

DOI: 10.11973/jxgccl202010015

熔盐法与液相法制备 Ti_2CT_x 及性能对比邹云麒¹, 杨磊¹, 李超¹, 严明^{1,2,3}

(湖北工业大学 1. 材料与化学工程学院, 2. 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心, 3. 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要: 采用熔盐法($\text{NaF}+\text{KF}$)和液相法($\text{HCl}+\text{NaF}$)刻蚀 Ti_2AlC 制备得到 Ti_2CT_x , 对比研究了2种方法下刻蚀产物的物相组成、微观形貌、表面官能团及电化学性能。结果表明: 液相法所得 Ti_2CT_x 纯度较高, 表面有4种官能团($\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{F}$ 和 $\text{O}-\text{H}$), 杂质主要为 TiC ; 熔盐法所得 Ti_2CT_x 片层间距较小, 表面有2种官能团($\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$), 杂质主要为 K_2NaAlF_6 ; 熔盐法及液相法制得的 Ti_2CT_x 均表现出良好的倍率性能及电化学可逆性, 后者电容性能更佳。

关键词: MXene; Ti_2CT_x ; 熔盐法; 液相法

中图分类号: TQ174.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)10-0072-04

Preparation and Property Comparison of Ti_2CT_x by Molten Salt Method and Liquid Phase MethodZOU Yunqi¹, YANG Lei¹, LI Chao¹, YAN Ming^{1,2,3}

(1. College of Materials and Chemical Engineering, 2. Collaborative Innovation Center of Green Light-Weight Materials and Processing, 3. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Ti_2CT_x was prepared through etching Ti_2AlC by molten salt method ($\text{NaF}+\text{KF}$) and liquid phase method ($\text{HCl} + \text{NaF}$). The phase composition, microscopic morphology, surface functional groups and electrochemical properties of etched products by the two methods were compared and studied. The results show that the Ti_2CT_x obtained by liquid phase method had higher purity with four functional groups ($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{F}$ and $\text{O}-\text{H}$) on the surface, and the main impurity was TiC . The Ti_2CT_x obtained by molten salt method had small interlayer spacing with two functional groups ($\text{C}=\text{O}$ and $\text{O}-\text{H}$) on the surface, and the main impurity was K_2NaAlF_6 . Ti_2CT_x prepared by molten salt method and liquid phase method both showed good rate performance and electrochemical reversibility, and the latter had better capacitance performance.

Key words: MXene; Ti_2CT_x ; molten salt method; liquid phase method

0 引言

MXene 是一种新型碳化物或氮化物材料, 独特的二维纳米层结构使其具有优异的电子、力学、光学等性能^[1-6]。该材料一般通过 HF 选择性刻蚀前驱体 MAX 中的 A 原子层获得, 其通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n=1\sim3$), 其中 M 为早期过渡金属, X 为碳或氮,

 T_x 为表面官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $=\text{O}$ 等^[7-9]。

Ti_2CT_x 二维晶体材料在锂电子电池、超级电容器等领域具有良好的应用前景^[10], 其传统制备方法为采用 HF 对前驱体相 Ti_2AlC 中的铝原子层进行选择刻蚀。然而, HF 价格昂贵, 安全性较低, 并且 Ti_2AlC 前驱体本身制备难度较高, 这使得该制备工艺很难得到工业化推广^[11-13]。2014 年, GHIDIU 等^[14]首次采用 LiF 和 HCl 刻蚀 Ti_3AlC_2 得到了 Ti_3C_2 。基于此, 研究人员开始用 HCl、LiF 混合溶液(液相法)代替 HF 来刻蚀 MAX 相以制备对应的 MXene。2016 年, URBANKOWSKI 等^[15]

收稿日期: 2019-06-04; 修订日期: 2020-05-11

基金项目: 湖北省重点实验室开放基金资助项目(201710A15)

作者简介: 邹云麒(1993—), 男, 湖北仙桃人, 硕士研究生

通信作者(导师): 严明副教授

利用熔融氟盐刻蚀 Ti_4AlN_3 成功制备出 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$ 二维金属氮化物,熔盐法也开始受到关注。

熔盐法和液相法刻蚀过程较为温和,可降低试验危险性,其中熔盐法更为安全。但目前关于熔盐法刻蚀过程及产物组成的研究报道较少。为此,作者分别采用熔盐法和液相法刻蚀 Ti_2AlC 制备得到 Ti_2CT_x ,并对比分析了2种方法下反应产物的物相组成、微观形貌、表面官能团及电化学性能。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验用粉末材料为钛粉(纯度99.5%,粒径小于 $10\ \mu\text{m}$)、铝粉(纯度99.5%,粒径小于 $10\ \mu\text{m}$)、碳化钛粉(纯度99%,粒径在 $6\sim 10\ \mu\text{m}$);试剂为四丁基氢氧化铵(TBAOH)、无水氟化钾(KF,纯度99%)、氟化钠(NaF,纯度98%)、盐酸(浓度 $12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、无水乙醇,均由阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

