

文章编号: 1000-5862(2021)02-0153-06

$\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料的制备与 电化学性能研究

李银银¹ 焦秀艳¹ 章磊¹ 代芳² 温祖标^{1*}

(1. 江西师范大学功能有机小分子教育部重点实验室及江西省绿色化学重点实验室, 化学化工学院, 江西 南昌 330022;

2. 南昌工程学院江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌 330099)

摘要: 以 Ti_2AlC 为前驱体、 LiF-HCl 的水溶液为刻蚀液、 KMnO_4 为氧化剂和锰源, 采用溶液-沉积法制备了 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合电极材料. 分别采用 X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、拉曼光谱等方法对试样进行了表征; 以镍网为对电极、银/氯化银为参比电极、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液为电解质溶液, 在 3 电极体系中采用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学方法研究了复合材料的电化学性质. 结果表明: 当 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合电极材料在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 复合材料的比电容高达 $227\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 是一种性能良好的电化学电极材料, 具有潜在的应用前景.

关键词: 复合电极材料; MXene; $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$; 电化学性能; 溶液沉淀法

中图分类号: O 613.71; TM 53 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.02.07

0 引言

人类社会的日益发展加速了人类对能源的巨大需求, 但是可供人类使用的矿石能源(如煤、石油与天然气等化石燃料)不仅在日趋减少, 而且造成了严重的环境污染问题^[1]. 因此, 开发新型绿色能源以替代不可再生能源(如化石燃料)成为满足人类可持续发展的必然趋势与重要举措. 目前, 开发利用这些绿色能源(如太阳能、风能、地热能、潮汐能等)产生的电能常常采用电池(batteries)和超级电容器(supercapacitors)等电化学储能装置(electrochemical energy storage devices, EESDs)来存储^[2]. 电极材料是影响 EESDs 性能的关键因素之一. 目前, 常用的电极材料有过渡金属氧化物(Co_3O_4 ^[3]、 MnO_2 ^[4]、 NiO ^[5]、 RuO_2 ^[6]、 Fe_3O_4 ^[7]、 V_2O_5 ^[8]等)、导电聚合物及其衍生物^[9]、碳材料(如多孔碳^[10]、碳纳米管^[11]与石墨烯^[12])等. 与石墨烯(graphene)类似, MXene 是一类新型的 2 维碳材料, 通常用 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n =$

1~3) 来表示其组成成分, 其中 M 为过渡金属元素, 主要包含 Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf 和 Ta, X 为碳或氮元素, T 为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 等表面基团^[13].

MXene 的前驱体是 3 元层状 MAX 化合物(六方晶系, A 为第三、四主族的金属元素), 目前已发现的 MAX 相有 70 余种. 自 2011 年 Yury Gogotsi 等^[14]通过刻蚀前驱体 Ti_3AlC_2 以制得 2 维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 以来已成功获得 30 余种 MXene; 在理论上, 还存在其他尚未刻蚀成功的 MXene. 因为在 MXene 结构中含有过渡金属层、碳原子层和表面官能团, 故 MXene 表现出类石墨烯良好的导电性和亲水性, 使得 MXene 电荷响应速度快, 具有赝电容特性且循环稳定性^[15].

通常用 HF 溶液刻蚀 MAX 来制备 MXene, 然而, 由于 HF 溶液对人体伤害很大, 故常在 HCl 溶液中加入 LiF 或 NH_4F 盐制得 HF 来刻蚀 MAX, 从而制备 MXene. 目前研究较多的 MXenes 是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 但是理论预测 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 的比表面积较大, 具有较优的电化学性能^[16].

在过渡金属氧化物中, 二氧化锰(MnO_2)具有原

收稿日期: 2020-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(21463013), 江西省自然科学基金(20171BAB203013), 江西省教育厅科学技术研究(GJJ170168, GJJ170174)和江西师范大学研究生创新基金(YJS2019019)资助项目.

