

大尺寸 MXene 的制备及柔性透明锌离子混合超级电容器应用

方雨田 白启佳 王帅康 万守昊 高翔
申一航 刘瑞卿 赵翠娥*

(南京邮电大学 柔性电子全国重点实验室 材料科学与工程学院 南京 210023)

摘要 柔性透明锌离子混合超级电容器(Zinc-ion hybrid supercapacitors, ZHSCs)不仅兼具高能量密度和大功率密度的优势,还展现出优秀的透光性,正引领柔性电子技术的新革命.过渡金属碳/氮化物(MXenes)具有高导电性、大比表面积等特点,是制备 ZHSCs 的理想电极材料.然而,目前 MXenes 不仅面临合成片层尺寸小、电化性能受限的问题,还面临着合成产率低、成本高、难以大规模应用等问题.本工作开发了一种简单有效的合成方法,通过原位刻蚀制得多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene),结合机械振荡法,用于大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的高产率制备.当剥离时间为 1.5 h 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸可达 5.2 μm ,且有着 32.4% 的高产率.采用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极作为正极,氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PET)基底电沉积锌作为负极,以三氟甲烷磺酸锌为电解质,组装了 ZHSCs.实验结果表明,ZHSCs 的电压窗口达到 1.2 V,具有大的面积比电容(7.79 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、高功率密度(60.0 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)、高能量密度(1.56 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$)和良好的透光度(62.1%),将其进行 180° 的弯曲折叠后,仍有 94.1% 的电容保留率.

关键词 锌离子混合超级电容器; 柔性透明电极; MXene 纳米片; 大尺寸; 机械振荡

Preparation of Large-size MXene and Application in Flexible Transparent Zinc-ion Hybrid Supercapacitors

Fang, Yutian Bai, Qijia Wang, Shuaikang Wan, Shouhao Gao, Xiang
Shen, Yihang Liu, Ruiqing Zhao, Cui-e*

(State Key Laboratory of Flexible Electronics (LoFE) & Institute of Advanced Materials (IAM),
Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract The iteration of intelligent electronic products has promoted the rapid development of flexible transparent electronics, greatly stimulating the demand of matched energy storage units. Flexible transparent zinc-ion hybrid supercapacitors (ZHSCs) not only combine the advantages of high energy density and high power density, but also exhibit excellent transparency, leading a new revolution in flexible electronic technology. Transparent conductive electrode is the most critical component of ZHSCs, which determines the energy storage characteristics of the whole device. Therefore, it is very important to develop advanced electrode materials with high specific capacitance and high optical transmittance. Transition metal carbides/nitrides (MXenes) are considered ideal materials for fabricating ZHSCs due to their high electrical conductivity and large specific surface area. However, it still faces challenges of small flake size and limited electrochemical performance, as well as low synthesis yield, high cost, and difficulty in large-scale application. To address these issues, this work reports a simple and effective method to fabricate high-yield large-sized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, through *in-situ* etching approach to prepare multilayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) and mechanical shaking strategy. Using $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ electrode as the positive electrode, zinc electro-deposited indium tin oxide/polyethylene terephthalate (ITO/PET) as the negative electrode, and zinc trifluoromethanesulfonate as the electrolyte, an asymmetric ZHSC device was assembled. Experimental results show that when the shaking time is 1.5 h, the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ flake size reaches 5.2 μm with a high yield of 32.4%. The resulting ZHSCs exhibit a voltage window of 1.2 V, a large areal capacitance of 7.79 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, high power density of 60.0 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, high energy density of 1.56 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$, and high transparency of 62.1%. After bending and folding at 180°, the device retains 94.1% of its capacitance. Moreover, the ZHSC-30 device maintains a capacitance retention rate of 82.3% after 1000 cycles at a current density of 600 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, demonstrating its stable cycling performance. This work provides a powerful method for the fabrication of large-sized MXenes for application in flexible transparent ZHSCs.

Keywords zinc-ion hybrid supercapacitors; flexible transparent electrode; MXene nanosheet; large-size; mechanical shaking

* E-mail: iamcezhao@njupt.edu.cn

Received December 30, 2024; published March 28, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 62004107, 22179064) and Natural Science Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications (No. NY224157).

项目受国家自然科学基金(Nos. 62004107, 22179064)和南京邮电大学校级自然科学基金(No. NY224157)资助.

1 引言

随着柔性电子产业(如可穿戴设备、柔性显示器、电子皮肤等)的快速发展,透明集成化电子系统对柔性储能设备的透光性与光学兼容性提出了迫切需求^[1-3]. 为实现与透明电子元件的无缝集成并维持系统美观性,柔性储能设备需在保证高能量密度与机械柔性的同时,突破传统储能器件透光性不足的瓶颈. 柔性透明锌离子混合超级电容器(Zinc-ion hybrid supercapacitors, ZHSCs)兼具电池型和电容型器件的优势,具有高功率密度和高能量密度的特性^[4],且其具有较高的光学透明度^[5]、成本低^[6]等优点,备受科研工作者的青睐. 柔性透明电极是柔性透明 ZHSCs 中最关键的组成部分,制约着其性能. 过渡金属碳/氮化物(MXenes)具有高电导率^[7]、大表面积^[8]和丰富的表面官能团^[9]等特点,是制备 ZHSCs 极有前途的候选材料^[10-11]. 然而,二维 MXene 片层材料间存在着范德华力,不可避免地会发生团聚和堆叠,这导致电化学活性中心的严重损失,极大地限制电解质离子传输性能.

自从 2011 年 Gogotsi 等^[12]发现 MXene 以来,二维 MXene 在能源存储^[13-14]、光学^[15-16]、净化学^[17]和电磁学^[18]等研究领域具有广泛的应用前景. 由于刻蚀后的三元碳/氮化物(MAX)相层与层之间存在范德华力^[19]、氢键^[20]、Ti-Al 键等键合作用^[21],表面活性位点难以暴露,单层 MXene 具有更大的比表面积和更多的活性位点^[22-23],探索单层 MXene 的制备方法具有重要意义. 目前,最为常见的 MXene 剥离方法主要有超声法^[24]和手摇法^[25]. 其中,超声法所制得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层较小,界面接触电阻较大导致较低的电导率,降低了电容性能^[26]. 虽然手摇法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 尺寸较大,但生产时间较长,且产率较低,难以大规模生产^[27]. 因此,制备大尺寸的 MXene 片层材料仍具有挑战性,迫切需要开发新型的剥离方法来获得高质量的 MXene 片层材料.

