

表面端基卤化 Ti_3C_2 MXene 应用于锂离子 电池大容量电极材料的研究

肖美霞¹, 李苗苗¹, 宋二红², 宋海洋¹, 李钊¹, 毕佳颖¹

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: MXenes 以其优异的比表面积、高导电率和组分可调性而受到广泛研究, 并用作高效锂离子电池的电极材料。然而, 其有限的存储容量以及锂离子扩散引起的剧烈晶格膨胀限制了 MXenes 作为电极材料的应用。本研究设计了具有代表性的 MXene 材料卤化(氟化、氯化或溴化)- Ti_3C_2 。采用基于密度泛函理论的范德瓦耳斯修正的第一性原理计算方法研究了表面端基($T=F^-$ 、 Cl^- 和 Br^-)修饰对锂离子电池中 Ti_3C_2 负极的原子结构、电学性质、力学性质以及电化学性能的影响。研究表明, $Ti_3C_2T_2$ 单层具有良好的结构稳定性、力学性质和导电性质。相比 $Ti_3C_2F_2$ 和 $Ti_3C_2Br_2$, $Ti_3C_2Cl_2$ 单层具有较大的弹性模量(沿二维薄膜两个方向的弹性模量分别为 321.70 和 329.43 N/m)、较低的锂离子扩散势垒(0.275 eV)、开路电压(0.54 V)和较大的理论存储容量(化学计量比为 $Ti_3C_2Cl_2Li_6$ 时达 674.21 mA·h/g), 这表明 $Ti_3C_2Cl_2$ 单层作为锂电池电极具有良好的安全稳定性和充放电速率。此外, 端基氯化扩大了层间距, 进而提高了 $Ti_3C_2Cl_2$ 中锂离子的可穿透性和快速充放电速率。本研究表明, 表面氯化的 Ti_3C_2 纳米薄膜是一种很有前途的锂电池负极材料, 为其它的 MXenes 基电极材料设计与开发提供了重要的设计思路。

关键词: MXenes; Ti_3C_2 ; 表面端基修饰; 第一性原理计算; 锂离子电池负极; 层间距

中图分类号: TM911 文献标志码: A

Halogenated Ti_3C_2 MXene as High Capacity Electrode Material for Li-ion Batteries

XIAO Meixia¹, LI Miaomiao¹, SONG Erhong², SONG Haiyang¹, LI Zhao¹, BI Jiaying¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: MXenes have been widely studied for their excellent specific surface area, high conductivity and composition tunability, which have been used as a highly efficient electrode material for lithium-ion batteries (LIBs). However, limited storage capacity and severe lattice expansion caused by Li-ions diffusion restrict the application of

收稿日期: 2021-08-29; 收到修改稿日期: 2021-10-24; 网络出版日期: 2021-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(51801155); 陕西省自然科学基金(2021JZ-53); 上海市自然科学基金(21ZR1472900); 陕西省教育厅科研计划(21JK0848); 西安石油大学研究生创新项目基金(YCS20211059); 西安石油大学材料科学与工程学院西安市高性能油气田材料重点实验室项目

National Natural Science Foundation of China (51801155); Science Foundation of Shanxi Province, (2021JZ-53); Shanghai Natural Science Foundation (21ZR1472900); Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (21JK0848); Program for Graduate Innovation Fund of Xian Shiyou University (YCS20211059); Fund of Xi'an Key Laboratory of High Performance Oil and Gas Field Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University

作者简介: 肖美霞(1982-), 女, 副教授. E-mail: mxixiao@xsyu.edu.cn

XIAO Meixia (1982-), female, associate professor. E-mail: mxixiao@xsyu.edu.cn

通信作者: 宋二红, 副研究员. E-mail: ehsong@mail.sic.ac.cn; 宋海洋, 教授. E-mail: ygsfshy@sohu.com

SONG Erhong, associate professor. E-mail: ehsong@mail.sic.ac.cn; SONG Haiyang, professor. E-mail: ygsfshy@sohu.com

MXenes as electrode materials. Here, Ti_3C_2 MXenes with surface halogenation (fluorination, chlorination and bromination) as representative MXene materials were designed. Effects of surface functionalization on the atomic structures, electronic properties, mechanical properties, and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{F}, \text{Cl}$ and Br) anode in LIBs were investigated using first-principles calculations based on density functional theory with van der Waals correction. The results reveal that $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ MXenes exhibit metallic conductivity with improved structural stability and mechanical strength. Compared with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ exhibits the large elastic modulus (321.70 and 329.43 N/m along x and y directions, respectively), low diffusion barrier (0.275 eV), high open circuit voltage (0.54 eV), and storage capacity (674.21 mA·h/g) with stoichiometric ratio of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Li}_6$, which renders the enhanced rate performance and endures the repeated lattice expansion and contraction during the charge/discharge process. Moreover, surface chlorination yields expanded interlayer spacing, which can improve Li-ion accessibility and fast charge-discharge rate in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$. The research demonstrates that Cl^- terminated Ti_3C_2 is a promising anode material, and provides effective and reversible routes to engineering other MXenes as anode materials for LIBs.

Key words: MXenes; Ti_3C_2 ; surface end group modification; first-principles calculation; Li-ion battery anode; interlayer spacing

化石燃料引起的一系列能源和环境问题已成为当今人类面临的重大课题, 迫切需要开发有效能量转化和能量储存器件。锂离子电池具有高能量密度、高循环稳定性、无记忆效应等优点, 成为应用最广泛的商用能量储存器件。目前部分商业化的正负极活性材料, 如钴酸锂正极、石墨负极等在容量、倍率性能等方面都已接近发展极限, 但决定电池容量等性能的关键是正负极材料的容量。因而, 新型电极材料的开发和更新换代有可能为锂离子电池提供更大的发展空间。

2004年石墨烯^[1]的发现引发了科学家们对二维材料研究的热潮, 硅烯^[2-3]、锗烯^[4]、过渡金属硫化物^[5-6]等二维材料获得了广泛研究。2011年, 新型二维纳米材料 MXene^[7]极大地丰富了二维家族, 并且其结构可调和性质独特促使 MXene 迅速成为研究热点。目前已经发现了 30 多种 MXenes, 理论计算和实验研究发现, MXenes 与石墨烯的结构和性质相似。MXenes 主要由二维过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物组成, 化学式为 $\text{M}_{n+1}\text{XT}_x$ ($n = 1, 2, 3$), 其中, M 表示过渡金属元素, 如: $\text{Sc}, \text{Ti}, \text{Nb}$ 和 Zr 等; X 表示碳或氮; T_x 表示在合成过程中表面不可避免地存在的 $-\text{O}, -\text{F}, -\text{OH}$ 等官能团, x 表示官能团的数量^[8-9]。MXenes 具有优异的热稳定性、导电性能、光电性能、力学性能和理论存储容量^[10-14], 在储能、吸附和传感等领域展现出了良好的应用前景^[15-17]。

