

不同横向尺寸单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备及其电化学性能研究

马亚楠¹, 刘宇飞¹, 余晨旭¹, 张传坤¹, 罗时军¹, 高义华^{2,3}

(1. 湖北汽车工业学院 理学院, 十堰 442002; 2. 华中科技大学 物理学院, 武汉 430074; 3. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 纳米表征与纳米器件中心, 武汉 430074)

摘要: 近年来, 一种新型二维过渡金属碳化物及氮化物(MXene)凭借大的比表面积、良好的亲水性、金属导电性等物理化学性质而广受关注。通过 LiF 和 HCl 刻蚀 Ti_3AlC_2 的 Al 层, 改变机械剥离强度和方式, 以及离心速率和时间, 可控制备出平均横向尺寸为 625 和 2562 nm 的单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 型 MXene。借助扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行形貌、结构和成分表征。使用电化学工作站表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性能。结果表明: 小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (625 nm)的质量比电容高达 561.9 F/g, 远高于文献报道的石墨烯、碳纳米管和二氧化锰等电极材料; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在循环测试 10^4 次后, 其比电容仍保持初始 96% 的容量。

关键词: 二维材料; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; 可控制备; 化学刻蚀; 超级电容器

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Monolayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Nanosheets with Different Lateral Dimension: Preparation and Electrochemical Property

MA Ya-Nan¹, LIU Yu-Fei¹, YU Chen-Xu¹, ZHANG Chuan-Kun¹, LUO Shi-Jun¹, GAO Yi-Hua^{2,3}

(1. School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China; 2. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China; 3. Center for Nanoscale Characterization & Devices (CNCD), Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China)

Abstract: Recently, a new type of 2D transition metal carbides or nitrides (MXene) has attracted wide attention due to its large specific surface area, good hydrophilicity, metallic conductivity and other physical and chemical properties. 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene was obtained by etching Al layer of Ti_3AlC_2 with LiF and HCl and then mechanically delaminated. And the monolayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets with lateral dimension of 625 and 2562 nm can be prepared by changing the intensity and way of mechanical delamination, as well as the centrifugation rate and time. Then their morphology, structure, composition, and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ were studied. The results showed that the specific capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with smaller lateral size ($<1 \mu\text{m}$) can reach 561.9 F/g, higher than that of reported graphene, carbon tube and MnO_2 in the reported literatures. And the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ electrode still remained 96% of the initial specific capacitance after 10^4 testing cycles.

Key words: 2D materials; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; controllable preparation; chemical etching; supercapacitor

收稿日期: 2019-02-28; 收到修改稿日期: 2019-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(11904091, 11674113); 湖北省自然科学基金(2019CFB260, 2014CFB631); 湖北汽车工业学院博士基金(BK201806)

National Natural Science Foundation of China (11904091, 11674113); Hubei Provincial Natural Science Foundation (2019CFB260, 2014CFB631); Doctoral Research Fund of HUAT (BK201806)

作者简介: 马亚楠(1988-), 女, 博士. E-mail: mayn@huat.edu.cn

MA Ya-Nan(1988-), female, PhD. E-mail: mayn@huat.edu.cn

通讯作者: 高义华, 教授. E-mail: gaoyihua@hust.edu.cn; 罗时军, 教授. E-mail: sjluo@huat.edu.cn

GAO Yi-Hua, professor. E-mail: gaoyihua@hust.edu.cn; LUO Shi-Jun, professor. E-mail: sjluo@huat.edu.cn

