

分子焊接技术提高V₂C的锂离子存储性能

付首超

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年1月15日; 录用日期: 2024年2月16日; 发布日期: 2024年2月26日

摘要

在过渡金属碳氮化合物(MXene)家族中, 碳化钒(V₂C)具有较高的理论锂离子容量和较低的扩散势垒, 具有作为锂离子电池负极的潜力。然而互相堆叠的V₂C层间存在较强的范德华力作用, 使得其表面活性位点并未得到充分暴露, 进而降低其锂离子存储性能。本文首次将分子焊接技术应用于V₂C材料, 氮化后的V₂C表面的氨基与1,3,5-苯三羧酸(BTC)分子上的羧基反应形成酰胺键(HN-C=O), 将BTC分子固定在V₂C层间。BTC分子的引入扩大了V₂C材料的层间距, 提高了材料的离子可及性。复合形成的V₂C/BTC电极在0.1 A·g⁻¹的电流密度下展示了655.7 mAh·g⁻¹的高比容量, 在5 A·g⁻¹的大电流密度下循环1000圈后仍可提供163.5 mAh·g⁻¹的高比容量。以上的研究表明了V₂C/BTC材料在锂离子存储领域中的潜力, 同时对其他MXene在锂离子电池领域的应用提供了一定的指导。

关键词

锂离子存储, V₂C, 分子焊接

Improving the Lithium-Ion Storage Performance of V₂C with Molecular Welding Technology

Shouchao Fu

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 15th, 2024; accepted: Feb. 16th, 2024; published: Feb. 26th, 2024

Abstract

In the family of transition metal carbon-nitrogen compounds (MXene), vanadium carbide (V₂C) has the potential to be used as a negative electrode in lithium-ion batteries due to its high theo-

retical lithium-ion capacity and low diffusion barrier. However, due to the strong van der Waals interaction between the stacked V_2C layers, the surface active sites of the stacked V_2C layers are not fully exposed, which reduces the lithium-ion storage performance. In this paper, molecular welding technology was first applied to V_2C materials. The amino group on the surface of ammoniated V_2C reacted with the carboxyl group on the 1,3,5-phenyltricarboxylic acid (BTC) molecule to form amide bond ($HN-C=O$), and the BTC molecule was fixed between the layers of V_2C . The introduction of BTC molecules expands the layer spacing of the V_2C material and improves the ion accessibility of the material. The composite-formed V_2C/BTC electrode exhibited A high specific capacity of $655.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at A current density of $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ and still provided a high specific capacity of $163.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 1000 cycles at a high current density of $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. The above studies demonstrate the potential of V_2C/BTC materials in the field of lithium-ion storage, while providing some guidance for other MXenes in the field of lithium-ion batteries.

Keywords

Lithium-Ion Storage, V_2C , Molecular Welding

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来能量储存需求不断提高, 锂离子电池(LIB)因其高能量和功率密度以及较长的循环寿命在便携式设备和电动汽车中广泛使用。虽然 LIB 具有高的理论比容量, 但 LIB 的电化学储能能仍然受限于负极材料本身的锂离子存储容量以及离子扩散能力, 前者提供了电池容量, 后者则影响了电池的倍率性能[1]。以石墨为主的传统负极材料的理论容量低($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 已经不能满足人们日益增长的需要。因此我们迫切地需要新型负极材料, 既能满足高锂离子容量, 又能满足快速充放电的需要。

