

XPS 在 Ti_2CCl_2 MXene 材料表征中的应用

XPS-057

摘要：MXene 作为新型二维材料，在能源存储中应用前景广阔。本研究利用 XPS 分析气相合成 Ti_2CCl_2 MXene 的表面化学状态、元素组成及其在锂硫电池中的机制。高分辨 XPS 结果揭示了材料表面端基、氧化状态等关键信息，为理解其优异电化学性能提供了关键证据。

关键词： Ti_2CCl_2 MXene 锂硫电池 XPS

技术特点：

- ❖ 高功率低辐照 X 射线源保证对催化剂等敏感材料的测试。
- ❖ 无阴影荷电中和技术保证高分辨率数据的采集，精确确定表面元素化学态。

MXene 作为具有独特二维结构和优异电化学性能的新型材料家族，在能源存储等领域展现出巨大潜力，特别是 Cl 端 MXene (如 Ti_2CCl_2) 被理论预测具有更高的稳定性和导电性，是锂硫电池中抑制穿梭效应的理想材料。然而，传统蚀刻合成方法面临严峻挑战：不仅依赖昂贵的前驱体、使用危险化学品（如氢氟酸）、产生大量废物，且合成的 MXene 存在空位缺陷导致环境稳定性差，严重制约了其实际应用。一种新型的流化床气相合成技术，通过精确控制前驱体化学势，实现了高

质量 Ti_2CCl_2 MXene 的规模化制备，为解决 MXene 材料的合成难题和推动其工业化应用提供了全新路径^[1]。

X 射线光电子能谱 (XPS) 作为一种强大的表面分析技术，在二维材料表征中发挥着至关重要的作用。在本研究中，XPS 被广泛应用于揭示气相合成 Ti_2CCl_2 MXene 的表面化学状态、元素组成及其在锂硫电池中的应用机制。通过高分辨 XPS 分析，研究者成功解析了材料的表面端基、氧化状态以及与其他物质的相互作用，为理解其优异电化学性能提供了关键证据。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra⁺)



图 1 岛津 AXIS Supra+ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：	单色化 Al 阳极 (Al K α 1486.69 eV)	X 射线电压：	15 kV
通能：	全谱 160 eV，精细谱 40 eV	扫描步长：	全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

通过创新的流化床化学气相沉积 (FBR CVD) 方法制备了 Ti_2CCl_2 MXene 材料。为进行对比研究, 同时通过传统蚀刻法制备了 Ti_2CT_x MXene。XPS 谱均以 C 1s (284.8 eV) 为参考进行电荷校正, 采用 Lorentzian-Gaussian 曲线和 Shirley 背景进行高分辨率谱分峰拟合。

XPS 分析主要应用于以下方面: ①本体样品分析: 将合成的催化剂直接压片后进行 XPS 分析, 获得材料初始表面化学状态信息。②深度剖面分析: 采用 5 keV 氩离子刻蚀分析材料内部组成 (刻蚀时间 60 s), 研究体相与表面的化学差异。③催化剂 - 电极分析: 将催化剂与电极材料按质量比 2:8 混合后在 155°C 密封处理 12 小时获得复合材料, 研究材料与电极的相互作用。④催化剂 - 电解质分析: 将催化剂与电解质材料 Li_2S_4 在 5 mL DME+DOL(1:1) 溶液中搅拌一天, 自然干燥后进行 XPS 分析, 探索材料在多硫化物电解质环境中的化学稳定性。

1. 表面化学状态分析

XPS 分析揭示了 Ti_2CCl_2 的表面化学特征。首先通过 XPS 全谱分析了气相合成 Ti_2CCl_2 的元素组成。如图 2a 所示, 材料主要由 Ti、Cl、C、O 组成。图 2b、c 分别是 Ti_2CCl_2 表面和经过氩离子刻蚀后的 Ti 2p 精细谱。从图中可以看出, Ti 元素主要存在 Ti-C、Ti(II)、Ti(III)、Ti-O 四种化学态组分。表面 Ti-O 组分含量约 2.56 atom%, 远低于文献报道的其他合成方法合成的 MXene 结果。经过氩离子刻蚀后, Ti-O 含量进一步降至 1.31 atom%, 表明材料本体具有极低的氧含量, 推测氧元素主要来自于 Ti_2CCl_2 转移过程中极小程度的表面氧化。

