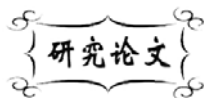


中图分类号: TB332
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 01-0064-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.08.003



二维碳化物 Ti_2C 在超级电容器中的 电化学性能研究

王冰心, 刘凡凡, 胡前库, 王李波, 周爱国

河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000

摘要: 本文以 Ti_2AlC 为原料, 采用多种氟盐 (LiF 、 NaF 、 NH_4F) 与盐酸 (HCl) 的混合溶液刻蚀 Ti_2AlC 粉体, 制备出具有类石墨烯结构的二维层状材料 Ti_2C 。实验结果表明: 在 $40^\circ C$ 下刻蚀 48 h 后, 由不同氟盐刻蚀得到的试样的主晶相均为 Ti_2C , 具有完备的晶体结构。相比于 LiF 和 NaF , 由 NH_4F 和 HCl 混合溶液刻蚀得到的 Ti_2C 在超级电容器 (两电极) 中所得比容量最大, 可达 $105 F/g$ 。

关键词: Ti_2AlC ; Ti_2C ; 氟盐; 盐酸; 超级电容器; 比电容

超级电容器作为一种新兴的能量存储器件, 除了具有较大的比电容之外, 还具备高充放电速率、长循环寿命、廉价循环成本和高稳定性等优势^[1-3]。超级电容器不同于常规电容器, 它存储的能量可达静电电容器的 100 倍以上, 同时又具有比电池高出 10~100 倍的功率密度^[4,5]。超级电容器中起核心作用的是电极和电解液。开发适合的电极材料是改良超级电容器的主要方向^[6]。

MXene 是一种新型二维材料, 在最近的研究中被应用于超级电容器材料^[7-9]。MXene 具有和石墨烯类似的结构, 通过剥离层状陶瓷 MAX 相而获得。MAX 相是一类三元层状碳化物和氮化物陶瓷材料的统称, 它们具有统一的化学式 $M_{n+1}AX_n$ ^[10] (其中 $n = 1, 2, 3$), M 为过渡金属元素, A 为 III 或 IV 族元素, X 为 C 或 N 原子。 Ti_2AlC 就是 MAX 相中的一员。2011 年美国 Drexel 大学 Naguib 等人^[11]利用氢氟酸化学剥离三元层状碳化物 Ti_2AlC , 成功制备出一种新型的类石墨烯二维碳化物晶体 Ti_2CT_x (T 代表 $-F$ 和 $-OH$ 等官能团)。目前, 包括 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 Nb_2C 、 V_2C 、 Ta_4C_3 、 Nb_4C_3 、 $TiNbC$ 、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$ 、 Mo_2C 等在内的一系列二维碳化物晶体^[12-18]都已成功制备, 并且它们与石墨

收稿日期: 2016-08-23

收到修改稿日期: 2016-10-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51472075; 51205111), 河南理工大学科技创新团队 (T2013-4), 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (KF201313)。

第一作者: 王冰心 (1992-), 女, 河南鹿邑人, 硕士研究生。E-mail: wbx0816@126.com。

通讯作者: 周爱国 (1975-), 男, 河南息县人, 副教授。E-mail: zhouag@hpu.edu.cn。

烯具有类似的结构, 人们将它们统一命名为 MXene^[19]。

由于 MXene 相对于其母体材料具有独特的优异性能 (特别是较高的比表面积), 并且与石墨烯具有类似的结构, 因此被视为潜在的电极材料, 可用于多种离子电池^[12]、超级电容器以及新型杂化储能元件等领域^[20]。作为锂离子电池负极材料, 经计算, Ti₂C、V₂C、Nb₂C 对应的储锂理论比容量分别为 995.04 mAh/g、941.31 mAh/g 和 541.93 mAh/g^[21]。Come^[22] 等人的研究表明 MXene 具有良好的高倍率充放电电化学稳定性。在 1 C 循环速率下, Ti₃C₂ 为负极的锂电池比容量高达 410 mAh/g, 相当于每三个锂离子嵌入到一个 Ti₃C₂ 晶胞中^[23]。作为超级电容器材料, 在 KOH 电解液中, Ti₃C₂ 电容器的比电容为 340 F/cm³, 是碳化物衍生碳电极的 2 倍左右; 在 1 A/g 电流密度下, 经过 10000 次循环之后仍能基本保持初始比电容^[24]。Ghidiu 等人^[25] 利用浓盐酸和氟化锂的混合溶液刻蚀 Ti₃AlC₂ 得到 Ti₃C₂T_x (T_x = OH, O, F), 其电容量可达 900 F/cm³。Ti₃C₂ 与聚乙烯醇 (PVA) 复合后测得的比电容为 314 F/cm³, 5 A/g 下循环 10000 次仍能保持初始比电容^[9]。