为了满足这种需要, 一些有潜力的负极材料被开发出来, 例如单质 Si, 单质 Sn 和过渡金属氧化物(TMOs), 虽然利用这些材料制备的锂离子电池容量有着显著的提高, 但其较高的扩散势垒, 差的导电性和低锂离子扩散率限制了它们的广泛应用。随着对二维石墨的研究, 其它二维材料也吸引了科研人员的眼球。例如, 过渡金属硫化物(TMDs), 层状双金属氢氧化物(LDHs)以及过渡金属碳氮化物(MXenes)。其中 MXenes 经历的十余年的发展, 已成为 2D 材料中最大的家族, 它们在电化学储能、电磁屏蔽、电催化、血液透析等不同领域有着广泛的应用[2]。与其他 2D 材料不同的是, MXene 表面拥有更丰富的并且可调控的表面基团(-O, -OH, -F), 这为锂离子的嵌入提供了有利条件。在几十种 MXene 中 V_2C 拥有最高的理论锂离子容量($940 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和较低的扩散势垒($<0.1 \text{ eV}$) [3]。但 V_2C 层间较强范德华力作用降低了 V_2C 的层间距离并限制了其表面活性位点的充分利用, 使得 V_2C 表现出缓慢的离子扩散动力学, 进而导致了较差的倍率性能。

为了减轻这种影响。一条可行的路径是使用一些大的阳离子(如 NH_4^+ 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 等)插入 MXenes 层间作为支撑物, 可以有效地扩大其层间距并提高其结构的稳定性, 从而提高锂离子的储存性能。另一方面, 将 MXenes 与其他材料复合如: 单质 Ag、CNT 和 WS_2 纳米片等 0D/1D/2D 纳米材料组成复合材料, 可以有效促进离子的扩散, 提高离子的储存能力。最早的分子焊接研究开始于 2021 年, 研究人员通过可调控长度的二酸分子(xDA)和氨基官能化的 Ti_3C_2 层之间的脱水缩合反应, 进而可控地调控 MXene 层间

距的方式，合成了 $x\text{DA-Ti}_3\text{C}_2$ 材料。 $x\text{DA}$ 分子不仅可以在离子插入过程中收紧相邻层，而且在离子提取过程中，通过抑制体积变化来稳定 Ti_3C_2 结构，从而对相邻层进行支柱[4]。对于分子焊接法，在 $\text{V}_2\text{C MXene}$ 中还未有人对其有效性进行验证。

我们首先利用盐酸和氟化锂混合刻蚀 V_2AlC 制备 V_2C ，再将其与 NH_4F 混合后洗涤获得了胺基化的 $\text{V}_2\text{C}/\text{NH}_2$ 。最后将 1,3,5-苯三羧酸(BTC)溶于水后与之混合，利用脱水缩合反应，制备了 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{BTC}$ [5]。将制备的 $\text{V}_2\text{CT}_x\text{-BTC}$ 进行半电池测试在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $655.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量，在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环 1000 圈后，仍可展示出 $163.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。进一步在倍率性能测试中 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下 $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{BTC}$ 表现出 $270.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

2. 实验

2.1. 材料的合成

2.1.1. V_2C 的合成

V_2C 由碳铝钒(V_2AlC)的选择性刻蚀制备，具体来讲将 1.8 g 氟化锂(LiF)溶解于 18 ml 的盐酸(HCl)中搅拌 20 分钟，然后将 0.9 g 的 V_2AlC 前驱体逐次缓慢加入到上述混合溶液中，直至聚四氟乙烯反应釜中没有气泡冒出后， 90°C 水浴加热 48 h。反应完全后，再用 1 M 盐酸与去离子水洗涤直到溶液 PH 值为 7。最后，将洗涤好的 V_2C 放入真空干燥箱中保持 60°C 干燥 12 h，得到 V_2C 粉末。

2.1.2. $\text{V}_2\text{C}/\text{BTC}$ 的合成

将 500 mg 的上述 V_2C 溶解于 100 ml 的一级水中超声分散均匀后得到 $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ V_2C 分散液，在分散液中加入 1.11 g 氟化铵(NH_4F)混合均匀后 60°C 下反应 24 小时。反应结束后用去离子水洗涤直至 PH 接近 7 后 40°C 下真空干燥 24 小时，得到氨基化的 $\text{V}_2\text{C}/\text{NH}_2$ 。然后将 $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{V}_2\text{C}/\text{NH}_2$ 溶液与 $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 1,3,5-苯三羧酸(BTC)溶液混合，在 45°C 下搅拌 12 h，促进脱水缩合反应。反应结束后使用去离子水洗涤材料直至 PH 接近 7 后真空干燥 12 h 收集 $\text{V}_2\text{C}/\text{BTC}$ 粉末。投入的 V_2C 与 BTC 的质量比分为 2:1。