Ti_3C_2 作为一种典型的 MXene^[18-19], Li^+ 可以在其表面和层间吸附, 理论存储容量为 320 mA·h/g^[20], 与石墨(372 mA·h/g)相差不大^[21]。 Li^+ 在 Ti_3C_2 中迁移速度快、充放电速率高, 被广泛应用于锂离子电池

领域^[22]。实际上, 表面端基会使电导率增大, 而不含有任何表面端基的 Ti_3C_2 几乎不存在, 故 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有良好的倍率性能^[23]。尽管 Ti_3C_2 具有导电性能良好、锂离子扩散速度快、工作电压低及理论存储容量大等优点, 但在电化学反应过程中, 堆垛的 Ti_3C_2 会减少离子吸附位点, 增加离子扩散阻抗, 降低电极性能。因此 Ti_3C_2 应用于锂电池电极材料还需要扩大其层间距, 提高锂离子的存储容量和扩散速率。

本研究采用基于密度泛函理论的范德瓦耳斯修正的第一性原理方法, 系统研究了表面端基修饰对 Ti_3C_2 纳米材料存储容量和扩散势垒的影响。首先, 通过建立表面卤化的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ (T 分别表示 F, Cl 或 Br) 结构模型以及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 吸附锂的结构模型, 研究表面端基卤化对 Ti_3C_2 原子结构、电学性质和力学性质的影响。然后, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 电极表面锂离子吸附、迁移路径、开路电压和理论存储容量等方面进行计算, 以分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的电化学性能。最后, 对双层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 材料吸附原子结构、电学性质、力学性质及扩散势垒等方面进行研究, 为调控 Ti_3C_2 基锂离子电池负极材料的层间距和改善其电化学性能提供了有效的设计思路。

1 计算方法

基于密度泛函理论的第一性原理模拟方法已广泛应用于氧族元素、羟基等表面端基修饰的 MXenes 电化学性能的模拟研究^[24-26]。本研究采用基于密度泛函理论并考虑范德瓦耳斯修正的 Dmol³ 模块进行模拟计算^[27-29]。相关交换函数采用广义梯度近似(GGA)

和 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)来描述^[30]。核处理方法使用全电子相对论效应^[31]。基本设置使用双数字极化^[32]。布里渊区 k 点设置为 $9 \times 9 \times 1$ 。真空层设置为 2.0 nm, 避免层与层之间发生相互作用。在结构优化与性质计算中, 能量收敛公差、最大力收敛公差和最大位移收敛公差分别为 1.0×10^{-5} Ha、0.02 Ha/nm 和 0.0005 nm。关于锂离子在电极材料中扩散的计算, 最小能量路径由 LST/QST 方法确定, 均方根收敛公差为 0.02 Ha/nm^[33]。在模拟计算过程中, 超晶胞的晶格尺寸和形状进行了优化, 并且所有原子均完全弛豫。

为了评估 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的稳定性, 通过(1)式计算形成能:

$$E_f = (E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2} - mE_{\text{T}_2}/2 - E_{\text{Ti}_3\text{C}_2})/(m+1) \quad (1)$$

其中, $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2}$ 、 $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2}$ 和 E_{T_2} 分别表示表面端基修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 、原始的 Ti_3C_2 以及 T_2 分子的能量, m 表示 T 原子的数量。

负极材料中锂离子嵌入的开路电压(OCV)可以由公式(2)计算, 在液体电解质和固体电极中, 压力和熵值可以忽略不计, ΔG 可通过公式(3)进行计算。

$$\text{OCV} = -\Delta G/e \quad (2)$$

$$\Delta G = [E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2\text{Li}_x} - (x-y)E_{\text{Li}} - E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2\text{Li}_y}]/(x-y) \quad (3)$$

其中, $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2\text{Li}_x}$ 、 $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2\text{Li}_y}$ 和 E_{Li} 分别表示吸附 x 和 y 个锂离子 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的总能量以及块体锂中单个 Li 原子的总能量。

锂离子理论存储容量 CM 通过公式(4)进行估算,

$$\text{CM} = nF/M_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2} \quad (4)$$

其中, n 、 $M_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2}$ 和 F 分别表示 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 电极中存储的最大锂离子数、摩尔质量和法拉第常数(26801 mA·h/mol)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的原子结构、电子性质和力学性质

表面端基修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 原子结构示意图如图 1 所示。按照 T-Ti₂-C-Ti₁-C-Ti₂-T 的顺序构建了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的四种结构(依据不同构型特点分别命名为 M1、M2、M3 和 M4)以确定最稳定构型。其形成能 E_f 如表 1 所示, 发现 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 形成能最大, T 通过占据中间位置形成三重配位, 且原子之间的静电斥力也足够小, 故能保持最稳定的状态。

M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 为不同表面卤化物中结构最稳定的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ (图 1 的 M3), 其形成能 E_f 从大到小依次为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$, 这和表面端基 T 与 Ti₂ 原子之间的键长 $l_{\text{Ti}_2\text{-T}}$ 有关。如表 2 所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 的表面附近 $l_{\text{Ti}_2\text{-T}}$ 计算值分别为

0.217、0.251 和 0.264 nm。没有端基修饰的 Ti_3C_2 中 $l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$ 值为 0.205 nm, 与已报道结果一致^[34-36]。而相比没有端基修饰的 Ti_3C 的 $l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$ 值, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中键长 $l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$ 分别增加到 0.208、0.211 和 0.213 nm, 较强的 Ti₂-T 键弱化了 Ti₂-C 键的强度。此外, Ti_3C_2 的晶格常数为 0.307 nm, 表面端基修饰使 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 产生了明显的晶格膨胀, 且晶格常数遵循 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 的顺序逐渐增加。

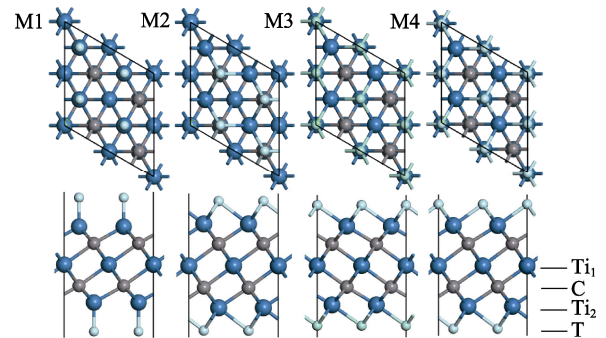


图 1 M1、M2、M3 和 M4 结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 原子构型的俯视图和主视图