本工作采用原位刻蚀方法,通过 HCl 和 LiF 原位生成 HF 来刻蚀钛铝碳中的铝层,制得多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[28]; 结合机械振荡的剥离方法,成功实现了大尺寸 MXene 片

层材料的制备. 系统研究了不同剥离时间对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层尺寸、材料产率和电导率的影响,采用机械振荡方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层尺寸可达 $5.2\ \mu\text{m}$, 产率达到 32.4%, 电导率高达 $5371\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 通过喷涂法将二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 制备成薄膜电极,组装了对称型柔性透明超级电容器(SCs)和非对称柔性透明 ZHSCs. 结果表明, ZHSCs 的电压窗口达到 1.2 V, 在 $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,面积比电容为 $7.79\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在 $60.0\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度下,能量密度达到 $1.56\ \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$. 此外, ZHSCs 表现出了优异的循环稳定性和良好的弯曲柔韧性,其在循环 1000 次之后电容保持率为 82.3%, 弯折折叠 180° 之后电容保持率为 94.1%, 在柔性透明超级电容器中显示出广阔的应用前景.

2 结果与讨论

2.1 二维 MXene 的制备与表征

二维 MXene 片层材料的制备过程分为刻蚀插层和机械剥离两部分^[29], 如图 1 所示. 首先,采用原位刻蚀对前驱体 Ti_3AlC_2 进行刻蚀,通过 HCl 和 LiF 原位生成 HF 来刻蚀 Ti_3AlC_2 中的 Al 层,同时过量的 Li^+ 嵌入进行插层,制备多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$); 最后,采用机械振荡对 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行剥离,制备二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层材料.

采用 X-射线衍射表征(XRD)对前驱体 Ti_3AlC_2 和刻蚀后制得的 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的晶体结构进行表征,如支持信息图 S1a 所示. 与前驱体 Ti_3AlC_2 相比,刻蚀后 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱中的 Al 衍射峰(104)完全消失,说明 Al 被完全刻蚀^[30]. Ti_3AlC_2 的 XRD 图谱在 2θ 为 10.3° 处有明显的衍射峰,对应 Ti_3AlC_2 的(002)晶面,而 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)峰位偏离至 7.4° . 根据布拉格方程,对 Ti_3AlC_2 在 10.3° 和 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 7.4° 的层间距进行计算,分别为 0.87 nm 和 1.20 nm,刻蚀后层间距明显扩大,其扩大的原因在于刻蚀前驱体 Ti_3AlC_2 的过程中,Al 原子层的去除以及 Li^+ 的插层使刻蚀后的 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距不断扩大. 支持信息图 S1b 显示了 Ti_3AlC_2 和 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 拉曼光谱(Raman)的差异, Ti_3AlC_2 在 $274\ \text{cm}^{-1}$

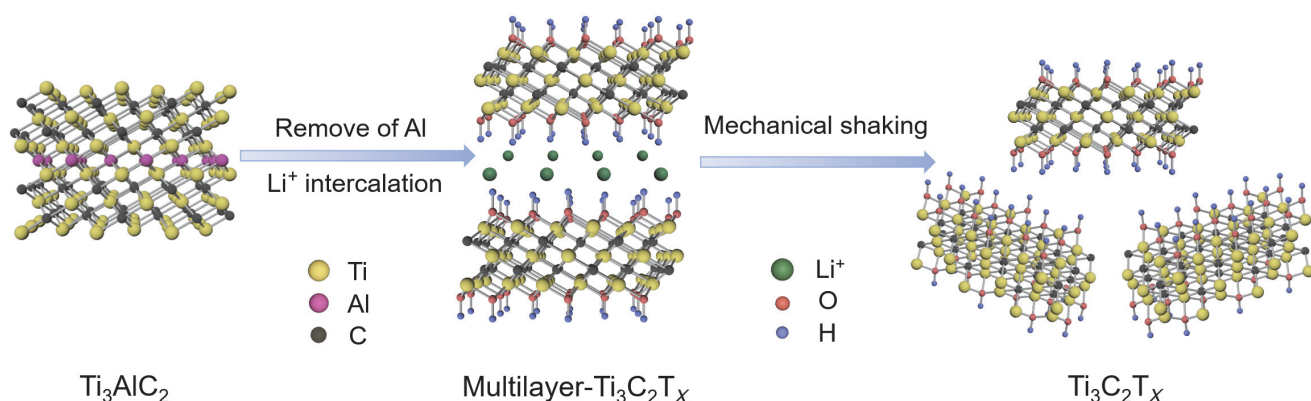


图 1 机械振荡法制备二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层材料的示意图

Figure 1 Schematic diagram of the preparation of two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets via the mechanical shaking

处有明显的特征峰 $A_{1g}(\text{Ti, Al})$, 刻蚀后 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征峰向较低的波数移动 (203 cm^{-1}), 峰宽变窄. 同时, $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 $A_{1g}(\text{C})$ 峰从 660 cm^{-1} 偏移至 715 cm^{-1} , 说明 Li^+ 成功插层, 加剧面外振动, 扩大了层间距. 扫描电镜 (SEM) 显示, 原材料 Ti_3AlC_2 为块状 (见支持信息图 S1c), 而经过刻蚀后得到的 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距明显扩大 (支持信息图 S1d), 具有“手风琴”状的堆叠结构, 该微观形貌的改变说明 MAX 相中 Al 层已经被成功地刻蚀^[31].

通过机械振荡法对 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行剥离分层, 即可得到二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层材料. 首先, 采用 XRD 对不同剥离时间下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层材料的晶体结构进行了表征. 如图 2a 所示, 不同剥离时间下的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $2\theta=6.3^\circ$ 附近均显示出明显的特征峰, 表明该剥离方法不会破坏 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的完整性; 且随着剥离时间的增加, (002) 峰位置向低角度移动 (图 2b), 表明层间距逐渐扩大, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片被逐渐剥离. 此外, XRD 图谱中未出现明显的 TiO_2 的衍射峰, 表明该方法在剥离过程中不会造成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的氧化. 采用拉曼光谱对不同剥离时间的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进一步分析. 如图 2c 所示, 在剥离时间 0.5~1.5 h 时, $A_{1g}(\text{C})$ 峰向高波数移动 (717 移至 728 cm^{-1}), 而随着剥离时间增加至 2.5 h 时, $A_{1g}(\text{C})$ 峰又向较低波数移动 (728 移至 725 cm^{-1}), 这归因于薄片边缘和基面的比率增加, 导致缺陷增加. 此外, 在表面组区域 $360\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处, 可以观察到 2.0 h 和 2.5 h 的拉曼光谱图与其他样品有明显的差异, 由此可以推测, 当剥离时间继续增加至 2.5 h 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 缺陷较多, 可能是剥离时间增加引

起片层破碎, 使得薄片尺寸变小.

