

DOI:10.16356/j.1005-2615.2019.01.016

## 超声辅助刻蚀对 $Ti_3C_2T_x$ 微观结构的影响

刘 赟<sup>1,2</sup> 郭 磊<sup>2</sup> 沈 凯<sup>1</sup> 王双宝<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106; 2. 广西大学可再生能源材料协同创新中心, 南宁, 530004; 3. 南京市公安局交通管理局科研室, 南京, 210019)

**摘要:** 二维层状材料 MXene 由于其独特的物理化学性质, 受到了广泛关注。本文通过超声辅助刻蚀  $Ti_3AlC_2$  的方法制备了多层的  $Ti_3C_2T_x$ , 利用 X 射线衍射仪、 $N_2$  吸附脱附测试、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对其微观结构的变化特征进行了详细的表征和分析, 并与磁力搅拌刻蚀制备的  $Ti_3C_2T_x$  样品相对比。结果表明, 与磁力搅拌刻蚀相比, 超声辅助刻蚀可以进一步减小  $Ti_3C_2T_x$  平均薄层厚度和增加原子层间距, 主要原因是超声处理能够促进未发生反应的薄片层中 Al 原子层的刻蚀。刻蚀过程中同一 Al 原子层有些区域先发生刻蚀, 而一些区域依然存在 Al 原子。探明了附着在  $Ti_3C_2T_x$  表面几十纳米的颗粒是空间群为  $R\bar{3}$  的六方结构  $AlF_3$ , 并且随着刻蚀时间的增加, 其逐渐向非晶体转变。

**关键词:** 二维材料;  $Ti_3C_2T_x$ ; 超声辅助刻蚀; 微观结构表征

**中图分类号:** O79      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2019)01-0105-07

### Effect of Ultrasonic Assisted Etching on Microstructure of $Ti_3C_2T_x$

LIU Yun<sup>1,2</sup>, GUO Lei<sup>2</sup>, SHEN Kai<sup>1</sup>, WANG Shuangbao<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China; 2. Collaborative Innovation Center of Renewable Energy Materials CICREM & Guangxi Key Laboratory of Electrochemical Energy Materials, Guangxi University, Nanning, 530004, China; 3. Nanjing Public Security Bureau Transportation Authority Research Office, Nanjing, 210019, China)

**Abstract:** Two-dimensional MXenes attract great interest due to their unique physical and chemical properties.  $Ti_3C_2T_x$  MXene is synthesized by ultrasonic assisted etching. The resulted microstructures are characterized and compared with those  $Ti_3C_2T_x$  samples synthesized via magnetically stirring etching, by X-ray diffractometer,  $N_2$  adsorption and desorption, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results demonstrate that ultrasonic assisted etching can further reduce the lamellar thickness of  $Ti_3C_2T_x$  and increase the atomic layer spacing, comparing with the method of magnetically stirring etching. A gradual dissolution is observed in the same Al atomic layers during etching. The particles with several tens of nanometers in size are frequently formed in contact with the surface of  $Ti_3C_2T_x$ . These nano-particles are determined to be hexagonal  $AlF_3$  with space group of  $R\bar{3}$ . A gradual change from crystalline form to amorphous structure is also detected for hexagonal  $AlF_3$  with prolonged etching time.

**Key words:** two-dimensional materials;  $Ti_3C_2T_x$ ; ultrasonic assisted etching; microstructure characterization

二维层状材料, 如六方氮化硼(h-BN)、过渡金属层状金属氧化物和层状双氢氧化物等, 由于其具有属硫化物(TMDs)、石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、黑磷、大的展弦比和薄的层厚度(典型厚度小于 5 nm),

**基金项目:** 国家重点研发计划专项(2017YFB1103500)资助项目; 国家自然科学基金(11504162)资助项目。

**收稿日期:** 2018-06-10; **修订日期:** 2018-11-02

**通信作者:** 沈凯, 男, 副教授, E-mail: shenkai84@nuaa.edu.cn。

**引用格式:** 刘赟, 郭磊, 沈凯, 等. 超声辅助刻蚀对  $Ti_3C_2T_x$  微观结构的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(1): 105-111. LIU Yun, GUO Lei, SHEN Kai, et al. Effect of Ultrasonic Assisted Etching on Microstructure of  $Ti_3C_2T_x$ [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(1): 105-111.

