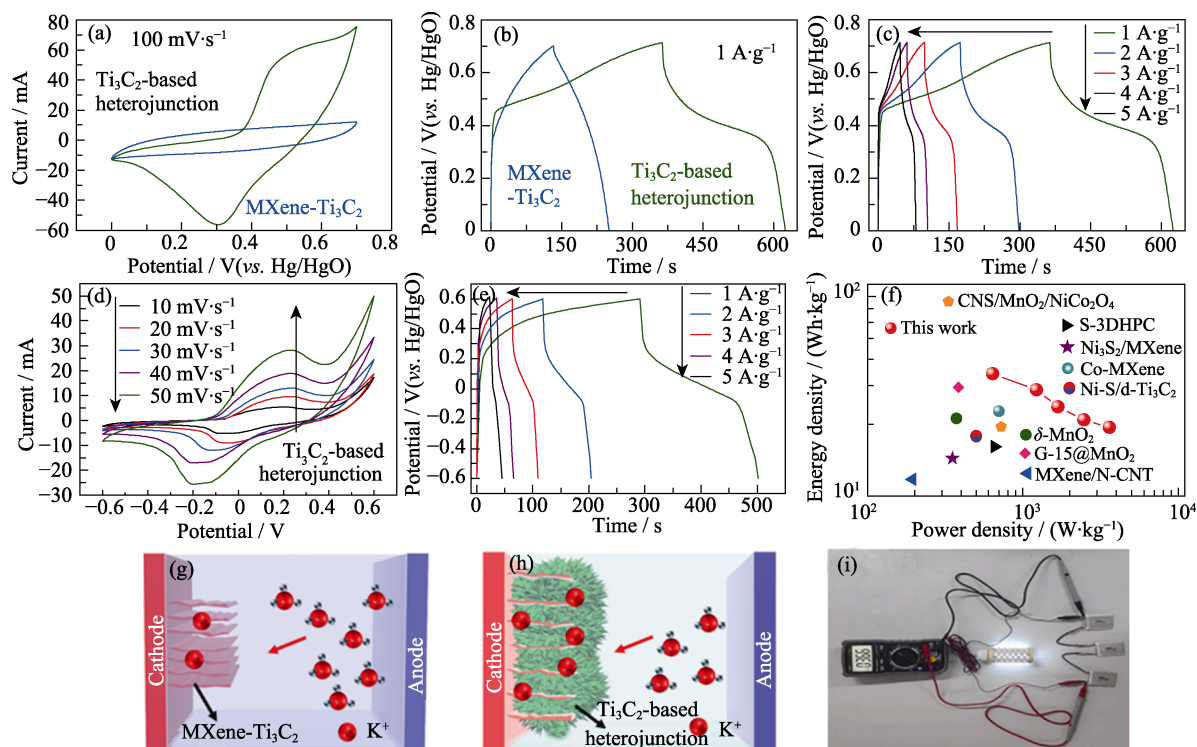


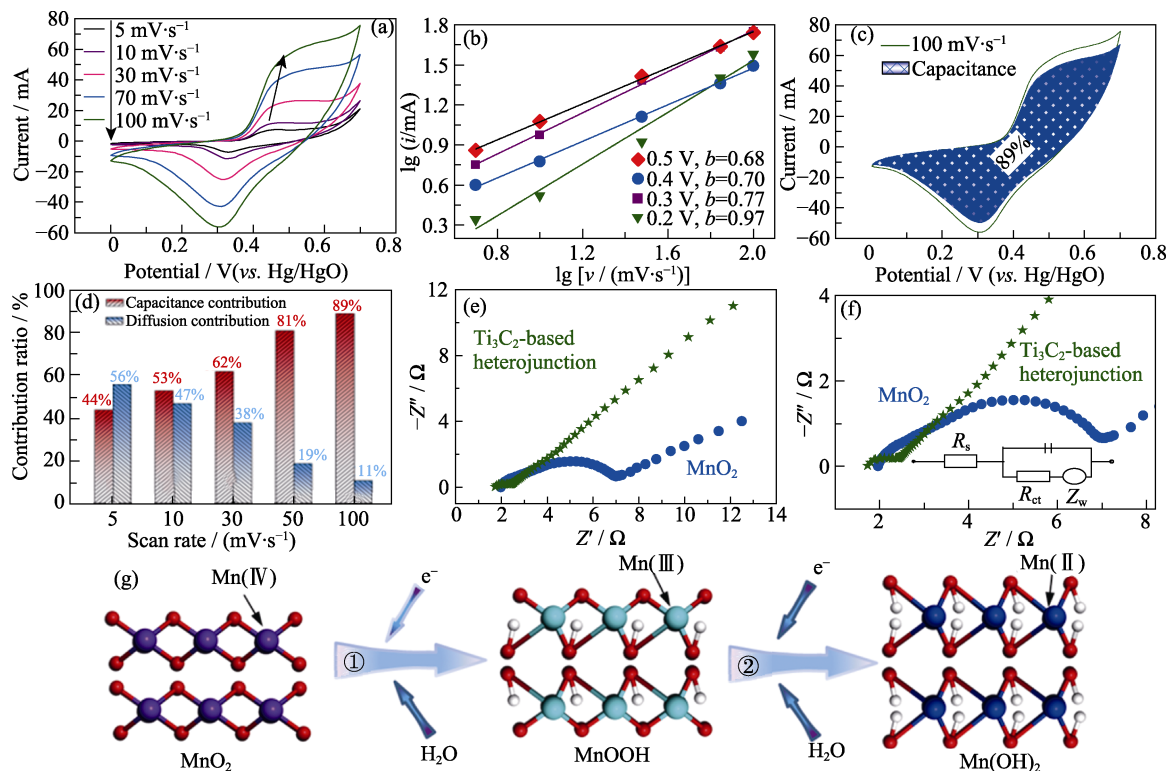
图 2 Ti_3C_2 基异质结之间的结合规律

Fig. 2 Binding rules between Ti_3C_2 -based heterojunction
Colorful figures are available on website

图 3 Ti_3C_2 基异质结的电化学储钾性能测试Fig. 3 Electrochemical potassium storage performance tests of Ti_3C_2 -based heterojunction

(a) CV curves of Ti_3C_2 and Ti_3C_2 -based heterojunction in a three-electrode system at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) GCD curves of Ti_3C_2 and Ti_3C_2 -based heterojunction at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) GCD curves of Ti_3C_2 -based heterojunction at different current densities; (d) CV curves and (e) GCD curves of Ti_3C_2 -based heterojunction in a double electrode system; (f) Ragone plot of energy density and power density^[37-44]; (g, h) Schematic diagrams of two hybrid supercapacitors; (i) Practical application of Ti_3C_2 -based heterojunction hybrid supercapacitors

Colorful figures are available on website

图 4 Ti_3C_2 基异质结的动力学分析及储能机理Fig. 4 Dynamic analysis and energy storage mechanism of Ti_3C_2 -based heterojunction