为了探究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层表面的官能团, 采用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 进行分析. 如图 2d 所示, 3425 、 1626 和 730 cm^{-1} 处的特征峰分别代表了 $-\text{OH}$ 、 C-O 和 Ti-O 的伸展振动, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片含有丰富的官能团^[32]. 在水溶液中, 随着剥离时间增加, $-\text{OH}$ 峰的振动逐渐增强, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在机械振荡下和水分子进行有效键合, 提高了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的亲水性. 接着, 采用紫外-可见分子吸收光谱法 (UV-vis) 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的产率进行分析 (图 2e). 一方面, 不同剥离时间的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 都有 770 nm 处的特征吸收峰, 与先前关于此材料的报道一致^[33]. 另一方面, 随着剥离时间的增加, 分散液的吸光度不断增大, 这表明分散液的浓度与剥离时间呈正相关. 此外, 随着剥离时间的增加, 离心沉淀物反而减少 (见支持信息图 S2), 进一步证实了 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 被不断剥离分层. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层的产率计算结果如图 2f 显示, 当剥离时间至 1.5 h 时, 产率达到 32.4%, 而继续增加剥离时间至 2.5 h, 产率为 34.2%, 表明剥离时间为 1.5 h 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层基本被剥离完全. 采用 SEM 对样品进行表征, 探究了不同剥离时间下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的微观形貌. 由于 $\text{M-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间范德华作用力较弱, 经过不同的时间剥离后, 二维 MXene 薄片被逐渐剥离. 如支持信息图 S3(a~e) 所示, 剥离时间为 0.5 h 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸较小, 横向尺寸为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$. 在 1.5 h 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的尺寸达到峰值 $5\text{ }\mu\text{m}$, 大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片被逐渐剥离. 而 1.5 h 后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸逐渐减小, 这说明 1.5 h 以后剥离过程中剧烈的机械能会

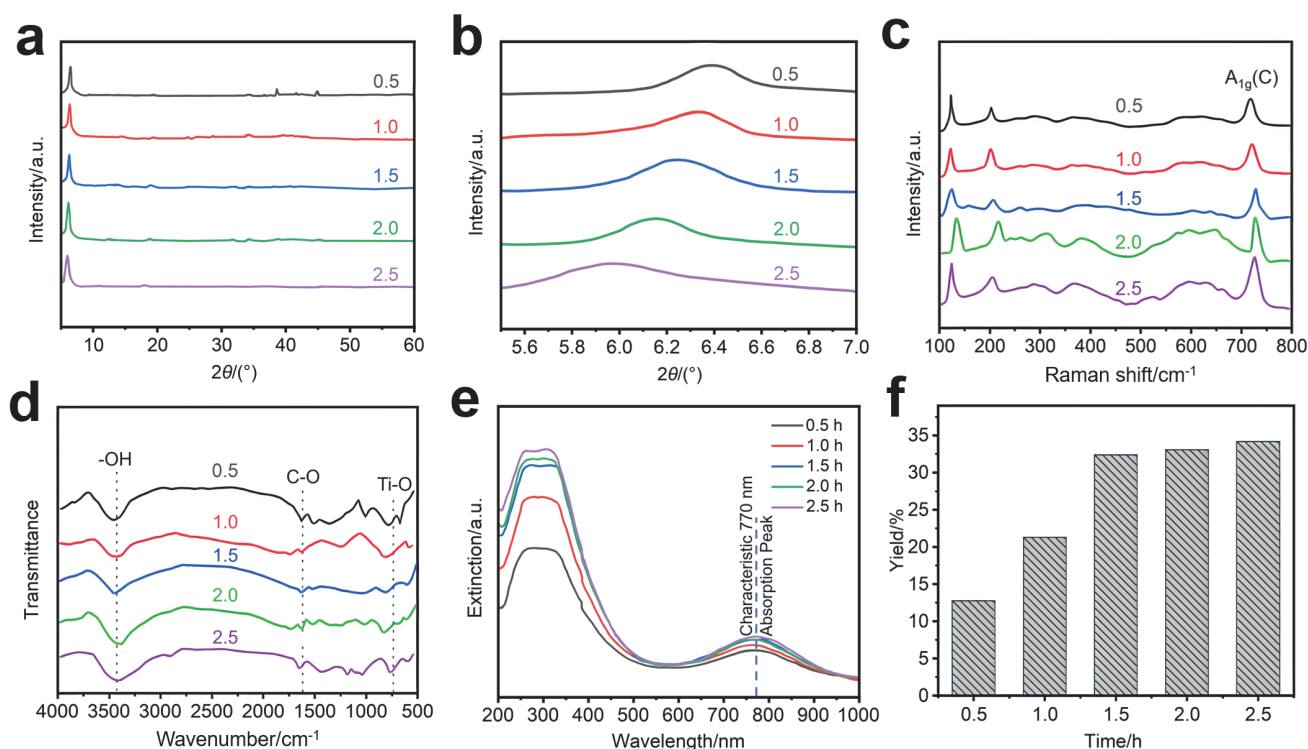


图 2 不同剥离时间下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 (a) XRD 图谱, (b) 小角衍射 XRD 图谱, (c) Raman 光谱, (d) FT-IR 光谱, (e) UV-vis 吸收光谱和 (f) 产率图

Figure 2 (a) XRD patterns, (b) XRD patterns of small angle diffraction, (c) Raman spectra, (d) FT-IR spectra, (e) UV-vis absorbance spectra and (f) yields of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ at different exfoliated times