目前 Ti₃C₂ 是研究较多的一种 MXene。Ti₂C 是另一种 MXene。刘凡凡^[26] 等人使用 20% 的 HF 浸泡 Ti₂AlC 制备出了结晶度较高的 Ti₂C。Ti₂C 晶体中只包含 2 层钛原子和 1 层碳原子, 相比于 Ti₃C₂, 其晶体结构更薄, 比表面积更大, 性能更优良。在电化学方面, 研究者多将 MXenes 用于锂电池^[27] 和三电极超级电容器领域, 在应用型的两电极电容器方面的研究甚少。

本文尝试采用多种氟盐 (LiF, NaF, NH₄F) 与盐酸的混合溶液代替腐蚀性较强的氢氟酸制备 Ti₂C, 并将所得到的 Ti₂C 作为两电极超级电容器的电极材料, 测定其电化学性能。

1 实 验

1.1 Ti₂C 的制备

本研究用于刻蚀 Ti₂AlC 粉体的腐蚀液由氟盐与盐酸 (HCl) 按摩尔比为 1: 1 配制而成。使用三种氟盐分别配制了三种腐蚀液, 三种氟盐分别为: 氟化钠 (国药集团化学试剂有限公司, 纯度 ≥ 98%)、氟化铵 (西陇化工股份有限公司, 纯度 ≥ 96%)、氟化锂 (天津市光复精细化工研究所, 纯度 ≥ 98.5%)。本研究所用的盐酸产自烟台市双双化工有限公司, 体积含量为 36%~38%。

本实验用于制备 Ti₂AlC 粉体的原料包括: TiH₂ 粉 (天津市云海钛业有限公司, 325 目, 纯度 ≥ 99%); Al 粉 (北京兴荣源科技有限公司, 200 目, 纯度 ≥ 99.99%); 石墨粉 (河南华翔碳粉科技有限公司, 200 目, 纯度 ≥ 99%)。将三种原料按 TiH₂: Al: C = 3: 1.5: 1 充分混合均匀后置于管式炉内合成, 在氩气保护下, 在 1400°C 保温 2 h 即可得到块状 Ti₂AlC^[28]。将其粉碎后过 500 目筛, 称取 3 份 Ti₂AlC 各 1 g, 分别加入到三种不同的腐蚀液中。将混合溶液置于恒温磁力搅拌器中, 分别在 40°C 下搅拌 48 h。反应完成后, 用去离子水和酒精先后反复离心洗涤, 最后将沉淀物在真空条件下 80°C 干燥 12 h 得到粉状 Ti₂C。此过程主要化学反应式为:



其中, M 分别代表 NH₄⁺、Li⁺、Na⁺。

1.2 Ti₂C 电极片的制备

将 Ti₂C、炭黑 (Carbon Black, CB) 和聚四氟乙烯粘结剂 (PTFE) 按 85: 10: 5 的质量比在玛瑙研钵中混合均匀, 再加入适量无水乙醇研磨, 随着乙醇的挥发, 粉体最终会被碾成薄片状。将其放

在小烧杯内剪成粉末状, 在台式电动压片机上用 10 MPa 压力压成面积为 1.3 cm^2 、厚度约 0.15 mm 的电极片。在真空干燥箱中 80°C 干燥 12 h, 冷却、称重, 记下每个薄片的重量。将所有薄片在 3 mol/l 的 KOH 溶液中浸泡 1 h, 选取质量相近的 2 个薄片组装成电化学电容器。

1.3 表征

采用德国 Bruker AXS 有限公司的 D8 DVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成; 采用美国 FEI 公司的 Quanta 250 FEG 型场发射扫描电子显微 (SEM) 观察样品的微观结构形貌; 伏安特性曲线采用上海辰华仪器有限公司 CHI660C 型电化学工作站进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1 为使用 NaF、LiF、 NH_4F 分别与 HCl 混合得到的腐蚀液刻蚀 Ti_2AlC 所得到的 MXene Ti_2C 的 XRD 图谱。将刻蚀后样品的衍射峰与原料 Ti_2AlC 的衍射峰相比, 可以看出, 在 40°C 搅拌 48 h 后, Ti_2AlC 主晶相的峰全部消失, 所得样品的主晶相为 MXene Ti_2C , 这与文献 [11] 中利用 HF 刻蚀合成的 Ti_2C 衍射图谱一致。利用 LiF 和 NH_4F 刻蚀得到的 Ti_2C , 在小衍射角度区域出现了双峰现象, 这可能是因为在刻蚀过程产生了不同的层间距所导致的。

