

一步法制备锆/MXene 复合材料及其作为 锂离子电池负极的研究

郭丝霖^{1,2}, 康 帅^{1,2}, 陆文强^{1,2}

(1. 中国科学院 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714; 2. 中国科学院大学, 重庆 400714)

摘 要: 通过化学溶液法一步制备锆/MXene 复合材料, 在 MXene 表面均匀负载了锆金属纳米颗粒。采用 SEM 和 TEM 对 Ge/MXene 复合材料进行了微观形貌分析, 探索了复合材料的形成过程, 结果表明, Ge/MXene 复合材料是二维结构形貌, 其元素分布均一。用 Ge/MXene 复合材料制备了电极, 并组装成纽扣电池进行充放电性能测试, 对电池的比容量、倍率、循环稳定性进行了系统分析。测试结果表明, Ge 含量为 50% 时的电化学性能最佳, 0.2C 下第 5~100 圈的容量稳定在 1200 mAh/g, 载量为 1 mg/cm²; 载量提高到 2 mg/cm² 时的比容量依然能达到 450 mAh/g。

关 键 词: MXene; 锆纳米颗粒; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Ge Nanoparticles in MXene Sheets: One-step Synthesis and Highly Improved Electrochemical Property in Lithium-ion Batteries

GUO Si-Lin^{1,2}, KANG Shuai^{1,2}, LU Wen-Qiang^{1,2}

(1. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: Ge nanoparticles were synthesized uniformly on MXene sheets *via* a one-step chemical solution method. Morphology of Ge/MXene was characterized by SEM and TEM. Formation process and optimized synthesis condition was analyzed carefully. Ge/MXene was used as anode for lithium-ion batteries. Their electrochemical performances, including capacity, rate and cycling stability, were tested and evaluated. Ge/MXene exhibited a greatly improved capacity of 1200 mAh/g during the first hundred cycles at 0.2C with a loading of 1 mg/cm². A capacity of 450 mAh/g at a higher loading of 2 mg/cm² was obtained after 100 cycles. The excellence in electrochemistry is attributed to the high conductivity of MXene and its accommodable interlayer space.

Key words: MXene; Ge nanoparticles; lithium-ion batteries; anode materials

目前, 锂离子电池主导着电子器件的供能市场, 并且迅速向电网、汽车等领域渗透, 具有高能量、高功率的长寿命型锂离子电池将在今后较长时间内与

全社会民众的生产、生活密切相关^[1-6], 开发大容量、高倍率、长寿命、低成本的电极材料是备受关注的研究领域之一^[7-9]。传统负极材料石墨的理论容量仅

收稿日期: 2019-04-18; 收到修改稿日期: 2019-07-19

基金项目: 中国科学院青年创新促进会(2019374); 中国科学院重庆绿色智能技术研究院青年创新基金(Y82A240H10); 重庆市留学归国人员创新创业支持计划(cx2018152) Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (2019374); CCIGIT Young Innovators Awards (Y82A240H10); Chongqing Innovators Program for Returned Overseas Scholars (cx2018152)

作者简介: 郭丝霖(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: guosilin@cigit.ac.cn
GUO Si-Lin (1995-), female, Master candidate. E-mail: guosilin@cigit.ac.cn

通讯作者: 康 帅, 助理研究员. E-mail: kangshuai@cigit.ac.cn
KANG Shuai, lecturer. E-mail: kangshuai@cigit.ac.cn

372 mAh/g, 其提供的能量密度有限(约 150 Wh/kg, 250 Wh/L)且成本高(\$200~300 kW/h), 越来越难以满足世界各地能源系统的迅速转型和人们对储能器件的依赖^[10-12]。许多新型负极材料有较大的理论容量, 然而由于大量锂离子的嵌入使得这些材料的体积变化较大, 例如 Si (理论容量 4200 mAh/g, 体积膨胀率约 400%)^[13], Ge (理论容量 1626 mAh/g, 体积膨胀率约 260%)^[14], Sn (理论容量 993 mAh/g, 体积膨胀率约 260%)^[15]。与传统石墨不足 10% 的体积膨胀率相比, 高容量负极材料严重的体积膨胀给电池带来了新的问题。一方面, 固态电解质膜(SEI 膜)反复破裂, 并且为了保证电池正常工作, 避免负极与电解液直接接触, SEI 膜在负极材料表面破裂处重新生长, 持续消耗电流和锂离子, 从而导致电池中可循环锂不断减少, 造成电池库伦效率低、容量衰减等问题^[16-17]; 另一方面, 活性材料的粉化、电极脱粉, 虽然使用新型表面键合粘结剂能够较好地解决这一问题, 但是不可避免增加了成本, 而且难以实现高载量, 从而制约了高容量负极材料的规模化应用^[18]。导电材料支撑的结构设计, 包括引入无定形碳、石墨烯等载体材料。通常把活性纳米颗粒均匀分散在载体材料表面, 载体材料表面通常带有缺陷或羧基和羟基等化学基团, 这些基团能通过非共价键或化学键促使纳米颗粒固定在载体表面, 从而有效防止纳米颗粒的团聚。载体材料不仅有定域作用, 还提高了电极的导电性^[19]。