2.2. 材料表征

采用场发射扫描电镜(SEM, SU70, Hitachi, 日本)对样品的形貌和微观结构进行了观察，加速电压一般为 5~10 kV。采用 X 射线衍射(XRD, D/max 2600, Rigaku, 日本)图谱鉴定晶体结构。用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI-5700, 美国)分析了其化学成分和价态。

2.3. 电化学测试

工作电极由活性物质($\text{V}_2\text{C}/\text{BTC}$)，乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF, 5 wt%)均匀混合。质量比是 7:1.5:1.5。充分研磨后的浆料经过 15 分钟超声处理后用 $50 \mu\text{m}$ 的刮刀均匀涂覆在铜箔上，在 110° 下干燥 12 h。干燥后的铜箔用切片机切成若干直径为 13 mm 的圆盘作为电极。控制每片工作电极的活性质量为 0.7 mg。电池的对电极为锂片。电解质为碳酸乙酯(EC)、碳酸甲酯(DMC)和碳酸乙酯(EMC)溶液(EC/DMC/EMC 体积比为 1:1:1)的混合物，采用 Celgard 作为隔膜。电池被组装在一个充满氩气的手套箱(MBRAUN UNIlab Plus)中，其中水和氧的浓度低于 0.01 ppm。将电极组装成 CR2016 硬币型电池进行电性能测试，将电极组装成 CR2016 硬币型电池进行电化学性能测试，这些测试在自动电池测试仪(LAN-2100)上进行，电压范围为 0.01~3.00 V。在电化学工作站(Biologic, 法国)获得不同扫描速度下的 CV 曲线。电化学阻抗谱(EIS)在同一电化学工作站上进行，交流扰动幅度为 5 mV，频率范围为 200 kHz~10 mHz。

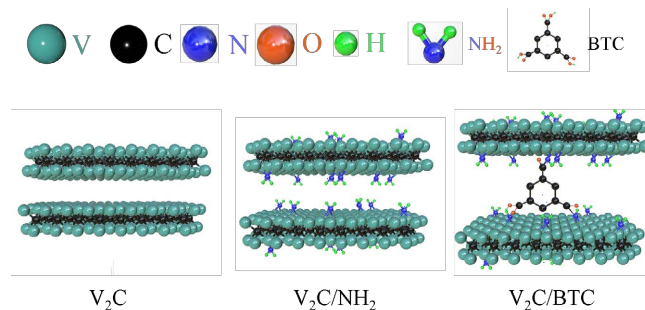


Figure 1. Schematic diagram of V_2C , V_2C/NH_2 and V_2C/BTC
图 1. V_2C , V_2C/NH_2 , V_2C/BTC 的结构示意图

3. 结果与讨论

V_2C/BTC 的结构示意图如图 1 所示, V_2C/BTC 是通过 BTC 分子上的-COOH 基团与氨化过后 V_2C 表面的-NH₂ 基团脱水缩合形成的。如图 1 所示, BTC 分子通过酰胺键(HN-C=O)的连接牢牢的固定在 V_2C 层间, 将 V_2C 层间支撑开, 的同时形成了相对稳固的二维结构。为了验证 BTC 分子在层间的成功焊接, 我们进行了 XRD 与 XPS 测试。XRD 测试结果如图 2(a)所示, 相比于 V_2AlC , V_2C 与 V_2C/BTC 在 53° 下没有明显的峰出现, 说明制备的两种材料均有较高的纯度。图 2(b)展示了 V_2C 与 V_2C/BTC 在 $5^\circ \sim 15^\circ$ 范围内的 XRD 谱图, V_2C 材料在 9.24° 的(002)峰强度较高, 根据衍射公式可以算出 V_2C 的层间距为 0.95 nm, 同理可以计算出(002)峰位于 6.34° 时 V_2C/BTC 材料的层间距离为 1.39 nm。这证明了在加入 BTC 分子后 V_2C 的层间被撑开, 使得 V_2C 的层间距离变大, 同时更大的层间距离有利于 Li^+ 的扩散, 进一步增强材料的倍率性能。