使得电子被限制在二维的环境中,从而表现出独特的物理、电子和化学特性。具有这些独特性质的二维材料一直以来都是人们研究的热点。

作为一种新型的二维层状材料, MXene 自从 2011 年被发现以来就吸引了许多科研工作者的广泛关注<sup>[1]</sup>。它们通过选择性刻蚀前驱体 MAX 相中的 A 层原子来制备,其中 M 是前过渡族金属元素, A 是第三或第四主族元素, X 代表 C 或者 N 元素。因为 MXene 良好的导电性、亲水性、较高的断裂韧性和弹性模量等力学性能、优异的可加工性和抗热震性和化学稳定性,使其在 Li 离子电池、超级电容器、选择性离子传输膜、复合材料增强添加剂、水净化、润滑以及化学催化等方面具有广泛的应用前景<sup>[2-5]</sup>。

$Ti_3C_2T_x$  是其中一种典型的 MXene 二维层状材料,其中 T 代表官能团,如 -O, -OH, -F 等中的一种或几种,  $x$  代表官能团的个数。通常使用的  $Ti_3C_2T_x$  有两种结构形式,一种是将层状  $Ti_3AlC_2$  颗粒经过化学刻蚀后直接形成的多层  $Ti_3C_2T_x$  颗粒 (multilayer  $Ti_3C_2T_x$  particles)<sup>[1,6-7]</sup>,另一种是将刻蚀后的多层  $Ti_3C_2T_x$  颗粒进一步插层和脱层处理得到  $Ti_3C_2T_x$  片层 (delaminated  $Ti_3C_2T_x$  flakes)<sup>[8-9]</sup>。因此,刻蚀处理是获得两种结构形式  $Ti_3C_2T_x$  的必经步骤,其基本原理是由于  $Ti_3AlC_2$  中 Ti 和 Al 之间的化学键比 Ti 和 C 之间的化学键弱,化学刻蚀过程中 Al 原子被溶解而 Ti 和 C 形成的化学键不被破坏<sup>[10]</sup>。可以使用的刻蚀剂为氢氟酸 (HF) 水溶液<sup>[11]</sup>、盐酸 (HCl) + 氟化锂 (LiF) 溶液<sup>[7]</sup> 以及氟化氨 ( $NH_4F$ ) 溶液<sup>[12]</sup> 等。

目前使用 HF 溶液作为刻蚀剂仍然是制备多层  $Ti_3C_2T_x$  材料的最常用方法,其刻蚀反应是一个缓慢的动力学控制过程,为了使  $Ti_3AlC_2$  完全转变成  $Ti_3C_2T_x$ ,通常需要较长的磁力搅拌刻蚀时间 (如 72 h)、更强的 HF 刻蚀剂浓度<sup>[13]</sup> 和更高的 HF 刻蚀温度<sup>[11,14]</sup>。增加 HF 刻蚀剂浓度虽然有利于  $Ti_3C_2T_x$  的分层,但是高浓度的 HF 溶液易挥发产生大量的有害气体,另一方面,高浓度的 HF 很容易使  $Ti_3C_2T_x$  溶解并形成纳米多晶的三元  $Ti_2AlF_6$  化合物<sup>[13]</sup>。通过提高刻蚀温度的方法虽然可以提高  $Ti_3C_2T_x$  的刻蚀速率,但是当温度高于 55 °C 反应将会使副反应的发生变得比较显著<sup>[11,14]</sup>。此外,在刻蚀  $Ti_3AlC_2$  制备多层  $Ti_3C_2T_x$  过程中为了使反应更加充分,始终需要磁力搅拌,转子的长时间旋转会使与之接触的反应器底部出现磨损甚至破裂,从而产生潜在的 HF 泄露危险。为了克服上述磁力

搅拌刻蚀的缺点, Feng 等人采用超声辅助刻蚀的方法将  $Ti_3C_2T_x$  刻蚀时间从常规的 24 h 缩短到 4 h<sup>[15]</sup>。认为超声波在刻蚀中起到了积极的作用,一方面它增加了传质速度,缩短了反应时间;另一方面,超声波阻碍了每个颗粒内层之间降低刻蚀速率的化学键形成。另外,超声空化效应有助于分层。但是,关于超声辅助刻蚀对  $Ti_3C_2T_x$  微观结构的影响还没有被深入研究。

本文以 HF 溶液为刻蚀剂,利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM)、比表面积仪和透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 系统研究了超声辅助刻蚀后的多层  $Ti_3C_2T_x$  微观结构特征,探明了磁力搅拌和超声辅助刻蚀两种方法制备获得的  $Ti_3C_2T_x$  微观结构差异,为超声辅助刻蚀在制备二维层状材料 MXene 上的应用提供参考。

