Ti₃AlC₂的制备及Ti₃C₂T_x薄膜的电化学性能研究

王新宇¹, 武立立², 高红¹, 张喜田^{1*}

1. 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150025

2. 黑龙江科技大学工程实训和基础中心, 哈尔滨 150022

*通讯作者, E-mail: xtzhazhang@hotmail.com

收稿日期: 2017-11-02; 接受日期: 2017-12-27; 网络版发表日期: 2018-02-27

国家自然科学基金(编号: 51472066, 51772069)资助项目

摘要 采用一步机械合金化的方法合成了高纯度Ti₃AlC₂。以此高纯度Ti₃AlC₂为前驱体, 采用简单安全的方法进行腐蚀剥离, 成功地制备出具有良好柔韧性的Ti₃C₂T_x薄膜电极。在1 M KOH电解液中进行电化学测试, 扫速为2 mV/s时, Ti₃C₂T_x的体电容可达到509.7 F/cm³, 10000圈充放电循环后, 电容保持率高达95%。因此, 一步机械合金化方法合成的Ti₃AlC₂适用于Ti₃C₂T_x薄膜的制备, 且得到的Ti₃C₂T_x薄膜具有很好的电容性质, 可用于超级电容器电极材料。

关键词 机械合金化, Ti₃AlC₂, Ti₃C₂T_x纳米片电极, 超级电容器

1 引言

随着经济的发展和社会的进步, 人类对能源的需求日益增长, 导致能源的大量消耗并对环境造成了严重的污染。在此背景下, 太阳能和风能等可再生资源吸引了广泛关注。目前, 科研人员已对其开展了大量研究, 取得了令人瞩目的研究成果。不过, 由于这些可再生新能源发电具有不稳定性和间歇性, 大规模开发和利用将使供需矛盾更加突出, 严重制约了新能源逐步代替化石能源的发展方式转变。因此, 储能技术的突破和创新就成为新能源能否顺利发展及全球能源领域变革能否得以推进的关键。在各种电化学能量存储器件中, 超级电容器因功率密度大、充放电速度快、循环寿命长等优点吸引了人们的广泛关注^[1-3]。然而, 与电池相比, 它的能量密度偏低。因此, 在保证功率密

度的情况下提高能量密度是我们面临的首要问题。能量密度是由超级电容器的电容和电势决定的。在实际应用中, 体电容是超级电容器性能的一个重要参数, 尤其便携电子和微小移动设备的空间小更需要高体电容电容器作为电源。目前, 研究者发现很多材料适合作超级电容器的正极, 如金属氧化物或金属氢氧化物^[4]、金属硫化物^[5]和导电聚合物^[6], 而适合作负极的电极材料却很少。超级电容器的负极电极材料大都用碳基材料如无定型碳^[7]、石墨烯^[8]、碳纳米复合材料^[6]等, 但因其密度低, 严重制约了超级电容器电化学性能的提高和改善。因此, 开发高密度的新型负极电极材料来提高体电容是现在研究的焦点问题。

近年来, 人们发现了一类潜力巨大并可替代碳基材料的新型负极电极材料, 即层状的过渡金属碳或氮化物(MXenes), 也可表示为M_{n+1}X_nT_x。通常情况下,

引用格式: Wang X, Wu L, Gao H, Zhang X. Synthesis of Ti₃AlC₂ and electrochemical performance of Ti₃C₂T_x nanosheet electrode. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 289–297, doi: 10.1360/N032017-00183

MXenes是通过 HF ^[9-11]或者 HCl 和 LiF ^[12,13]的混合液腐蚀掉MAX相中的“A”原子层制备出来的。MAX相的常用公式为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n=1, 2, 3$), 其中“M”代表过渡金属元素($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$ 等), “A”代表主族元素($\text{A}=\text{Al}, \text{Si}$ 等), “X”表示N或C元素。 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ 中的“T”为表面官能团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{Cl}$ ^[14]。 Ti_3AlC_2 是MAX相中最具代表性的化合物。Naguib等^[11]在2011年利用 HF 酸腐蚀掉 Ti_3AlC_2 中的Al, 成功地制备了二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。据文献报道, 合成 Ti_3AlC_2 的方法有很多, 如热等静压法^[15]、高温自蔓延合成^[16]、热压法^[17]和放电等离子烧结法^[18], 然而这些方法均需要高温、高压和长时间烧结等苛刻条件。