近年来,以石墨烯(Graphene)为代表的二维材料,凭借其独特的结构和丰富的物理化学性能,在能源储存、催化、净水等领域表现出巨大的应用前景^[1-4]。2011年, Yury Gogotsi 课题组^[5]创造性制备出一种组成丰富和性能可调的新型过渡金属碳化物或氮化物(MXene)。MXene 具有较大的比表面积、良好的亲水性、金属导电性(201 Ω/\square)等物理化学性能,在超级电容器、锂离子电池、钠离子电容器等领域表现了良好的应用前景^[6-9],尤其是作为电极材料, MXene 在构筑低成本、高性能、多功能超级电容器方面将成为新的研究热点^[10]。超级电容器根据储能机理的不同分为电荷积累的双电层电容器和可逆电化学反应的赝电容电容器^[11]。以碳及碳基材料为代表典型双电层材料靠电极与电解液界面间可逆的纯静电荷积累储存电荷,可轻易实现高的功率密度和良好的循环稳定性^[12-13]。但是在实际应用中,双电层材料的能量密度有待进一步提高,因此目前有大量的研究集中在金属氧化物和导电聚合物等赝电容材料上^[14-15]。在 MXene 家族中, $Ti_3C_2T_x$ 的研究最早也最为广泛。Yury Gogotsi^[16]研究表明二维 $Ti_3C_2T_x$ 在一定浓度的硫酸电解质中表现了赝电容行为,且因此提升了电容器的能量密度。Lukatskaya 等^[17]还证实了不同电极设计策略会影响 $Ti_3C_2T_x$ 的电容,会使电极容量接近理论比电容,其中他们用模板法制备的多孔 $Ti_3C_2T_x$ 水凝胶电极显示出高达 $1500 F/cm^3$ 的体积电容和 $4 F/cm^2$ 的面积电容。可见,具有赝电容特性的 $Ti_3C_2T_x$ 在构筑高性能超级电容器方面具有独特优势。

此外,在二维 $Ti_3C_2T_x$ 的合成制备方面,常见方法有化学刻蚀法^[18-19]、高温氟化物熔融法^[20]、化学气相沉积法(CVD)法^[21]。其中化学刻蚀法相较于另外两种方法具有操作简单、成本低等优势。然而化学刻蚀法存在产物质量、尺寸及产率的不可控性。因此,掌握简易、可控的制备方法,并研究 $Ti_3C_2T_x$ 的赝电容特性,对实现容量高、循环稳定性好的电容器具有重要的意义。本工作采用化学刻蚀法,以 Ti_3AlC_2 为原料,以 HCl 和 LiF 混合液为刻蚀剂,分别采用手摇和超声振荡两种剥离方式,制备了两种不同横向尺寸的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片,研究了片层大小对电化学性能的影响,并系统研究了较小片层的电化学特性。

1 实验方法

1.1 原料

原料: 盐酸(HCl, 纯度 36%~38.0%, 国药集团),

硫酸(H_2SO_4 , 纯度 95.0%~98.0%, 国药集团), 氟化锂(LiF, 纯度 99.99%, 阿拉丁试剂公司), Ti_3AlC_2 (MAX 相, 吉林一一科技有限公司)。在实验合成过程中,均使用超纯水(18.2 M Ω)。

1.2 二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的制备

在持续搅拌条件下,向 10 mL HCl(9 mol/L)中加入 0.5 g 的 LiF, 溶解后,再逐次缓慢加入总量为 0.5 g 的 Ti_3AlC_2 , 然后在 35 $^\circ C$ 条件下反应 24 h。反应结束后,向溶液中加入大量超纯水进行清洗,后在 5000 r/min 下离心 6~8 次,直至上层清液 pH 值约为 6~7。向离心所得的产物再加入适量的超纯水,分别采取手摇和超声振荡的处理方式以便获取机械剥离后的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片。手摇处理时,剧烈摇晃 5~10 min, 然后在 2000 r/min 下离心 40 min, 收集上层清液。超声处理时,在惰性气体的保护下超声 0.4~1.2 h, 水浴温度保持在 25 $^\circ C$ 以下,然后在 4000 r/min 下离心 1 h, 收集上层清液。两种不同剥离方式得到的清液即为具有不同片层尺寸的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片胶体溶液。最后,将 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片胶体溶液稀释至 3 mg/mL, 抽滤成膜进行电化学测试。