## 1 实验方法

### 1.1 $Ti_3C_2T_x$ 的制备

首先将 30 ml 的 HF 水溶液 (浓度为 40%) 缓慢倒入容量为 50 ml 的塑料烧杯中,然后称取 1 g 的  $Ti_3AlC_2$  粉末 (北京福斯曼,纯度 98%, 200 目),将其缓慢加入上述 HF 水溶液中,将盛有反应物 ( $Ti_3AlC_2$  粉末和 HF 水溶液) 的塑料烧杯用塑料薄膜进行封口。制备两组上述溶液,然后将一组放入超声波水浴槽中进行超声刻蚀处理,超声机的功率为 500 W,频率 25 kHz,超声过程中水浴槽的温度保持在室温,超声处理一段时间。另一组则采用磁力搅拌刻蚀方法,在室温下放在磁力搅拌机上刻蚀,保持与超声辅助刻蚀时间相同。刻蚀结束后,把两组溶液倒入 50 ml 离心管中进行离心 (离心条件为转速 3 500 r/min,离心时间 5 min),倒出上层清液,将去离子水加入离心管中,超声清洗 2 min,重复离心步骤,然后再加入去离子水并进行超声清洗 2 min,直到离心后的上层清液 pH 值为 6,然后将上层清液倒出,得到  $Ti_3C_2T_x$  沉淀物。最后把沉淀物放在真空干燥箱中 80 °C 下干燥 12 h,取出最终产物  $Ti_3C_2T_x$  研磨作为实验样品。

### 1.2 微观结构表征

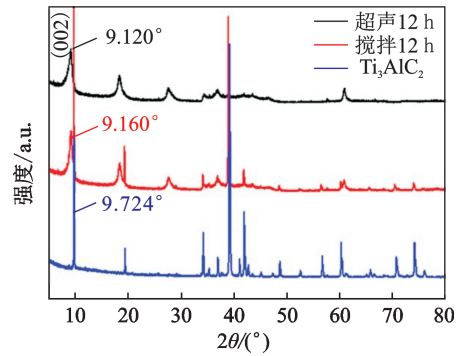
采用日本日立公司的 SU8220 场发射扫描电镜对样品的微观形貌进行表征。采用日本 Rigaku Corp 的 SmartLab 3 型 X 射线衍射仪对  $Ti_3C_2T_x$  刻蚀程度进行分析, XRD 测试采用的是铜靶 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),扫描速度为 10 °/min,扫描范围是 5°~

80°。采用美国麦克仪器公司的ASAP2460多站全自动比表面积系统对样品的比表面积进行测试。微观结构特征分析采用的是球差校正环境透射电镜(Titan ETEM G<sup>2</sup> 80-300, Thermo Fisher, USA),工作电压是300 kV。

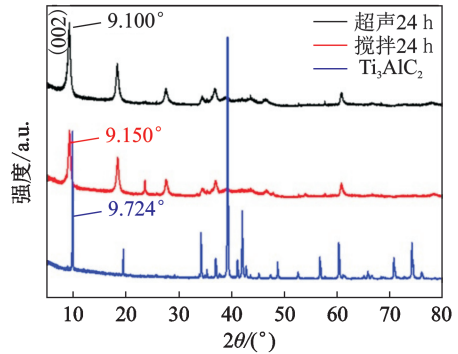
## 2 结果和讨论

### 2.1 样品刻蚀程度的XRD分析

利用XRD分别对磁力搅拌和超声辅助条件下刻蚀12 h和24 h后的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>进行分析,并与原始Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>样品对比,结果如图1所示。参考原始的Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>样品,在刻蚀12 h后(图1(a)),磁力搅拌条件下样品的XRD图谱除了在2θ = 9.724°附近还保留有较明显的Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>(002)面特征衍射峰外,在更低的9.160°也观察到了属于Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的(002)面特征衍射峰,说明磁力搅拌刻蚀12 h后形成了部分Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>,但还存在未反应的Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>。而超声刻蚀12 h制备的样品中已经观察不到Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的(002)面衍射峰,相比于磁力搅拌刻蚀制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, (002)面衍射峰向小角度偏移得更多。根据布拉格方程 $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ 可知,该刻蚀时间下,超声辅助刻蚀制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>平均原子层间距比磁力搅拌刻蚀的要大,表明超声辅助刻蚀下Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>在很大程度上转变为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>。在刻蚀24 h后(图1(b)),两种刻蚀方法制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>样品中都观察不到Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的(002)面衍射峰。与刻蚀时间为12 h的样品相比,刻蚀24 h形成Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的(002)面特征衍射峰继续向小角度偏移,但偏移的角度不大,分别为9.100°和9.150°。值得注意的是,超声辅助刻蚀12 h和24 h样品的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>(002)面衍射峰对应的角度已经变化不大,表明超声辅助刻蚀12 h后Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>已经几乎完全转化为Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>。通过以上XRD分析可以得出,超声辅助可以明显提升Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的刻蚀速率。本结果与Feng等人得出的超声辅助刻蚀加速Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>转变速率的实验结论相符<sup>[15]</sup>,不同的是他们制备Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>所用时间更短,只需4 h,可能的原因是他们刻蚀使用的前驱体Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>粒径(300目)比笔者实验使用的Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>粒径(200目)更小,从而缩短了刻蚀时间。此外,标准PDF卡片中Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的(002)峰对应的2θ角度为9.52°,这比笔者测试样品的(002)峰对应的角度(9.724°)要小,通过布拉格公式得出测试样品相对于标准样品更小,这表明测试原始样品在垂直于层间距方向有压应力存在。随着刻蚀的进行,(002)晶面间距逐渐增加,压应力也慢慢得到释放。