本文采用机械合金化(高能球磨)技术合成 Ti_3AlC_2 。这种方法操作简单、造价低、易于工业化而且对环境无污染。目前, 采用这种方法合成 Ti_3AlC_2 的报道很少^[19,20], 且其合成工艺条件对剥离二维材料影响很大, 市场上买到的该产品很难剥离成超薄纳米片, 大多呈手风琴状^[9,21]。近年来, 关于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性质研究已有大量工作, 且取得了一些重要进展。例如, Lukatskaya等^[22]于2013年报道了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性质。其中在 KOH 电解液中2 mV/s扫速下体电容值为 340 F/cm^3 , 经过10000圈循环后电容几乎没有衰减, 这一结果为MXenes在超级电容器中的应用奠定了基础; Ghidui等^[13]在2014年报道了类黏土状的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为电极材料, 在 H_2SO_4 电解液中2 mV/s扫速下得到 900 F/cm^3 的高体电容; 为了避免 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层堆积现象, Zhao等^[23]巧妙地合成了类三明治结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNT}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$ 等复合材料, 在2 mV/s扫速下分别得到390和 435 F/cm^3 的体电容。虽然 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 已在之前的研究中显示出了巨大的应用潜力, 但是仍然有许多科学问题需要探索。本文采用机械合金化方法合成了高纯度的 Ti_3AlC_2 , 然后用 HCl 和 LiF 的混合溶液成功将其腐蚀剥离成二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 超薄纳米片, 在 KOH 电解液下研究了其电化学性能。该电极材料具有高达 509 F/cm^3 的体电容。

2 实验部分

2.1 高纯度 Ti_3AlC_2 粉体的制备

将Ti粉(纯度99.99%, 300目)、Al粉(纯度99.80%, 300目)和C粉(纯度 $\geq 99.85\%$, $\leq 30 \mu\text{m}$)按3:1.1:1.8的比例混合放入充满氩气的二氧化锆球磨罐中, 再将其移

入微型行星式球磨机。其中磨球直径为3 mm, 球料比为5:1。分别在600、650和700 r/min不同转速下球磨150 min, 然后选取最佳转速650 r/min, 再在此转速下球磨不同时间(120~180 min)。最终罐中得到的是 Ti_3AlC_2 块体, 将其研磨成粉体, 过200目筛子得到 Ti_3AlC_2 粉末, 备用。

2.2 二维自支撑且柔韧性好的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的制备

将1.56 g LiF 加入到20 mL HCl (12 M)溶液中持续搅拌至完全溶解, 随后缓慢加入1 g Ti_3AlC_2 粉末, 置于水浴锅中搅拌48 h, 保持温度 35°C 。得到的混合溶液在8000 r/min转速下离心5 min, 倒掉上清液后用1 M HCl 溶液洗3次, 接着用去离子水冲洗直到有墨绿色悬浊液出现。此时调节转速至5000 r/min, 进行多次离心收集悬浊液。收集到的悬浊液通过聚丙烯分离器薄膜(直径50 mm, 孔径 $0.45 \mu\text{m}$)进行真空抽滤, 最终得到二维自支撑且具有良好柔韧性的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜。

2.3 样品结构和电化学性质表征

样品物相分析采用X射线衍射仪(XRD, D/max2600, Rigaku, 日本)进行分析。选用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 射线管电压和电流分别为40 kV和150 mA, 扫描步长为 0.02° 。样品形貌通过扫描电子显微镜(SEM, SU70, Hitachi, 日本)来表征, 并结合能量色散X射线光谱仪(EDX, XE6160, Bruker, 德国)分析材料各元素组成成分。