1.3 $Ti_3C_2T_x$ 的表征分析及电化学性能测试

采用扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)、高分辨透射电子显微镜(Tecnai G220 U-TWIN)和 X 射线衍射仪(PAN alytical B.V.X/Pert PRO)表征 $Ti_3C_2T_x$ 的形貌、结构和成分。用原子力显微镜(SPM 9700)表征 $Ti_3C_2T_x$ 的片层厚度。用马尔文粒度分布仪(Malvern Zetasizer ZS90)表征 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的粒径分布。采用三电极测试系统(对电极为碳棒,参比电极为 Ag/AgCl 电极,工作电极为待测样品,电解液为 3 mol/L H_2SO_4),使用电化学工作站(上海辰华:CHI660E),对 $Ti_3C_2T_x$ 膜进行循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)的测试。

2 结果与讨论

2.1 不同剥离方式所获产物的微结构及尺寸

图 1 为 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的制备流程示意图。首先用 LiF 和 HCl 刻蚀 Ti_3AlC_2 中的 Al 层得到多层 $Ti_3C_2T_x$, 然后分别采用手摇和超声振荡的剥离方式获得两种 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片。由于手摇和超声振荡两种剥离方式在能量大小、能量传输效率及作用方式存在明显的差异,再通过调控离心的速率和时间,可以预期不同方式形成的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片具有不同的横向尺寸。LiF 和 HCl 合成 Ti_3AlC_2 的主要机制是: LiF 和 HCl 会不断生成 HF 刻蚀 MAX 相中的 Al 层,同时水和锂离子会插层到 MXene 的层中增大其层间

距, 再通过机械剥离会促使多层 MXene 彼此分离, 从而形成单层的纳米片。研究者用质谱分析仪成功检测到 MXene 表面 OH、O、F 等官能团的存在^[22], 又有研究分析水分子在刻蚀过程中可解离出 -OH 和 -H, 会连接到 Ti 原子的表面, 形成 H/OH 官能团^[22-23]。可见, 化学刻蚀方法制备的 MXene 具有丰富的表面官能团, 并具有良好的亲水性和稳定性。

图 2(a, b) 分别为超声剥离和手摇剥离所获产物的 TEM 照片及衍射花样图, 由图清晰可见, 两种方式所获产物均为不规则的单层纳米片, 但超声方式获得的纳米片具有相对较小的横向尺寸, 而手摇方式获得的纳米片横向尺寸相对较大。衍射花样图表明两种方式所获纳米片的晶体结构基本相同, 且与六方晶型 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 完全一致。图 2(c) 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 AFM 图, 可知片层厚度为 1.15 nm。由此可见采用化学溶液法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是单层结构。

为了进一步明确两种机械剥离方式对产物纳米片尺寸大小及其分布的影响, 采用粒度分布仪对纳米片的粒径分布进行统计, 结果如图 3(a, b) 所示。由图可知, 采用超声剥离方式所得纳米片的横向尺寸相对较小, 平均值约为 625 nm, 且尺寸分布较宽; 而采用剧烈手摇剥离方式所得纳米片的横向尺寸相对较大, 平均值约为 2562 nm, 且尺寸分布较窄, 这与 TEM 照片示结果一致。另外, 由于不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的大小和密度不同, 离心的速率和时间也会影响片层尺寸分布。因此实验制备过程中