Fig. 1 Top and side views of M1, M2, M3, and M4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ configurations

Blue, black and nattier blue balls represent Ti, C and T atoms, respectively, where T denotes F, Cl or Br atoms

Colorful views ave available on website

表 1 四种构型的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 形成能 E_f (eV)

Table 1 Formation energy E_f (eV) of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ with four configurations

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$	M1/eV	M2/eV	M3/eV	M4/eV
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	-4.23	-4.60	-4.94	-4.77
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$	-2.44	-3.07	-3.33	-3.20
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$	-1.95	-2.57	-2.81	-2.69

表 2 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的晶格常数 a 、键长 $l_{\text{Ti}_2\text{-T}}$ 和 $l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$

Table 2 Lattice parameters a of M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ and corresponding bond lengths of $l_{\text{Ti}_2\text{-T}}$ and $l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$	a /nm	$l_{\text{Ti}_2\text{-T}}$ /nm	$l_{\text{Ti}_2\text{-C}}$ /nm
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	0.308	0.217	0.208
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$	0.319	0.251	0.211
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$	0.325	0.264	0.213

图 2 给出了 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的部分态密度(PDOS)和电荷密度差图, 图中可见 C2p 和 Ti₂3d 轨道之间存在高度 p-d 杂化, 形成了强的 Ti-C 键。尽管 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 中费米能级附近的态密度主要归因于 Ti₂3d 轨道, 但是 Ti₂3d 和 Tp 轨道存在一定的杂化能量范围; 在 T 端基与表面 Ti₂ 原子之间可分别观察

到明显的电荷聚集和损失。这表明 T 与 Ti_2 原子之间形成强共价键。此外, 表面端基修饰没有改变 Ti_3C_2 的金属特性, 显著的电子态依然钉扎在费米能级, 因此在制造负极电极时无需添加其它导电材料。近年来, Ti_3C_2 MXene 及其复合材料的许多重要应用与其导电性能密切相关^[37-38]。

此外, 在电池充放电过程中, 电极材料内应力的破坏性释放会导致电极粉化。为保障电池的安全可靠, 电极材料应具有高强度以承受反复的晶格膨胀和收缩。电极材料的力学性质可以通过弹性模量 E 估算。就二维材料而言, 弹性模量 E 可以定义为:

$$E = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E_S}{\partial \varepsilon^2} \quad (5)$$

其中, 应变 ε 可定义为 $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$, 其中 a 和 a_0 分别表示有无应变作用下 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的晶格常数, A_0 表示 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 面积, 而 E_S 表示有无应变作用下 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 之间的能量差。

采用正交超晶胞来计算 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 沿 x 和 y 两个正交方向的应变能(图 3(a, b))和弹性模量图(3(c))。 Ti_3C_2 弹性模量计算值为 256 N/m, 与已报道结果 (228 N/m)相差不大^[39]。 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 弹性模量计

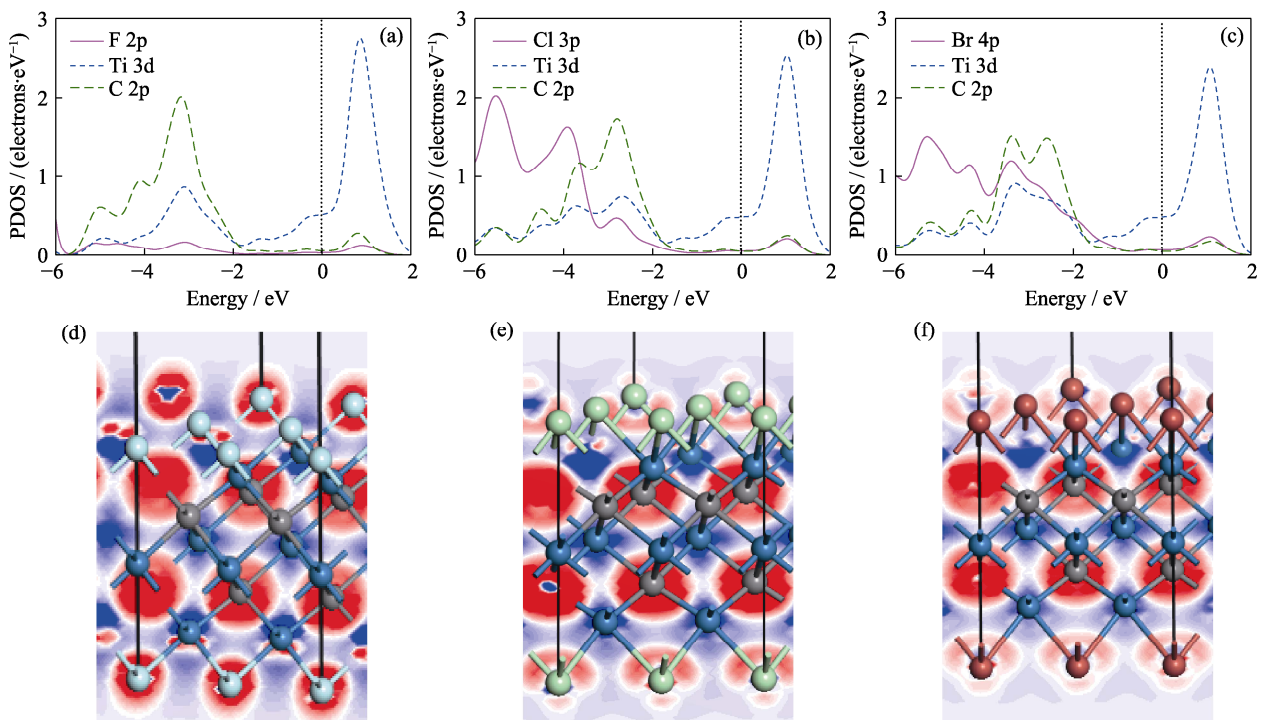


图 2 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 部分态密度(PDOS)和电荷密度差图

Fig. 2 Partial density of states (PDOS) and electron density difference of $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$. Blue, black and natter blue balls represent Ti, C and T atoms, respectively, and red- and blue-colored regions indicate electron accumulation and depletion, respectively. Colorful figures are available on website