通过无压烧结制备高纯 Ti_2AlC :将物质的量比为2:2:1的钛粉、铝粉、碳化钛粉混合均匀,加入无水乙醇将其完全浸没,用磁力搅拌器搅拌4 h后烘干并压制成直径20 mm的圆饼;将饼坯放入刚玉坩埚并置于高温管式炉中,在流动的氩气保护气氛下,以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$,保温2 h后自然冷却。将烧结后的块状 Ti_2AlC 捣碎并研磨,过300目筛后待用。

熔盐法制备 Ti_2CT_x :将0.675 g KF、0.325 g NaF、0.1 g Ti_2AlC 粉末混合均匀后装入氧化铝坩埚中,使用 LTKC-8-16C 型管式炉,在流动的氩气保护气氛下,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $850\ ^\circ\text{C}$,保温40 min得到熔融盐产物。将熔融盐产物捣碎并研磨,加入TBAOH作为插层剂超声处理1 h,然后离心,收集悬浮颗粒,烘干,得到插层后的产物。

液相法制备 Ti_2CT_x :用3.35 g NaF和20 mL浓度为 $12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl配制刻蚀液,将0.5 g Ti_2AlC 粉末置于刻蚀液中,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 反应24 h。用浓度为 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl清洗反应产物,再用去离子水反复离心清洗至上清液pH约为6,收集离心产物并烘干。

1.2 试验方法

用 Rigaku-D/max-RP 型 X 射线衍射仪(XRD)对产物进行物相分析,采用铜靶, K_α 射线,扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速率为 $2\ (^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$,步宽为 0.02° ;用 Zeiss Ultra Plus 型扫描电镜(SEM)观察 Ti_2CT_x

微观形貌;用 Tensor II 型傅里叶变换红外光谱仪检测产物表面官能团;用 CHI760E 型电化学工作站通过循环伏安法测试 Ti_2CT_x 的电化学性能,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为对电极, Ti_2CT_x 为工作电极,电解质为浓度 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸钠溶液,扫描电压为 $-1.0\sim -0.2\ \text{V}$ (相对于SCE),扫描速率分别为 $2, 5, 10, 50, 100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成

从图1可以看出,无压烧结制备的 Ti_2AlC 中存在少量 TiC ,经液相法刻蚀后, 2θ 为 13° 及 39° 处的 Ti_2AlC 特征峰基本消失, 6.3° 处出现了 Ti_2CT_x 的特征峰,说明试样中发生了由 MAX 相向 MXene 相的转变,但产物中仍残留有 TiC 。用熔盐法对 Ti_2AlC 进行刻蚀时,插层处理前后的产物中均有大量 K_2NaAlF_6 生成,同时 2θ 为 13° 和 39° 处的 Ti_2AlC 特征峰相应减弱,说明 Ti_2AlC 相中的铝原子层发生了选择性刻蚀;插层处理后的产物在 2θ 为 6.3° 左右出现一个较弱的 Ti_2CT_x 宽峰。综上可知: Ti_2AlC 经液相法和熔盐法刻蚀后均成功制备出了 MXene,但产物中都含有杂质相;液相法产物中的杂质主要为 TiC ,熔盐法产物中的杂质主要为 K_2NaAlF_6 ;液相法制备得到的 Ti_2CT_x 纯度明显高于熔盐法的。

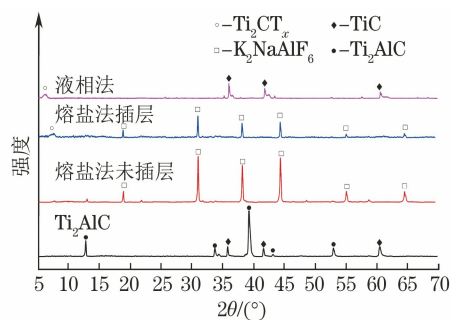
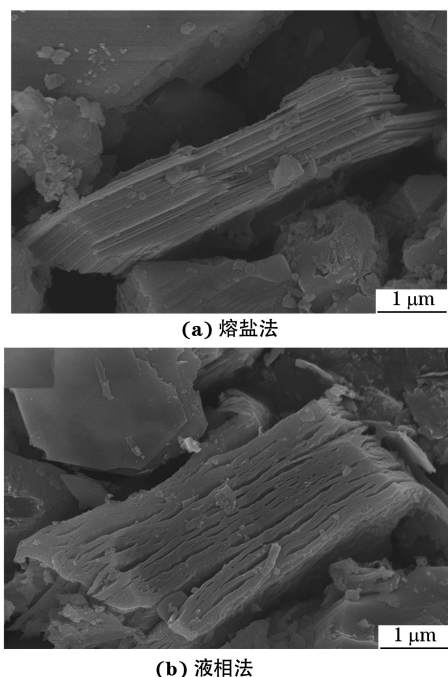