(a) Samples etched for 12 h



(b) Samples etched for 24 h

图1 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>及其在磁力搅拌和超声辅助两种刻蚀条件下形成Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的XRD对比图谱

Fig.1 XRD of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> synthesized via magnetically stirring etching and ultrasonic assisted etching

### 2.2 样品形貌的SEM表征

使用场发射扫描电镜SEM对两种刻蚀方法制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>表面形貌差异进行对比分析,如图2所示。图2(a, b)是未刻蚀Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>样品SEM微观形貌的低倍和高倍图,从图中可以很清晰看到Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的层状结构特征。与其他文献报道的刻蚀结果相似<sup>[1-2,16]</sup>,经过HF水溶液刻蚀后的样品在形貌上都表现为手风琴状的特征,如图2(c—f)所示。本文中磁力搅拌刻蚀12 h的样品(图2(c))显示Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>分层并不均匀,如在同一片层内有的区域发生了分层(箭头1所示),而有一些区域几乎没有分层(箭头2所示),发生分层的典型层厚度在88 nm。超声刻蚀12 h制备的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>样品(图2(d))中可以明显地观察到分层现象,并且层厚度(34 nm)相比磁力搅拌刻蚀相同时间的样品更小。由于刻蚀过程中二维层状材料内部往往存在厚度不均的区域,根据XRD结果,层厚度较大的区域,刻蚀相对更不充分,结构更完整,内部压应力相对较高,因此与分层更为明显的区域相比也更容易产生裂纹。与上述推断相吻合的是,图2(c—f)中小裂纹重新产生的区域都是相对于周围较厚的区域(如图2(f)圆形区域所示),说明该区域的内应力比周围薄的区域要大,因此刻蚀分层重新在这些区

域启动。而内应力较弱的薄区域,刻蚀速率较慢,  $Ti_3C_2T_x$ 重新分层现象也较少<sup>[15]</sup>。笔者也注意到刻蚀时间为 24 h 时,在两种刻蚀条件下,样品颗粒的拐角处某些片层之间的距离比较大(如图中椭圆区域所示)。不同的是,在超声辅助刻蚀 24 h 的  $Ti_3C_2T_x$  样品的层间距和层厚度比搅拌刻蚀样品的更小,可能的原因是在长时间超声辅助刻蚀过程中不容易刻蚀的薄片继续发生分层,如图 2(f)圆形区域所示薄层内部仍然有较小裂纹的产生。值得注意的是,两种刻蚀方法制备的  $Ti_3C_2T_x$  表面都会附着一些几十纳米的小颗粒,这些颗粒在不同刻蚀条件下的存在形态将会在后面的透射电镜分析中给出。