MXene 是 MAX 相刻蚀掉中间层金属“A”所形成的层状材料^[20-22], MXene 被证明有优异的力学、热学和电学性能^[23-26], 且作为支撑材料表现出很好的锂离子储存性能^[27-31]。另外, 在金属材料中, 锆被认为是一种颇有潜力的负极材料^[32-35], 其脱嵌锂电位低(<0.5 V vs. Li⁺/Li), 理论容量高达 7360 mAh/cm³ (1626 mAh/g)^[14]。锆的锂离子扩散能力强(是硅的 400 倍)^[36], 理论上可以满足 1000C 的充放电倍率^[37-38]; 由于其低的带隙(0.6 eV), 锆的本征电导性能也比硅高^[39]。因此, 锆是最有潜力的能提供高能量、高功率的活性材料之一。

本工作用一步法制备了 Ge/MXene 复合材料, 将 Ge 纳米颗粒均匀负载于 MXene 片层上, 研究其作为锂离子电池负极的充放电性能。该材料显示出优异的锂离子脱嵌性能, 具有较高的能量密度、良好的倍率性能和循环稳定性。

1 实验方法

1.1 一步法制备 Ge/MXene 复合材料

将 500 mg MAX (Ti₃AlC₂)加入到 100 mL HF 溶

液中(5%), 超声搅拌 10 h。然后离心、过滤、清洗到中性, 得到 MXene 粉末。

将 3.2 mmol NaBH₄ 溶于 10 mL 去离子水(4 °C)中, 形成溶液 A。将 72 mg GeO₂ 加入 5.0 mL NaOH 水溶液(0.15 mol/L), 充分搅拌至溶解后加入 0.5 mL HCl 溶液(0.5 mol/L)。搅拌 3 min 后加入 2.5 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 50 mg MXene (或者改变 MXene 含量做对比), 超声 15 min 混合均匀, 形成溶液 B。将 A 溶液逐滴加入 B 溶液, 室温反应 3 h。将溶液过滤干燥得到黑色粉末, 并在管式炉中 500 °C 下退火 3 h (或者改变退火时间做对比), 保护气体为氩气或者氢气, 升降温速率为 10 °C/min。待管式炉降到室温后得到 Ge/MXene 的复合材料。

1.2 材料的表征

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD, 铜靶, λ=0.15406 nm)对样品进行物相分析, 采用热场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi JSM-7800F 型)以及透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200S G2 型)表征样品的形貌。

1.3 电池的组装和测试

以 Ge/MXene 材料作为活性物质、Super C65 作为导电剂, 研磨 3 min 使二者均匀混合。同时, 聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂, 将其加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 40 °C 下搅拌至 PVDF 完全溶解。然后, 把活性物质和导电剂的混合粉末加入 PVDF 的 NMP 溶液中, 搅拌 10 h, 形成均匀混合的浆料, m(活性物质):m(导电剂):m(粘结剂)=8:1:1。将上述浆料用刮刀涂覆到干净的铜箔上, 铜箔为集流体。在 120 °C 真空干燥箱中干燥 10 h, 采用切片机制成直径为 14 mm 的圆片, 作为电极。以金属锂片(深圳科晶, 直径为 16 mm)为对电极, 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(体积比为 1:1:1)为电解液, 微孔聚乙烯膜(Celgard 2400)为隔膜, 在高纯氩气气氛的手套箱中组装成扣式电池(2023 型)。采用新威尔电池测试系统(BTS 4000, 深圳新威尔)对扣式电池进行充放电测试。

2 结果与分析

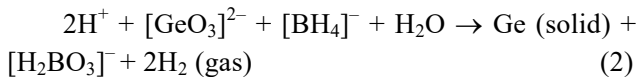
2.1 反应过程分析

在 Ge 的制备过程中, 反应大致分为两个步骤。

第一步, GeO₂ 溶于过量 NaOH 溶液中, 形成溶于水的 Na₂GeO₃, 化学反应如下:



第二步, 加入 NaBH_4 后生成 Ge 和少量 $\text{Ge}(\text{OH})_2$, 化学反应如下:



在此过程中会生成不完全还原的深黄色中间产物 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 。

MXene 片在上述反应过程中作为反应场所, 退火后最终得到 Ge/MXene 的复合材料, Ge 颗粒均匀分布在 MXene 片层上。作为锂离子电池负极材料时, MXene 既作为导电通道, 又能隔离 Ge 颗粒, 防止其在锂离子脱嵌过程中快速聚合长大。