(a) CV curves of Ti_3C_2 -based heterojunction at different scanning rates; (b) Relationship between the peak current and the scanning rate at a specific potential; (c) Pseudocapacitance ratio diagram of Ti_3C_2 -based heterojunction at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) Pseudocapacitance ratio of Ti_3C_2 -based heterojunction at different scanning rates; (e) EIS plots of Ti_3C_2 -based heterojunction and MnO_2 ; (f) Magnified plots of a region in (e) with inset showing corresponding equivalent circuit; (g) Schematic diagram of mechanism of pseudocapacitance changed with Mn valence

Colorful figures are available on website

曲线由高频区和低频区两部分构成, 其中 Ti_3C_2 基异质结的扩散电阻和电荷转移电阻均较小, 从而保证了高效的放电过程。

2.3 Ti_3C_2 基异质结对钾离子的吸附规律

在充放电过程中, 嵌入金属离子可能会导致晶格内化学键断裂, 因此钾离子会优先吸附在电极材料表面^[33]。吸附能由公式(1)计算:

$$E = E_{\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{K}} - E_{\text{Ti}_3\text{C}_2} - E_{\text{K}} \quad (1)$$

其中, $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2}$ 和 $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{K}}$ 分别代表 Ti_3C_2 吸附钾离子前后的能量, E_{K} 为钾原子具有的能量。钾离子在 Ti_3C_2 表面可能的吸附位点有三种, 分别位于 C 原子、Ti(I)原子和 Ti(II)原子的正上方, 依次标记为 Site φ_1 、Site τ_1 和 Site ω_1 。在 2×2 的晶胞中, Ti_3C_2 对钾离子的吸附模型如图 5 所示。当晶胞内含有一层钾离子时, 三种吸附位点的吸附能均为正值, 表明 Ti_3C_2 无法吸附一层完整的钾离子。在充放电过程中, 钾离子在 MnO_2 表面的吸附位点同样有三种