使用标准三电极结构的电化学工作站(VMP3, 法国)完成样品的电化学性能测试。将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜裁成 1×1 大小的薄片作为工作电极, Pt片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 1 M KOH 作为电解液。在 $-1\sim -0.5 \text{ V}$ 电势窗口下, 记录循环伏安(CV)曲线和不同电流密度下的恒流充放电(GCD)曲线, 阻抗(EIS)谱测试频率范围为10 mHz~200 kHz。

3 结果与讨论

基于Barsoum^[24]给出关于三元碳化物MAX形成的吉布斯自由能的近似关系式:

$$\Delta G_f^\circ(\text{M}_{n+1}\text{AX}_n) = (n+1) \times \Delta G_f^\circ(\text{MX}) \quad (1)$$

Ti_3AlC_2 的吉布斯自由能可由TiC吉布斯自由能的

3倍^[25]给出. Ti、Al和C元素生成 Ti_3AlC_2 的化学反应方程式如下^[26]:

$$\Delta G_{298}^\circ = -540135.5 \text{ J/mol}, \Delta H_{298}^\circ = -549150 \text{ J/mol}.$$

在室温条件下研磨, 吉布斯自由能改变量为负值表明反应可自发进行, 其中 ΔH_{298}° 为负数表示该反应为放热反应.

图1(a)是不同转速条件下研磨150 min获得的样品的XRD衍射峰. 根据图1(a)可知, 600 r/min时, XRD图谱中只有Ti的衍射峰. 这是由于高转速下原料粉体不断冷焊与断裂从而使粉体颗粒不断细化, 增加了许多缺陷伴随着内部应变的形成, 导致C和Al元素或非晶化, 或固溶进Ti晶格中形成Ti过饱和固溶体^[27]. 提高转速至650 r/min时, 罐中出现许多形状不规则并带有气孔的小块体颗粒(图1(b)), 这是由于反应剧烈, 胚体内气体难排出导致气孔形成. XRD衍射峰显示, 颗粒由

Ti_3AlC_2 和TiC两相组成, 无金属材料的衍射峰, 说明原材料粉体发生化学反应生成了 Ti_3AlC_2 和TiC两相, 其中TiC为杂质相. 继续增加转速到700 r/min, XRD衍射峰与650 r/min时相似, 但由于高转速下球与球或球与罐壁碰撞和摩擦导致一些球破损. 因此, 选用650 r/min转速进行后续研究.

当材料中仅存在两个物相时, 可用晶体结构分析法计算纯度值^[18], 公式如下:

$$\frac{I_a}{I_b} = K \frac{W_a}{W_b} \quad (3)$$

$$W_a + W_b = 1 \quad (4)$$

$$W_{\text{TiC}_x} = \frac{1.084}{\frac{I_{\text{Ti}_3\text{AlC}_2}}{I_{\text{TiC}_x}} + 1.084} \quad (5)$$

$$W_{\text{Ti}_3\text{AlC}_2} = 1 - W_{\text{TiC}_x} \quad (6)$$

其中 $K=1.084$, I_a 和 I_b 分别为 Ti_3AlC_2 的(104)晶面和

图1 (a) 粉末在不同转速下研磨后的XRD图谱: (i) 初始C、Al和Ti的混合粉末; (ii~iv) 转速分别为600、650和700 r/min. (b) 机械合金化形成的块体颗粒数字照片; (c) 粉末在650 r/min转速下不同研磨时间的XRD图谱(网络版彩图)

TiC 的(111)晶面衍射峰的积分强度, W_a 和 W_b 分别为两种产物所占含量的百分比. 根据公式可计算转速为 650 r/min, 研磨时间为 150 min 时, Ti_3AlC_2 的纯度为 84.7%.