2.2 晶型分析

图 1 是 XRD 图谱, 可以看到, 经过 HF 刻蚀, MAX 相的(104)晶面消失, 即其中间 Al 层被刻蚀掉, (002)晶面略向左移动, MAX 相转变为 MXene 相。与 Ge 复合后 2θ 为 27.280° 、 45.299° 、 53.668° 的衍射峰, 分别对应 Ge(PDF# 89-4164)的(111)、(220)、(311)晶面, Ge 有很好的结晶度。

2.3 形貌分析

图 2 是在氩气中 450°C 退火 2 h 后制备得到的 Ge/MXene 的 SEM 照片。图 2(a)可以看到样品是片层结构, 每个较厚的片层是由更薄的片层组合而成, 如图 2(b), 是典型的 MXene 片层结构。

图 3 是上述 Ge/MXene 的 TEM 照片。图 3(a)是低倍 TEM 照片, 可以看到 Ge 纳米颗粒均匀分布在 MXene 片层上, 并无明显的团聚现象。在图 3(b)中可以看到典型的 MXene 层形貌, 层间距是 1 nm 到 1.6 nm 左右。图 3(c)是 Ge 的高分辨照片, 照片中 30 nm 左右的 Ge 纳米颗粒被约 3 nm 的碳层包覆, 这有利于进一步增加 Ge 的导电性, 特别是可以使得锂离子脱嵌过程中 Ge 颗粒外层的 SEI 膜更为均

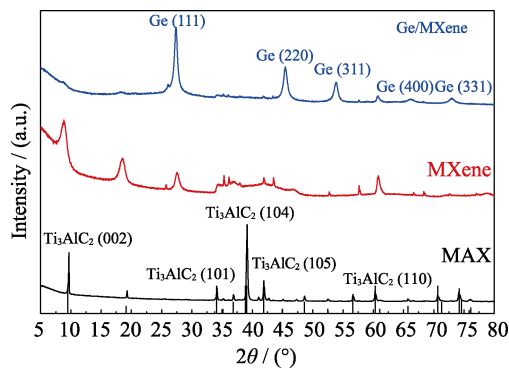


图 1 MAX(黑色)、MXene(红色)和 Ge/MXene(蓝色)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MAX (black), MXene (red) and Ge/MXene (blue)

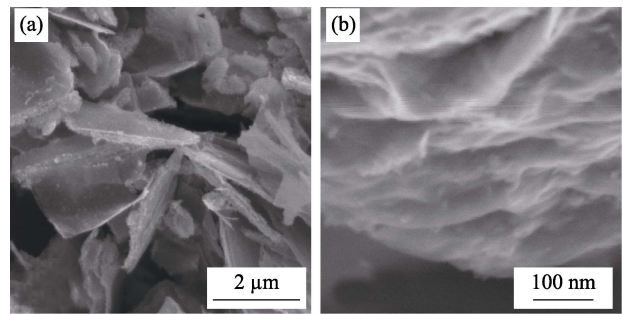


图 2 Ge/MXene 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ge/MXene

(a) Low-magnification; (b) High-magnification

匀, 有利于提高材料的循环稳定性。碳来源于聚乙烯吡咯烷酮(PVP), PVP 既起到了还原过程中分散纳米颗粒的作用, 又能在后续退火过程中被碳化。图 3(d)是 HADDF 照片, 图 3(e~g)是对应的元素面分布图, 进一步说明 Ge 颗粒在 MXene 片层上的均匀分布。

2.4 退火过程中的保温时间对形貌的影响

化学法制备得到的 Ge 有不稳定的中间产物黏附, 而这些中间产物会严重影响样品的导电性, 且在锂离子脱嵌过程中消耗大量锂, 大幅降低电极的可逆容量。退火能够进一步还原中间产物, 并增加 Ge 的结晶程度。然而, 如果退火时间太长, 会造成 Ge 纳米颗粒的显著再结晶生长; 如果退火时间太短则达不到上述有益作用, 因此, 本工作研究了退火时间对 Ge/MXene 复合材料的影响情况。图 4(a)是不同退火时间所得样品的 XRD 谱图, 随着退火时间的加长, Ge 的峰越来越明显和尖锐, 20° 到 35° 的宽峰逐渐消失, 代表样品中的非晶材料越来越少。如图 4(b~c), 退火 0.5 h 后, 颗粒为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 尺度, 是还原过程中的中间产物分解, 因中间产物的黏附作用, Ge 和 MXene 都被包裹在溶胶中; 当退火时间达到 1.5 h 的时候, 一部分溶胶被还原成纳米颗粒, 样品含有大量的 200 nm 左右尺度的颗粒, 也有 $10\sim 50\ \text{nm}$ 的小颗粒, 大颗粒是还原过程中的中间产物, 小颗粒是已还原的 Ge 颗粒, 如图 4(d~e); 当退火时间到 3 h 的时候, 如图 4(f), 样品绝大多数是 $10\sim 50\ \text{nm}$ 的小颗粒, 几乎全部溶胶被还原成 Ge 纳米颗粒。因此, 选择退火时间 3 h。