图 1 表明, 使用氟盐与盐酸刻蚀 Ti_2AlC 能

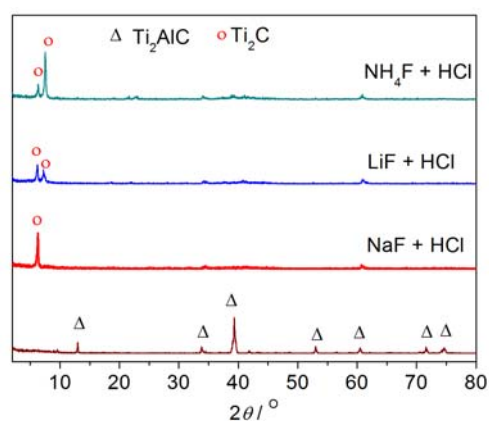


图 1 Ti_2AlC 在不同氟盐下刻蚀所得 MXene 的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of MXene obtained by etching Ti_2AlC with different fluoride salts

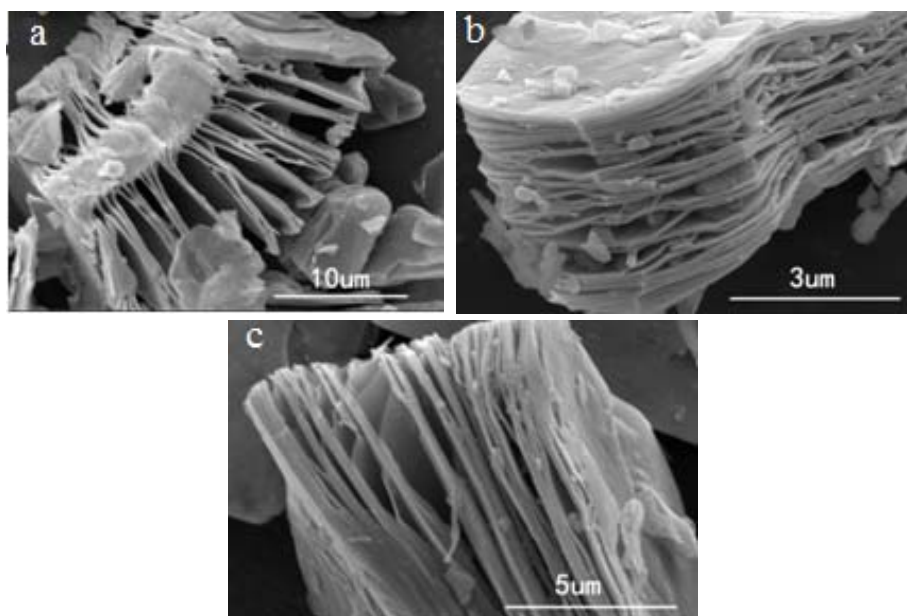


图 2 Ti_2AlC 在不同氟盐中刻蚀所得 MXene 的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of MXene obtained by etching Ti_2AlC with different fluoride salts (a) NaF; (b) NH_4F ; (c) LiF

够得到二维层状 Ti_2C ，证明氟盐与盐酸的混合液可以代替氢氟酸刻蚀 MAX 相，得到相对应的 MXene。

2.2 微观形貌分析

图 2 为不同氟盐与盐酸作用刻蚀 Ti_2AlC 得到的 Ti_2C 的 SEM 照片。可以看出：经 NaF [图 2 (a)]、 NH_4F [图 2 (b)] 和 LiF [图 2 (c)] 与 HCl 的混合溶液刻蚀 Ti_2AlC 得到的 Ti_2C 出现了明显的分层，片层厚度比较均匀，且层与层间呈现出明显的间隙，层间距也显著增大。