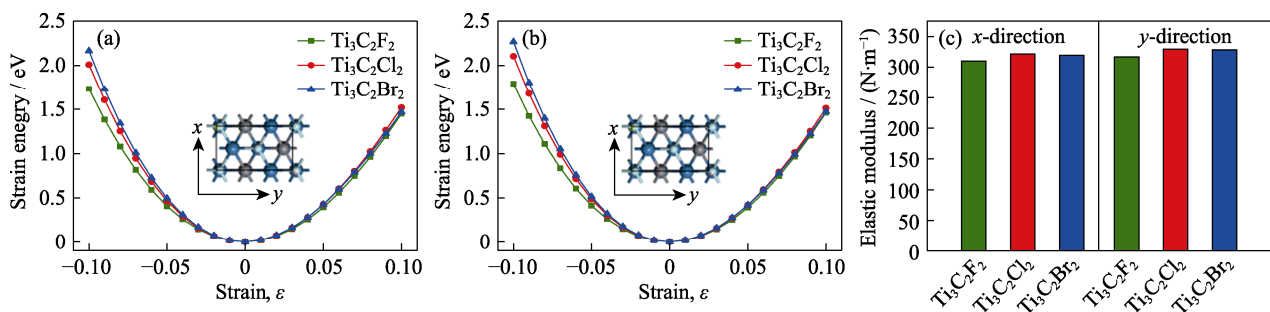


图 3 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 中沿(a) x 和(b) y 方向的应变-应变能曲线及(c) x 和 y 方向的弹性模量

Fig. 3 Strain energy to strain curves of $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ along (a) x - and (b) y -directions, respectively, and (c) elastic modulus values in x and y directions. Blue, black and natter blue balls represent Ti, C and T atoms, respectively. Colorful figures are available on website

算值远高于 Ti_3C_2 弹性模量值, 这是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 结构中原子间键的强化作用。M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 沿 x 和 y 方向的弹性模量分别为 321.70 和 329.43 N/m, 表现出较高的强度。M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 弹性模量值按照从小到大的顺序依次为: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 。因此, 表面端基修饰可以提高 Ti_3C_2 负极材料的力学强度, 这有利于缓解电极粉化问题。

2.2 锂离子在 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 电极中的吸附和迁移

为了确定最稳定的锂吸附位置, 在单个 Li 离子吸附的 $2 \times 2 \times 1$ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 超晶胞中, 考虑了七种吸附位点。根据 Ti_3C_2 对称性, 这些位点可分为 Ti、C 或 T 原子正上方顶吸附位点 (Top, T1、T2 和 T3), Ti-C、T-C 或 Ti-T 键的中心处位点 (Bridge, B1、B2 和 B3) 和空心位点 (Hollow, H), 并对其进行了结构优化和性质计算。结果表明, 在 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 中, 锂离子最稳定的吸附位点是 Top(T2); 而在 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中, 锂离子更倾向于占据 Top(T1) 位点。表 3 给出了最稳定的锂离子吸附的 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的吸附能 E_{ad} 、电荷转移量 Δq 和吸附高度 Δh 计算值。单个锂离子吸附能 E_{ad} 定义为 $E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2} - E_{\text{Li}}$, 其中 E_{total} 、 $E_{\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2}$ 和 E_{Li} 分别表示 Li 吸附的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 体系、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 以及块体锂中单个 Li 原子的能量。分析发现, 锂离子在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中的吸附能分别为 -1.21、-0.72 和 -0.41 eV, 依次下降。

Mulliken 电荷分析揭示了锂离子向 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 负极的电荷转移量 Δq , Δq 的变化趋势从大到小依次遵循 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 的顺序。考虑到不同卤离子 (F、Cl 及 Br) 半径可能对锂离子吸附高度的影响, 定义单个 Li 离子在 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 中的吸附高度 $\Delta h = h_{\text{Li-T}} - R_{\text{T}}$, 其中 $h_{\text{Li-T}}$ 为 Li 离子与 T 离子中心之间的距离, R_{T} 为 T 离子半径。研究发现 Δh 从小到大依次遵循 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 < \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 的顺序。综上所述, 由于锂离子和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 负极之间的离子相互作用, Δq 和 Δh 的变化趋势与吸附能 E_{ad} 表现出极好的一致性。

电极表面的锂离子迁移决定了锂离子电池的倍率性能。为了确定锂离子在 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 表面最低能量的迁移路径, 研究了两种典型的迁移路径。图 4

表 3 当锂离子吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 表面上形成稳定的 M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ -Li 时, 锂离子的吸附能 (E_{ab})、电荷转移量 (Δq) 和吸附高度 (Δh)

Table 3 Adsorption energy (E_{ab}), charge transfer amount (Δq) and adsorption height (Δh), of Li ion for stable M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ -Li with Li ion adsorbed on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ surface

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ -Li	E_{ab}/eV	$\Delta q/\text{e}$	$\Delta h/\text{nm}$
M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ -Li _{T2}	-1.21	0.61	0.021
M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ -Li _{T1}	-0.72	0.40	0.026
M3- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ -Li _{T1}	-0.41	0.33	0.028