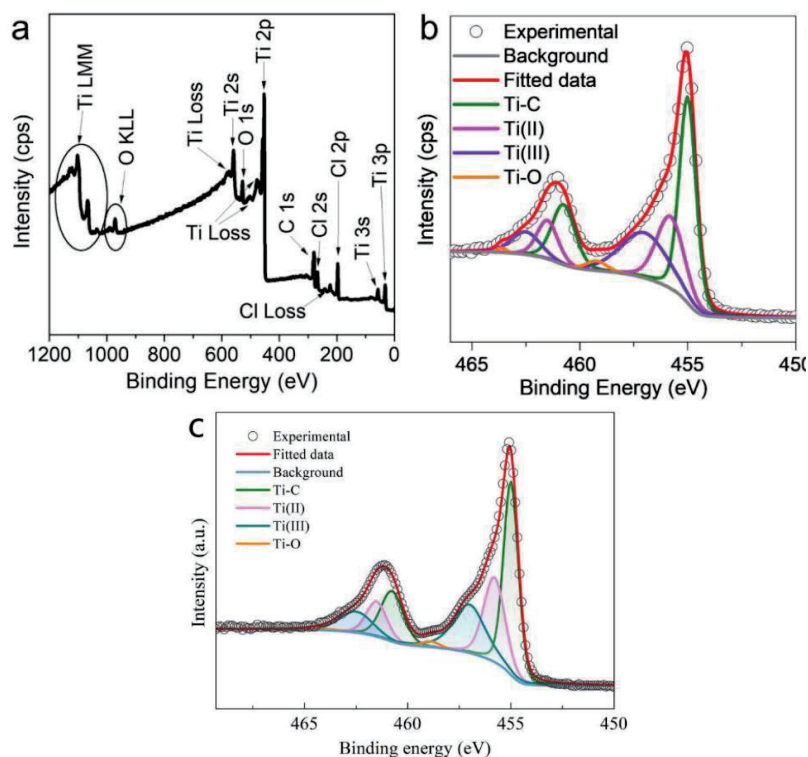


图 2 气相合成 Ti_2CCl_2 的 XPS 全谱 (a) 和 Ti 2p (b) 精细谱; (c) Ar 离子刻蚀后 Ti_2CCl_2 表面的 Ti 2p 精细谱

2. 环境稳定性评估

通过 XPS 对比了 Ti_2CCl_2 与传统蚀刻法 Ti_2CT_x 的环境稳定性。图 3 是 Ti_2CCl_2 与 Ti_2CT_x 在空气中暴露 5 h 和 24 h 的 Ti 2p 结果。结果显示, Ti_2CCl_2 在空气中暴露 5 h 至 24 h 后, Ti-O 含量从 2.56% 增加至 9.78 atom%, 而 Ti_2CT_x 在 24 小时内 Ti-O 含量就从 21.35% 急剧增加至 38.51 atom%。图 4 是 Ti_2CCl_2 在空气中暴露 480 h 的 Ti 2p 结果, 验证了气相合成 Ti_2CCl_2 在空气中的长期稳定性。 Ti_2CCl_2 在空气中暴露 480 小时后, Ti-O 含量仅增加至 14.59 atom%。XPS 结果显示 Ti_2CCl_2 相对于传统蚀刻法 Ti_2CT_x 具有更好的环境稳定性, 这主要归因于气相合成 Ti_2CCl_2 具有较低的缺陷浓度。