图1(c)所示为 650 r/min 转速, 不同研磨时间下合成样品的 XRD 衍射图谱. 底端的 XRD 衍射图案为 Ti_3AlC_2 的标准卡片(JCPDS No. 52-875). 从图中可知, 120 min 时无化合物产生, 150 min 时 TiC 和 Ti_3AlC_2 相形成. 随着研磨时间增加, 位于 $2\theta=35.8^\circ$ 的 TiC 衍射峰先减弱而后增强. 由式(5)得知 TiC 的含量随着研磨时间的增长先减少而后增加, Ti_3AlC_2 的纯度随着研磨时间的增长先增加而后减小(表1). 165 min 时, Ti_3AlC_2 纯度达到 95.7%. 因此, 在 650 r/min 下合成 Ti_3AlC_2 的最佳研磨时间为 165 min (本文后面研究的样品均是在该条件下完成的). 利用球磨法合成 Ti_3AlC_2 , 转速和时间对合成 Ti_3AlC_2 的纯度起着重要作用, 即它们都对罐内温度有影响. 原因之一, 球磨过程就是将机械能转化成热能过程, 期间罐内温度将逐渐升高; 之二, 实验中金属的化学反应为放热反应. 因此, 在合适的转速下, 随着研磨时间的增加, 球磨罐内的温度不断升高, 促进 Ti_3AlC_2 的形成. 此后, 随着研磨时间的继续增加, 罐内温度持

表 1 650 r/min 转速下不同研磨时间合成的 Ti_3AlC_2 纯度比较

研磨时间 (min)	120	150	162	165	168	180
纯度(%)	0.0	84.7	91.9	95.7	84.3	78.3

续升高, 高温导致已形成的 Ti_3AlC_2 热分解. 所以, 我们在实验中观察到 Ti_3AlC_2 的纯度先增加后减小.

图2(a~c)为合成的高纯度 Ti_3AlC_2 粉体的 SEM 图. 从图2(a)可知, 该条件制备出的 Ti_3AlC_2 样品是由许多团聚组成. 这是由于此反应为放热反应, 微区局部温度高, 粉体颗粒熔化后快速凝固, 形成了大小不一的团聚体, 最终这些团聚体“烧结”成块体颗粒(图1(b)). 此反应在极短时间内迅速发生且反应剧烈, 因此易形成图示这种晶粒富集区, 与传统热压烧结得到的均质显微组织不同^[28]. 放大图片(图2(b, c))显示, Ti_3AlC_2 具有 MAX 相应的典型层状结构, 整齐规则的层状结构利于腐蚀剥离成二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片. EDX 能谱(图2(d))显示, 样品中各元素的原子比与 Ti_3AlC_2 化学计量比相近, 进一步证明成功合成了高纯度的 Ti_3AlC_2 . 其中, Si 信号来源于测试的 Si 衬底.

图 2 Ti_3AlC_2 粉末的低(a)和高(b, c)倍放大 SEM 图; (d) Ti_3AlC_2 粉末的 EDX 光谱图(网络版彩图)

图3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的数字照片(a)和XRD图谱(b); (c) 剥离后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的SEM图; (d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的SEM截面图

图3(a)显示直径为4 cm的自支撑 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜。该薄膜具有很好的柔韧性, 可自由卷曲。利用四探针方法在霍尔测量仪上测量其电导率为 $3.7 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。图3(b)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的XRD图谱。该谱是由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片有序排列的。特征峰(0002)和其他高阶(000 l)衍射峰间距均为 6° 左右, 其中(0002)位置的衍射峰($2\theta=5.92^\circ$)最强, 这是MXenes材料的典型XRD特征。 Ti_3AlC_2 衍射峰消失, 说明腐蚀完全。计算其晶格参数 c 值为 $29.9 \text{ \AA}$, 该值远大于HF腐蚀所得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的晶格参数 c 值($19.2 \text{ \AA}$)^[9]。两者相比, 其差值为 $10.7 \text{ \AA}$, 相应于层间距 $c/2=5.35 \text{ \AA}$, 其主要原因是腐蚀溶液中 Li^+ 离子的存在。基于第一性原理计算和XRD数据, 我们推测可能有一层水分子(半径为 $2.8 \text{ \AA}$)和水合锂离子(半径为 $3.82 \text{ \AA}$)交替地嵌入到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的层间中, 因此导致其层间距增大, 有利于电解液中离子的嵌入和脱出。从图3(c)看出, 片状的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 自由分散在Si衬底上呈不规则形貌, 侧向尺寸大约为 $500 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$, 其表面光滑平坦, 边缘伴随着少量锯齿形状。该锯齿状为腐蚀过程中产生的纳米碳颗粒^[12]。基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的SEM截面(图3(d)), 整个 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜是由许多有序的层状薄片堆积而成, 此薄膜平均厚度为 $4 \mu\text{m}$, 开阔的层状结构便于电解液中离子的进入和交换, 有利于改善其电化学性能。