通信作者: 温祖标(1976—), 男, 江西石城人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料电化学研究. E-mail: zbw@jxnu.edu.cn

料易得、价廉、无毒、环境友好等优势,且存在 β - γ - α - δ - MnO_2 等晶型,其中 δ - MnO_2 具有2维层状结构,其层间距为0.7 nm,易被一些金属离子 N ($N = \text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{K}^+$ 等)嵌入,可作为超级电容器的电极材料^[17].

本文通过用盐酸和LiF混合液刻蚀 Ti_2AlC 得到 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$,然后加入氧化性锰源合成 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料,并研究其电化学性能.

1 实验

1.1 材料的制备

所有试剂均为分析纯,且未经进一步提纯.向盛有40 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的聚乙烯瓶中加入2 g LiF,在40 °C下搅拌30 min后缓慢加入2 g Ti_2AlC ,恒温继续搅拌反应60 h,过滤,用去离子水洗涤至滤液为中性,干燥得 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$.称取3.16 g KMnO_4 溶于30 mL蒸馏水中,然后在搅拌条件下缓慢加入0.2 g上述所制备的 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 中,获得均匀的悬浊液,将该悬浊液转移至聚四氟乙烯的高压反应釜中,在180 °C下反应4 h,然后用去离子水洗涤至滤液为中性,干燥后即得 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 试样.

1.2 材料物理表征

用Bruker D8 ADVANCE X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$,德国)在40 kV和40 mA的Cu-K α 辐射下,获得XRD图,并分析材料的晶相结构,其扫描范围为5°~90°;利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对样品的形貌进行分析;采用拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR80)鉴定样品分子中的官能团结构.

1.3 电极制备与电化学性能测试

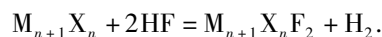
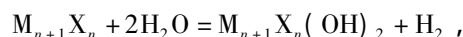
将活性材料、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液按质量比8:1:1混合,加入乙醇搅拌,超声混合均匀,置于烘箱中烘干12 h得电极材料,然后在平面上将其擀成薄膜^[18].切取1~2 mg该电极材料置于镍网流体上,用压片机在10 MPa的压力下将其压制成工作电极.将压制好的电极放在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH电解液中浸泡12 h,以镍网为对电极、银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极,采用3电极体系测试其电化学性能.

在室温下用电化学工作站(CHI660E,中国上海辰化仪器有限公司)测试制备的电极材料的电化学性质.比电容的计算方法参见文献[19].

2 结果与讨论

2.1 Ti_2CT_x 的晶相结构特征

通常,前驱体 $\text{M}_{n+1}\text{AlX}_n$ 在刻蚀溶液作用下,制备2维材料 M_{n+1}X_n 的刻蚀机理^[20]为



因此,以 Ti_2AlC 为前驱体,在LiF-HCl刻蚀液作用下,制备得到2维材料 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$.图1为 Ti_2AlC 、 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的XRD图谱.从图1可知, $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征峰比 Ti_2AlC 的特征峰(002)明显减弱且向左移动,并与标准 Ti_2C 的特征峰(PDF#44-0556)相吻合,这表明 Ti_2AlC 中的Al被刻蚀完全,从而制得了2维 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 载体材料.根据MXene的特征,由于在 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 结构末端有一些亲水基团—OH、—F附着在其表面,从而使其特征峰(002)左移^[21].