2.5 电化学性能

图 5(a)是不同倍率下首圈的充放电曲线, 充放电窗口是 0.01 V 到 2.5 V, 可以看到 Ge/MXene 复合材料的放电平台电位在 0.2 V 到 0.3 V, 充电平台在 0.5 V 左右。随着倍率的升高, 充放电容量逐渐减小, 且倍率大到 2.0C 时容量显著降低。将 Ge/MXene 复合材料中 Ge 的比例从 50%提高到 75%, 从图 5(b)

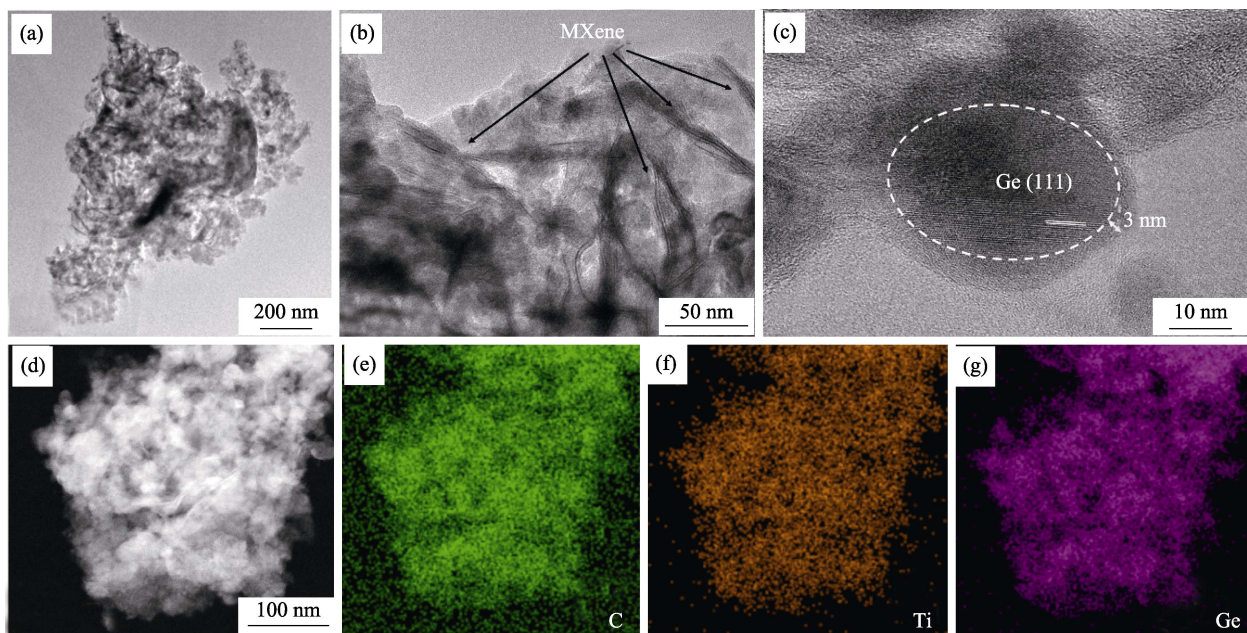


图 3 Ge/MXene 形貌分析

(a~c) Ge/MXene 的 TEM 照片; (b) 低倍 TEM 照片, 图中的箭头指向明显的 MXene 片层; (c) 高倍 TEM 照片, Ge 颗粒被薄层碳包裹; (d) Ge/MXene 的 HADDF 照片, 以及 (e) C、(f) Ti 和 (g) Ge 的 EDS 面分布图

Fig. 3 Morphology with analysis of Ge/MXene

(a-c) TEM image of Ge/MXene; (b) Low magnification TEM image, the arrows points to typical MXene layers; (c) High magnification TEM image and thin carbon layer around Ge nanoparticle; (d) HADDF image of Ge/MXene; EDS mappings of (e) C, (f) Ti and (g) Ge