2.3 电化学性能

图 3 为超级电容器在扫描速率为 1 mV/s 条件下的循环伏安曲线，图 4 为超级电容器在电流密度为 50 mA/g 条件下的充放电曲线。

可以看出，图 4 中所有的曲线都呈较规则的等腰三角形形状，具有良好的对称性，且电压随时间呈线性变化，这说明电容器有良好的电化学性能和可逆性。

基于图 3 所示的循环伏安曲线，可以根据式 (3) 计算出超级电容器的电容量：

$$C = \frac{2I}{m} \left(\frac{\Delta t}{\Delta V} \right) \quad (3)$$

式中， I 为放电电流 (单位 A)， m 为单电极片中活性物质的质量 (单位 g)， $\Delta t/\Delta V$ 是恒流放电曲线斜率的倒数。通过计算得出， $C(\text{Ti}_2\text{C}_{\text{NaF}}) = 97.47 \text{ F/g}$ ， $C(\text{Ti}_2\text{C}_{\text{NH}_4\text{F}}) = 105 \text{ F/g}$ ， $C(\text{Ti}_2\text{C}_{\text{LiF}}) = 68.98 \text{ F/g}$ 。

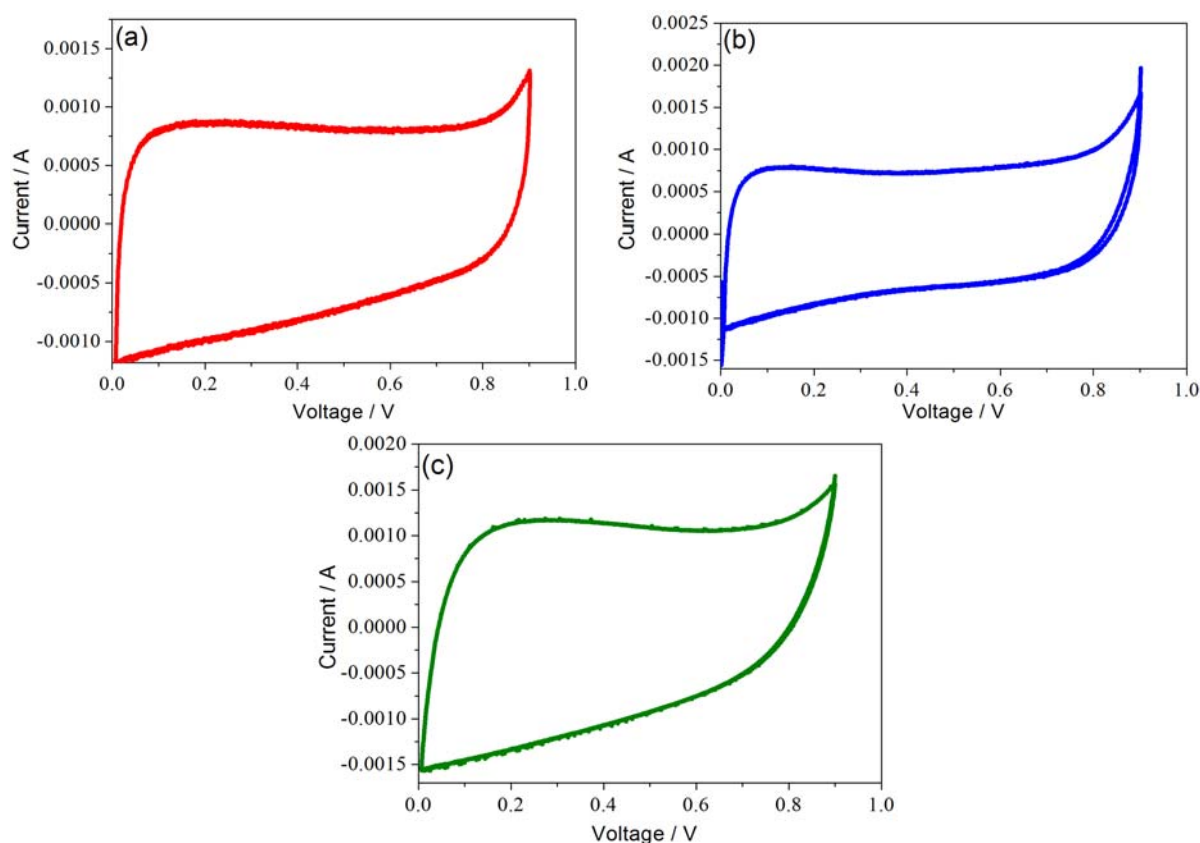


图 3 由 MXene 组装的超级电容器的循环伏安曲线：(a) NaF；(b) NH_4F ；(c) LiF
Figure 3 Cyclic voltammograms of supercapacitor: (a) NaF; (b) NH_4F ; (c) LiF