可能性, 分别位于 O(I)原子、Mn 原子和 O(II)原子的正上方, 依次标记为 Site φ_2 、Site τ_2 和 Site ω_2 。在 τ_2 和 ω_2 位置, 第一层钾离子的吸附能均为负值, 且 ω_2 位置的吸附能最低, 为 -1.8 eV , 说明钾离子优先吸附在 ω_2 位置。在此基础上, 在 φ_2 、 τ_2 、 ω_2 位置设置第二层钾离子, 并通过公式(2)计算钾离子的层堆垛吸附能:

$$E = E_{\text{MnO}_2/\text{K}(n)} - E_{\text{MnO}_2/\text{K}(n-1)} - E_{\text{K}} \quad (2)$$

其中, $E_{\text{MnO}_2/\text{K}(n)}$ 和 $E_{\text{MnO}_2/\text{K}(n-1)}$ 分别代表吸附 n 、 $n-1$ 层钾离子的能量。第二层钾离子的吸附能仅在 φ_2 位置为负值, 而第三层钾离子的吸附能均为正值, 表明异质结单侧能稳定地吸附两层钾离子。相比之下, Ti_3C_2 基异质结对钾离子的最大吸附量约是 Ti_3C_2 的 3 倍, 从理论上分析 Ti_3C_2 基异质结的比电容应为 Ti_3C_2 的 3 倍左右, 这与电化学测试结果一致。