图1 Ti_2AlC 经熔盐法和液相法刻蚀前后的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Ti_2AlC before and after etching by molten salt method and liquid phase method

2.2 微观形貌

对产物中的 Ti_2CT_x 进行提纯后观察其微观形貌。从图2可以看出:熔盐法及液相法制备的 Ti_2CT_x 均具有良好的片层状结构。其中,熔盐法所得 Ti_2CT_x 片层没有明显分开,而液相法所得 Ti_2CT_x 片层间距较大,呈手风琴状,这是由于氟化盐刻蚀液中含有丰富的阳离子,无需额外的插层剂即可取得良好的插层效果。

图2 熔盐法和液相法制备 Ti_2CT_x 的 SEM 形貌Fig.2 SEM morphology of Ti_2CT_x obtained by molten salt method (a) and liquid phase method (b)

2.3 表面官能团

从图3可以看出,液相法产物中含有 C—O ($1\,044\text{ cm}^{-1}$ 处)、O—H ($1\,385\text{ cm}^{-1}$ 处)、C=O ($1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处)以及 C—F ($1\,083\text{ cm}^{-1}$ 处)官能团,而熔盐法产物表面仅有 C=O 和 O—H 官能团。这说明采用溶盐法时,氟化盐混合物中的氟原子未形成 C—F 键附着在 Ti_2CT_x 二维片层表面,而是全部生成了 K_2NaAlF_6 (结合图1)。与熔盐法相比,液相法制备 Ti_2CT_x 时的环境更为复杂,溶液中含有大量活性基团,故产物表面官能团种类较多。另外,熔盐法产物表面的 C=O、O—H 官能团的峰强均高于液相法产物的,说明熔盐法产物表面官能团的数量要多于液相法的。

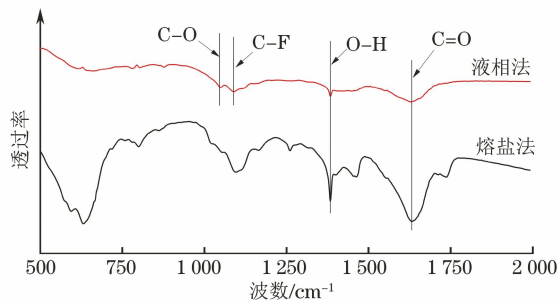
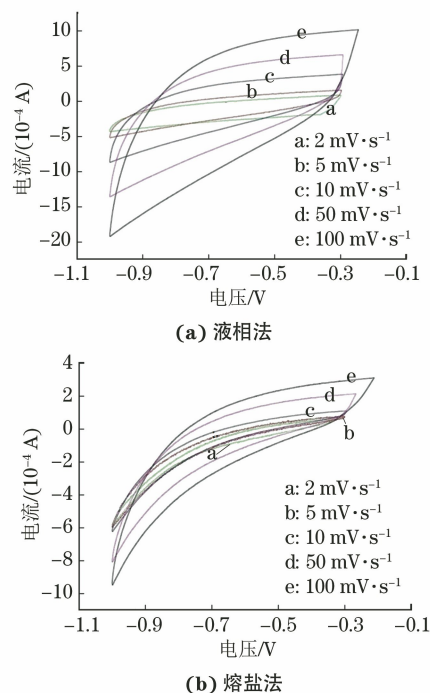


图3 熔盐法和液相法所得产物的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of products prepared by molten salt and liquid phase methods

2.4 电化学性能

从图4可以看出:熔盐法及液相法制得的 Ti_2CT_x 的电化学循环伏安(CV)曲线均无明显的还原氧化峰;随着扫描速率的增加,循环伏安曲线面积及电流窗口成比例扩大,曲线形状未发生明显改变,说明 Ti_2CT_x 的倍率性能及电化学可逆性较好,电化学性能稳定;当扫描速率低于 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,液相法所得 Ti_2CT_x 的循环伏安曲线近似为矩形,说明其具有较好的电容性能和离子响应特性;在相同扫描速率下,液相法制备 Ti_2CT_x 的循环伏安曲线的面积比熔盐法的更大,说明前者具有更高的比电容。 Ti_2CT_x 二维晶体的电荷储存是一个法拉第过程,包括离子在片层中的嵌入与脱出;更大的片层间距有利于容纳更多的离子。化学液相刻蚀得到的少层 Ti_2CT_x 具有更大的片层间距,故其电容性能更佳。