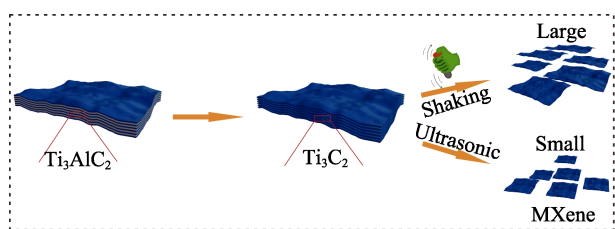


图 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets

通过超声和高速、长时间离心(4000 r/min, 1 h)得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的横向尺寸比手摇和低速、短时间离心(2000 r/min, 40 min)得到的要小很多。图 3(c) 为原料 Ti_3AlC_2 和两种剥离方式产物抽滤膜的 XRD 图谱。由图可知, 两种剥离方式所得抽滤膜的 XRD 图谱几乎一样, 完全不见 Ti_3AlC_2 (104) 面对应的衍射峰, 但在 6.1° 附近均明显存在对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (002) 面的衍射峰^[19]。由上可见, 实验成功制备出了具有不同横向尺寸的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。为方便阐述, 将超声方式所得产物称为小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 将手摇方式所得产物称为大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。图 3(d) 为大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 抽滤膜的 $I-V$ (-0.1 V 到 0.1 V) 曲线, 从图中可以看出大小片层抽滤膜的 $I-V$ 曲线均呈现良好的线性, 但大片层抽滤膜较薄片层抽滤膜具有更高的电导率。这可以归结为两个原因: (1) 与薄片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相比, 大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 由于横向尺寸较大, 接触电阻较小; (2) 薄片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 缺陷较多, 电阻率较高^[24], 而且缺陷较多可能使得薄片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 比大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在空气中更容易氧化, 导致整体电阻率变大^[25]。

2.2 片层大小对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片电化学性能的影响

图 4 为大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性能测试结果。由图 4(a) 样品的 CV 曲线可见, 在 20 mV/s 的扫速下, 相比大片层样品, 薄片层样品围成的 CV 面积明显较大, 表明薄片层样品具有相对较大的比容量。此外, 大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 CV 曲线都存在明显的氧化还原峰(大片层的氧化还原峰值分别在 -0.21 和 -0.33 V, 薄片层的在 -0.19 和 -0.36 V), 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料在电化学过程中存在赝电容特性^[16]。大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的恒电流充放电测试曲线如图 4(b) 所示, 对比两者在同一电流密度下的放电情况, 可以看出薄片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的放电时间更长, 因此薄片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有更大的比容量, 与 CV 的测试

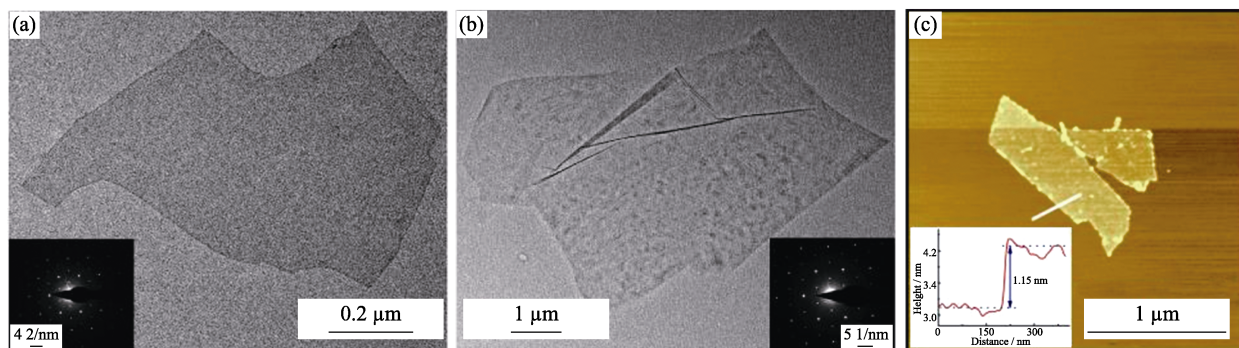


图 2 (a~b) 小片层和大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片 TEM 照片, 插图为其对应的衍射花样图; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 AFM 图和高度曲线图
Fig. 2 (a-b) TEM images of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets with insets showing corresponding diffraction pattern, and (c) AFM image with its height profile of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