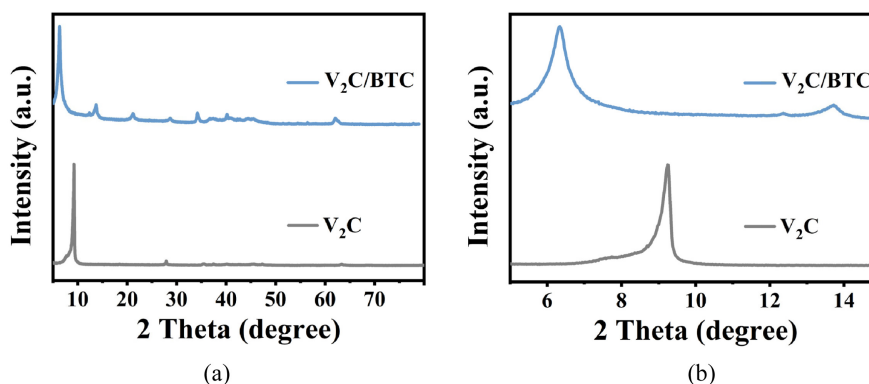


Figure 2. (a) XRD patterns of V_2C , V_2C/BTC ; (b) XRD patterns of V_2C , V_2C/BTC at small angles

图 2. (a) V_2C , V_2C/BTC 的 X 射线衍射全谱图; (b) 小角度下 V_2C , V_2C/BTC 的 X 射线衍射谱图

为了进一步研究 BTC 分子在 V_2C 层间的连接方式, 我们对 V_2C/BTC 进行了 XPS 测试, 其中 C 1s 的 XPS 图谱如图 3 所示。 V_2C/BTC 光谱可以分为五个拟合峰, 分别位于 282.5 eV、248.7 eV、286.0 eV、286.5 eV 和 288.7 eV, 分别对应着 C-V、C-C、C-O、C-N 和 HN-C=O 化学键, 值得注意的是 C 的 1s 图谱中出现了酰胺键(HN-C=O), 这证明了由-COOH 与-NH₂ 脱水缩合反应形成的 HN-C=O 化学键的存在, 同时也证明了 BTC 分子顺利的被固定在了 V_2C 的层间, 这预示着合成后的 V_2C/BTC 依然能够保持稳定的层状结构的, 并有效限制由于 Li^+ 插入与脱出引起的体积膨胀和收缩[6] [7] [8]。