图4 不同扫描速率下液相法及熔盐法制备 Ti_2CT_x 的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammograms of Ti_2CT_x obtained by liquid phase (a) and molten salt (b) methods at different scan rates

3 结论

(1) 采用液相法和熔盐法对 Ti_2AlCl 进行刻蚀均可制备得到片层状 Ti_2CT_x , 且前者片层间距高于后者的;液相法所得 Ti_2CT_x 纯度较高,杂质主要为 TiC ,熔盐法所得 Ti_2CT_x 纯度较低,杂质主要为 K_2NaAlF_6 。

(2) Ti_2AlC 的液相法刻蚀产物表面有 4 种官能团($\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{F}$ 和 $\text{O}-\text{H}$),熔盐法产物表面有 2 种官能团($\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$),后者官能团数量更多;熔盐法及液相法制得的 Ti_2CT_x 均表现出良好的倍率性能及电化学可逆性,后者具有更高的比电容。

参考文献:

- [1] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [2] BARSOUM M W. The $\text{MN}+1\text{AXN}$ phases: A new class of solids[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28(1/2/3/4): 201-281.
- [3] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds [J]. International Materials Reviews, 2011, 56(3): 143-166.
- [4] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Graphene-like titanium carbides and nitrides $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$, $\text{Ti}_{n+1}\text{N}_n$ ($n=1, 2$ and 3) from de-intercalated MAX phases: First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability [J]. Computational Materials Science, 2012, 65: 104-114.
- [5] LI X Q, WANG C Y, CAO Y, et al. Functional MXene materials: Progress of their applications [J]. Chemistry — an Asian Journal, 2018, 13(19): 2742-2757.
- [6] JIANG Y, XIE X, CHEN Y, et al. Hierarchically structured cellulose aerogels with interconnected MXene networks and their enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(32): 8679-8687.
- [7] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 992-1005.
- [8] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P W. 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(40): 16909-16916.
- [9] HU T, WANG J M, ZHANG H, et al. Vibrational properties of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ ($\text{T}=\text{O}, \text{F}, \text{OH}$) monosheets by first-principles calculations: A comparative study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(15): 9997-10003.
- [10] AHMED B, ANJUM D H, HEDHILI M N, et al. H_2O_2 assisted room temperature oxidation of Ti_2C MXene for Li-ion battery anodes[J]. Nanoscale, 2016, 8(14): 7580-7587.
- [11] ZHANG C J, ANASORI B, SERAL-ASCASO A, et al. Transparent, flexible, and conductive 2D titanium carbide (MXene) films with high volumetric capacitance [J]. Advanced Materials, 2017, 29(36): 1702678.
- [12] ZHAO S, ZHANG H B, LUO J Q, et al. Highly electrically conductive three-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/reduced graphene oxide hybrid aerogels with excellent electromagnetic interference shielding performances[J]. ACS Nano, 2018, 12(11): 11193-11202.
- [13] ZHI W Q, XIANG S L, BIAN R J, et al. Study of MXene-filled polyurethane nanocomposites prepared via an emulsion method[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 404-411.
- [14] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7529): 78-81.
- [15] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene) [J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [12] 李培友, 童婷, 王永善. 热处理温度对 $\text{Zr}_{49}\text{Co}_{49}\text{Ti}_2$ 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(9): 90-93.
- [13] TAN J, ZHANG Y, STOICA M, et al. Study of mechanical property and crystallization of a ZrCoAl bulk metallic glass [J]. Intermetallics, 2011, 19(4): 567-571.
- [14] LI P Y, WANG Y S, MENG F Y, et al. Effect of heat treatment temperature on martensitic transformation and superelasticity of the $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ shape memory alloy [J]. Materials, 2019, 12(16): 2539.
- [15] LI P Y. Mechanical properties of the novel B2-type binary Zr-Co alloys containing the B33 phase[J]. International Journal of Materials Research, 2016, 107(4): 385-387.
- [16] 刘瑞堂, 刘文博, 刘锦云. 工程材料力学性能[M]. 2 版. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2013.
- [17] NIINOMI M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(5): 445-454.

(上接第 71 页)

欢 迎 来 稿

欢 迎 订 阅

欢 迎 刊 登 广 告