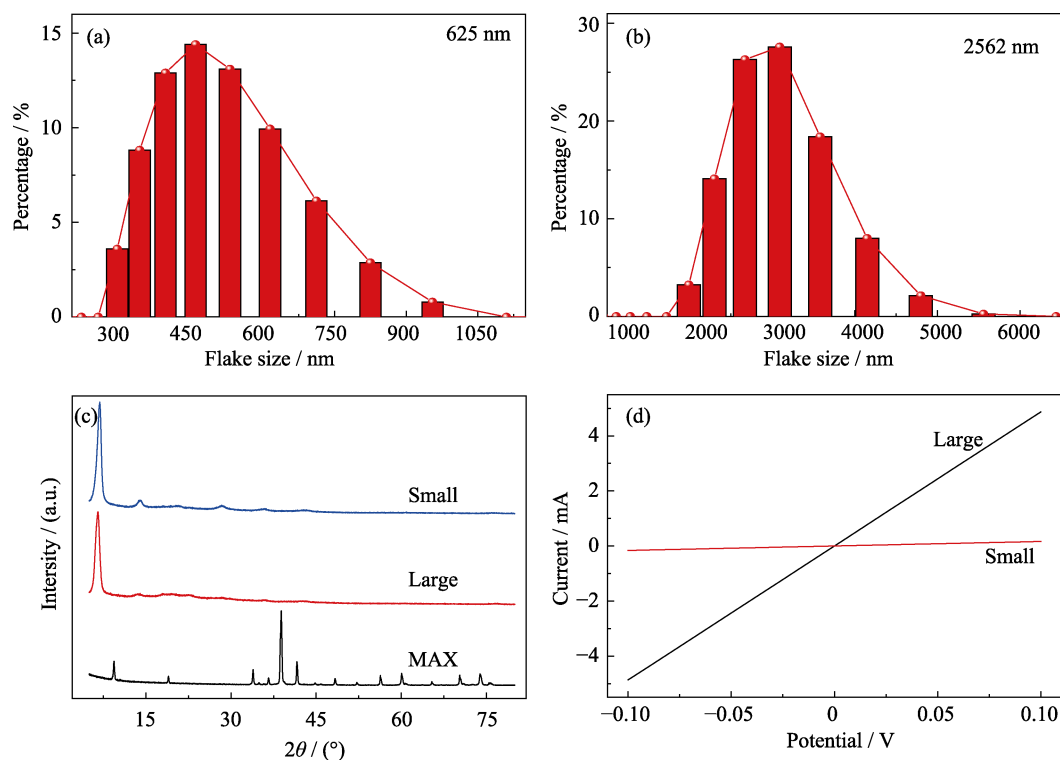


图 3 (a~b)小片和大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的粒径分布图; (c) Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 X 射线衍射图, 黑线为 Ti_3AlC_2 , 红线为大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 蓝线为小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (d)大小片 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 $I-V$ 曲线, 黑线为大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 红线为小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Fig. 3 (a-b) Diameter distribution of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets; (c) XRD patterns of Ti_3AlC_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets with black line indicating Ti_3AlC_2 , red line indicating larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, and blue line indicating smaller size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (d) $I-V$ curves of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with black line indicating larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and red one indicating smaller size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

结果相一致。大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在不同扫描速率下计算出来的质量比电容如图 4(c)所示: 在 2、5、8、10、20、50、80、100 mV/s 下小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 所对应的质量比电容分别是 561.9、498.1、470.7、462.3、430.0、379.6、343.7、323.2 F/g; 而大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 所对应的质量比电容分别是 461.3、409.7、391.4、383.4、358.3、320.4、297.0、285.1 F/g。由此可见, 大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 均表现出很高的质量比电容, 尤其是小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 远高于文献报道的石墨烯、碳纳米管和二氧化锰等电极材料^[26-28]。此外, 将扫描速率从 2 mV/s 增加到 100 mV/s, 大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的容量保持率为 60.8%, 小片层为 57.5%, 表明两者均具有优异的倍率性能。图 4(d)为大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在测试频率为 5 mHz 到 100 kHz 下的电化学阻抗谱(Nyquist 图)。由图可知, 在低频区阻抗图呈现出近似垂直于纵轴的直线, 表明大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 均表现出良好的电容行为, 适合用做能源储存材料。中频段大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 45°斜率高, 说明充放电过程中离子输运路径长, 可能是由于其片状尺寸较大所致。在高频区域, 可以看到大片层和小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的等效电路电阻(Equivalent series resistance, ESR)小于 10 Ω , 且没有明显的半圆, 这说明在充放电过程中, 大片