2.4 Ti_3C_2 基异质结的电子传输机理

为了揭示 Ti_3C_2 基异质结的导电能力, 计算其电子结构。图 6(a, b)所示, MnO_2 的带隙为 2.80 eV ,

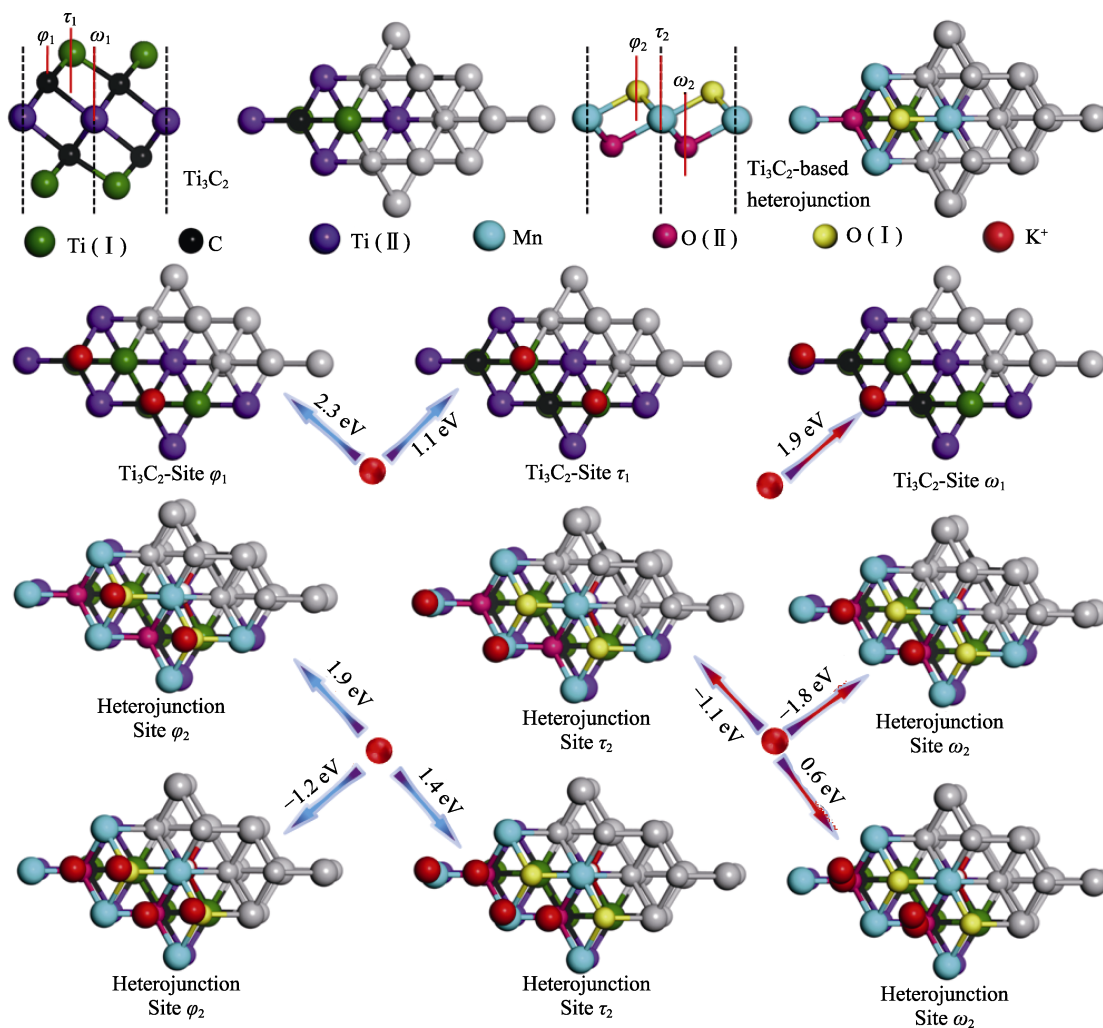
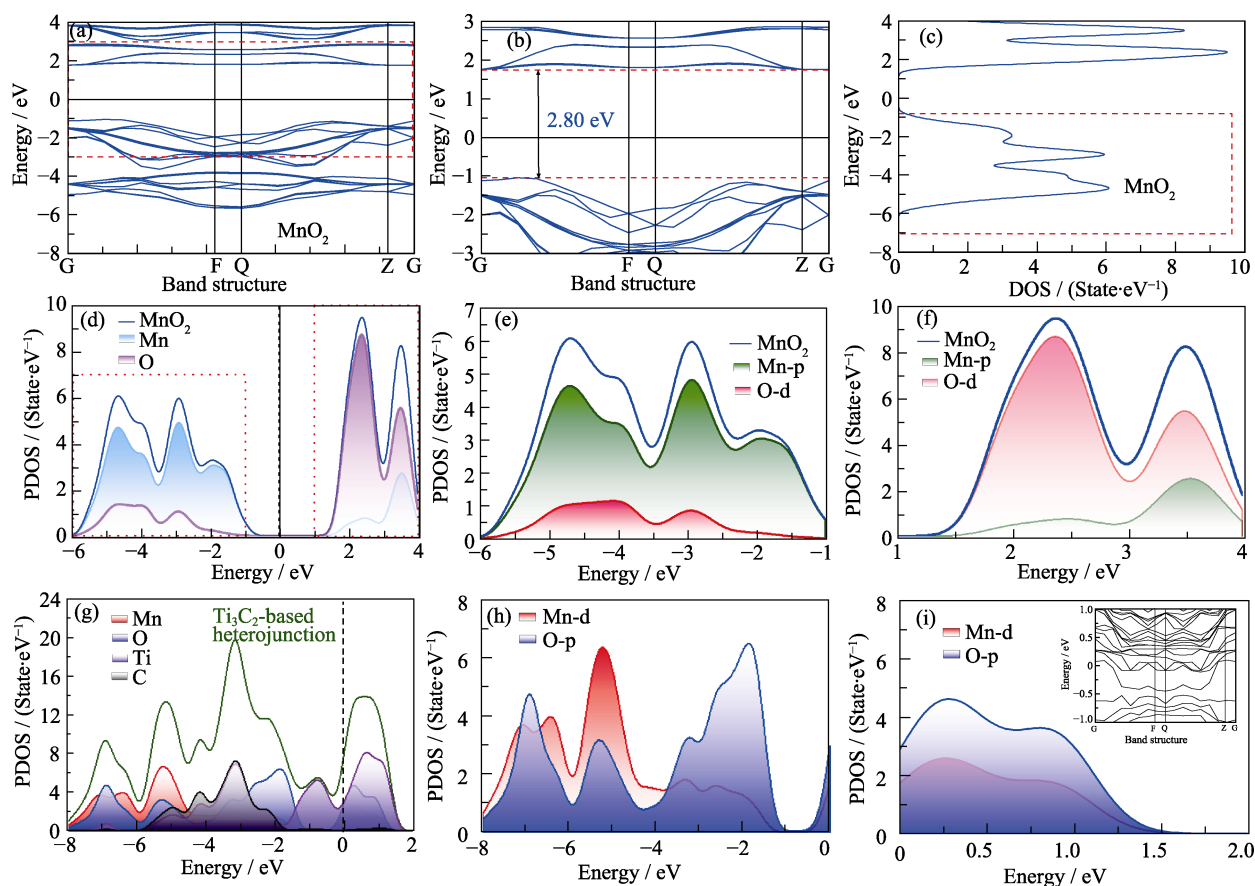