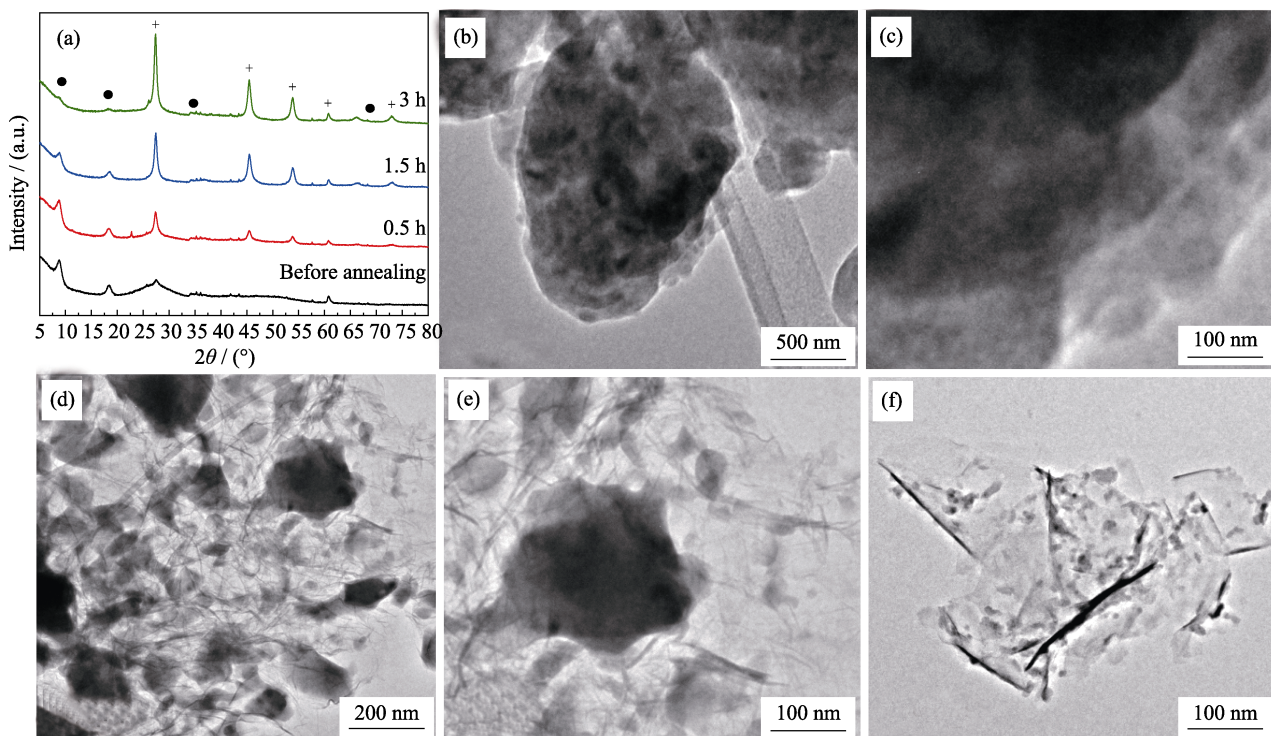


图 4 不同退火时间制备的 Ge/MXene 的 (a) XRD 图谱和 (b~f) TEM 照片

Fig. 4 XRD patterns (a) of Ge/MXene with different annealing time and their TEM images (b-c) 0.5 h; (d-e) 1.5 h; (f) 3 h. Peaks marked with solid circles are from MXene and with cross are from Ge