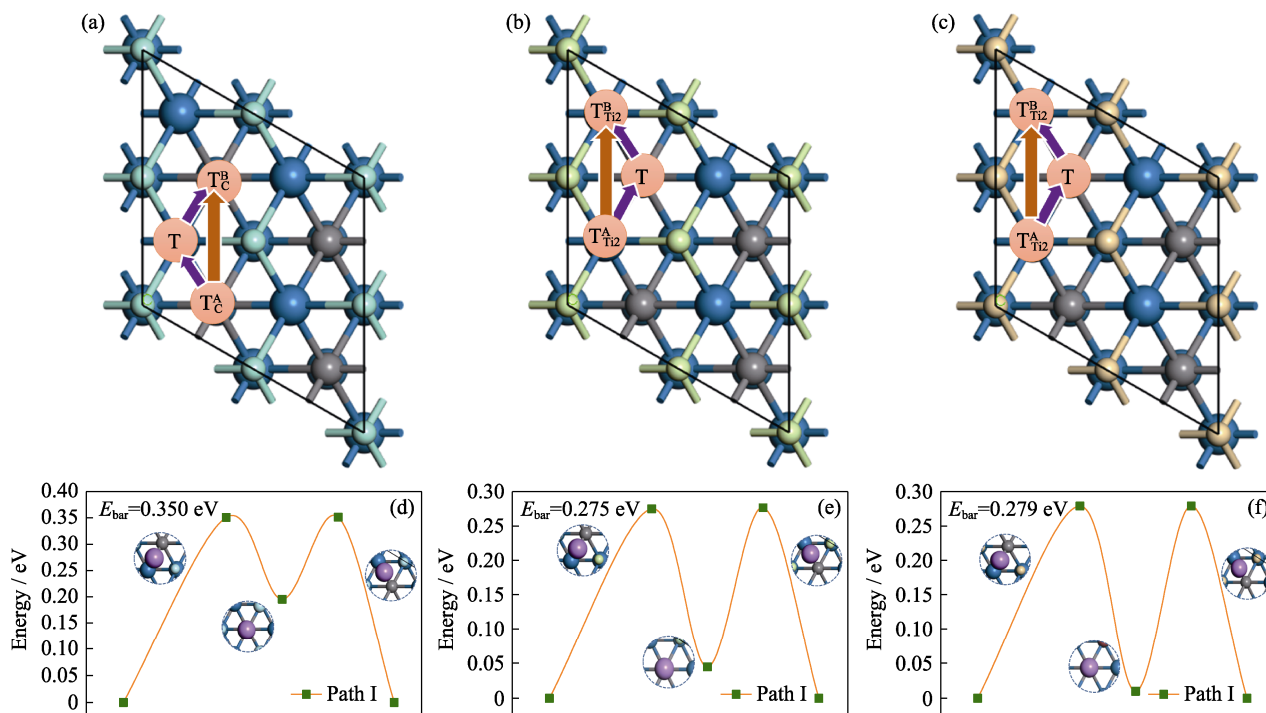


图 4 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 上锂离子迁移路径示意图, 及锂离子在 (d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、(e) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 (f) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 表面迁移的过渡态和相应的能量分布

Fig. 4 Schematic diagrams of Li-ion migration paths on (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ and (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$, and corresponding energy profiles and transition states of Li-ion migration on (d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, (e) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ and (f) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ surfaces

Colorful figures are available on website

给出了 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的迁移路径以及扩散势垒 E_{bar} 。锂离子在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 表面迁移的路径 I 为 $\text{T}_C^A \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{T}_C^B$, 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 表面迁移的路径 I 为 $\text{T}_{\text{Ti}_2}^A \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{T}_{\text{Ti}_2}^B$, 即存在一个亚稳态 T 点。路径 II 表示从一个稳定位点直接迁移到最近的稳定位点, 即 $\text{T}^A \rightarrow \text{T}^B$ 。根据模拟实验结果, 在实际迁移过程中, 锂离子总会经过亚稳态 T 点, 也就是路径 I, 因此路径 I 是锂离子在 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 表面唯一的迁移路径。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中锂离子的扩散势垒 E_{bar} 分别为 0.350、0.275 和 0.279 eV, 均高于没有端基修饰 Ti_3C_2 的 E_{bar} (0.070 eV)^[31]。在表面端基修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 中, 表面 F 端基显著增大了锂离子的迁移阻力, 因此 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 中锂离子的 E_{bar} 最大, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 具有更大的离子迁移率。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 电极的 E_{bar} 值与二硫化钨 (0.17 eV)^[30]、石墨烯 (0.3 eV)^[40]、硅烯 (0.24 eV)^[41-42] 和 V_2S (0.22 eV)^[43] 等二维负极材料相当。该结果表明, Cl 和 Br 表面端基修饰的 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 具有更好的倍率性能。

2.3 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 电极的理论锂离子存储容量和开路电压

与固体电极不同, 二维电极中的锂离子通过吸附和解吸附机制在充放电过程中嵌入和脱出。因此, 锂离子在电极表面的动态吸附过程可以模拟实际的充电过程。此前, 已有报道^[44]称二维电极材料可以提供多层锂离子吸附和更大的理论存储容量。因此, 本研究考虑了锂离子在 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 上双层和三层的吸附来评估多层锂离子吸附的可能性(图 5)。

吸附多层锂离子的 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 平均开路电压 OCV、吸附双层和三层锂离子的 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 吸附能 $E_{2\text{nd}}$ 和 $E_{3\text{rd}}$, 以及最大理论存储容量 CM 的计算结果见表 4。定义吸附能 $E_{3\text{rd}} = E_{3\text{Li-sub}} - E_{2\text{Li-sub}} - tE_{\text{Li}}$, $E_{2\text{nd}} = E_{2\text{Li-sub}} - E_{1\text{Li-sub}} - tE_{\text{Li}}$, 其中 $E_{3\text{Li-sub}}$ 、 $E_{2\text{Li-sub}}$ 和 $E_{1\text{Li-sub}}$ 分别表示吸附三层、双层和单层锂离子的 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的总能量, E_{Li} 表示块体锂中单个 Li 原子的总能量, t 可分别表示第三层或第二层吸附锂离子的数量。开路电压 OCV 利用公式(2)和(3)计算, 当 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 分别吸附单层、双层和三层锂离子时, x 分别取 8、16 和 24, 而 y 可设置为 0。研究发现, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 的开路电压 OCV 随着锂离子吸附层数的增加而增大。负极电位较低意味着具有高氧化还原电位正极的全电池可以提供高输出电压, 这符合高能量密度的锂离子电池的要求。因此, 吸附多层锂离子的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 可以提供相对较高的开路电压 (0.54 V)

和更高的能量密度。表 4 显示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 可吸附双层锂离子 ($E_{2\text{nd}}$ 为 -5.25 eV), 其最大理论存储容量为 521.41 mA·h/g, 而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 均可吸附三层锂离子 ($E_{3\text{rd}}$ 分别为 -4.51 和 -4.45 eV), 最大理论存储容量 CM 分别为 674.21 和 491.14 mA·h/g, 明显高于大多数二维锂离子电池负极材料^[45-47], $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 的相关数据最为理想。值得注意的是, 第一层锂离子在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中吸附高度 $h_{\text{T-Li1}}$ 分别为 0.156、0.174 和 0.192 nm, 第二层与第一层锂离子间距离 $h_{\text{Li2-Li1}}$ 分别为 0.241、0.237 和 0.233 nm, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 中第三层与第二层锂离子间距离 $h_{\text{Li3-Li2}}$ 均为 0.220 nm。由于第三层锂离子与基