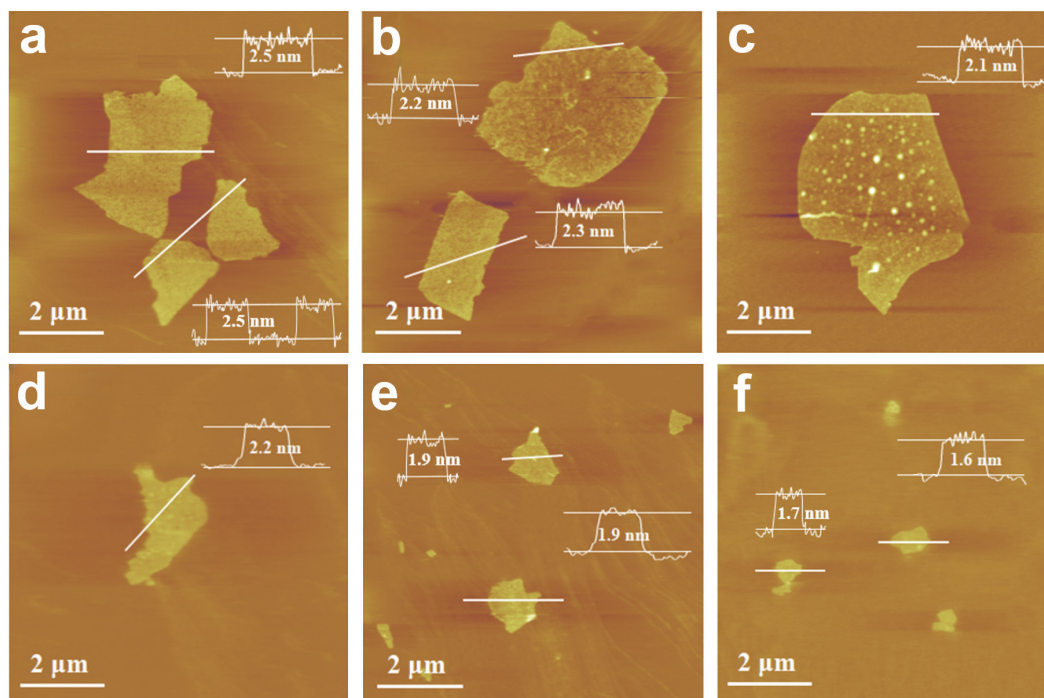


图3 机械振荡不同时间下剥离的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的 AFM 图: (a) 0.5 h, (b) 1.0 h, (c) 1.5 h, (d) 2.0 h, (e) 2.5 h 和(f)超声法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Figure 3 AFM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sheets at different exfoliated times via the mechanical shaking: (a) 0.5 h, (b) 1.0 h, (c) 1.5 h, (d) 2.0 h, (e) 2.5 h, and (f) S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

造成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片破损. 随后, 通过原子力显微镜(AFM)对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸和厚度进行测试. 如图 3(a~e)所示, 可以观察到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料呈片状, 剥离时间为 1.5 h 的薄片尺寸可达到 $5.2\ \mu\text{m}$, 厚度在 $2.0\ \text{nm}$ 左右, 在不同剥离时间下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸变化趋势与 SEM 的结果一致. 此外, 随着剥离时间的增加(1.5~2.5 h), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片尺寸有所减小, 可能是由于剧烈的机械振荡导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片部分破损. 同时还采用传统的超声剥离法^[34]制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片(S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 对比发现, S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 呈明显碎片状, 尺寸明显小于机械振荡法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片(图 3f 和支持信息图 S3f), 证明了机械振荡法的优越性.

为了评估 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的横向尺寸对电导率的影响, 采用四探针针对不同的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极进行测试. 可以发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片横向尺寸越大, 电导率越高(见支持信息图 S4). 此外, 从图中可以明显看出 S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电导率远小于机械振荡法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. 其中原因是: (1)机械振荡法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 尺寸较大, 接触电阻较小; (2)在超声的过程中, 超声处理引入了大量缺陷, 使得 S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 更容易氧化^[35]; (3) S- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 尺寸较小, 薄片容易堆叠, 导致界面阻力较大, 从而降低整体的导电性^[36]. 通过对比分析不同剥离时间 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的产率、尺寸和电导率, 优选最佳剥离时间为 1.5 h.

2.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在柔性透明对称器件中的性能研究

为了探究二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在柔性透明电化学储能中的应用潜能, 采用喷涂法将剥离时间为 1.5 h 的相同体积

的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液(0.5 、 1.0 、 1.5 、 $2.0\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)喷涂在氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PET)表面, 制备得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -0.5、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -1.0、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -1.5、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -2.0 薄膜电极. 首先, 使用 UV-Vis 对不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极进行透光度测试. 结果表明, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度的逐渐增大, 电极表面活性材料的附着量增多, 但是电极的透光率逐渐下降(图 4a), 说明薄膜电极的厚度与透光率呈反比(插图为不同浓度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极的实物图).

在三电极体系下, 对不同浓度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极进行电化学测试. 图 4b 是不同浓度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极的循环伏安(CV)曲线(扫描速率为 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 可以观察到随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度的增加, 电极 CV 曲线面积变大, 即电极表面的活性物质与面电容呈正比. 图 4c 是不同浓度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极的恒电流充放电(GCD)曲线(电流密度为 $50\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液浓度的增加, 充放电时间延长, 面积比电容增加. 图 4d 是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极的方阻随 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液浓度的变化情况, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液浓度的增大, 电极表面的活性材料变多, 薄膜电极的电导率变高, 从而导致方阻减小. 通过计算不同电极的面积比电容和透光率测试可以看出(见支持信息图 S5 和图 S6b), 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的浓度增加至 $2.0\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 薄膜电极的面积比电容增加不是很明显, 但透光率下降明显, 优选 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -1.5 作为样品进行测试. 图 4e 是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -1.5 薄膜电极在不同扫描速率下的 CV 曲线, 电压区间为 $-0.15\sim 0.35\ \text{V}$, 随着扫描速率逐步增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 单电极