层和小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电子或者离子转移和扩散速度较快, 电荷转移电阻很小。

2.3 小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的电化学性能

为全面了解小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性能, 对其进行了系统的电化学测试, 结果如图 5 所示。图 5(a, b)分别展示了扫速在 2、5、8、10 及 20、50、80、100 mV/s 下小片 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 CV 曲线, 测试电压窗口为 -0.7 V 到 0.2 V。可以看出, 不同扫速下 CV 曲线具有类似的形状, 响应电流随扫速增加而增大, 而且所有 CV 曲线均具有明显的氧化还原峰, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的赝电容特性。此外, 由于极化, 随着扫速增加, 氧化峰向高电位方向移动, 同时还原峰向低电位移动。小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有很高的比容量, 且在扫速增大到 50 倍之后, 仍可保持高达 57.5% 的比容量。图 5(c)为不同电流密度下小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的恒电流充放电测试曲线, 从图中可以看出, 所有 GCD 曲线不是线性的, 在 -0.3 V 左右曲线有稍微的弯曲, 说明小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在这个峰值附近发生了氧化还原反应, 与 CV 的测试结果一致。同时, 所有 GCD 曲线均具有较好的对称性, 并且在较高的电流密度下也没有明显的电压降, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有较高的库伦效率和循环稳定性。小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的性能保持