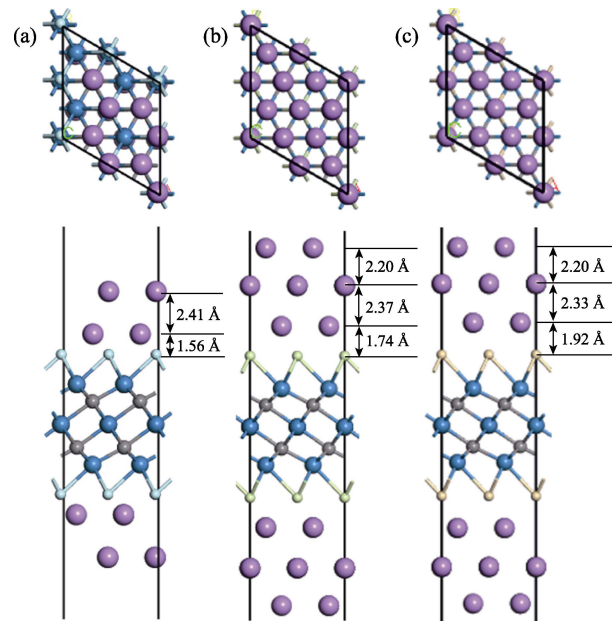


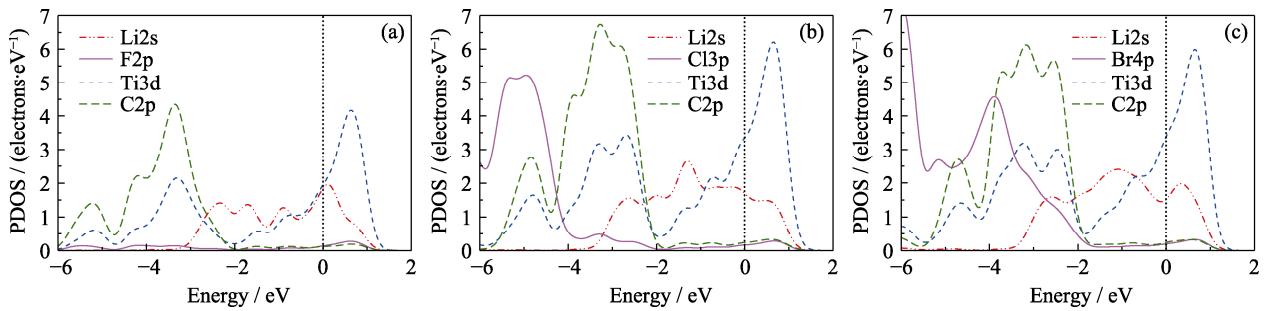
图 5 吸附多层锂离子的 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 、(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 的俯视图和主视图

Fig. 5 Top and side views of (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ and (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ with the adsorption of multi-layer Li ions. Blue, black, natter blue, and purple balls represent Ti, C, T, and Li atoms, respectively. 1 Å=0.1 nm; Colorful figures are available on website

表 4 $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 吸附多层锂离子时平均开路电压 OCV、双层锂离子时吸附能 ($E_{2\text{nd}}$) 和三层锂离子时吸附能 ($E_{3\text{rd}}$), 以及最大理论存储容量 (CM)

Table 4 Average open circuit voltage (OCV), adsorption energies of the Li ions on the double ($E_{2\text{nd}}$) and triple ($E_{3\text{rd}}$) layers, and the maximum theoretical capacity (CM) of the multi-layer Li ion adsorption of $\text{M3-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$	OCV _{1st} /V	OCV _{2nd} /V	OCV _{3rd} /V	$E_{2\text{nd}}$ /eV	$E_{3\text{rd}}$ /eV	CM /(mAh·g ⁻¹)
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	0.57	0.61	—	-5.25	—	521.41
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$	0.37	0.53	0.54	-5.48	-4.51	674.21
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$	0.34	0.51	0.52	-5.39	-4.45	491.14

图 6 吸附最多锂离子时 M3-Ti₃C₂T₂ 电极的部分态密度(PDOS)Fig. 6 Partial density of states (PDOS) of M3-Ti₃C₂T₂ electrode with the maximum adsorption of Li ions

体 Ti₃C₂T₂ 间的距离较大, 在 Ti₃C₂Cl₂ 和 Ti₃C₂Br₂ 中 $h_{\text{Li3-Li2}}$ 差异明显较弱, 吸附能 $E_{3\text{rd}}$ 分别降低到 -4.51 和 -4.45 eV。然而, 这些值甚至比某些二维电极材料的双层锂离子吸附能大, 如 Nb₂C(-0.02 eV/atom)^[48] 和 Mo₂C(-0.01 eV/atom)^[49]。此外, 本研究还计算获得了吸附最多锂离子的 Ti₃C₂T₂ 电极部分态密度图(图 6), 发现在费米能级中存在显著的电子态, 表明卤族原子表面修饰的 Ti₃C₂ MXene 表现出优异的导电性。

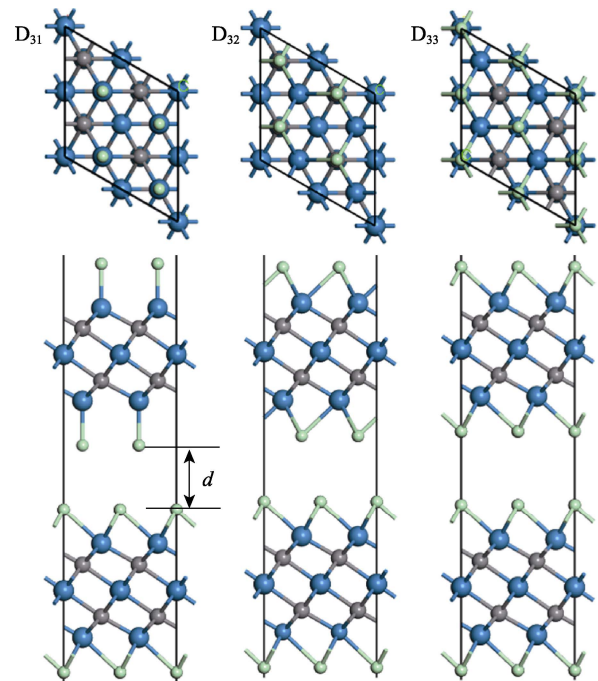
2.4 锂离子的层间扩散

由于二维电极材料具有较高的表面能, 电极材料的表面重构是电池运行过程中的常见现象, 这可能导致实验容量和倍率性能低于理论预测。一般来说, 二维电极片的堆垛会减小层间距, 由此降低锂离子的迁移率。上述研究结果表明, 单层 Ti₃C₂Cl₂ 具有较高的锂离子迁移率、较高的开路电压和最大理论存储容量。因此, 本部分研究双层 Ti₃C₂Cl₂ 的原子结构、力学性质以及锂离子的层间扩散势垒 E_{bar} 。图 7 给出了三种典型的堆垛结构(D₃₁、D₃₂ 和 D₃₃), D₃₁、D₃₂ 和 D₃₃ 分别表示以 M3 结构为基底, M1、M2 和 M3 为顶层堆垛所构建的结构。结构优化后, 发现 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 具有最低总能量。定义双层堆垛结构的形成能为双层堆垛结构与各单层结构的总能量差, 得到 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 的形成能为 -0.51 eV, 表明 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 具有较好的结构稳定性。此外, D₃₁、D₃₂ 和 D₃₃ 三种表面端基修饰的双层 Ti₃C₂Cl₂ 的层间距 d 分别为 0.319、0.322 和 0.360 nm, 均比没有表面端基修饰的双层 Ti₃C₂ 的层间距(0.260 nm)大。而且 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 沿 x 和 y 方向的弹性模量分别为 643.87 和 659.09 N/m, 依然表现出较高的力学强度。