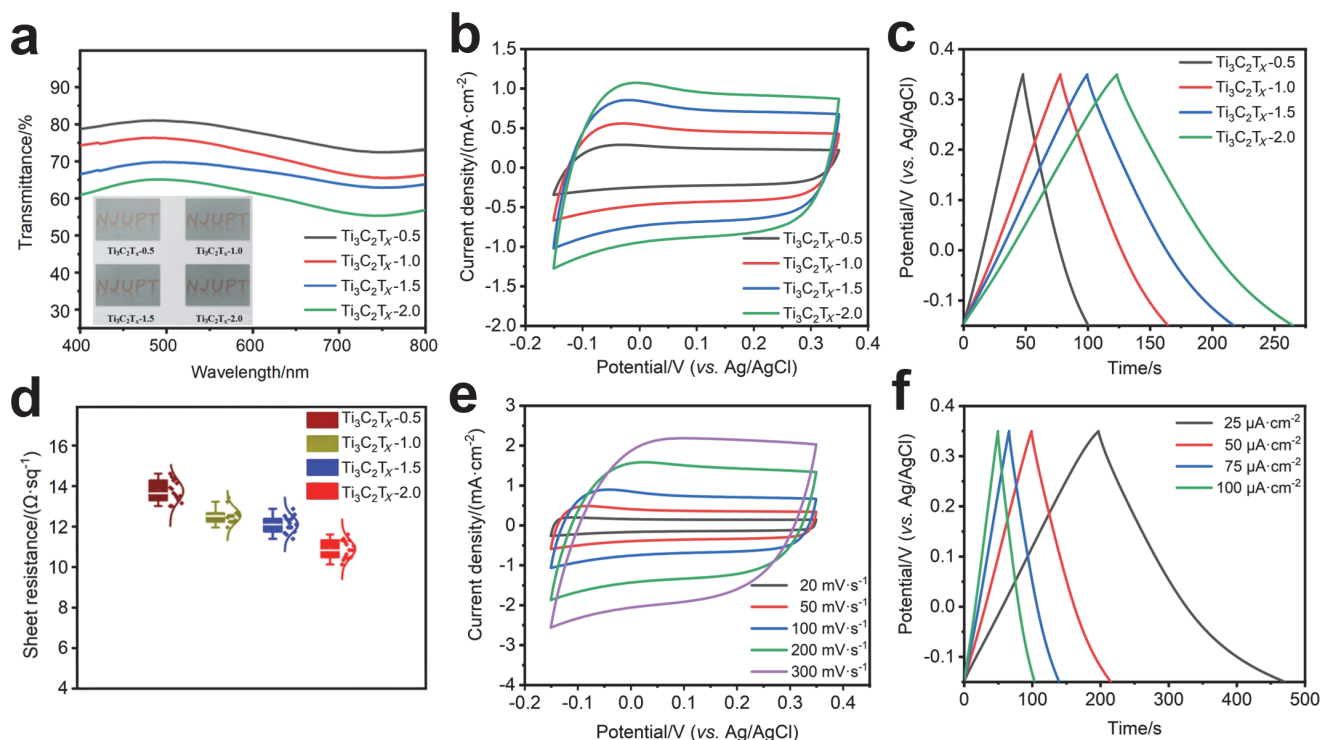


图4 不同浓度下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的(a)透光率对比图(插图为实物数码照片); (b)扫描速率为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线; (c)电流密度为 $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的 GCD 曲线; (d)方阻图. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-1.5$ 电极的(e)不同扫描速率下的 CV 曲线和(f)不同电流密度下的 GCD 曲线

Figure 4 Comparisons of different $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ electrodes: (a) optical transmittances (insets are digital photographs); (b) CV curves with a scan rate of $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) GCD curves with a current density of $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) Square resistance plots. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-1.5$ electrode: (e) CV curves at different scan rates; (f) GCD curves at different current densities

的 CV 曲线的面积也越大, 在扫速为 $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 曲线仍呈现出相似的矩形形状, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极具有良好的倍率性能. 图4f是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-1.5$ 薄膜电极在不同电流密度下的 GCD 曲线, 可以看出在电压窗口 $-0.15\sim 0.35 \text{ V}$ 间表现出对称的三角形, 在充放电过程中具有较好的可逆性, 说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜电极具有优异的电荷存储性能.

基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x-1.5$ 薄膜电极较高的透光率和良好的电化学性能, 将其组装成柔性透明超级电容器. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件在不同扫描速率下, CV 曲线呈类矩形形状(图 5a), 电压区间为 $0\sim 0.5 \text{ V}$, 说明该器件具有良好的电化学性能. 不同电流密度下的 GCD 曲线呈现出对称三角形形状(图 5b), 进一步表明该器件具有良好的电容行为. 此外, 还对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件进行了电化学阻抗测试(图 5c), 在低频区域内, 曲线较高的斜率表明器件具有较小的离子扩散阻力, 高频区域内可以看出器件具有较低的内电阻(8Ω)和电解电阻, 表明了优异的电荷转移动力学.

进一步研究了器件的柔韧性, 将器件依次进行不同角度的弯曲, 进行 CV 和 GCD 测试. 从图 5d, 5e 可以看出, 当器件弯曲至 180° 时, CV 曲线未发生明显变化, 没有明显的电容损耗. 同时, 不同弯曲角度下 GCD 曲线保持几乎对称的三角形形状, 说明该器件具有良好的机

械柔性. 由 GCD 曲线计算了器件在不同弯曲角度的电容保持率, 即使在 180° 的弯曲角度下, 器件的电容保持率也能达到 90.4% (图 5f). 在 $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行 4000 次循环后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 面积比电容由 3.37 降到 $2.98 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电容保持率为 88.4% (图 5g), 说明该器件具有优异的循环稳定性. 器件串联和并联的 CV 和 GCD 曲线如图所示(5h, 5i), CV 曲线显示, 在相同的扫描速率下, 器件串联后工作电压可由单个器件的 0.5 V 扩展到 1.0 V , 并联器件的工作电压与单器件相比则保持不变. 在相同的电流密度下, 串联与并联器件的 GCD 曲线都显示出几乎对称的三角形形状, 串联器件的充放电时间与单器件相近, 而并联器件的充放电时间相比于单器件延长了近一倍. 通过对比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与不同活性材料在柔性透明超级电容器中的光学性能和电化学性能(见支持信息表 S1), 本工作制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有优异的电化学储能性能, 同时还具有良好的光学透明度, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在柔性透明器件中有着潜在应用价值.

2.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在柔性透明 ZHSCs 中的性能研究

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件的电压窗口较小, 能量密度较低, 而非对称柔性透明 ZHSCs 融合了电池型负极和电容型正极两者的优势, 可通过提高器件的工作电压来提高能量密度^[37-38]. 因此, 在本工作中, 将电容型电极