图 5 Ti_3C_2 基异质结和 Ti_3C_2 对钾离子的吸附规律

Fig. 5 Adsorption rule of potassium ion on Ti_3C_2 -based heterojunction and bare Ti_3C_2
Colorful figures are available on website

图 6 Ti_3C_2 基异质结的电子能带结构与态密度图Fig. 6 Electron band structure and state density diagrams of Ti_3C_2 -based heterojunction

(a, b) Band structure diagrams of MnO_2 ; (c) DOS diagram of MnO_2 ; (d) PDOS diagrams of Mn and O atoms in MnO_2 ; (e, f) PDOS diagrams of the distribution of electron orbitals of Mn and O atoms in valence and conduction bands; (g) PDOS diagram of each atom in Ti_3C_2 -based heterojunction; (h) PDOS diagrams of Mn and O atoms in valence band of Ti_3C_2 -based heterojunction; (i) PDOS diagrams of Mn and O atoms in conduction band of Ti_3C_2 -based heterojunction with inset showing the band structure diagram of Ti_3C_2 -based heterojunction

Colorful figures are available on website

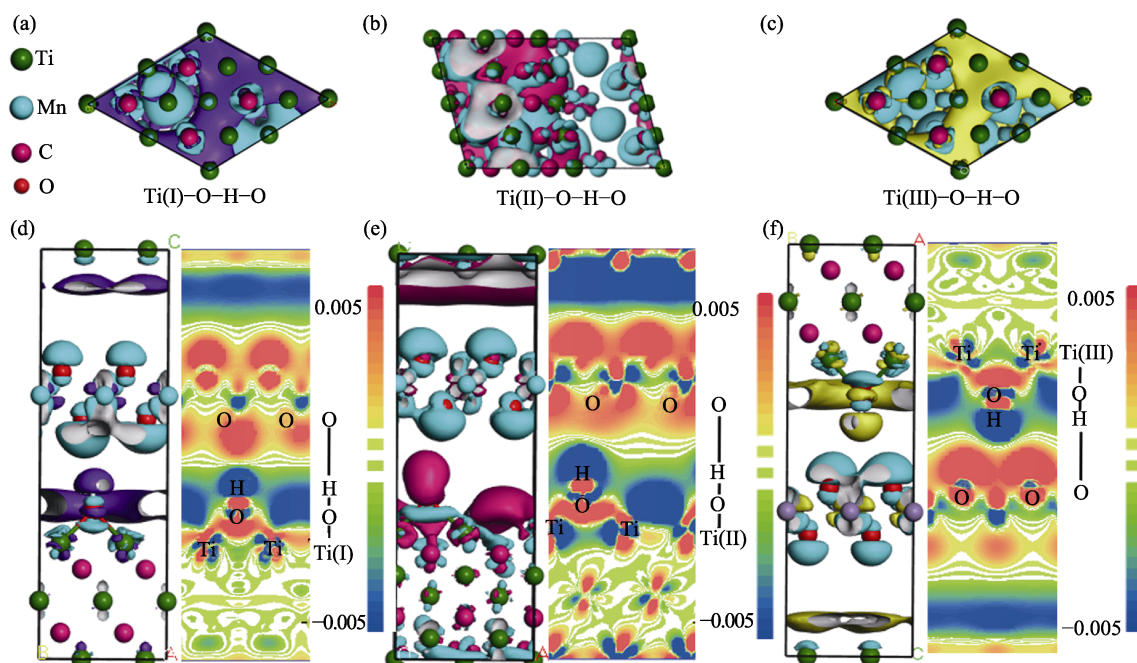
说明 MnO_2 具有半导体性质。其态密度(Density of States, DOS)和分波态密度(Projected Density of States, PDOS)图像描绘了 MnO_2 中原子的各杂化轨道电子^[48-49], 如图 6(c~f)所示。在 PDOS 图像中, 导带和价带两个部分均以 O-d 与 Mn-p 电子轨道的杂化为主, 引入 Ti_3C_2 后, Mn-d 和 O-p 轨道在费米能级附近的电子密度显著增强, 且 Ti_3C_2 基异质结在费米能级附近没有出现带隙, 表明 Ti_3C_2 基异质结具有良好的导电性能。这与 EIS 测试结果相符。