以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜作为工作电极进行电化学测试, 结

果如图4所示。图4(a)为低扫描速度下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的CV曲线。CV曲线具有标准的矩形形状, 表现出高度的对称电位特性。图4(b)为不同扫速下的CV曲线。随着扫速的增加, 到 200 mV/s 时仍保持较好的矩形形状且无显著变化, 此时的CV曲线响应不再由扩散控制而受电极材料表面的电容影响^[13], 表明该材料具有很好的可逆性和理想的电容行为。

体电容计算公式如下:

$$C_v = \frac{\int I dU}{s \Delta U \Delta V} \quad (7)$$

其中 C_v 为体电容(F/cm^3), I 为响应电流(A), U 为对应参比电极电压(V), V 为电极体积(cm^3), s 为扫速(mV/s), ΔU 为电势窗口(V)。

图4(c)给出了不同扫速下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的体电容值。在 2 mV/s 扫速下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜体电容值高达 508.7 F/cm^3 , 此数值远高于活性炭($60 \sim 100 \text{ F/cm}^3$)^[29,30]、石墨烯凝胶膜(290 F/cm^3)^[31]和碳化物衍生材料(180 F/cm^3)^[32], 高于文献报道的单一 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的体电容值, 也高于我们利用其他公司购买的 Ti_3AlC_2 在相同条件下合成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的体电容值(335.1 F/cm^3), 对比见表2。说明利用机械合金化方法合成的 Ti_3AlC_2 作为前驱体有利于获得高电化学性能的电极材料。当扫速从 2 mV/s 增加到

图4 (a, b) 样品在不同扫速下的CV曲线; (c) 电极倍率性能测试; (d) 不同电流密度下样品的GCD曲线; (e) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的电流交流阻抗谱图(插图为高频区域放大图); (f) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在5 A/g电流密度下的循环性能(插图为前3圈和后3圈的GCD循环曲线)(网络版彩图)

100 mV/s时, 体电容仍达到 369.3 F/cm^3 , 其保持率为73%; 扫速到200 mV/s时, 体电容值还为 301.5 F/cm^3 , 其保持率为59.3%。该电极取得高的体电容和优异的倍率性源于腐蚀过程中 Li^+ 的嵌入增加了层间距^[30], 从而提高电荷转移速率^[9]。

图4(d)为合成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极材料在不同电流密度下的GCD曲线。这些曲线均具有很好的对称性, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极材料的氧化还原反应具有优异的可逆性,

且电流密度越小充放电时间越长, 这与CV曲线的结果一致。图4(e)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的Nyquist曲线。此曲线由高频区的半圆弧和低频区的直线两部分组成。实轴的截距(R_e)代表电化学系统的等效串联电阻(ESR), 其中包括电解质的离子电阻、活性材料的固有电阻和电极界面与电解液的接触电阻^[37]。由图4(e)插图可知, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的ESR值约为 0.8Ω , 此数值与其他文献结果相似(负载为1.8、4.1、7.6 mg的ESR值分别为0.83、0.93和

表 2 不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的体电容比较

电极材料	电解液	体电容值 (F/cm^3)	扫速 (mV/s)	文献
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 M KOH	340	2	[22]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 M MgSO_4	360	2	[23]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{SCNT}$	1 M KOH	314	2	[33]
d- Ti_3C_2	1 M Li_2SO_4	445	2	[34]
$\text{MnO}_x\text{-Ti}_3\text{C}_2$	1 M Li_2SO_4	393	2	[34]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PDDA}$	1 M KOH	296	2	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA}$	1 M KOH	528	2	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 M KOH	295	2	[36]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 M KOH	509	2	本工作