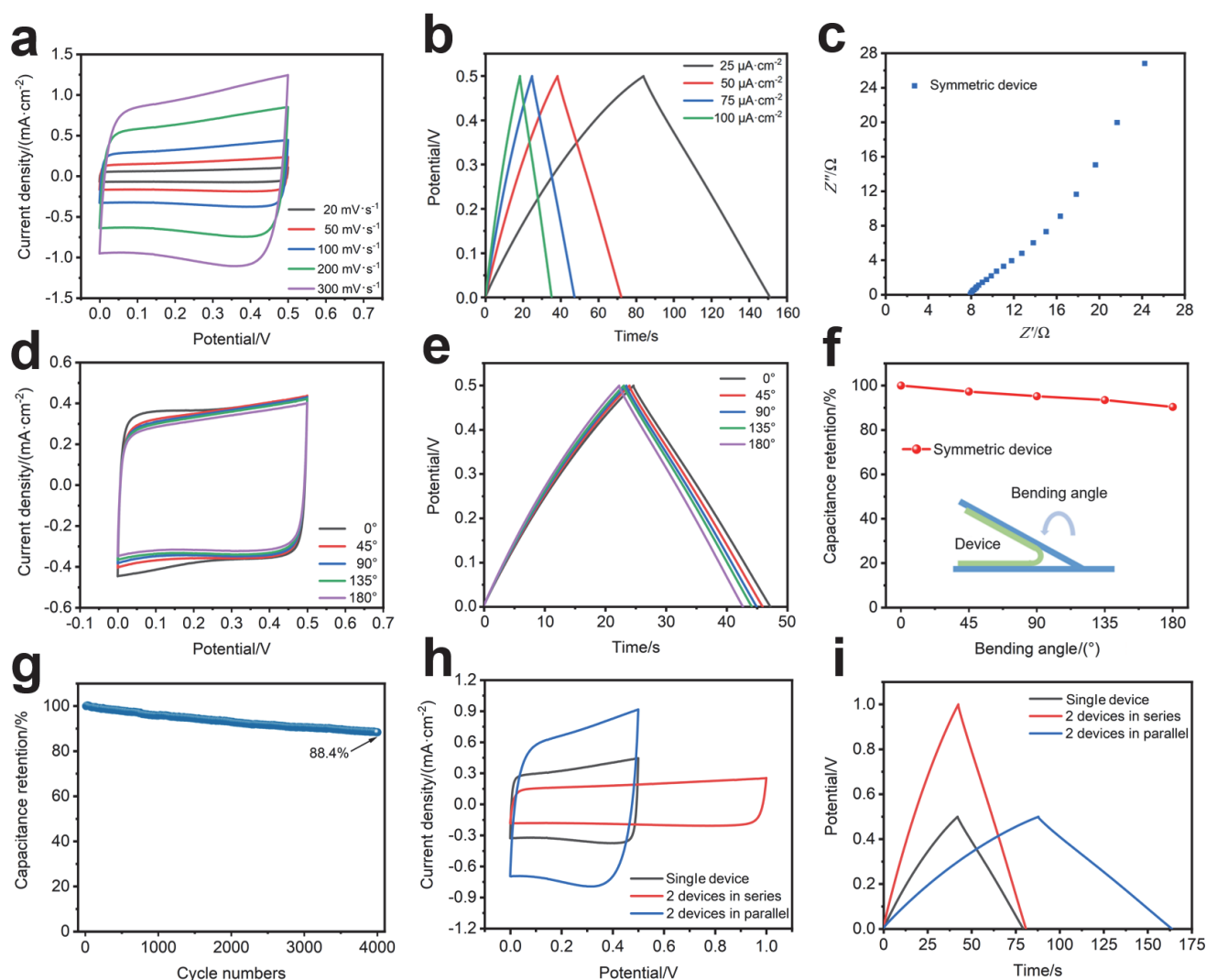


图5 三明治结构 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件的电化学性能: (a) CV曲线; (b) GCD曲线; (c) EIS图谱; (d) 不同弯曲角度的CV曲线(扫描速率 $150\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (e) 不同弯曲角度的GCD曲线(电流密度 $75\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); (f) 由GCD曲线计算出的不同弯曲角度下的电容保持率; (g) 器件的循环稳定性测试; 单个器件与两个器件串/并联的(h) CV曲线和(i) GCD曲线

Figure 5 Electrochemical performance of sandwich-type symmetric device based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ electrodes: (a) CV curves at different scanning rates; (b) GCD curves at different current densities; (c) EIS plots; (d) CV curves under different bending angle (scan rate of $150\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); (e) GCD curves under different bending angles (current density of $75\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); (f) Capacitance retention at different bending angles calculated from GCD curves; (g) Cyclic stability testing of devices; (h) CV curves of single device and series/parallel devices; (i) GCD curves of single device and series/parallel device

($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_{x-1.5}$)和电池型电极(Zn)进行配对,以聚乙烯醇(PVA)/ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为凝胶电解质,组装成非对称柔性透明ZHSCs。通过改变Zn薄膜电极的电沉积时间对ZHSCs的透光率和电化学性能进行综合评估(见支持信息图S7, S8),在最优条件下组装了柔性透明ZHSC-30器件,此时透光率为62.1%。图6a是ZHSC-30器件的CV曲线,随着扫描速率的逐步增加,器件CV曲线的面积也随之增大,且在扫速高达 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,仍呈现出类矩形形状,表明ZHSCs具有良好的倍率性能。图6b是不同电流密度下ZHSC-30器件的GCD曲线,均呈现出较为对称的三角形形状。由GCD曲线可计算出不同电流密度下的面积比电容,当电流密度为 $100\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件相比,ZHSC-30器件的面积比电

容提高了约1.3倍,达到 $7.79\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明该器件具有优异的电化学储能性能。

ZHSC-30在 $600\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行1000次循环后,电容保持率为82.3%(图6c),具有良好的循环稳定性。在扫描速率为 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,ZHSC-30在不同弯曲角度下的CV曲线无明显变化(图6d)。图6e是由GCD曲线计算得到的器件在不同弯曲角度下的电容保持率,即使在弯曲角度为 180° 时,ZHSCs的电容保持率仍高达94.1%,这说明该器件具有良好的机械柔性。图6f为不同电极材料的柔性透明超级电容器的Ragone图,本工作中ZHSC-30器件的功率密度为 $60.0\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,能量密度可达到 $1.56\text{ }\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$,优于文献报道的基于AgNW/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、TSBL-MQD/LRGO等材料制备的柔性透