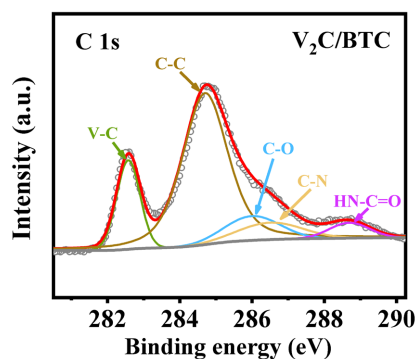


Figure 3. C 1s of XPS spectra of V_2C/BTC

图 3. V_2C/BTC 的 XPS 图谱

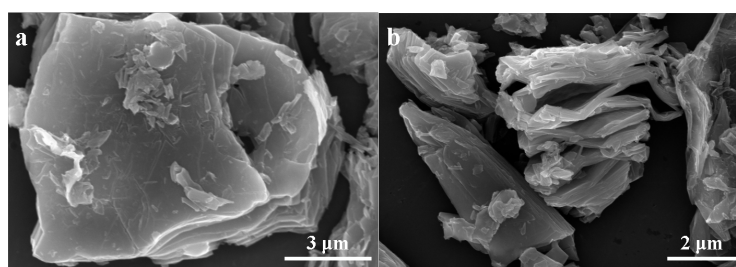


Figure 4. (a) SEM of V_2C/BTC ; (b) SEM cross-section images of V_2C/BTC

图 4. (a) V_2C/BTC 的表面 SEM 图像; (b) V_2C/BTC 的侧面 SEM 图像

为了揭示 V_2C/BTC 的微观结构，对 V_2C/BTC 进行了 SEM 测试。图 4(a)为 V_2C/BTC 的正面 SEM 图像，可以观察到合成的 V_2C/BTC 长度约为 $11\ \mu\text{m}$ 。图 4(b)为 V_2C/BTC 的侧面 SEM 图像，其中可以清晰的观察到 V_2C/BTC 的层状结构，这证实了在进行分子焊接后 V_2C 材料本身的层状结构依然存在，这与之前的 XRD 分析结果相吻合。为了进一步观察 BTC 分子在材料中的分布情况，对材料进行了元素映射测试，如图 5 所示 C, V, N 元素在材料上均匀分布，其中 N 元素来源于 BTC 分子，而原料中仅有 BTC 分子中含有 N 元素，因此我们推断 BTC 分子均匀的焊接在了 V_2C 材料表面。