$0.9\ \Omega$)^[9,12,33], 说明薄的电极材料的负载几乎对其没有影响. 高频区半圆弧部分代表法拉第电荷转移阻抗, 与电荷转移电阻和电极材料表面性质相关, 相比于文献^[9,33]半圆弧直径较小, 这可能是因为开阔的空间利于离子的转移运输. 低频区的直线几乎平行于y轴, 说明电极材料在电解液中具有低的扩散电阻, 离子更容易嵌入材料层间, 从而使材料具有很好的电化学电容行为. 电极材料的稳定性在实际应用中非常重要, 图4(f)

是在5 A/g电流密度下获得的电极材料恒流充放电循环结果, 表明经过10000次充放电循环后电容值没有明显衰减(保持率为95%), 这个数据要优于过渡金属氧化物电极材料如 MnO_2/C 纳米管^[38]和 $\text{MnO}_2/\text{H-TiO}_2$ 等复合电极^[39]. 其插图所示为循环前3圈和后3圈的GCD曲线, 可观察到二者形状改变较小, 且近似对称三角形依然维持, 再次证明了电极材料具有很高的循环稳定性. 合成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极展现出的高体电容和好的循环稳定性, 归咎于: (1) 它本身的超薄纳米片结构^[40,41]; (2) 开阔的空间和大的层间距; (3) 一步机械合金法合成的 Ti_3AlC_2 有利于腐蚀剥离成超薄的纳米片.

4 总结

在转速为600 r/min, 研磨时间为165 min的条件下合成高纯度的 Ti_3AlC_2 样品(纯度可达95.7%), 并以此为前驱体在HCl和LiF混合溶液中进行腐蚀剥离, 成功地制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 超薄纳米片薄膜电极. 其体电容高达 $509.7\ \text{F}/\text{cm}^3$, 且具有很好的恒流充放电循环性质, 保持率为95%. 本文采用一步高能球磨方法制备的 Ti_3AlC_2 , 有利于腐蚀剥离成超薄的纳米片, 且制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极具有优异的电化学性能.

参考文献

- Simon P, Gogotsi Y. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- Zhang Q, Uchaker E, Candelaria SL, Cao G. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3127
- Gogotsi Y, Simon P. *Science*, 2011, 334: 917–918
- Chuo HX, Gao H, Yang Q, Zhang N, Bu WB, Zhang XT. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20462–20469
- Peng S, Li L, Tan H, Cai R, Shi W, Li C, Mhaisalkar SG, Srinivasan M, Ramakrishna S, Yan Q. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2155–2162
- Wang Y, Yang X, Pandolfo AG, Ding J, Li D. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600185
- Bai Y, Wang Z, Wu C, Xu R, Wu F, Liu Y, Li H, Li Y, Lu J, Amine K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5598–5604
- Yan Y, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301584
- Lin SY, Zhang X. *J Power Sources*, 2015, 294: 354–359
- Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum MW. *ACS Nano*, 2012, 6: 1322–1331
- Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- Fu Q, Wen J, Zhang N, Wu L, Zhang M, Lin S, Gao H, Zhang X. *RSC Adv*, 2017, 7: 11998–12005
- Ghidiu M, Lukatskaya MR, Zhao MQ, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Nature*, 2014, 3: 78–81
- Wang F, Yang CH, Duan M, Tang Y, Zhu JF. *Biosens Bioelectron*, 2015, 74: 1022–1028
- Tzenov NV, Barsoum MW. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83: 825–832
- Lopaciński M, Puszynski J, Lis J. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84: 3051–3053
- Wang XH, Zhou YC. *Acta Mater*, 2002, 50: 3143–3151
- Zhou A, Wang C A, Hunag Y. *J Mater Sci*, 2003, 38: 3111–3115