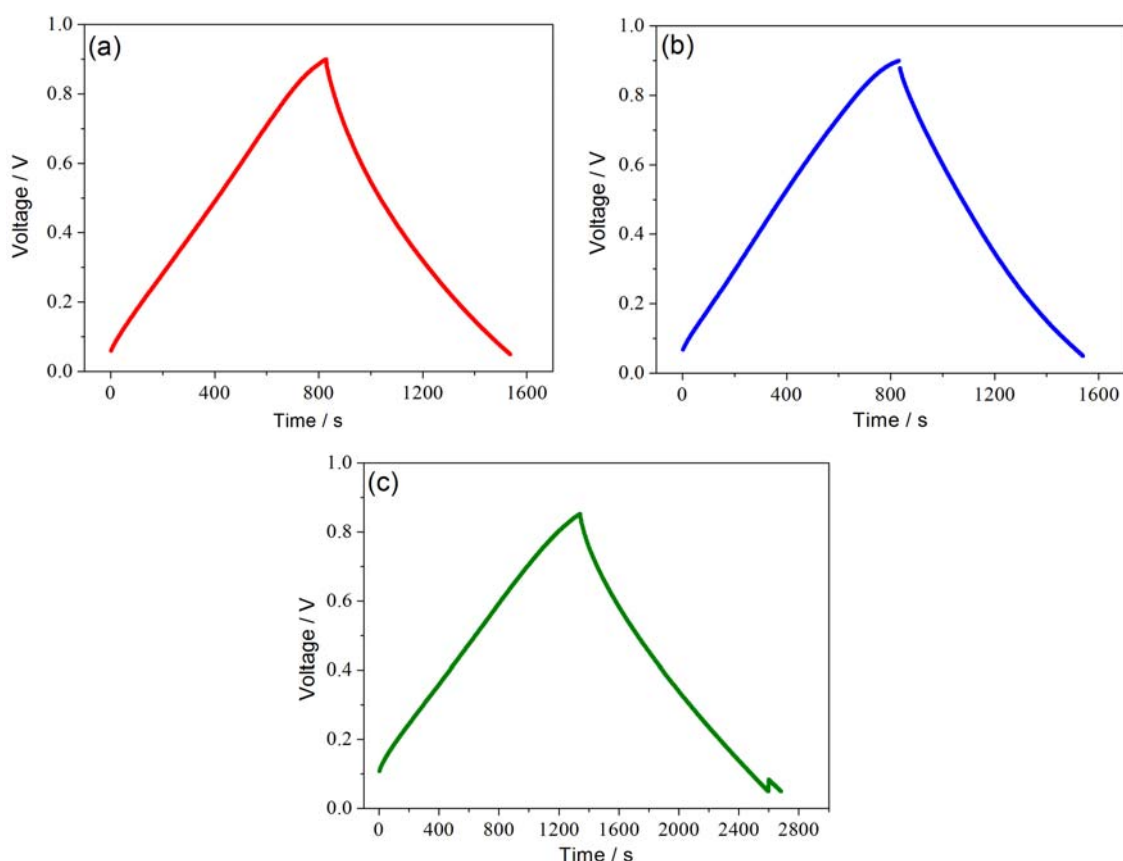


图 4 由 MXene 组装的超级电容器的恒电流充放电曲线: (a) NaF; (b) NH_4F ; (c) LiF
Figure 4 Galvanostatic charge/discharge curves of supercapacitor: (a) NaF; (b) NH_4F ; (c) LiF

NH_4F 与 HCl 刻蚀 Ti_2AlC 得到的 Ti_2C 的循环伏安曲线 [图 3 (b)] 更接近于矩形, 说明其具有良好的对称性和可逆性, 其电容量达到 105 F/g。

3 结 论

- (1) 利用多种氟盐和盐酸的混合溶液代替氢氟酸, 成功制备出了二维晶体碳化物 Ti_2C 。
- (2) 相比于 NaF 和 LiF, 利用 NH_4F 与 HCl 混合液刻蚀得到的 Ti_2C 应用于两电极超级电容器中, 电容量可达 105 F/g。
- (3) 通过对电容器的循环伏安曲线和充放电曲线分析, 可以看出利用 Ti_2C 作电极, 该电容器具有良好的对称性和可逆性。

参考文献

- [1] OLTEAN I, MATOI A, HELEREA E. A supercapacitor stack: design and characteristics [R] // Bosov: 12th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), 2010.
- [2] CHAARI R, BRIAT O, VINASSA JM. Capacitance recovery analysis and modelling of supercapacitors during cycling ageing tests [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 82: 37–45.
- [3] OMAR N, GUALOUS H, SALMINEN J, et al. Electrical double-layer capacitors: evaluation of ageing phenomena during cycle life testing [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44 (4): 509–522.