为了分析 Ti_3C_2 基异质结中电子的转移情况, 对三种不同连接位点的异质结进行了差分电荷密度的计算^[50-51]。图 7(a~c)为 Ti_3C_2 基异质结的三种差分电荷密度俯视图。 Ti_3C_2 基异质结分别通过 Ti_3C_2 的三种 Ti 原子与 MnO_2 连接而成。图中浅蓝色区域为电荷富集区, 紫色、粉色、黄色区域为电荷衰减区。图 7(d)为通过 Ti(I)-O-H-O 连接而成的 Ti_3C_2 基异质结的三维、二维差分电荷密度图。由三维差分电荷密度图可见, 在 Ti_3C_2 基异质结界面靠近 Ti_3C_2 一侧出现较大的电荷衰减区域, 而在靠近 MnO_2 一侧出

现较大的电荷富集区域, 且多集中在表面 O 元素周围。这说明 Ti_3C_2 基异质结的内部电子通过 Ti_3C_2 转移到 MnO_2 。由二维差分电荷密度图可见, 在 Ti 原子表面存在电荷衰减区域, 而 -OH 周围先出现电荷富集区域, 随后在 H 原子周围出现电荷衰减区域。这表明 Ti_3C_2 基异质结中的电子先通过 Ti_3C_2 向 -OH 转移, 随后通过 -OH 向 MnO_2 转移, 且多集中在 MnO_2 的 O 元素周围。这说明存在 Ti-O-H-O 电子传输通道, 使 Ti_3C_2 的电子转移到 MnO_2 。随着 MnO_2 的自由电子数量增加和电荷传输阻抗降低, 钾离子吸附效率和电子传输速率显著提升, 因此 Ti_3C_2 基异质结作为电极材料具有较好的倍率性能。这些研究成果突显了 Ti_3C_2 基异质结在电极材料方面的优势。

3 结论

本工作通过离子插层和液相刻蚀策略制备了层间距为 10.4 Å 的 Ti_3C_2 , 并以 KMnO_4 为锰源, 原位合成了 Ti_3C_2 基异质结。结合密度泛函理论, 可认为

图 7 Ti_3C_2 基异质结的差分电荷密度图Fig. 7 Differential charge density diagrams of Ti_3C_2 -based heterojunction

(a-c) 3D top views of differential charge density diagrams of three heterojunctions; (d-f) 3D differential charge density and 2D differential charge density section diagrams of (d) Ti(I), (e) Ti(II) and (f) Ti(III) connected heterojunction with MnO_2

Colorful figures are available on website

两组分通过强关联的“Ti-O-H-O”通道连接, 保证了钾离子在电解液中的稳定吸附。在三电极体系中, Ti_3C_2 基异质结表现出 $431 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的质量比电容, 并且在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仍可提供 $270 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的质量比电容。在水系混合超级电容器中, Ti_3C_2 基异质结电极材料表现出 $40.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量密度和 $603 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率密度。动力学分析说明, 异质结的储能形式以赝电容为主, 且在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下赝电容贡献比例高达 89%。同时 Ti_3C_2 基异质结保持了基体 Ti_3C_2 良好的导电性, 保证了快速的离子嵌入/脱出速率, 实现了“1+1>2”的效果。以上结果说明 Ti_3C_2 基异质结可以更好地应用在钾离子超级电容器中, 并为探索 Ti_3C_2 基电极材料提供了新思路。

参考文献:

- [1] WU Q, XUE Y, CHAO S, *et al.* Moiré superlattice MXene nanosheets constructed from twisted hexagon- Ti_3AlC_2 by microwave-assisted Lewis molten salt etching: implications for structural stability in electrochemical energy storage. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, **6**(1): 677.
- [2] LI S, CHEN J, XIONG J, *et al.* Encapsulation of MnS nanocrystals into N, S-co-doped carbon as anode material for full cell sodium-ion capacitors. *Nano-Micro Letters*, 2020, **12**: 34.
- [3] XU Z, WU M, CHEN Z, *et al.* Direct structure-performance comparison of all-carbon potassium and sodium ion capacitors. *Advanced Science*, 2019, **6**(12): 1802272.
- [4] LIANG J, RAWAL A, YU M, *et al.* Low-potential solid-solid interfacial charging on layered polyaniline anode for high voltage pseudocapacitive intercalation Li-ion supercapacitors. *Nano Energy*, 2023, **105**: 108010.
- [5] TANG H, YAO J, ZHU Y. Recent developments and future prospects for zinc-ion hybrid capacitors: a review. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(14): 2003994.
- [6] LI T, ZHAO H, LI C, *et al.* Recent progress and prospects in anode materials for potassium-ion capacitors. *New Carbon Materials*, 2021, **36**(2): 253.
- [7] CUI Y, ZHAO L, LI B, *et al.* Tailored MoS_2 bilayer grafted onto N/S-doped carbon for ultra-stable potassium-ion capacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450**: 137815.
- [8] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**: 16098.
- [9] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z, *et al.* Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nature Energy*, 2017, **2**(8): 17105.
- [10] WAN S, LI X, CHEN Y, *et al.* Ultrastrong MXene films via the synergy of intercalating small flakes and interfacial bridging. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7340.
- [11] MENG Y, ZENG P, YANG X Y, *et al.* Simultaneously achieving enhanced water adsorption and rapid adsorbed hydroxyl transfer toward MXene-based materials for highly efficient alkaline electrocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **466**: 143372.
- [12] LIU L, ZSCHIESCHE H, ANTONIETTI M, *et al.* Tuning the surface chemistry of MXene to improve energy storage: example of nitrification by salt melt. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(2): 2202709.
- [13] LI L, CHENG Q F. Recent advances in the high performance MXenes nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 153.