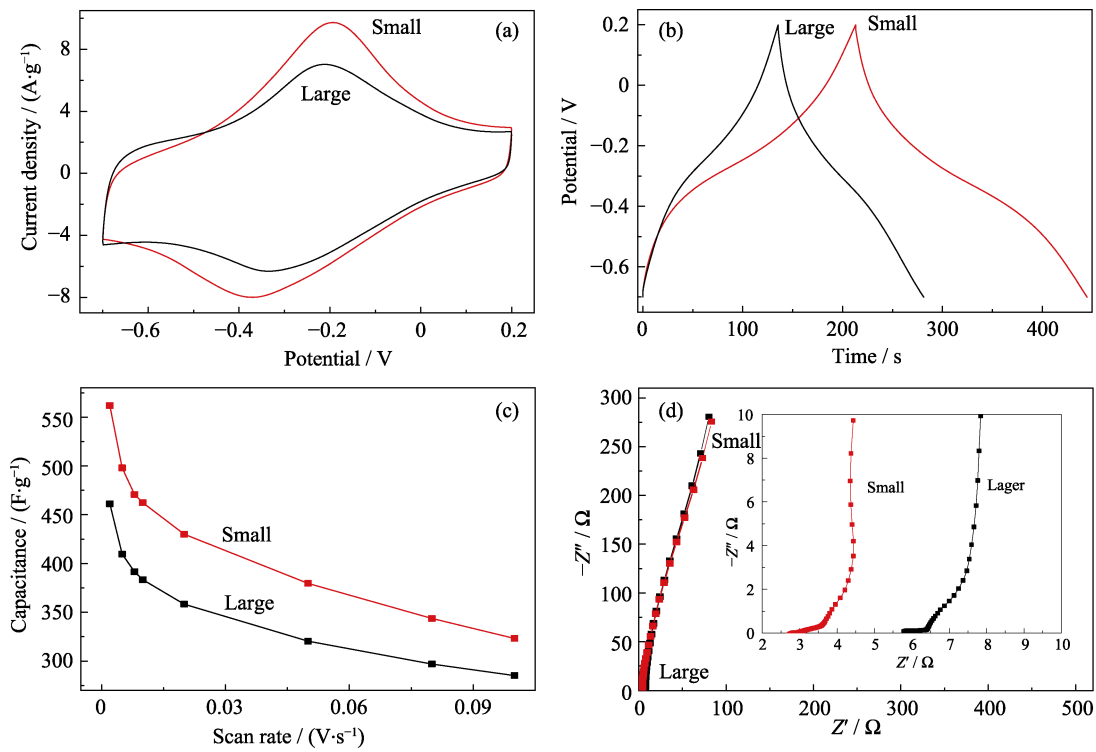


图 4 (a)大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 20 mV/s 下的 CV 曲线; (b)大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 1 A/g 下的 GCD 曲线图; (c)大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在不同扫描速率下的质量比电容; (d)大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 5 mHz 到 100 kHz 下的电化学阻抗谱
 Fig. 4 (a) CV curves of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ at 20 mV/s ; (b) GCD curves of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ at 1 A/g ; (c) Specific capacity of smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ at different scanning rates; (d) EIS (Nyquist plots) for smaller and larger size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ from 5 mHz to 100 kHz

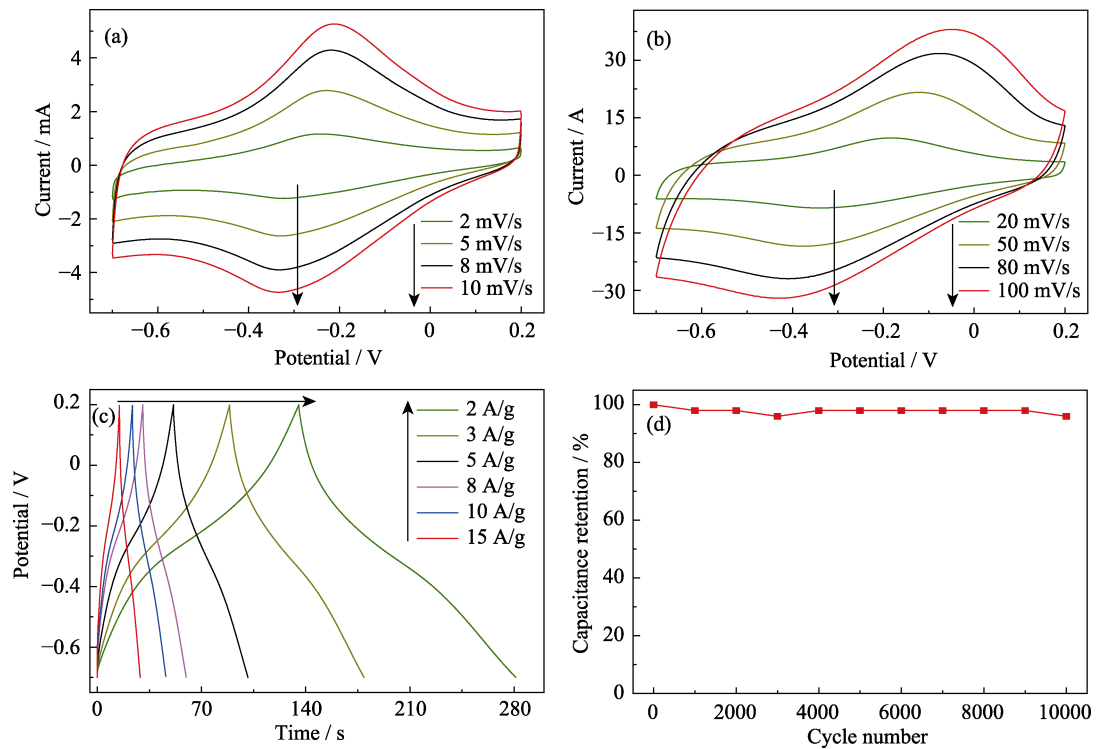


图 5 (a~b)小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 CV 曲线; (c)小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 GCD 曲线; (d)小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的循环稳定性
 Fig. 5 (a-b) CV curves of smaller size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (c) GCD curves of smaller size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (d) Cyclic stability of smaller size $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

率如图 5(d)所示, 从曲线中可以很清楚地看出在循环 10^4 圈后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 仍保持 96% 的电容保持率。