- [4] 张治安, 邓梅根, 胡永达, 等. 电化学电容器的特点及应用[J]. 电子元件与材料, 2003, 22 (11): 1–5.
- [5] WAIDHAS M, MUND K. Supercapacitors based on glassy carbon and conceivable applications in electrochemical capacitor, II [J]. Electrochemical Society Proceedings, 2002, 96 (25): 180–191.
- [6] 赵雪, 邱平达, 姜海静, 等. 超级电容器电极材料研究最新进展[J]. 电子元件与材料, 2015, 34 (1): 1–8.
- [7] GAO YP, WANG LB, LI ZY, et al. Electrochemical performance of Ti_3C_2 supercapacitors in KOH electrolyte [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2015, 4 (2): 130–134.
- [8] RAKHI RB, AHMED B, HEDHILI MN, et al. Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27 (15): 5314–5323.
- [9] LING Z, REN CE, ZHAO MQ, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111 (47): 16676–16681.
- [10] BAESOU M. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28 (1–4): 201–281.
- [11] NAGUIB M, PRESSER V, LANE N, et al. Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti_2AlC with hydrofluoric acid [J]. RSC Advances, 2011, 1 (1): 1493–1499.
- [12] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (43): 15966–15969.
- [13] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. ACS Nano, 2012, 6 (2): 1322–1331.
- [14] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (37): 4248–4253.
- [15] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, et al. Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene) [J]. Chemical Communications, 2014, 50 (67): 9517–9520.
- [16] NAGUIB M, MOCHALIN V, BARSOU M, et al. MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (7): 982–982.
- [17] HARRIS KJ, BUGNET M, NAGUIB M, et al. Direct measurement of surface termination groups and their connectivity in the 2D MXene V_2CT_x using NMR spectroscopy [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119 (24): 13713–13720.
- [18] MESHKIAN R, NASLUND LA, HALIM J, et al. Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo_2C , from the gallium based atomic laminate Mo_2Ga_2C [J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 147–150.
- [19] 孙丹丹, 胡前库, 李正阳, 等. 新型二维晶体 MXene 的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2014 (11): 2950–2956.
- [20] MINOLI G. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. Science, 2013, 341 (6153): 1502–1505.
- [21] 陈进峰, 胡前库, 周爱国, 等. 新型二维碳化物晶体储锂性能的理论研究[J]. 物理化学学报, 2015, 31 (12): 2278–2284.
- [22] COME J, NAGUIB M, ROZIER P, et al. A non-aqueous asymmetric cell with a Ti_2C -based two-dimensional negative electrode [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 327: 1005–1010.
- [23] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN VN, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1716–1723.
- [24] MINOLI G. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. Science, 2013, 341 (6153): 1502–1505.
- [25] GHIDIU M, LUKATSKAYA MR, ZHAO MQ, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance [J]. Nature, 2014, 516 (7529): 78–81.
- [26] 刘凡凡, 周爱国, 王李波, 等. 二维碳化物晶体 Ti_2C 的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2015, (9): 2456–2459.
- [27] 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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) monolayer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134 (134): 16909–16916.

- [28] 李良, 周爱国, 李正阳, 等. TiH_2 做 Ti 源合成 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 及热分析[J]. 硅酸盐通报, 2013, (1): 132–137.

※ ※

Electrochemical Performance of Novel Two-Dimensional Ti_2C in Supercapacitor

WANG Bing-Xin, LIU Fan-Fan, HU Qian-Ku, WANG Li-Bo, ZHOU Ai-Guo

*School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University,
Jiaozuo 454000, China*

Abstract: Ti_2AlC powders were etched in many kinds of fluoride salts (LiF , NaF , NH_4F) with hydrochloric acid (HCl) to obtain two-dimensional layered material Ti_2C with grapheme-like structure. From the experimental results, samples with Ti_2C as main phases were successfully prepared by the etching of different fluoride salts and HCl in 40°C for 48 h, and Ti_2C has perfect crystal structure. Compared with Ti_2C samples obtained from LiF and NaF etching, Ti_2C samples from the etching of (NH_4F) with HCl had better electrochemical properties as super capacitor electrode. In a two-electrode measurement, its electric capacity was measured to be 105 F/g.

Key words: Ti_2AlC ; Ti_2C ; fluoride salts; hydrochloric acid; supercapacitor; specific capacitance