- [14] WANG X, LI N, YIN J, *et al.* Interface interaction-mediated design of tough and conductive MXene-composited polymer hydrogel with high stretchability and low hysteresis for high-performance multiple sensing. *Science China Materials*, 2023, **66**(1): 272.
- [15] PAN Z, JIANG Y, YANG P, *et al.* *In situ* growth of layered bimetallic ZnCo hydroxide nanosheets for high-performance all-solid-state pseudocapacitor. *ACS Nano*, 2018, **12**(3): 2968.
- [16] LI K, LI J, ZHU Q, *et al.* Three-dimensional MXenes for supercapacitors: a review. *Small Methods*, 2022, **6**(4): 2101537.
- [17] LU M, HAN W, LI H, *et al.* There is plenty of space in the MXene layers: the confinement and fillings. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **48**: 344.
- [18] LUO J, WANG C, WANG H, *et al.* Pillared MXene with ultralarge interlayer spacing as a stable matrix for high performance sodium metal anodes. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(3): 1805946.
- [19] ZHAO J, WEN J, XIAO J, *et al.* Nb₂CT_x MXene: high capacity and ultra-long cycle capability for lithium-ion battery by regulation of functional groups. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **53**: 387.
- [20] TIAN Y, QUE W, LUO Y, *et al.* Surface nitrogen-modified 2D titanium carbide (MXene) with high energy density for aqueous supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(10): 5416.
- [21] ZOU Z, WANG Q, ZHU K, *et al.* Ultrathin-walled Bi₂S₃ nanoroll/MXene composite toward high capacity and fast lithium storage. *Small*, 2022, **18**(13): 2106673.
- [22] CHEN J, REN Y, ZHANG H, *et al.* Ni-Co-Fe layered double hydroxide coated on Ti₃C₂ MXene for high-performance asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 2021, **562**: 150116.
- [23] TANG H, CHEN W, LI N, *et al.* Layered MnO₂ nanodots as high-rate and stable cathode materials for aqueous zinc-ion storage. *Energy Storage Materials*, 2022, **48**: 335.
- [24] HAN M, YAO J, HUANG J, *et al.* Synergistic chemical and electrochemical strategy for high-performance Zn//MnO₂ batteries. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(2): 107493.
- [25] WANG J, GUO W, LIU Z, *et al.* Engineering of self-aggregation-resistant MnO₂ heterostructure with a built-in field for enhanced high-mass-loading energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(20): 2300224.
- [26] DAI Y, ZHANG J, YAN X, *et al.* Investigating the electrochemical performance of MnO₂ polymorphs as cathode materials for aqueous proton batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **471**: 144158.
- [27] LI X L, ZHU J F, JIAO Y H, *et al.* Manganese dioxide morphology on electrochemical performance of Ti₃C₂T_x@MnO₂ composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 119.
- [28] TANG Y, ZHENG S, XU Y, *et al.* Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites. *Energy Storage Materials*, 2018, **12**: 284.
- [29] WANG J, WANG J G, LIU H, *et al.* Zinc ion stabilized MnO₂ nanospheres for high capacity and long lifespan aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(22): 13727.
- [30] JABLONSKIENE J, SIMKUNAITE D, VAICIUNIENE J, *et al.* Synthesis of carbon-supported MnO₂ nanocomposites for supercapacitors application. *Crystals*, 2021, **11**(7): 784.
- [31] CLARK S J, SEGALL M D, PICKAD C J, *et al.* First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 2005, **220**(5/6): 567.
- [32] YU M, YANG S, WU C, *et al.* Machine learning the Hubbard U parameter in DFT+U using Bayesian optimization. *npj Computational Materials*, 2020, **6**: 180.
- [33] 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. *Nature Materials*, 2020, **19**(8): 894.
- [34] ZHU X, CAO Z, WANG W, *et al.* Superior-performance aqueous zinc-ion batteries based on the *in situ* growth of MnO₂ nanosheets on V₂CT_x MXene. *ACS Nano*, 2021, **15**(2): 2971.
- [35] WANG D, GAO Y, LIU Y, *et al.* Investigation of chloride ion adsorption onto Ti₂C MXene monolayers by first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(47): 24720.
- [36] XU C, XU B, GU Y, *et al.* Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(5): 1388.
- [37] XI S, CHENG X, GAO X, *et al.* Simple fabrication of Ti₃C₂/MnO₂ composites as cathode material for high capacity and long cycle lifespan Zn-ion batteries. *Energy Technology*, 2023, **11**(7): 2300122.
- [38] WANG Q, YUAN H, ZHANG M, *et al.* A highly conductive and supercapacitive MXene/N-CNT electrode material derived from a MXene-Co-melamine precursor. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, **5**(5): 2506.
- [39] YAN S, WANG Q, LUO S, *et al.* Coal-based S hybrid self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors and potassium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2020, **461**: 228151.
- [40] SI L, XIA Q, LIU K, *et al.* Hydrothermal synthesis of layered NiS₂/Ti₃C₂T_x composite electrode for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **291**: 126733.
- [41] HONG X, DENG C, WANG X, *et al.* Carbon nanosheets/MnO₂/NiCo₂O₄ ternary composite for supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, 2022, **53**: 105086.
- [42] KUNWAR J, ACHARYA D, CHHETRI K, *et al.* Cobalt oxide decorated 2D MXene: a hybrid nanocomposite electrode for high-performance supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **950**: 117915.
- [43] LUO Y, YANG C, TIAN Y, *et al.* A long cycle life asymmetric supercapacitor based on advanced nickel-sulfide/titanium carbide (MXene) nanohybrid and MXene electrodes. *Journal of Power Sources*, 2020, **450**: 227694.
- [44] ZHANG X, ZHANG F, WEI D, *et al.* Design and synthesis of K-doped tremella-like δ -MnO₂ for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 2023, **72**: 108468.
- [45] FENG Y, ZHANG M, YAN H, *et al.* Microwave-assisted efficient exfoliation of MXene and its composite for high-performance supercapacitors. *Ceramics International*, 2022, **48**(7): 9518.
- [46] ZHANG Y, CHEN P, WANG Q, *et al.* High-capacity and kinetically accelerated lithium storage in MoO₃ enabled by oxygen vacancies and heterostructure. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(31): 2101712.
- [47] WEN S, LEE J W, YEO I H, *et al.* The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(2/3): 849.
- [48] SONG L, DUAN Y, ZHANG Y, *et al.* Promoting defect formation and microwave loss properties in δ -MnO₂ via Co doping: a first-principles study. *Computational Materials Science*, 2017, **138**: 288.
- [49] ZHOU Y, ZHOU Z, HU L, *et al.* A facile approach to tailor electrocatalytic properties of MnO₂ through tuning phase transition, surface morphology and band structure. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **438**: 135561.
- [50] XIAO M X, LI M M, SONG E H, *et al.* Halogenated Ti₃C₂ MXene as high capacity electrode material for Li-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(6): 660.
- [51] JIN X, SHIN S J, KIM N, *et al.* Superior role of MXene nanosheet as hybridization matrix over graphene in enhancing interfacial electronic coupling and functionalities of metal oxide. *Nano Energy*, 2018, **53**: 841.