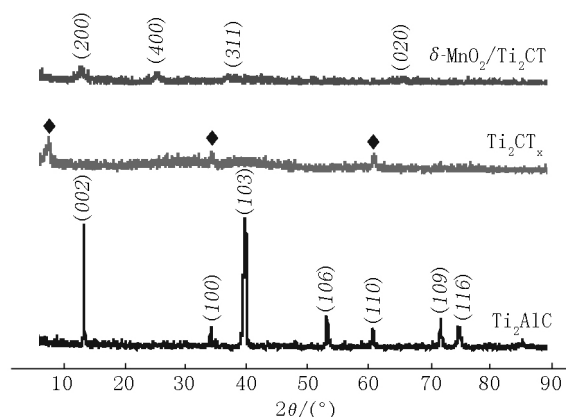


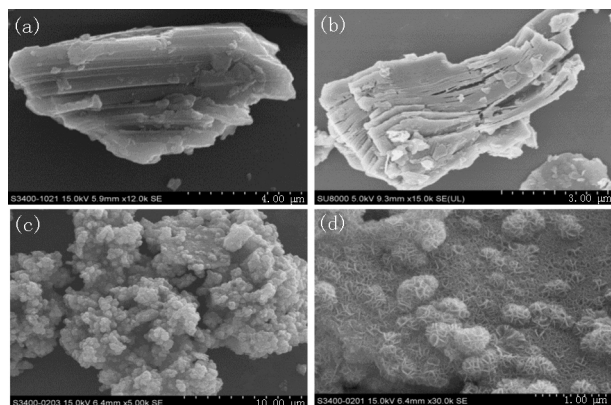
图1 Ti_2AlC 、 Ti_2CT_x 和 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的XRD图谱

从 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的XRD图中可清晰观察到特征衍射峰在 2θ 分别为12.77°、24.78°、36.55°和66.00°处出现,它们分别对应 δ - MnO_2 (JCPDS 01-086-0666)的(200)、(400)、(311)和(020)晶面^[22-23],这表明通过水热反应 δ - MnO_2 可沉积在 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 上.

2.2 Ti_2AlC 、 Ti_2CT_x 与 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的形貌特征

Ti_2AlC 、 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的SEM图如图2所示.从图2可知,前驱体 Ti_2AlC (见图2(a))显示为没有分层的形状结构.经LiF/HCl溶液刻蚀后获得的 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ (见图2(b))显示出清晰的分层结构,表现出类似石墨烯的层状结构^[24],该层状结构有利于电解质离子的嵌入和脱嵌运动.图2(c)与图2(d)为 δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料的SEM图,从图2(c)可

见,沉积在载体 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 上的 $\delta\text{-MnO}_2$ 为许多团聚的小球^[25],而这些小球表现为花球状的3维结构。



(a) Ti_2AlC (b) $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ (c) ~ (d) $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$.