3 结论

实验以 Ti_3AlC_2 为原料, 以 LiF 和 HCl 为刻蚀剂, 采用化学刻蚀方法制备单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。分别通过超声和手摇两种不同的机械剥离方式, 成功制备出平均横向尺寸为 625 nm 的小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和平均横向尺寸为 2562 nm 的大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。对大小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行了电化学测试, 结果表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有明显的赝电容特性和很高的质量比电容, 而且小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 比大片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有更大的比电容, 在 2 mV/s 扫速下计算的比电容高达 561.9 F/g。此外, 小片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在循环测试了 10^4 次后, 仍能够保持 96% 的容量, 具有良好的循环稳定性。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为电极材料, 表现出高的比电容、优异的倍率性能和良好的循环稳定性, 在高性能储能器件领域有着广阔的应用前景。

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] TAN C L, CAO X H, WU X J, *et al.* Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem. Rev.*, 2017, **117(9)**: 6225–6331.
- [3] BUTLER S Z, HOLLEN S M, CAO L Y, *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 2013, **7(4)**: 2898–2926.
- [4] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, **6(3)**: 183–191.
- [5] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Adv. Mater.*, 2014, **26(7)**: 992–1005.
- [6] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, *et al.* Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance. *Adv. Mater.*, 2015, **27(2)**: 339–345.
- [7] BOOTA M, ANASORI B, VOIGT C, *et al.* Pseudocapacitive electrodes produced by oxidant-free polymerization of pyrrole between the layers of 2D titanium carbide (MXene). *Adv. Mater.*, 2016, **28(7)**: 1517–1522.
- [8] 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.
- [9] WANG X, KAJIYAMA S, IINUMA H, *et al.* Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 6544.
- [10] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2(2)**: 16098.
- [11] ZENG Y F, XIN G X, ZHANG B W, *et al.* One-step preparation and electrochemical performance of 3D reduced graphene oxide/NiO as supercapacitor electrodes materials. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33(10)**: 1070–1076.
- [12] SHI H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim. Acta*, 1996, **41(10)**: 1633–1639.
- [13] QU D, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *J. Power Sources*, 1998, **74(1)**: 99–107.
- [14] SUBRAMANIAN V, ZHU H, VAJTAI R, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures. *J. Phy. Chem. B*, 2005, **109(43)**: 20207–20214.
- [15] BRYAN A M, SANTINO L M, LU Y, *et al.* Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chem. Mater.*, 2016, **28(17)**: 5989–5998.
- [16] XIA Y, MATHIS T S, ZHAO M Q, *et al.* Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystalline MXenes. *Nature*, 2018, **557(7705)**: 409.
- [17] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z, *et al.* Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat. Energy*, 2017, **2(8)**: 17105.
- [18] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, 2011, **23(37)**: 4248–4253.
- [19] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516**: 7529.
- [20] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8(22)**: 11385–11391.
- [21] XU C, WANG L B, LIU Z B, *et al.* Large-area high-quality 2D ultrathin Mo₂C superconducting crystals. *Nat. Mater.*, 2015, **14(11)**: 1135.
- [22] HOPE M A, FORSE A C, GRIFFITH K J, *et al.* NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18(7)**: 5099–5102.
- [23] SRIVASTAVA P, MISHRA A, MIZUSEKI H, *et al.* Mechanistic insight into the chemical exfoliation and functionalization of Ti_3C_2 MXene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8(36)**: 24256–24264.
- [24] PENG Y Y, AKUZUM B, KURRA N, *et al.* All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9(9)**: 2847–2854.
- [25] GHASSEMI H, HARLOW W, MASHTALIR O, *et al.* In situ environmental transmission electron microscopy study of oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 and formation of carbon-supported TiO_2 . *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(35)**: 14339–14343.
- [26] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 2008, **8(10)**: 3498–3502.
- [27] WANG S, LIU N, TAO J, *et al.* Inkjet printing of conductive patterns and supercapacitors using a multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle based ink. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(5)**: 2407–2413.
- [28] WANG H, LU Z, QIAN D, *et al.* Single-crystal α -MnO₂ nanorods: synthesis and electrochemical properties. *Nanotechnology*, 2007, **18(11)**: 115616.