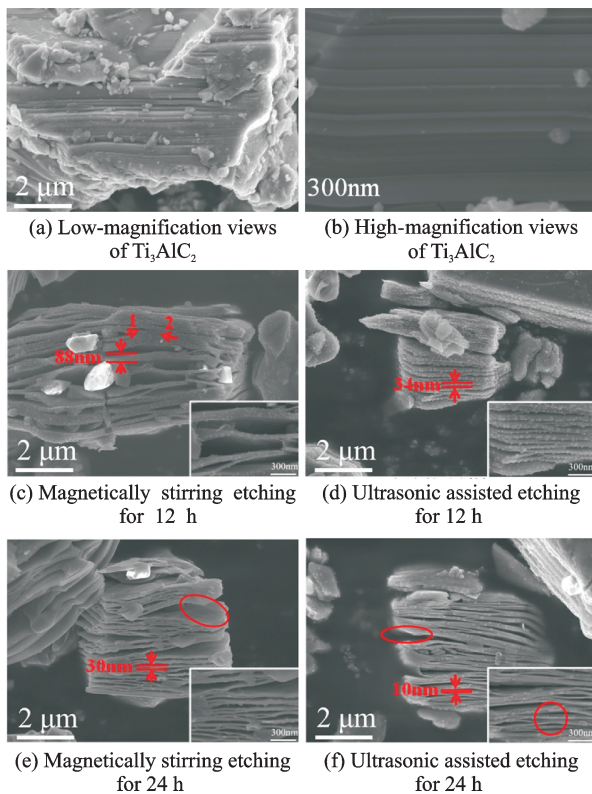


图 2  $Ti_3AlC_2$  及其在磁力搅拌和超声辅助两种刻蚀条件下形成  $Ti_3C_2T_x$  的 SEM 微观形貌对比图(图(c—f)中的插图是对应颗粒的放大图)

Fig.2 SEM pictures of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3C_2T_x$  synthesized via magnetically stirring etching and ultrasonic assisted etching(Insets in Figs. (c—f) are the local magnifications of corresponding particles)

### 2.3 样品比表面积测试

通过氮气吸脱附测试对两种刻蚀方法制备的  $Ti_3C_2T_x$  比表面积差异进行对比分析,如图 3 所示。从图 3(a,b) 不同样品的吸附曲线(ADS)和脱附曲线(DES)可以得出,两种刻蚀样品都属于非孔型材料,基本不存在孔洞结构,并且根据其样品曲线滞后环特性,可以得出这是片状结构堆积形成的细

小夹缝,这与 SEM 观察结果相符。氮气吸脱附分析超声辅助刻蚀和搅拌刻蚀 24 h 的样品比表面积都比较小,它们的比表面积分别为  $5.0258 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $2.3826 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在 SEM 结果中使用超声辅助刻蚀 24 h 的样品分层现象更加明显,也正因为这样,其比表面积也比搅拌刻蚀 24 h 样品的比表面积大了一倍多,这也从另一方面说明超声辅助刻蚀分层效果更好。通过以上两个测试结果得出,超声辅助刻蚀不仅能够加速 A1 层原子的脱离,从而使得(002)晶面层间距增加更多,也能够加速促进其分层,正是因为这些原因导致超声辅助刻蚀样品的比表面积更大。

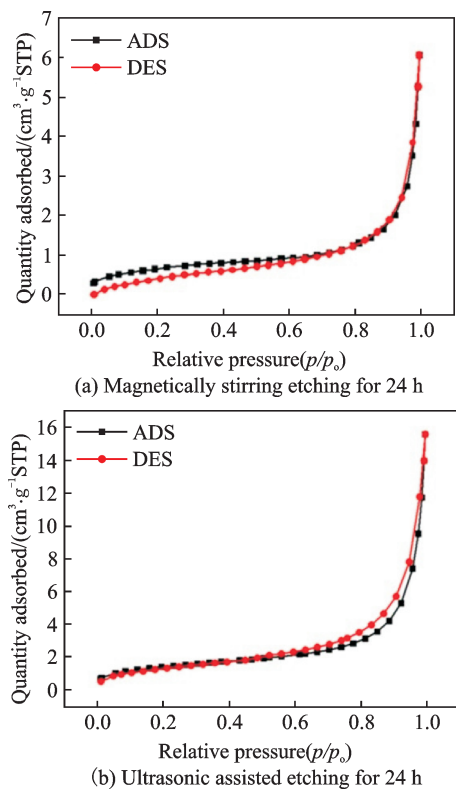


图 3 磁力搅拌和超声辅助两种条件下刻蚀形成  $Ti_3C_2T_x$  的比表面测试图谱

Fig.3 Specific surface area curves of  $Ti_3C_2T_x$  synthesized via magnetically stirring etching and ultrasonic assisted etching

### 2.4 Al 原子层刻蚀及原子层间距变化的 TEM 表征

为了更直观地研究分析超声辅助刻蚀和磁力搅拌刻蚀制备样品的原子排列特征,采用球差校正环境透射电镜分别对这些样品进行表征。图 4(a)是从  $Ti_3AlC_2$  样品的[100]晶带轴方向观察得到的原子图像,可以看出,  $Ti_3AlC_2$  原子层结构呈现鱼骨状,每三层 Ti 原子中间夹着一层 Al 原子<sup>[17]</sup>。图 4(b)是沿着  $Ti_3AlC_2$  样品的[110]晶带轴方向观察得到的图像,在该观察方向下既可以获得样品中不