图2 SEM图

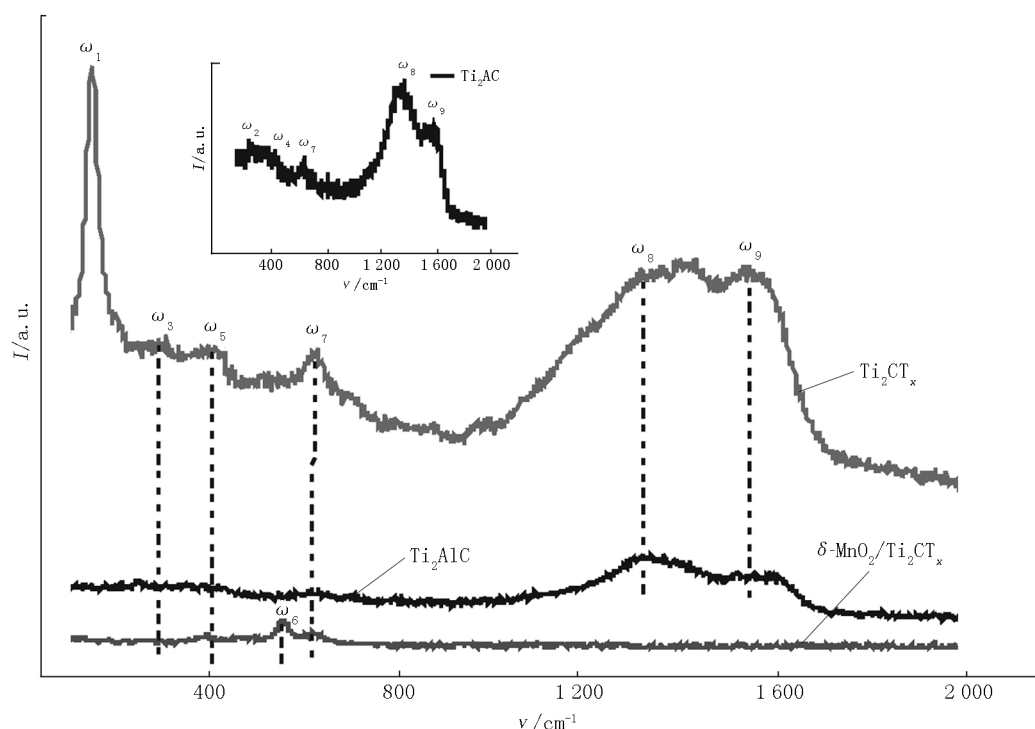


图3 Ti_2AlC 、 Ti_2CT_x 与 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的 Raman 光图谱

2.4 Ti_2CT_x 与 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的电化学性能

图4(a)是 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 在扫描速率为 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。由图4(a)可见,它们均呈现出一对明显的氧化还原峰。这是因为在 KOH 电解液中, K^+ 在 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 或 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 结构中发生嵌入-脱嵌运动,而表现出典型的赝电容行为^[29]。然而,在相同测试条件下, CV 曲线表明 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料承载的电流(或 CV 曲线围成的面积)远大于 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 。这是因为在覆载 $\delta\text{-MnO}_2$ 后,复合材料的比表面积和导电率增加^[30],在充放电的过程中,为 K^+ 的进出提供了更多的存储空间,因此 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的比电容要远大于 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 。更

2.3 Ti_2AlC 、 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的 Raman 光谱特征

图3是 Ti_2AlC 、 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的 Raman 光谱图。由图3可见, Ti_2AlC 显示出 Al 原子的 ω_2 、 ω_4 特征峰和 C 原子的 ω_8 、 ω_9 特征峰^[26]。经 LiF/HCl 刻蚀掉 Al 原子后, Ti_2AlC 转化为立方相的 Ti_2C , ω_1 、 ω_3 特征峰为 Ti 原子的特征峰, ω_5 、 ω_7 对应的特征峰分别为碳原子和表面官能团^[27]。D 带(ω_8)和 G 带(ω_9)表明 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 中的碳属于无定形态。 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的 Raman 图在 573 cm^{-1} (ω_6) 处呈现出显著的 Mn—O 键的平面伸缩振动峰^[28],这表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 成功被负载在 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 上。

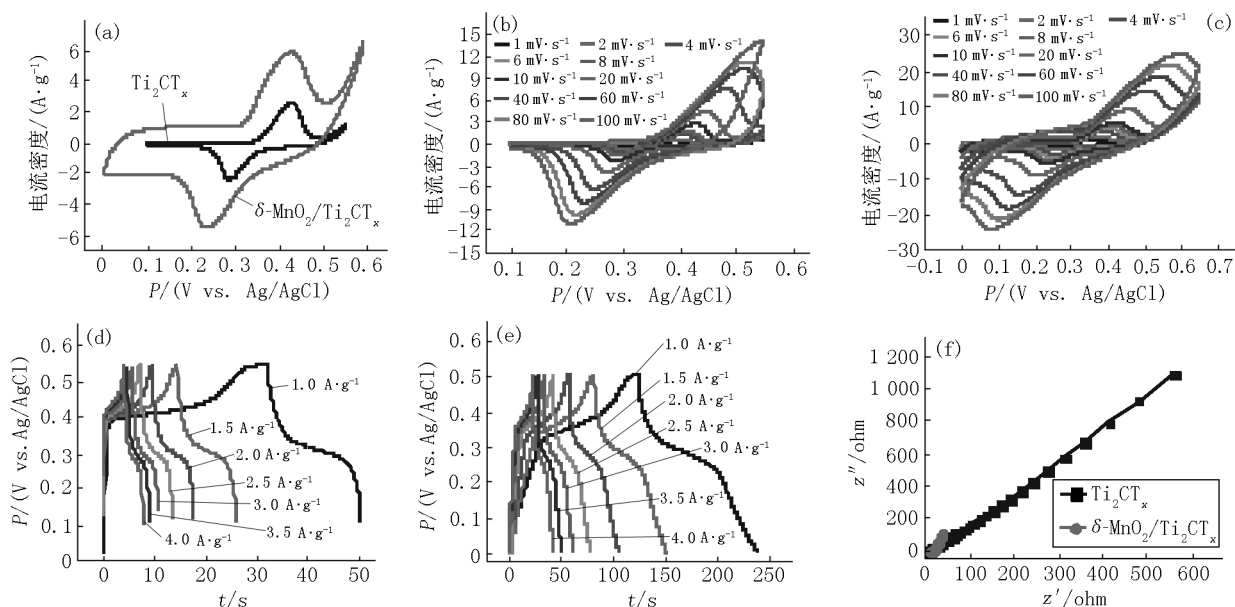
为重要的是 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料提供的氧化-还原峰距离大于 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$, 这归因于 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有高的氧化电势和低的还原电势(即大的电势窗口), $\delta\text{-MnO}_2$ 可以改变 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性能,这意味着 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料比 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 有更大的工作电势窗口。这些测试结果与 SEM 提供的形貌特征信息相吻合。