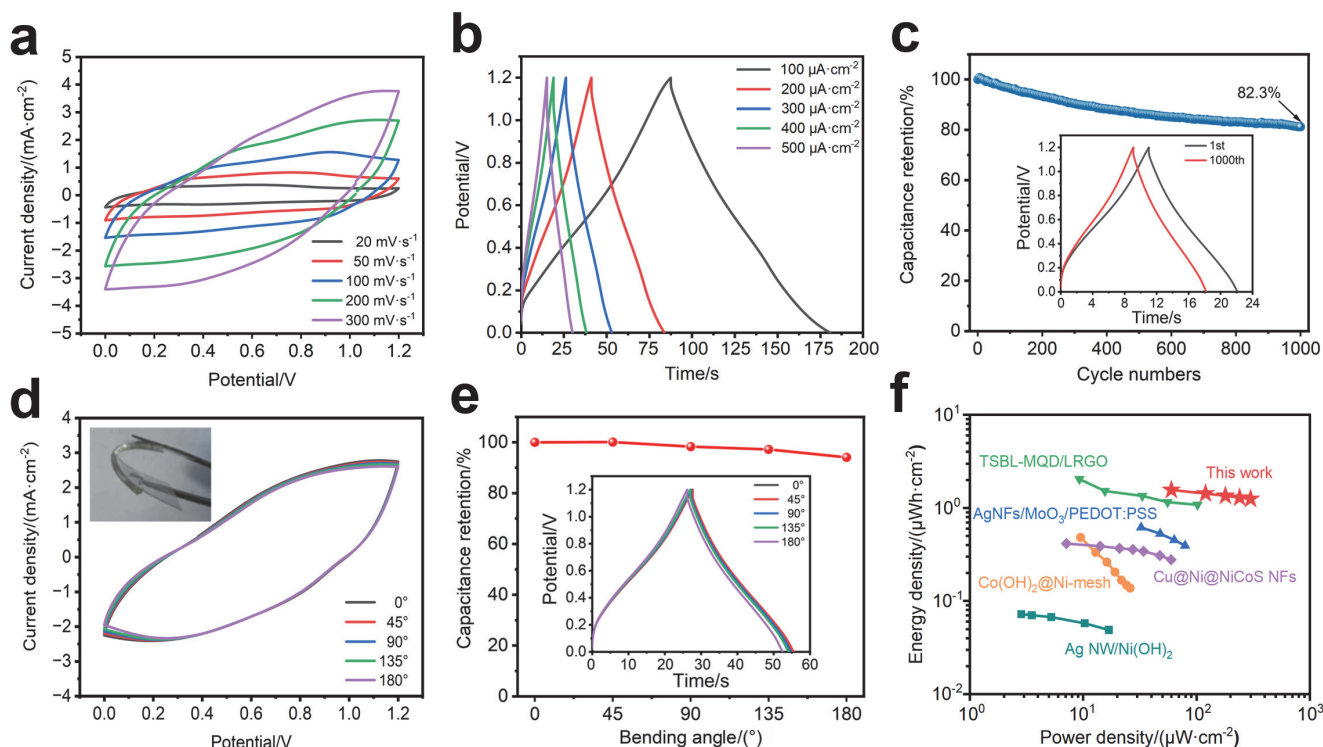


图6 非对称混合器件 ZHSC-30 的电化学性能: (a)不同扫描速率下的 CV 曲线; (b)不同电流密度下的 GCD 曲线; (c)在 $600 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的电容保持率(插图: 循环第 1 次和第 1000 次的 GCD 曲线); 在不同弯曲角度下的(d) CV 曲线和(e)电容保持率(插图: GCD 曲线); (f)不同透明器件的 Ragone 图

Figure 6 Electrochemical performance of asymmetric ZHSC-30 device: (a) CV curves under different scanning rates; (b) GCD curves at different current densities; (c) Capacitance retention at a current density of $600 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (inset: GCD curves for 1st and 1000th cycles); (d) CV curves at different bending angles; (e) Capacitance retention (inset: GCD curves); (f) Ragone plots of ZHSC-30 with other reported transparent supercapacitors

明器件^[39-43]. 综上所述, 本工作制备的大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在柔性透明 ZHSCs 器件中具有良好的电化学性能、光学性能以及机械性能, 显示出广阔的应用前景.

3 结论

本工作采用原位刻蚀结合机械振荡剥离方法, 成功实现大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片的高产率制备, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片横向尺寸 $5.2 \mu\text{m}$, 厚度 2.1 nm , 产率达到 32.4% . 基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极材料组装的非对称柔性透明 ZHSCs 的电压窗口达到 1.2 V , 面积比电容达到 $7.79 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 功率密度为 $60.0 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其能量密度为 $1.56 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$, 透光率为 62.1% . 相比于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称器件, 能量密度提高了约 12 倍, 将其进行 180° 的弯曲折叠后, 仍有 94.1% 的电容保留率, 该体系具有优异的电化学性能、机械柔韧性和良好的透光度, 可为下一代可穿戴电子设备提供新的选择.

References

- [1] Hu, C.; Li, L.; Shen, G. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2141.
- [2] Zhang, C. F.; Nicolosi, V. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 102.
- [3] Sheng, K. K.; Lu, Y. F.; Fan, W. T.; Liu, Y. L. *Chin. J. Chem.* **2024**, *42*, 1523.
- [4] Chen, T. W.; Shuang, Z. W.; Hu, J.; Zhao, Y. L.; Wei, D. H.; Ye, J. H.; Zhang, G. H.; Duan, H. G. *Small* **2022**, *18*, 202201628.
- [5] Zhang, G. H.; Liu, X. X.; Liu, H. Z.; Wang, X. H.; Duan, F. Q.; Yu, H. H.; Nie, Z. Q.; Wei, D. H.; Zhang, Y. P.; Pan, H. H.; Duan, H. G. *Small* **2024**, *8*, 202300792.
- [6] Hao, Z. T.; Zhao, J. F.; Li, H. T.; Li, Z.; Pan, L.; Li, J. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 416 (in Chinese). (郝再涛, 赵健飞, 李慧同, 李展, 潘朗, 李江, 化学学报, **2024**, *82*, 416.)
- [7] Lipatov, A.; Goad, A.; Loes, M. J.; Vorobeva, N. S.; Abourahma, J.; Gogotsi, Y.; Sinitskii, A. *Matter* **2021**, *4*, 1413.
- [8] Pan, F.; Shi, Y. Y.; Yang, Y.; Guo, H. T.; Li, L. X.; Jiang, H. J.; Wang, X.; Zeng, Z. H.; Lu, W. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 202311135.
- [9] Shimada, T.; Takenaka, N.; Ando, Y.; Otani, M.; Okubo, M.; Yamada, A. *Chem. Mat.* **2022**, *34*, 2069.
- [10] Mao, K.; Shi, J. J.; Zhang, Q. X.; Hou, Y. X.; Wen, L.; Liu, Z. Y.; Niu, K.; Liu, N. S.; Long, F.; Gao, Y. H. *Nano Energy* **2022**, *103*, 107791.
- [11] Fan, W. J.; Wang, F. X.; Xiong, X. S.; Song, B. Y.; Wang, T.; Cheng, X. B.; Zhu, Z.; He, J. R.; Liu, Y. K.; Wu, Y. P. *Npg Asia Mater.* **2024**, *16*, 18.
- [12] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J. J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 201102306.
- [13] Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16098.
- [14] Jung, M. Y.; Lee, C.; Park, J.; Son, J. W.; Yun, Y. J.; Jun, Y. *Chem. Eng. J.* **2024**, *490*, 151556.
- [15] Purbayanto, M. A. K.; Chandel, M.; Birowska, M.; Rosenkranz, A.; Jastrzebska, A. M. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 202301850.
- [16] Kiruthika, S.; Sow, C.; Kulkarni, G. U. *Small* **2017**, *13*, 201701906.
- [17] Gu, P. C.; Song, S.; Zhang, S.; Wei, B. B.; Wen, T.; Wang, X. K. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 701 (in Chinese). (顾鹏程, 宋爽, 张塞, 韦犇犇, 文涛, 王祥科, 化学学报, **2018**, *76*, 701.)
- [18] Qian, Y.; Wei, H. W.; Dong, J. D.; Du, Y. Z.; Fang, X. J.; Zheng, W. H.; Sun, Y. T.; Jiang, Z. X. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 10757.