同原子层排列,同时不影响(002)面原子层间距的测量。磁力搅拌刻蚀和超声辅助刻蚀 12 h 后样品高分辨图像分别如图 4(c, d)所示。在磁力搅拌刻蚀 12 h 的样品中,Al 发生刻蚀的程度并不均匀,表现为在同一层 Al 原子层中一些区域的 Al 原子几乎被完全刻蚀掉(如图 4(c)箭头 1 所示),但一些区域依然存在 Al 原子(如图 4(c)箭头 2 所示)。但是在超声辅助刻蚀 12 h 形成的样品高分辨图中,可以清楚地观察到 Al 原子层几乎被刻蚀完全。经测量,超声辅助刻蚀 12 h 的样品层间距(2.071 2 nm)要比磁力搅拌刻蚀 12 h 的样品层间距(2.027 5 nm)大。随着刻蚀时间增加到 24 h,两种刻蚀方法制备的样品中都已经观察不到 Al 原子(如图 4(e, f)

所示),此时在相同的刻蚀方法条件下,延长刻蚀时间会导致原子层间距进一步增加。但是超声辅助刻蚀样品的层间距(2.156 5 nm)依然大于磁力搅拌刻蚀样品的层间距(2.063 8 nm),意味着超声刻蚀能够显著提高样品内部 Al 原子层的刻蚀速率<sup>[15]</sup>。笔者采用的高分辨透射电镜测量的不同刻蚀条件样品原子层间距变化趋势与图 1 中 XRD 测量获得的(002)晶面衍射峰位置的变化趋势一致。在刻蚀过程中,Ti 和 Al 形成的化学键较弱,Al 原子层首先被刻蚀掉,由原来的每 3 层 Ti 原子中间夹着一层 Al 原子,转变为只有 3 层 Ti 原子,这也导致  $Ti_3C_2T_x$  层与层之间的结合力减弱,出现(002)面原子层间距随 Al 原子层刻蚀程度的增加而增加。

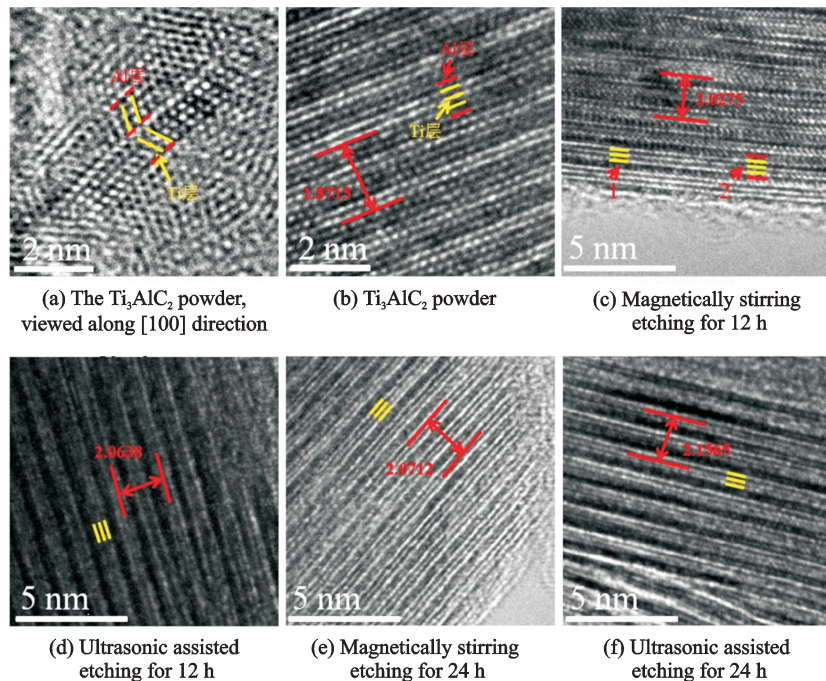


图 4  $Ti_3AlC_2$  及其在磁力搅拌和超声辅助两种刻蚀条件下形成  $Ti_3C_2T_x$  的高分辨 TEM 微观结构对比图(图(b—f)的观察方向平行于样品的[110]晶带轴)

Fig.4 TEM pictures of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3C_2T_x$  synthesized via magnetically stirring etching and ultrasonic assisted etching (Figs. (b—f) are viewed along [110] direction)