的倍率性能曲线中可以看到, 随着 Ge 含量的增加, Ge 的比容量和倍率都有所下降, 这是因为复合材料中 Ge 越多, 锂离子脱嵌过程中材料的体积变化越

大, 电极结构在充放电过程中的稳定性越差。

如图 5(c) 是 Ge/MXene 复合材料的交流阻抗测试结果, Ge 含量是 75% 的 Ge/MXene 材料比 Ge 含

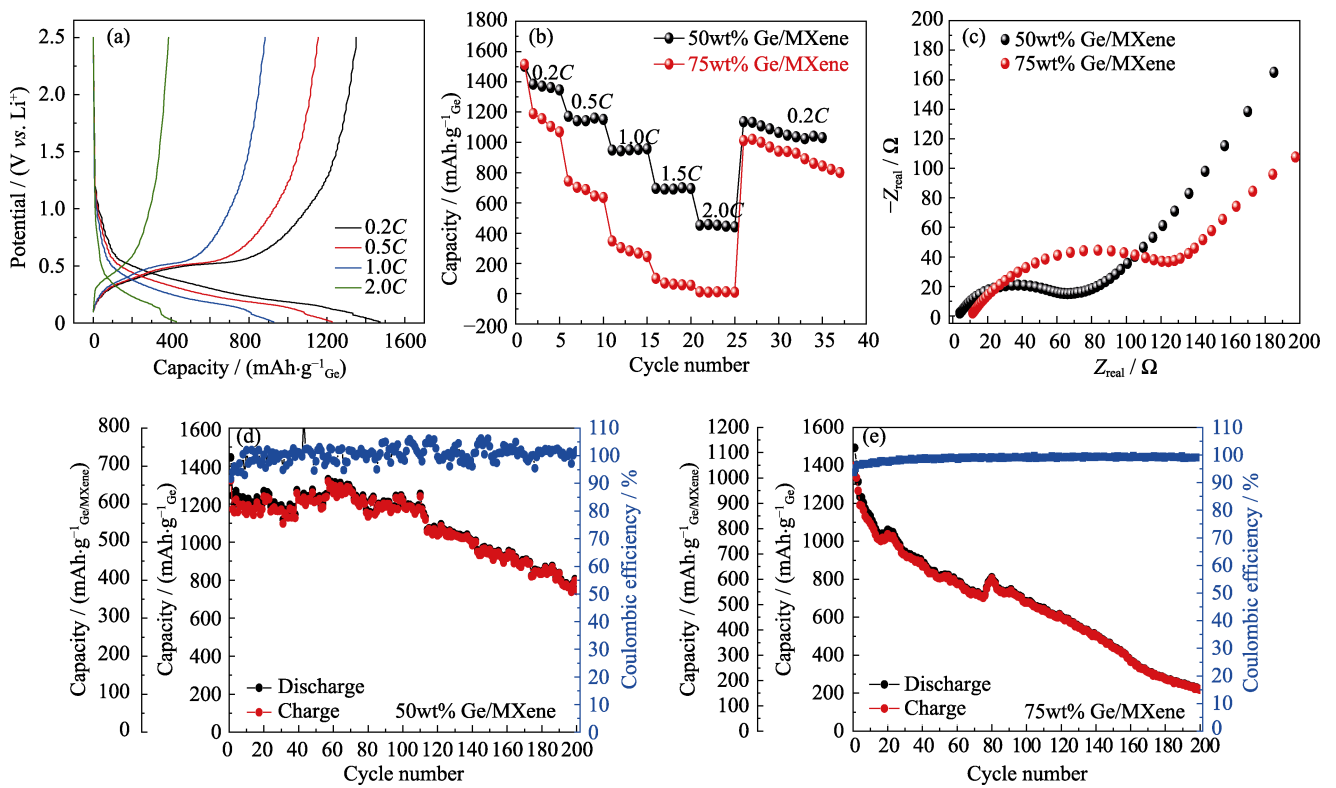


图 5 (a)Ge/MXene 在不同倍率下的充放电曲线; 不同 Ge 含量的(b)倍率性能和 (c)交流阻抗图谱; 不同 Ge 含量的循环稳定性能(d)50wt%和(e)75wt%

Fig. 5 (a) Charge-discharge curves of Ge/MXene at different rate; (b) Rate performance, (c) EIS curves, and cycling performance of Ge/MXene with different Ge content ((d) 50wt% and (e) 75wt%)

量是 50%的 Ge/MXene 材料阻抗大且扩散慢。MXene 不仅能够提高材料的导电性, 从而明显减小电荷转移阻抗; 而且增加了 Ge 纳米颗粒和电解液的接触面积, 缩短了锂离子的扩散路径。

图 5(d~e)是 0.2C 下循环稳定性的对比曲线。对于 Ge 含量是 50%的 Ge/MXene 材料, 如图 5(d), 从第 5 圈到 110 圈, 容量基本稳定在 1200 mAh/g; 110 圈以后, 容量呈明显下降趋势, 到 200 圈时, 容量已下降到 800 mAh/g, 是第 110 圈的 65%。与此同时, Ge/MXene 的容量从 600 mAh/g 降到 400 mAh/g。该 Ge/MXene 复合材料在 MXene 片层的缓冲下, 前 100 圈能维持结构的稳定, 但随着体积不断地膨胀/收缩, Ge 颗粒在电化学过程中团聚, 最后由于内部应力作用破碎、分裂, 甚至从 MXene 上脱落下来; 且 SEI 膜的不断增厚导致颗粒与颗粒之间的完全隔离, 造成活性材料的流失或者失活, 从而导致容量的逐渐衰减。对于 Ge 含量为 75%的 Ge/MXene 材料, 如图 5(e), MXene 片层的缓冲作用相对较弱, 因此容量从第 1 圈开始一直呈衰减趋势, 100 圈后降到 700 mAh/g, 200 圈后降到 200 mAh/g, 而 Ge/MXene 的容量从 1000 mAh/g 降到 150 mAh/g。

众所周知, 活性材料的载量对容量、倍率和循

环稳定性能有很大的影响。载量越大, 锂离子的脱嵌路径越长, 从而导致电极的比容量越低, 倍率性能越差, 循环稳定性能越差。研究了 Ge/MXene 复合材料的载量对电化学性能的影响情况, 如图 6。上述电化学性能的载量是 1 mg/cm², 载量提高到 2 和 3 mg/cm² 时, 其比容量从 1100 mAh/g 分别下降到了 450 和 200 mAh/g。