原则上, 较大的层间距为电极材料中锂离子迁移提供了额外的空间。因此本研究将探讨锂离子在层间距扩大的双层 Ti₃C₂Cl₂ 中的吸附。根据 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 的原子结构特点, 考虑了六种锂离子吸附位点, 分别为 Top(在 Ti 和 C 原子的中间或 Cl 原

子的中间)、Bridge(在 Ti₁-C、Ti₂-C 或 Ti₂-Cl 键的中心处)和 Hollow 位点。研究发现, 只有锂离子吸附在 Ti 和 C 原子中间的 Top 吸附点时, D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 的原子结构才具有稳定性。图 8(a, b)展示了锂离子在 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 层间的扩散路径以及扩散势垒 E_{bar} 。锂离子可通过两个相同的稳定吸附位点进行扩散, 其扩散势垒 E_{bar} 为 0.181 eV, 与 M₃-Ti₃C₂Cl₂ 的扩散势垒相差不大, 这表明 Ti₃C₂Cl₂ 的层间堆垛不会影响电极的倍率性能。

图 8(c)给出了锂离子在 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 层间扩散过程中的过渡态构型, 可见锂离子扩散过程中的层间距 d 由 0.354 nm 变成 0.361 nm, 即锂离子在扩散过程中只会发生轻微的层间膨胀, 说明 D₃₃-Ti₃C₂Cl₂ 可保持较高倍率性能。

图 7 双层 Ti₃C₂Cl₂ 的三种堆垛结构的俯视图和主视图Fig. 7 Top and side views of three feasible stacking configurations of double Ti₃C₂Cl₂.

Blue, black, green, and purple balls represent Ti, C, T, and Li atoms, respectively; Colorful figures are available on website

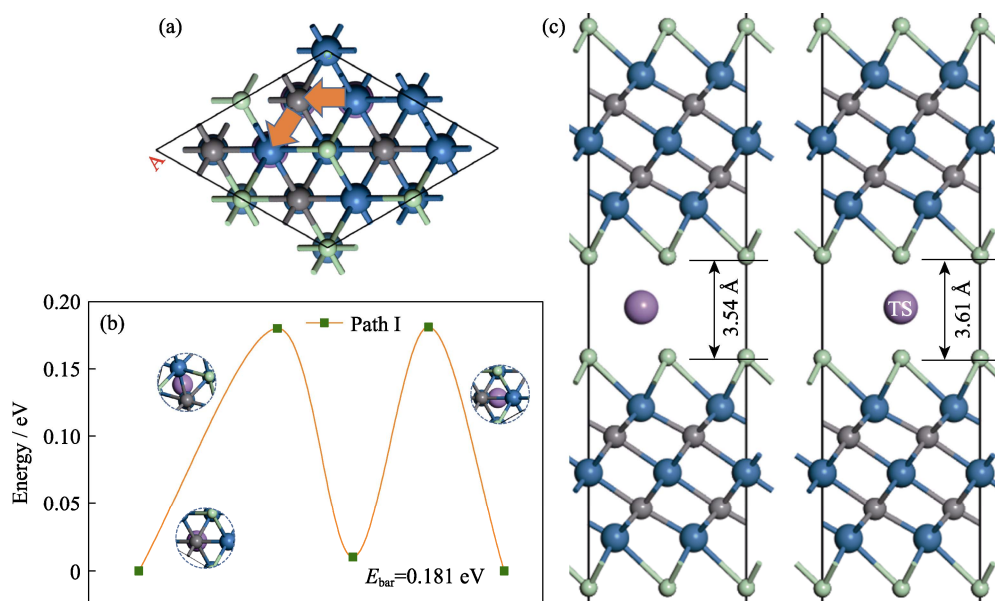


图8 $\text{D}_{33}\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 中(a)锂离子扩散路径示意图、(b)过渡态构型和相应的能量分布, 以及(c)锂离子迁移的初始态和过渡态的原子结构和层间距离

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the diffusion path of Li ion, (b) corresponding energy profiles and configurations of transition states, (c) atomic structures and interlayer distances at initial and transition states of $\text{D}_{33}\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ during interlayer Li-ion migration. Blue, black and green balls represent Ti, C and T atoms, respectively. $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$; Colorful figures are available on website

3 结论

本研究采用基于密度泛函理论并考虑范德瓦耳斯修正的第一性原理模拟方法, 研究了表面端基修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ (T 表示 F、Cl 或 Br) 的原子结构、电学性质、力学性质、开路电压、理论存储容量以及锂离子的扩散势垒等。研究表明, 相比没有端基修饰的 Ti_3C_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 具有金属导电性, 其结构稳定性和力学强度得到改善, 从而在充放电过程中提高了倍率性能, 并能够承受晶格反复膨胀和收缩。此外, 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 具有较大的弹性模量、较低的扩散势垒、较高的开路电压和理论存储容量, 表明单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 作为锂电池电极具有良好的安全稳定性和充放电速率。锂离子在双层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 的层间扩散势垒较低, 作为电极材料仍可保持较高倍率。本研究成果表明, 表面氯化的 Ti_3C_2 纳米薄膜是一种很有前途的锂电池负极材料, 为其它 MXenes 基电极材料的设计与开发提供了重要的设计思路。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [2] ZHANG F, WAN L, CHEN J, *et al.* Crossed carbon skeleton enhances the electrochemical performance of porous silicon nanowires for lithium ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 2018, **280**: 86–93.
- [3] JIN Y, ZHU B, LU Z, *et al.* Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(23): 1700715.
- [4] KOZMENKOVA A Y, TIMOFEEVA V A, MANKAEV B N, *et al.* The redox properties of germynes stabilized by N-donor ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, **27**: 2755–2763.
- [5] ZHANG K L, CHEN F, PAN H, *et al.* Study on the effect of transition metal sulfide in lithium-sulfur battery. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, **6**(2): 477–481.
- [6] ZHAO J, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* The application of nanostructured transition metal sulfides as anodes for lithium ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27**(6): 1536–1554.
- [7] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [8] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(2): 16098.
- [9] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 2014, **26**(7): 992–1005.
- [10] LI Z, WANG L, SUN D, *et al.* Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 . *Materials Science and Engineering: B*, 2015, **191**: 33–40.
- [11] HANTANASIRISAKUL K, ZHAO M Q, URBANKOWSKI P, *et al.* Fabrication of Ti_3C_2 MXene transparent thin films with tunable optoelectronic properties. *Advanced Electronic Materials*, 2016, **2**(6): 1600050.
- [12] ZHANG C F, ANASORI B, SERAL-ASCASO A, *et al.* Transparent, flexible, and conductive 2D titanium carbide (MXene) films with high volumetric capacitance. *Advanced Materials*, 2017, **29**(36): 1702678.
- [13] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings*