## 2.5 不同刻蚀条件下 $AlF_3$ 纳米颗粒及其变化的 TEM 表征

利用 TEM 对图 2(c—f)中 SEM 插图观察到的样品表面纳米颗粒进行详细表征。从低倍的 TEM 图中(图 5(a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>))可以清晰地看到磁力搅拌刻蚀和超声辅助刻蚀过后在  $Ti_3C_2T_x$  表面总会随机分布着一些几十纳米的颗粒。图 5(a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>)分别是磁力搅拌和超声辅助刻蚀 12 h 的样品中单个纳米颗粒的高分辨透射电镜图像,两个图中都可以明显地观察到纳米颗粒的原子排列比较规则。分别对两个颗粒的局部位置(虚线框所包围的区域)进行傅里叶变换(FFT)后的结果如图 5(a<sub>3</sub>, b<sub>3</sub>)所示。FFT 斑

点的测量分析结果显示这两种刻蚀条件下产生的纳米粒子属于结晶比较好的六方结构  $AlF_3$  相。图 5(c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>)分别显示的是磁力搅拌和超声辅助刻蚀 24 h 的样品中单个纳米颗粒的高分辨透射电镜图像,这两个图像中纳米颗粒的原子排列相对无序。对于磁力搅拌 24 h 的样品,FFT 结果(图 5(c<sub>3</sub>))分析显示,这些纳米粒子同样属于六方结构的  $AlF_3$ ,只是其结晶性相比刻蚀 12 h 的有所降低,主要表现为 FFT 中有明显的非晶环。对于超声辅助刻蚀 24 h 的样品,FFT 结果(图 5(d<sub>3</sub>))表明,这些纳米粒子在很大程度上出现了非晶化,因为 FFT 中观察不到明显的 FFT 变换斑点,此外有非常明显的非

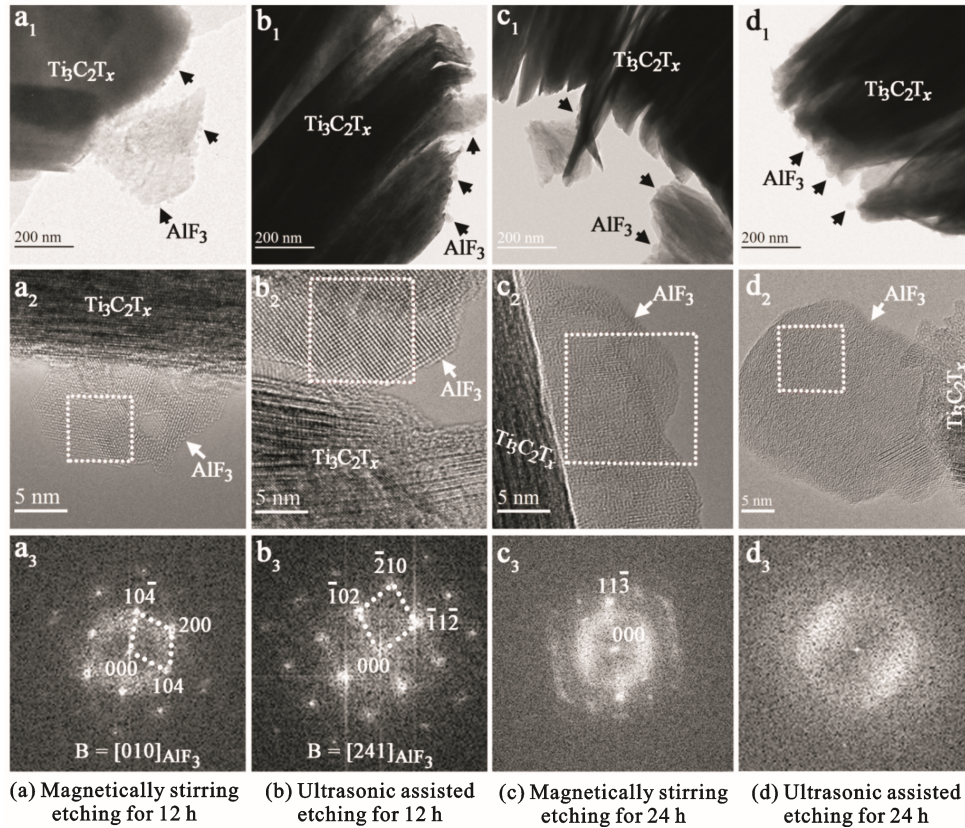


图 5  $Ti_3AlC_2$  在磁力搅拌和超声辅助两种刻蚀条件下样品表面形成的纳米颗粒的低倍形貌、高分辨 TEM 图像和对应傅里叶变换对比图

Fig.5 Low-magnification and corresponding high-resolution TEM in-palve views and FFT of nano-particles on  $Ti_3AlC_2$  synthesized via magnetically stirring etching and ultrasonic assisted etching