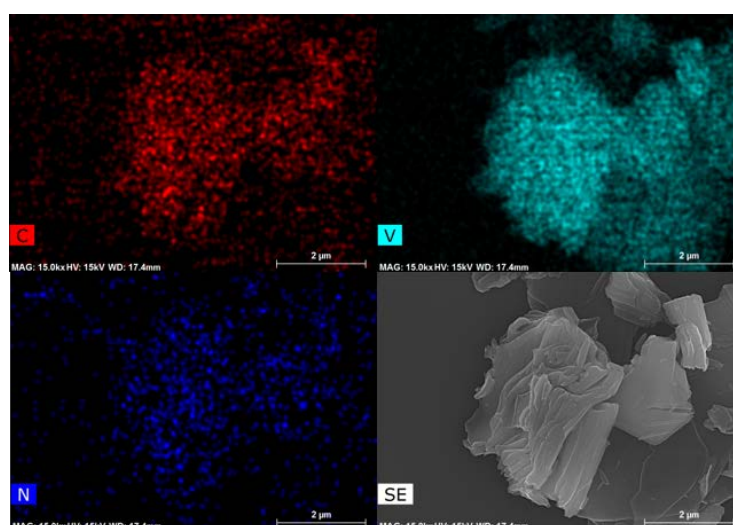


Figure 5. Element mapping image of V_2C/BTC material

图 5. V_2C/BTC 材料的元素映射图像

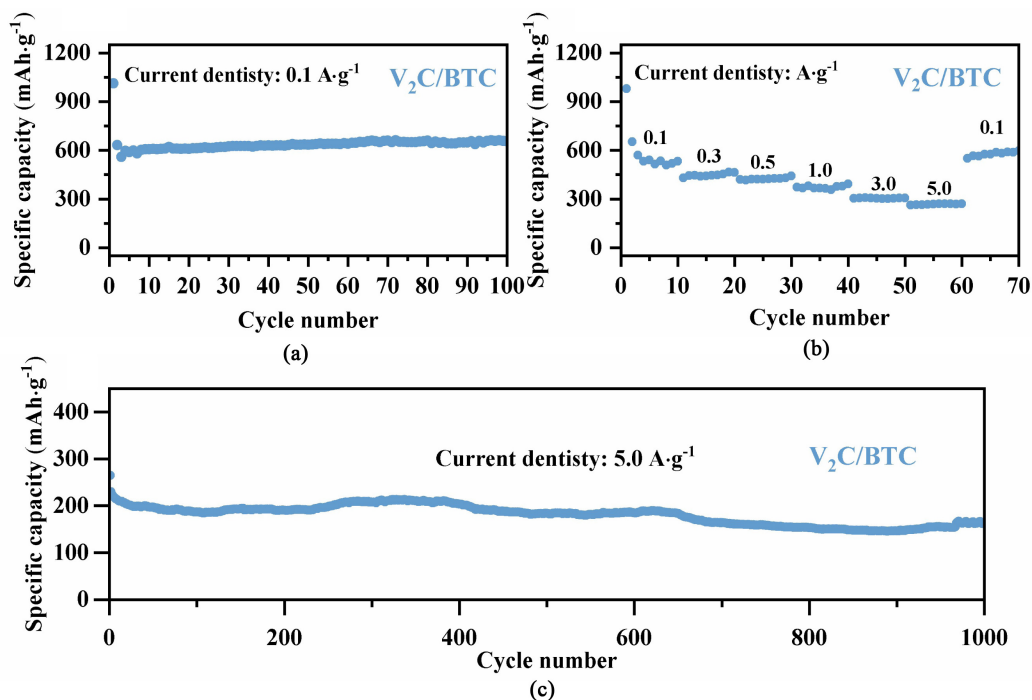


Figure 6. Electrochemical characterizations of V₂C/BTC electrodes. (a) V₂C/BTC cycle image at 0.1 A·g⁻¹ current density; (b) rate performance of V₂C/BTC at different current densities; (c) Long cycle image of V₂C/BTC at 5 A·g⁻¹ current density

图 6. V₂C/BTC 电极的电化学性能 (a) V₂C/BTC 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的循环图像; (b) V₂C/BTC 在不同电流密度下的倍率性能; (c) V₂C/BTC 在 5 A·g⁻¹ 电流密度下的长循环图像

众所周知, 材料的电化学容量与可以可逆的插入与脱出的 Li⁺ 数量有关, 同时 Li⁺ 在材料中扩散速率决定了电极材料的倍率能力。BTC 分子的插入不仅可以提高复合材料的结构稳定性, 还可以扩大层间距, 使得 V₂C 表面暴露出更多的活性位点, 与此同时更大的层间距离也有利于材料以更大的电流密度下进行充放电, 进而增强材料的倍率性能。图 6(a) 为 V₂C/BTC 材料在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的循环 100 圈的图像, 其首圈容量为 1012 mAh·g⁻¹ 循环三圈以后维持在 595 mAh·g⁻¹, 第 100 圈的比容量为 663.4 mAh·g⁻¹ 这是由于在循环的过程中材料不断被活化导致的。与之相比的是纯 V₂C 电极, 在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下可以展现出 296 mAh·g⁻¹ 的比容量[9]。如图 6(b) 所示 V₂C/BTC 和 V₂C 在不同电流密度下的倍率能力如图 6(b) 所示 V₂C/BTC 在 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 A·g⁻¹ 电流密度下容量分别为 531.8, 463.6, 441.1, 306, 270 mAh·g⁻¹ 值得注意的是在不同电流密度下循环过后, 当电流密度回到 0.1 A·g⁻¹ 后复合材料依然表现出 598.5 mAh·g⁻¹ 的比容量, 相比于第二圈的 652 mAh·g⁻¹, 其容量保持率在 91.7%。众所周知, 高容量保持率依托于材料的稳定结构, 而 BTC 分子的连接约束了 Li⁺ 进入 V₂C 层间时的层间膨胀, 有利于电极表面形成稳定的固体电解质膜(SEI)膜, 进而提高容量保持率。在图 6(c) 所展示的是材料在 5 A·g⁻¹ 电流密度下的循环 100 圈的图像 V₂C/BTC 材料在 5 A·g⁻¹ 的大电流密度下循环 1000 圈后可以保持 163.5 mAh·g⁻¹ 的比容量。以上电化学测试结果表明了通过分子焊接方法将 BTC 连接到层间后, V₂C/BTC 材料暴露出更多的活性位点, 这提高了电极材料的 Li⁺ 存储能力。同时被扩大的层间可以使得 Li⁺ 更通畅的进入材料, 进而提高了材料的倍率性能。