- [19] Bao, W. Z.; Tang, X.; Guo, X.; Choi, S.; Wang, C. Y.; Gogotsi, Y.; Wang, G. X. *Joule* **2018**, 2, 778.
- [20] Shin, H.; Eom, W.; Lee, K. H.; Jeong, W.; Kang, D. J.; Han, T. H. *ACS Nano* **2021**, 15, 3320.
- [21] Han, F.; Luo, S. J.; Xie, L. Y.; Zhu, J. J.; Wei, W.; Chen, X.; Liu, F. W.; Chen, W.; Zhao, J. L.; Dong, L.; Yu, K.; Zeng, X. R.; Rao, F.; Wang, L.; Huang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 8443.
- [22] Gu, S. H.; Jiang, H. L.; Li, X. C.; Dai, Y.; Zheng, W. J.; Jiang, X. B.; He, G. H. *Energy Storage Mater.* **2022**, 53, 32.
- [23] Shang, M. W.; Shovon, O. G.; Wong, F. E. Y.; Niu, J. J. *Adv. Mater.* **2023**, 35, 202210111.
- [24] Malaki, M.; Maleki, A.; Varma, R. S. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 10843.
- [25] He, Y. Q.; Zhao, L. L.; Guo, X.; Yang, X. Y.; Luo, B. H.; Liu, M. X. *Chem. Eng. J.* **2024**, 485, 149949.
- [26] Zhang, X. Y.; Zhang, W.; Zhao, H. T. *Ultrason. Sonochem.* **2022**, 86, 106024.
- [27] Che, X. P.; Zhang, W. H.; Long, L. F.; Zhang, X. F.; Pei, D. F.; Li, M. J.; Li, C. X. *ACS Nano* **2022**, 16, 8881.
- [28] Ma, J.; Cheng, Y. J.; Wang, L.; Dai, X. H.; Yu, F. *Chem. Eng. J.* **2020**, 384, 123329.
- [29] Liu, Y. C.; Tang, Q.; Xu, M.; Ren, J.; Guo, C.; Chen, C.; Geng, W. J.; Lei, W. W.; Zhao, X. L.; Liu, D. *Chem. Eng. J.* **2023**, 468, 143439.
- [30] Lu, Z.; Wei, Y. Y.; Deng, J. J.; Ding, L.; Li, Z. K.; Wang, H. H. *ACS Nano* **2023**, 17, 12934.
- [31] Gao, Q. S.; Pan, Y. M.; Zheng, G. Q.; Liu, C. T.; Shen, C. Y.; Liu, X. H. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2021**, 4, 274.
- [32] Parker, T.; Zhang, D. Z.; Bugallo, D.; Shevchuk, K.; Downes, M.; Valurouthu, G.; Inman, A.; Chacon, B.; Zhang, T.; Shuck, C. E.; Hu, Y. J.; Gogotsi, Y. *Chem. Mater.* **2024**, 36, 8437.
- [33] Shuck, C. E.; Sarycheva, A.; Anayee, M.; Levitt, A.; Zhu, Y. Z.; Uzun, S.; Balitskiy, V.; Zahorodna, V.; Gogotsi, O.; Gogotsi, Y. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, 22, 8.
- [34] Azadvari, R.; Mohammadi, S.; Habibi, A.; Ahmadi, S.; Sanace, Z. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2024**, 57, 045501.
- [35] Kim, S.; Gholamirad, F.; Yu, M.; Park, C. M.; Jang, A.; Jang, M.; Taheri-Qazvini, N.; Yoon, Y. *Chem. Eng. J.* **2021**, 406, 126789.
- [36] He, N. F.; Patil, S.; Qu, J. G.; Liao, J. Y.; Zhao, F.; Gao, W. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 2949.
- [37] Amiri, A.; Naraghi, M.; Polycarpou, A. A. *J. Energy Chem.* **2022**, 70, 480.
- [38] Zhao, J. X.; Lu, H. Y.; Wei, X. J.; Gao, Y. Y.; Song, Y. Z.; Xu, B. A. *J. Energy Storage* **2023**, 66, 107481.
- [39] Soram, B. S.; Dai, J. Y.; Kshetri, T.; Kim, N. H.; Lee, J. H. *Chem. Eng. J.* **2020**, 391, 123540.
- [40] Soram, B. S.; Thangjam, I. S.; Dai, J. Y.; Kshetri, T.; Kim, N. H.; Lee, J. H. *Chem. Eng. J.* **2020**, 395, 125019.
- [41] Yuan, Y. J.; Jiang, L.; Li, X.; Zuo, P.; Zhang, X. Q.; Lian, Y. L.; Ma, Y. L.; Liang, M. S.; Zhao, Y.; Qu, L. T. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 202110013.
- [42] Liang, J.; Sheng, H. W.; Wang, Q.; Yuan, J.; Zhang, X. T.; Su, Q.; Xie, E. Q.; Lan, W.; Zhang, C. F. *Nanoscale Adv.* **2021**, 3, 3502.
- [43] Ginting, R. T.; Ovhal, M. M.; Kang, J. W. *Nano Energy* **2018**, 53, 650.

(Cheng, B.)