晶环出现。根据  $Ti_3AlC_2$  和 HF 的反应方程式  $Ti_3AlC_2 + 3HF = AlF_3 + \frac{3}{2}H_2 + Ti_3C_2$  可知,  $AlF_3$  属于反应刻蚀产物。通常  $AlF_3$  具有 3 种晶体结构类型, 即空间群为  $P4/nmm$  的四方结构、空间群为  $R\bar{3}$  的六方结构以及空间群为  $P63/mmc$  的六方结构, 但是该刻蚀反应方程式中并没有表明  $AlF_3$  的确切晶体结构类型。通过 TEM 的晶体结构分析表明, 刻蚀反应过程中生成的  $AlF_3$  属于空间群为  $R\bar{3}$  的六方结构。此外, 透射电镜观察表明, 随着刻蚀时间增加,  $AlF_3$  纳米粒子的结晶性会降低。因为  $AlF_3$  略溶于水, 笔者推测, 在长时间的刻蚀 (包括磁力搅拌刻蚀和超声辅助刻蚀) 作用下  $AlF_3$  会与水和 HF 发生作用, 最终导致  $AlF_3$  会由晶体逐渐向非晶体转变。

### 3 结 论

(1) 本文使用 XRD, BET, SEM, TEM 对超声辅助刻蚀制备的  $Ti_3C_2T_x$  微观结构进行了深究, 并与磁力搅拌刻蚀方法制备的样品进行了深入对比分析。相比于磁力搅拌刻蚀的方法, 超声辅助刻蚀能够进一步降低  $Ti_3C_2T_x$  薄片层的厚度, 促进未

发生反应的薄片层中 Al 原子层的刻蚀。

(2) 高分辨透射电镜结果表明, 未发生完全转变的  $Ti_3C_2T_x$  样品中同一 Al 原子层有些区域先发生刻蚀, 而有一些区域依然存在未发生刻蚀的 Al 原子。

(3) 与磁力搅拌刻蚀制备的  $Ti_3C_2T_x$  相比, 超声辅助刻蚀能够进一步增大  $Ti_3C_2T_x$  (002) 面原子层间距。

(4) 随机附着在  $Ti_3C_2T_x$  表面的纳米颗粒被证明是  $AlF_3$ , 其晶体结构是属于空间群为  $R\bar{3}$  的六方结构, 并且随着刻蚀时间的增加,  $AlF_3$  会由晶体逐渐向非晶体转变。

本文结果可以为刻蚀工艺及 MXene 材料性能的优化提供指导。

### 参考文献:

[1] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$  [J]. *Advance Material*, 2011, 23(37): 4248-4253.  
 [2] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for

- energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2):16098.
- [3] PENG Q, GUO J, ZHANG Q, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11):4113-4118.
- [4] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(8):17105.
- [5] DALL'AGNESE Y, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 48:118-122.
- [6] HU M, HU T, LI Z, et al. Surface functional groups and interlayer water determine the electrochemical capacitance of  $Ti_3C_2T_x$  MXene[J]. *American Chemical Society Nano*, 2018, 12(4):3578-3586.
- [7] 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.
- [8] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. *Nature Communication*, 2013, 4:1716.
- [9] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(47):16676-16681.
- [10] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. MXenes: A new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7):992-1005.
- [11] ZHANG X, XUE M, YANG X, et al. Preparation and tribological properties of  $Ti_3C_2(OH)_2$  nanosheets as additives in base oil [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5(4):2762-2767.
- [12] WANG L, ZHANG H, WANG B, et al. Synthesis and electrochemical performance of  $Ti_3C_2T_x$  with hydrothermal process [J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(5):702-710.
- [13] 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]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2011, 1(8):1493-1499.
- [14] LIU Y, ZHANG X, DONG S, et al. Synthesis and tribological property of  $Ti_3C_2T_x$  nanosheets [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(4):2200-2209.
- [15] FENG W, LUO H, WANG Y, et al. Ultrasonic assisted etching and delaminating of  $Ti_3C_2$  MXene [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6):7084-7087.
- [16] CHANG F, LI C, YANG J, et al. Synthesis of a new graphene-like transition metal carbide by deintercalating  $Ti_3AlC_2$  [J]. *Materials Letters*, 2013, 109:295-298.
- [17] WANG X, SHEN X, GAO Y, et al. Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of  $Ti_3C_2T_x$  [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7):2715-2721.

(编辑:胥橙庭)