图4(b)和图4(c)分别是 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 在扫描速率为 $1 \sim 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。显然,随着扫描速率的增加,材料所表现出的氧化峰/还原峰位置向左/右发生明显地移动,这是因为这2种材料均表现出一定的过电位特性^[31-32]。且

当扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料仍然呈现出清晰的氧化-还原峰,这表明电子和离子可在 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 材料中进行快速运动,从而使得材料具有大电流充-放电特性^[33].

图 4(d) 和图 4(e) 分别是 Ti_2CT_x 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 在不同电流密度下的恒流充放电(GCD)曲线图.由图 4(d) 和 4(e) 可知,材料的 GCD 曲线均呈现出充放电平台,这与材料所提供的 CV 曲线的氧化还原峰是一致的.随着充放电电流密度增加,材料的

充放电时间减小.显然,在不同的电流密度下, $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料的充放电时间比 Ti_2CT_x 更长.根据文献[19]的方法可计算出不同电流密度下的比电容.如当电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, Ti_2CT_x 的比电容为 $41 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的比电容为 $227 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.复合材料 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的比电容是 Ti_2CT_x 的 5.5 倍,这说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 在该复合材料中提供的比电容远大于 Ti_2CT_x ,这与 CV 测试结果是吻合的.



(a) Ti_2CT_x 与 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 材料的 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ CV 图; (b) ~ (c) 循环伏安曲线图; (d) ~ (e) 恒流充放电图; (f) 交流阻抗图.

图 4 Ti_2CT_x 与 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 材料的电化学性能

Ti_2CT_x 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中的 EIS 曲线(见图 4(f))均包含了高频圆弧区域和低频直线区域;在高频区域中,与实轴(z')相交处代表等效串联电阻(equivalent series resistance, E_{sr}),它包括电解液的离子电阻、活性物质和集流体的欧姆电阻以及电极片和电解质界面的接触电阻^[34].高频区域的圆弧对应着电荷转移电阻(charge transfer resistance, R_{ct})^[35],低频线性区域代表着因离子扩散而产生的阻抗. $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 比 Ti_2CT_x 具有较低的扩散电阻.因此 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 的电容特性优于 Ti_2CT_x .

2.5 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料的循环性能

图 5 展示了 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能曲线.由图 5 可知,在经过 10 000 次充放电循环后,比容量基本无衰减,并且其库伦效率始终保持 98%.该结果表明 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 具有优异的循环稳定性.