对照上述图 4 中不同退火时间制备的 Ge/MXene 复合材料, 进一步研究了其充放电性能, 如图 7。退火温度为 0.5 h 时, Ge 和 MXene 大都被包裹在溶胶中, 锂离子不容易与 Ge 接触, 因此表现出很低的容

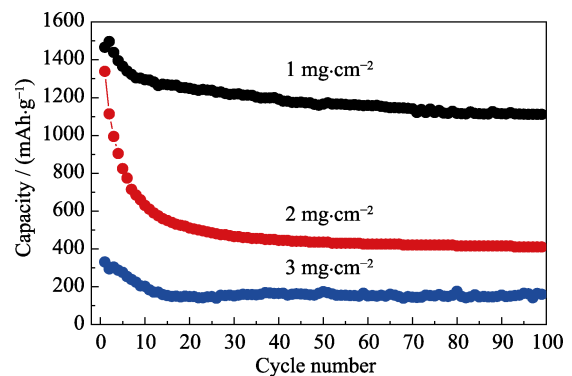


图 6 不同载量的 Ge/MXene 的循环稳定性能
Fig. 6 Cycling performance of Ge/MXene with different loadings

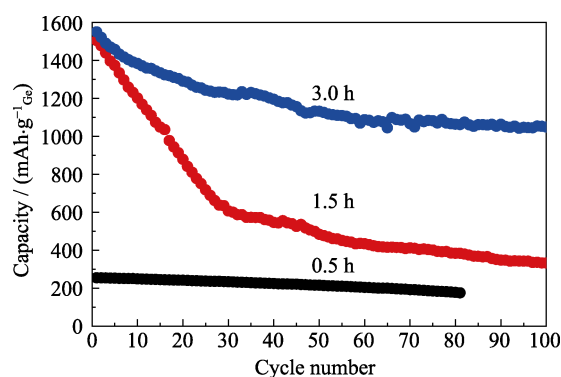


图 7 不同退火时间的 Ge/MXene 的循环稳定性能

Fig. 7 Cycling performance of Ge/MXene with different annealing time

量; 当退火时间达到 1.5 h 时, 大部分溶胶被还原成 Ge 纳米颗粒, 但仍有部分溶胶黏附在材料的外表面, 严重影响了 SEI 膜的稳定性, 导致容量急速降低; 当退火时间到达 3 h 时, 几乎全部溶胶被还原成纳米颗粒, 表现出最高的比容量和最好的循环稳定性能。

3 结论

采用一步法制备了 Ge/MXene 复合材料, 通过化学溶液法在 MXene 片层上均匀生长了直径为 30 nm 左右的 Ge 纳米颗粒, 结合高温热处理除去杂质和中间相溶胶。Ge/MXene 复合材料表现出优异的锂离子脱嵌性能, 在 0.2C 下 100 圈后的容量可达 1100 mAh/g, 这归因于: 1) MXene 的良好导电性和快速传输锂离子特性; 2) 3 nm 左右的薄层碳包裹的 Ge 纳米颗粒, 不仅能改善 Ge 表面 SEI 膜的形成, 而且有利于与 MXene 的良好接触, 对稳定电极材料有重要作用。该工作首次将 Ge 金属与 MXene 二维材料复合, 并用于储能电池的研究, 对金属/MXene 复合材料制备和在锂离子电池中的应用有一定的参考价值。

参考文献:

[1] LIU T, LIN L, BI X, *et al.* *In situ* quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery. *Nat. Nanotechnol.*, 2019, **14**(1): 50–56.
 [2] JEZOWSKI P, CROSNIER O, DEUNF E, *et al.* Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt. *Nat. Mater.*, 2017, **17**(2): 167–173.
 [3] TONG X, ZHANG F, CHEN G, *et al.* Core-shell aluminum@carbon nanospheres for dual-ion batteries with excellent cycling performance under high rates. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(6): 1701967.
 [4] NAYAK P K, ERICKSON E M, SCHIPPER F, *et al.* Review on challenges and recent advances in the electrochemical performance of high capacity Li- and Mn-rich cathode materials for Li-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(8): 1702397.
 [5] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries. *Chem. Rev.*, 2018, **118**(23): 11433–11456.