- of the National Academy of Sciences, 2014, **111(47)**: 16676–16681.
- [14] HU M, HU T, LI Z, *et al.* Surface functional groups and interlayer water determine the electrochemical capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *ACS Nano*, 2018, **12(4)**: 3578–3586.
- [15] WEI S Q, WANG C D, ZHANG P J, *et al.* Mn^{2+} intercalated V_2C MXene for enhanced sodium ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(1)**: 139–144.
- [16] MA B, LI M, CHENG L, *et al.* Enzyme-MXene nanosheets: fabrication and application in electrochemical detection of H_2O_2 . *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(1)**: 131–138.
- [17] MOSTAFA G, YADOLLAH Y, KOBRA Z M. Accordion-like $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets as a high-performance solid phase microextraction adsorbent for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using GC-MS. *Microchimica Acta*, 2020, **187(10)**: 2145–2148.
- [18] LI T, HUANG L, YAN X, *et al.* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /wood carbon as high-area-capacity electrodes for supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(1)**: 126–130.
- [19] MA Y, LIU Y, YU C, *et al.* Monolayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets with different lateral dimension: preparation and electrochemical property. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(1)**: 93–98.
- [20] 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. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(40)**: 16909–16916.
- [21] LIANG M, ZHI L. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19(33)**: 5871–5878.
- [22] ZHANG X, ZHANG Z, ZHOU Z. MXene-based materials for electrochemical energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, **27(1)**: 73–85.
- [23] MASHTALIR O, LULATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Amine-assisted delamination of Nb_2C MXene for Li-ion energy storage devices. *Advanced Materials*, 2015, **27(23)**: 3501–3506.
- [24] LI D, CHEN X, XIANG P, *et al.* Chalcogenated- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ MXene (X = O, S, Se and Te) as a high-performance anode material for Li-ion batteries. *Applied Surface Science*, 2020, **501(31)**: 144221.
- [25] MENG Q, MA J, ZHANG Y, *et al.* The S-functionalized Ti_3C_2 MXene as a high capacity electrode material for Na-ion batteries: a DFT study. *Nanoscale*, 2018, **10(7)**: 3385–3392.
- [26] LI R, ZHAO P, QIN X, *et al.* First-principles study of heterostructures of MXene and nitrogen-doped graphene as anode materials for Li-ion batteries. *Surfaces and Interfaces*, 2020, **21**: 100788.
- [27] DELLEY B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **92(1)**: 508–517.
- [28] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113(18)**: 7756–7764.
- [29] DZYALOSHINSKII I E, LIFSHITZ E M, PITAEVSKII L P. General theory of van der Waals' forces. *Soviet Physics Uspekhi*, 1961, **4(2)**: 153–176.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [31] KOELLING D D, HARMON B N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977, **10**: 3107.
- [32] HENDRIK J M, JAMES D P. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13(12)**: 5188–5192.
- [33] LI Y, WU D, ZHOU Z, *et al.* Enhanced Li adsorption and diffusion on MoS_2 zigzag nanoribbons by edge effects: a computational study. *Physical Review Letters*, 2012, **3(16)**: 2221–2227.
- [34] ZHANG H, XIN X, LIU H, *et al.* Enhancing lithium adsorption and diffusion toward extraordinary lithium storage capability of freestanding $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(5)**: 2792–2800.
- [35] HU T, WANG J, ZHANG H, *et al.* Vibrational properties of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ (T = O, F, OH) monosheets by first-principles calculations: a comparative study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**: 9997–10003.
- [36] LI L. Lattice dynamics and electronic structures of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ and $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ (MXenes): the effect of Mo substitution. *Computational Materials Science*, 2016, **124**: 8–14.
- [37] ZHAO D, CLITES M, YING G, *et al.* Alkali-induced crumpling of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) to form 3D porous networks for sodium ion storage. *Chemical Communications*, 2018, **54(36)**: 4533–4536.
- [38] ZHANG K, YING G, LIU L, *et al.* Three-dimensional porous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -NiO composite electrodes with enhanced electro-chemical performance for supercapacitors. *Materials*, 2019, **12(1)**: 188.
- [39] FU Z, ZHANG Q, LEGUT D, *et al.* Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide. *Physical Review B*, 2016, **94(10)**: 104103.
- [40] NAKADA K, ISHII A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Communications*, 2011, **151(1)**: 13–16.
- [41] XU B, LU H S, LIU B, *et al.* Comparisons between adsorption and diffusion of alkali, alkaline earth metal atoms on silicene and those on silicane: insight from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 2016, **25(6)**: 067103.
- [42] TRITSARIS G A, KAXIRAS E, MENG S, *et al.* Adsorption and diffusion of lithium on layered silicon for Li-ion storage. *Nano Letters*, 2013, **13(5)**: 2258–2263.
- [43] JING Y, ZHOU Z, CABRERA C R, *et al.* Metallic VS_2 monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(48)**: 25409–25413.
- [44] XIE Y, DALL'AGNESE Y, NAGUIB M, *et al.* Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2014, **8(9)**: 9606–9615.
- [45] XIE Y, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(17)**: 6385–6394.
- [46] EAMES C, ISLAM M S. Ion intercalation into two-dimensional transition-metal carbides: global screening for new high-capacity battery materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**: 16270–16276.
- [47] KOU DRIACHOVA M V, HARRISON N M, DE LEEUW S W. Open circuit voltage profile for Li-intercalation in rutile and anatase from first principles. *Solid State Ionics*, 2002, **152/153**: 189–194.
- [48] HU J, XU B, OUYANG C, *et al.* Investigations on Nb_2C monolayer as promising anode material for Li or non-Li ion batteries from first-principles calculations. *RSC Advances*, 2016, **6**: 27467–27474.
- [49] SUN Q, DAI Y, MA Y, *et al.* *Ab initio* prediction and characterization of Mo_2C monolayer as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7(6)**: 937–943.