- 19 Yang C, Jin SZ, Liang BY, Liu GJ, Jia SS. *J Mater Process Technol*, 2009, 209: 871–875
- 20 Bandyopadhyay S, Dutta H, Kar T, Pradhan SK. *Mater Chem Phys*, 2016, 169: 186–191
- 21 Yang C, Que W, Yin X, Tian Y, Yang Y, Que M. *Electrochim Acta*, 2017, 225: 416–424
- 22 Lukatskaya MR, Mashtalir O, Ren CE, Dall'Agnese Y, Rozier P, Taberna PL, Naguib M, Simon P, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Science*, 2013, 341: 1502–1505
- 23 Zhao MQ, Ren CE, Ling Z, Lukatskaya MR, Zhang C, Van Aken KL, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 339–345
- 24 Barsoum MW. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Germany: Wiley-VCH, 2013. 136
- 25 Shatynski SR. *Oxid Met*, 1979, 13: 105–118
- 26 Shahin N, Kazemi S, Heidarpour A. *Adv Powder Tech*, 2016, 27: 1775–1780
- 27 梁宝岩, 王明智, 王蕾. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17: 327–332
- 28 Li SB, Zhai HX, Bei GP, Zhou Y, Zhang ZL. *Mater Sci Tech*, 2006, 22: 667–672
- 29 Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, Pirkle A, Wallace RM, Cychosz KA, Thommes M, Su D, Stach EA, Ruoff RS. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 30 Murali S, Quarles N, Zhang LL, Potts JR, Tan Z, Lu Y, Zhu Y, Ruoff RS. *Nano Energy*, 2013, 2: 764–768
- 31 Yang X, Cheng C, Wang Y, Qiu L, Li D. *Science*, 2013, 341: 534–537
- 32 Heon M, Lofland S, Applegate J, Nolte R, Cortes E, Hettinger JD, Taberna PL, Simon P, Huang P, Brunet M, Gogotsi Y. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 135–138
- 33 Fu QS, Wang XY, Zhang N, Wen J, Li L, Gao H, Zhang XT. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 511: 128–134
- 34 Tian Y, Yang C, Que W, Liu X, Yin X, Kong LB. *J Power Sources*, 2017, 359: 332–339
- 35 Ling Z, Ren CE, Zhao MQ, Yang J, Giammarco JM, Qiu J, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 16676–16681
- 36 Wu W, Lin S, Chen T, Li L, Pan Y, Zhang M, Wu L, Gao H, Zhang X. *J Alloys Compd*, 2017, 729: 1165–1171
- 37 Wang T, Song D, Zhao H, Chen J, Zhao C, Chen L, Chen W, Zhou J, Xie E. *J Power Sources*, 2015, 274: 709–717
- 38 Xiong G, Hembram KPSS, Reifengerger RG, Fisher T S. *J Power Sources*, 2013, 227: 254–259
- 39 Cao XY, Xing X, Zhang N, Gao H, Zhang MY, Shang YC, Zhang XT. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3785–3793
- 40 Hu M, Li Z, Hu T, Zhu S, Zhang C, Wang X. *ACS Nano*, 2016, 10: 11344–11350
- 41 Lukatskaya MR, Bak SM, Yu X, Yang XQ, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500589

Synthesis of Ti_3AlC_2 and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet electrode

Xinyu Wang¹, Lili Wu², Hong Gao¹, Xitian Zhang^{1*}

¹ Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China

² Center for Engineering Training and Basic Experimentation, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China

*Corresponding author (email: xtzhangzhang@hotmail.com)

Abstract: Fabrication of high purity Ti_3AlC_2 was investigated by one-step mechanical alloying technique. Ultra-thin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets were successfully prepared by etching Ti_3AlC_2 precursor with simple and safe methods. The flexible and free-standing $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet electrode was prepared by vacuum-assistant filtering and achieved a high volumetric capacitance of 509.7 F/cm^3 at the scan rate of 2 mV/s in 1 M KOH electrolyte solution. The capacitance retention is 95% after 10000 cycles. Hence, the synthesized Ti_3AlC_2 precursor by one-step mechanical alloying method benefits to prepare ultra-thin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets. The $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet electrode shows an excellent electrochemical performance.

Keywords: mechanical alloying, Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet electrode, supercapacitors

doi: [10.1360/N032017-00183](https://doi.org/10.1360/N032017-00183)