[6] DING J, HU W, PAEK E, *et al.* Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium. *Chem. Rev.*, 2018, **118**(14): 6457–6498.
 [7] DENG J, BAE C, MARCICKI J, *et al.* Safety modelling and testing of lithium-ion batteries in electrified vehicles. *Nat. Energy*, 2018, **3**(4): 261.
 [8] YANG Z, GU L, HU Y, *et al.* Atomic-scale structure-property relationships in lithium ion battery electrode materials. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2017, **47**(1): 175–198.
 [9] SUN Y, LIU N, CUI Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2016, **1**(7): 16071.
 [10] SCHMIDT O, HAWKES A, GAMBHIR A, *et al.* The future cost of electrical energy storage based on experience rates. *Nat. Energy*, 2017, **2**(8): 17118.
 [11] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, *et al.* Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2018, **3**(1): 16–21.
 [12] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**(4): 16013.
 [13] CHAN C K, PENG H, LIU G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(1): 31–35.
 [14] MO R, ROONEY D, SUN K, *et al.* 3D Nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 13949.
 [15] LIU Z, YU Q, ZHAO Y, *et al.* Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(1): 285–309.
 [16] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
 [17] MA J, SUNG J, HONG J, *et al.* Towards maximized volumetric capacity via pore-coordinated design for large-volume-change lithium-ion battery anodes. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 475.
 [18] KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, *et al.* A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, **334**(6052): 75–79.
 [19] WU Z, REN W, WEN L, *et al.* Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3187–3194.
 [20] GOGOTSI Y. Transition metal carbides go 2D. *Nat. Mater.*, 2015, **14**(11): 1079–1080.
 [21] NAGUIB M, HALIM J, LU J, *et al.* New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(43): 15966–15969.
 [22] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
 [23] FU Z, ZHANG Q, LEGUT D, *et al.* Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide. *Phys. Rev. B*, 2016, **94**(10): 104103.
 [24] WENG H, RANJBAR A, LIANG Y, *et al.* Large-gap two-dimensional topological insulator in oxygen functionalized MXene. *Phys. Rev. B*, 2015, **92**(7): 075436.
 [25] ZHAO S, KANG W, XUE J. Manipulation of electronic and magnetic properties of M₂C (M=Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr) monolayer by applying mechanical strains. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(13): 133106.
 [26] MA Z, HU Z, ZHAO X, *et al.* Tunable band structures of het-

- erostructured bilayers with transition-metal dichalcogenide and MXene monolayer. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(10)**: 5593–5599.
- [27] LIANG X, GARSUCH A, NAZAR F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54(13)**: 3907–3911.
- [28] ZHAO X, LIU M, CHEN Y, *et al.* Fabrication of layered Ti_3C_2 with an accordion-like structure as a potential cathode material for high performance lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(15)**: 7870–7876.
- [29] LUO J, TAO X, ZHANG J, *et al.* Sn^{4+} ion decorated highly conductive Ti_3C_2 MXene: promising lithium-ion anodes with enhanced volumetric capacity and cyclic performance. *ACS Nano*, 2016, **10(2)**: 2491–2499.
- [30] LIAN P, DONG Y, WU Z, *et al.* Alkalized Ti_3C_2 MXene nanoribbons with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium and potassium ion batteries. *Nano Energy*, 2017, **40**: 1–8.
- [31] DONG Y, ZHENG S, QIN J, *et al.* All-MXene-based integrated electrode constructed by Ti_3C_2 nanoribbon framework host and nanosheet interlayer for high-energy-density Li-S batteries. *ACS Nano*, 2018, **12(3)**: 2381–2388.
- [32] MEDVEDEV A G, MIKHAYLOV A, GRISHANOV A, *et al.* GeO_2 thin film deposition on graphene oxide by the hydrogen peroxide route: evaluation for lithium-ion battery anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(10)**: 9152–9160.
- [33] LI D, WANG H, LIU H, *et al.* A new strategy for achieving a high performance anode for lithium ion batteries-encapsulating germanium nanoparticles in carbon nanoboxes. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(5)**: 1501666.
- [34] GAO C, KIM N, VILLEGAS R, *et al.* Germanium on seamless graphene carbon nanotube hybrids for lithium ion anodes. *Carbon*, 2017, **123**: 433–439.
- [35] ZHANG W, PANG H, SUN W, *et al.* Metal-organic frameworks derived germanium oxide nanosheets for large reversible Li-ion storage. *Electrochem. Commun.*, 2017, **84**: 80–85.
- [36] FULLER C S, SEVERIENS J C. Mobility of impurity ions in germanium and silicon. *Phys. Rev.*, 1954, **96(1)**: 21–24.
- [37] GRAETZ J, AHN C C, YAZAMI R, *et al.* Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151(5)**: A698–A702.
- [38] LIU X H, HUANG S, PICRAUX S T, *et al.* Reversible nanopore formation in Ge nanowires during lithiation–delithiation cycling: an *in situ* transmission electron microscopy study. *Nano Lett.*, 2011, **11(9)**: 3991–3997.
- [39] WANG D, CHANG Y, WANG Q, *et al.* Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126(37)**: 11602–11611.