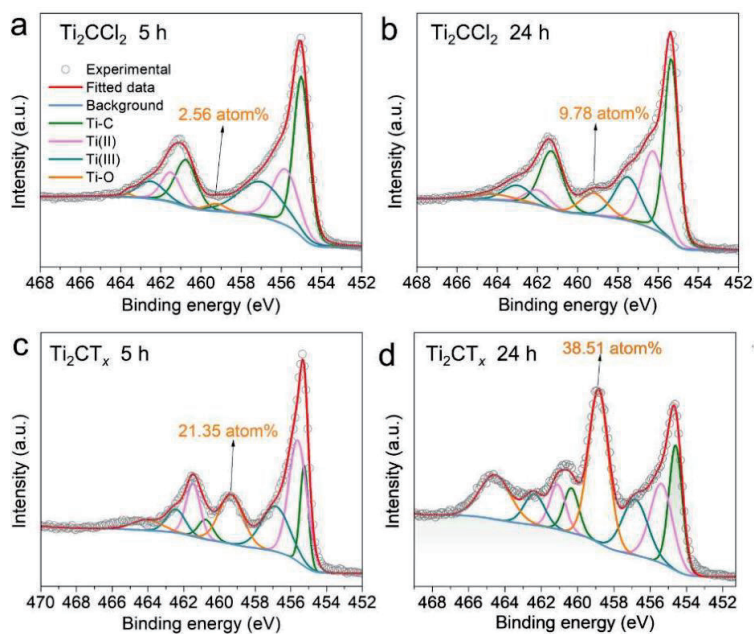


图 3 Ti_2CCl_2 在空气中暴露 5 h (a) 和 24 h (b) 的 Ti 2p 精细谱; Ti_2CT_x 在空气中暴露 5 h (c) 和 24 h (d) 的 Ti 2p 精细谱

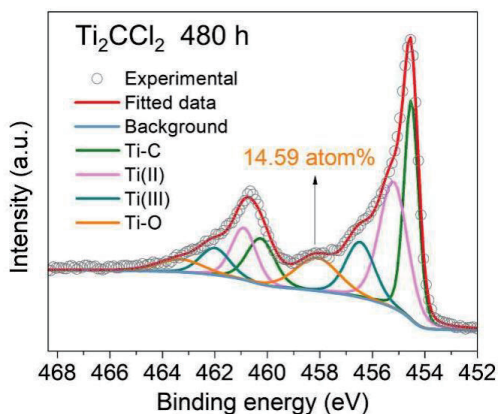


图 4 Ti_2CCl_2 在空气中暴露 480 h 的 Ti 2p 精细谱

3. 硫相互作用机制研究

XPS 分析为理解 Ti_2CCl_2 在锂硫电池中的催化机制提供了直接证据。S 2p 结果中检测到了 S-Ti 键，这表明了 Lewis 酸 - 碱相互作用的存在，这种强相互作用有利于多硫化物的吸附和转化，从而抑制穿梭效应，提高电池性能。

4. 材料纯度验证

XPS 全谱分析确认了材料主要由 Ti、C 和 Cl 元素组成，没有检测到其他金属杂质，证明了气相合成法能够制备高纯度的 Ti_2CCl_2 MXene 材料。Cl/Ti 原子比通过 XPS 验证接近 1:1 的理论计量比，表明材料具有理想的化学组成。

■ 结论

本研究表明 XPS 分析在 Ti_2CCl_2 MXene 材料研究中发挥了多重关键作用：不仅确定了材料的表面化学状态和元素组成，还揭示了其优异的环境稳定性根源，阐明了与多硫化物的相互作用机制。这些深入的表面化学信息为理解 Ti_2CCl_2 MXene 在锂硫电池中的卓越性能提供了重要依据，彰显了 XPS 在二维材料表征中的不可替代价值。气相合成法获得的 Ti_2CCl_2 具有低缺陷浓度、高纯度且以 Cl 端基为主的特性，这些特征共同贡献了其作为锂硫电池高效催化剂的优异性能。

更多信息请参考文章：Gas-phase synthesis of Ti_2CCl_2 enables an efficient catalyst for lithium-sulfur batteries^[1]。

■ 参考文献

[1] Xiang M., Shen Z., Zheng J., et al., (2024). Gas-phase synthesis of Ti_2CCl_2 enables an efficient catalyst for lithium-sulfur batteries. The Innovation 5(1), 100540.

岛津应用云