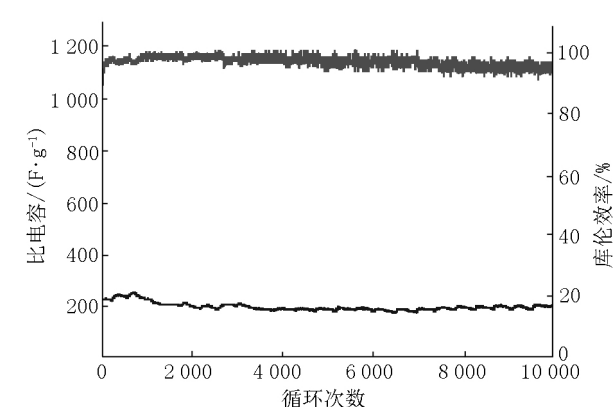


图 5 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能

3 结论

本文以 Ti_2CT_x 为载体, KMnO_4 为氧化性锰源,采用水热沉积法制备了 $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合电极材料.在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,该材料的比电容为 $227 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,且具有优异的循环稳定性.这表明

δ - $\text{MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 是一种性能良好的超级电容器电极材料,具有潜在的应用前景。

4 参考文献

- [1] Choi M, Shrestha M M, Lee J R, et al. Development of a laser-powered wireless ultrasonic device for aircraft structural health monitoring [J]. Struct Health Monit, 2018, 17(2): 145-155.
- [2] Kammen D M, Sunter D A. City-integrated renewable energy for urban sustainability [J]. Science, 2016, 352(6288): 922-928.
- [3] Guo Dongxuan, Song Xiumei, Li Fengbo, et al. Oriented synthesis of Co_3O_4 core-shell microspheres for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. Colloid Surface A, 2018, 546: 1-8.
- [4] Wang Tian, Dong Fan, Zhang Yuxin. Diverse birnessite MnO_2 nanosheets-based nanocomposites for supercapacitors [J]. Mater Lett, 2016, 171: 319-322.
- [5] Yang Zeheng, Xu Feifei, Zhang Weixin, et al. Controllable preparation of multishelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application [J]. J Power Sources, 2014, 246: 24-31.
- [6] Arunachalam R, Vishnu Prataap R K, Pavul Raj R, et al. Pulse electrodeposited RuO_2 electrodes for high-performance supercapacitor applications [J]. Surface Engineering, 2019, 35(2): 102-108.
- [7] Li Jingfa, Xiong Shenglin, Liu Yurong, et al. High electrochemical performance of monodisperse NiCo_2O_4 mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries [J]. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(3): 981-988.
- [8] Bhat L R, Vedantham S, Krishnan U M, et al. A non-enzymatic two step catalytic reduction of methylglyoxal by nanostructured V_2O_5 modified electrode [J]. Biosens Bioelectron, 2018, 103: 143-150.
- [9] Huang Yan, Zhong Ming, Huang Yang, et al. A self-healable and highly stretchable supercapacitor based on a dual crosslinked polyelectrolyte [J]. Nat Commun, 2015, 6: 10310.
- [10] Gou Guangjun, Huang Fei, Jiang Man, et al. Hierarchical porous carbon electrode materials for supercapacitor developed from wheat straw cellulosic foam [J]. Renewable Energy, 2020, 149: 208-216.
- [11] Khare R, Bose S. Carbon nanotube based composites-a review [J]. J Miner Mater Char Eng, 2005, 4(1): 31-46.
- [12] Robert F Service. Carbon sheets an atom thick give rise to graphene dreams [J]. Science, 2009, 324(5929): 875-877.
- [13] Anasori B, Maria R, Lukatskaya, Yury Gogotsi. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(16098): 1-17.
- [14] 党阿磊, 方成林, 赵翌, 等. 新型 2 维纳米材料 MXene 的最新研究进展及应用 [J]. 材料工程, 2019: 1-20.
- [15] 郑伟, 杨莉, 张培根, 等. 2 维材料 Mxene 的储能性能与应用 [J]. 材料导报 A: 综述篇, 2018, 32(8): 2513-2537.
- [16] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides [J]. Nat Commun, 2013, 4: 1716.
- [17] Zhang Kai, Han Xiaopeng, Hu Zhe, et al. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion [J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(3): 699-728.
- [18] Yu Feng, Wang Teng, Wen Zubiao, et al. High performance all-solid-state symmetric supercapacitor based on porous carbon made from a metal-organic framework compound [J]. J Power Sources, 2017, 364: 9-15.
- [19] 李银银, 李田莉, 代芳, 等. 2 维层状 Ti_2CT_x 电极材料的制备和电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2020, 44(6): 573-579.
- [20] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [21] Mashtalir O, Naguib M, Dyatkin B, et al. Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid [J]. Mater Chem Phys, 2013, 139(1): 147-152.
- [22] Li Yuan, Xu Donghui, Zhang Dehang, et al. Study on $\text{MnO}_2/\text{MXene}-\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite materials as cathode materials for magnesium batteries [J]. RSC Adv, 2019, 9: 33572-33577.
- [23] 黄庆元, 张加荣, 代芳, 等. δ - MnO_2 纳米线的制备与电化学性能 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2018, 42(2): 160-165.
- [24] Jankovsky O, Sedmidubsky D, Lojka M, et al. Thermal properties of graphite oxide, thermally reduced graphene and chemically reduced graphene [J]. AIP Conf Proc, 2017, 1866(1): 1378-1383.
- [25] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 4406-4417.
- [26] Liu Fanfan, Zhou Aiguo, Chen Jinfeng, et al. Preparation and methane adsorption of two-dimensional carbide Ti_2C [J]. Adsorption, 2016, 22(7): 915-922.
- [27] Jun Yan, Chang E R, Kathleen Maleski, et al. Flexible

- MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701264.
- [28] Julien C M, Massot M, Poinignon C. Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures [J]. *Spectrochimica Acta: Part A* 2004, 60: 689-700.
- [29] Wang Ya, Dou Hui, Wang Jie, et al. Three-dimensional porous MXene/layered double hydroxide composite for high performance supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 2016, 327: 221-228.
- [30] Li Yuan, Xu Donghui, Zhang Dehang, et al. Study on $\text{MnO}_2/\text{MXene-Ti}_3\text{C}_2$ composite materials as cathode materials for magnesium batteries [J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 33572-33577.
- [31] Li Tianli, Jiao Xiuyan, You Ting, et al. Hexagonal boron nitride nanosheet/carbon nanocomposite as a high-performance cathode material towards aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *Ceram Int* 2019, 45(4): 4283-4289.
- [32] Liu Yu, Zhang Baihe, Yang Yaqiong, et al. Polypyrrole-coated $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts with good electrochemical performance as anode materials for aqueous supercapacitors [J]. *J Mater Chem A* 2013(1): 3582-43587.
- [33] Mai Liqiang, Yang Fan, Zhao Yunlong, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance [J]. *Nat Commun*, 2011(2): 381-384.
- [34] Wei Tong, Wang Fangyong, Yan Jun, et al. Microspheres composed of multilayer graphene as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011, 653(1/2): 45-49.
- [35] Ning Fanyu, Shao Mingfei, Zhang Chenglong, et al. $\text{Co}_3\text{O}_4@$ layered double hydroxide core/shell hierarchical nanowire arrays for enhanced supercapacitance performance [J]. *Nano Energy* 2014, 7: 134-142.

The Preparation and Electrochemical Properties of $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ Composite Materials

LI Yinyin¹, JIAO Xiuyan¹, ZHANG Lei¹, DAI Fang², WEN Zubiao^{1*}

(1. Key Laboratory of Functional Small Organic Molecule, Ministry of Education and Jiangxi's Key Laboratory of Green Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China; 2. Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control, Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi 330099, China)

Abstract: The $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ composite electrode material is prepared by solution deposition method with Ti_2AlC as precursor, LiF-HCl as etching solution, KMnO_4 as oxidant and manganese source. The physical characteristics of the samples are respectively characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and Raman spectroscopy. The electrochemical properties of the composite as work electrode are investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy in the three electrode system with nickel mesh as the counter electrode, Ag/AgCl as the reference electrode and $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution as the electrolyte solution. The results show that $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ composite electrode material presents a high specific capacitance of $227\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $1\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Presumably $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ composite is to be a prospective candidate as a electrode material for high-performance supercapacitors.

Key words: composite electrode materials; MXene; $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$; electrochemical properties; solution precipitation method

(责任编辑: 刘显亮)