4. 结论

综上所述, 通过 V₂C 氮化后再与 BTC 分子脱水缩合的方式, 我们成功地将 BTC 分子固定在 V₂C 层

间, 构建形成的 V_2C/BTC 具有稳定的二维层状结构。相比于纯 V_2C 材料, 复合材料层间距离更大, 这缓解了层与层堆垛所导致的活性位点下降, 并且有助于提高材料的倍率性能, 同时在一定程度上限制了材料在充放电过程中的膨胀与收缩。这些优点使得 V_2C/BTC 展现出了优秀的 Li^+ 存储能力。具体来讲 V_2C/BTC 在半电池测试中以 $0.1 A \cdot g^{-1}$ 的电流密度循环 100 次后表现出 $663.4 mAh \cdot g^{-1}$ 的高比容量。此外, V_2C/BTC 具有高倍率的 Li^+ 存储能力, 当电流密度从 $0.1 A \cdot g^{-1}$ 增加到 $5 A \cdot g^{-1}$ 时, 其容量从 $531.8 mAh \cdot g^{-1}$ 下降到 $270 mAh \cdot g^{-1}$, 容量保持率为 50.7%。因此, 本文所提出 BTC 分子与氮化后的 V_2C 进行分子焊接是有效的改性策略, 可以提高材料的 Li^+ 存储的性能, 并且对其他 MXene 与 BTC 分子的复合提供一定的指导。

参考文献

- [1] Zeng, X., Li, M., Abd El-Hady, D., *et al.* (2019) Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1900161. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900161>
- [2] Naguib, M., Barsoum, M.W. and Gogotsi, Y. (2021) Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2103393. <https://doi.org/10.1002/adma.202103393>
- [3] Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., *et al.* (2014) Investigations on V_2C and V_2CX_2 ($X = F, OH$) Monolayer as a Promising Anode Material for Li Ion Batteries from First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 24274-24281. <https://doi.org/10.1021/jp507336x>
- [4] Liu, M., Zhang, B., Zhang, Y., *et al.* (2021) Regulating Interlayer Spacing with Pillar and Strain Structures in TiC MXene Layers by Molecular Welding for Superior Alkali Metal Ion Storage. *Materials Today Energy*, **22**, Article ID: 100832. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100832>
- [5] Liu, M., Zhang, D., Liu, B., *et al.* (2022) Boosting the Alkali Metal Ions Storage Performance of Layered Nb_2C with a Molecular Welding Strategy. *Naon Energy*, **103**, Article ID: 107795. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107795>
- [6] Tian, Y., Que, W., Luo, Y., *et al.* (2019) Surface Nitrogen-Modified 2D Titanium Carbide (MXene) with High Energy Density for Aqueous Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 5416-5425. <https://doi.org/10.1039/C9TA00076C>
- [7] Zhang, Y.S., Zhang, B.M., Hu, Y.X., *et al.* (2020) Diamine Molecules Double Lock-Link Structured Graphene Oxide Sheets for High-Performance Sodium Ions Storage. *Energy Storage Materials*, **34**, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.021>
- [8] Zhang, B.M., Zhang, Y.S., Liu, M.C., *et al.* (2021) Chemical Welding of Diamine Molecules in Graphene Oxide Nano-sheets: Design of Precisely Controlled Interlayer Spacings with the Fast Li^+ Diffusion Coefficient toward High-Performance Storage Application. *Electrochimica Acta*, **380**, Article ID: 138114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138114>
- [9] Zhang, X., Zhang, T., Xiao, J., *et al.* (2023) Highly Stable Few-Layer V_2CTx MXene/Carbon Nanotube Structure with Restrained Restacking for Lithium Ion Storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, **630**, 502-511. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.038>