

MXene合成、油墨配制及柔性微型超电容丝网印刷制备 ——推荐一个综合化学实验

程涛*, 李祥春, 赖文勇

南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室, 南京 210023

摘要: 为了促进科教融合, 将“MXene合成、油墨配制及柔性微型超电容丝网印刷制备”前沿研究转化为高年级本科生综合化学实验。该实验涉及新材料、新器件及新工艺, 将化学、材料、电子及能源学科交叉融合, 内蕴思政元素, 可以培养学生实践能力、探索精神和创新意识, 增强其科技报国之心, 最终助力培养化学与材料领域德才兼备的尖端人才。

关键词: MXene; 柔性微型超电容; 丝网印刷; 综合性化学实验; 科教融合

中图分类号: G64; O6

MXene Synthesis, Ink Formulation and Flexible Micro-Supercapacitor Fabrication *via* Screen Printing: Recommending a Comprehensive Chemistry Experiment

Tao Cheng*, Xiangchun Li, Wenyong Lai

State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays (SKLOEID), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China.

Abstract: To promote the integration of science and education, cutting-edge research of “MXene synthesis, ink formulation and flexible micro-supercapacitor fabrication *via* screen printing” has been transformed into a comprehensive chemistry experiment for upper-level undergraduates. The experiment involves novel materials, devices, and techniques, bridging the disciplines of chemistry, materials science, electronics, and energy. Moreover, it inherently includes ideological and political elements, aiming to cultivate students' practical ability, exploratory spirit, and innovative consciousness. It strengthens students' sense of commitment to contributing to the nation through science and technology, ultimately aiding in the development of well-rounded talents in the fields of chemistry and materials science.

Key Words: MXene; Flexible micro-supercapacitor; Screen printing; Comprehensive chemistry experiment; Integration of science and education

科技创新是实现民族复兴的强大驱动力, 习近平总书记强调提升科技创新能力要坚持面向世界科技前沿、面向经济主战场、面向国家重大需求、面向人民生命健康^[1,2]。柔性储能器件作为新兴前沿科技, 在柔性可穿戴设备领域具有广阔的应用前景, 市场潜力巨大, 成为各国重点布局发展的战略性新兴产业^[3-6]。其中, 柔性微型超电容具有质量轻、可变形、循环寿命长、充放电速度快、功率

收稿: 2023-08-01; 录用: 2023-08-31; 网络发表: 2023-09-05

*通讯作者, Email: iamtcheng@njupt.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(62274092); 国家自然科学基金青年项目(61904084); 南京邮电大学教学改革研究项目(JG03022JX25)

密度大等优势, 作为典型的柔性储能器件, 受到了全球的广泛关注^[7,8]。

目前柔性微型超电容的制备方法通常涉及光刻等工艺, 过程复杂、浪费原料、成本高、污染环境, 违背了新时代的绿色发展理念^[9]。丝网印刷作为新兴增材制造工艺, 过程简单、节约原料、环保、可高通量生产, 在低成本批量化制备柔性微型超电容方面具有突出的优势^[10]。但是, 为了丝网印刷制备微型超电容, 必须开发出具有理想流变性能及优异电化学活性的功能电子油墨。过渡金属碳/氮化物(MXene)作为一类新型二维无机化合物, 不仅具有金属导电率、高的理论比容量及良好的力学性能, 而且丰富的亲水性表面端基使其易于配制成油墨, 因此被认为是印刷制备柔性储能器件的理想材料, 自2011年被发现以来, 迅速成为科研界的研究热点^[11,12]。

新时代背景下, 坚持科研反哺教学, 促进科教融合育人是创新尖端人才培养模式的重要举措。综合性化学实验兼具实践性与理论性, 是实现科教融合的关键桥梁^[13-15]。为了保证学生紧跟学科前沿及科技发展动态, 培养其实验技能、科研素养和创新意识, 我们将“MXene合成、油墨配制及柔性微型超电容丝网印刷制备”这一前沿研究融合到材料化学专业大四本科生《光电材料设计与应用综合实验》课程当中。通过系统的科研训练, 让学生了解MXene相关概念, 油墨黏度、模量等流变性能参数及超电容的储能原理, 学习使用相关仪器表征材料的形貌及结构, 如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)及X射线光电子能谱仪(XPS)等, 掌握墨水流变性能及储能器件电化学性能测试方法。同时, 通过思政内容的合理融入, 实现其价值引领及精神塑造。最终促进科教融合, 实现科研反哺教学, 培养化学与材料领域德才兼备的应用型复合人才。

1 实验目的

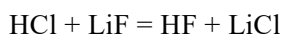
- (1) 熟悉MXene及其柔性储能应用的研究进展, 了解新兴柔性电子领域的前沿动态。
- (2) 掌握MXene材料的合成方法、形貌及结构表征手段。
- (3) 掌握MXene油墨配制及流变性调控与测试方法。
- (4) 掌握柔性超电容印刷制备工艺、性能测试及分析方法。
- (5) 强化学生对大学化学基础理论知识的理解与掌握, 培养学生勇于探索的创新精神、善于解决问题的实践能力, 激发科研兴趣, 增强科技报国之心, 树立崇高理想。

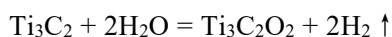
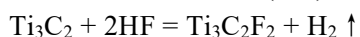
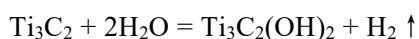
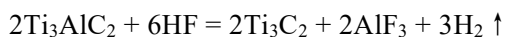
2 实验原理

MXene是一类二维过渡金属碳化物或氮化物, 通常是通过选择性地刻蚀掉前驱体MAX相中的A原子层得到。MAX相是一类三元层状化合物, 其中M代表过渡金属元素(Ti、V、Nb等), A代表第III或第IV主族元素(主要包括Al、Ga、In、Si、Sn等), 而X代表碳和/或氮。MXene的通式可表示为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 T_x 代表MXene在刻蚀过程中形成的附着在其表面的官能团(-OH、-F、=O等), n 一般为1、2、3, MXene的常见结构如图1所示^[16]。通常 M_2X 呈现密排六方堆叠结构, 而 M_3C_2 和 M_4C_3 一般是面心立方堆叠。由于 $Ti_3C_2T_x$ 具有优异的力学、电学及电化学性能, 在制备柔性储能器件方面具有突出的优势。因此, 本实验采用的MXene即是 $Ti_3C_2T_x$ 。

2.1 MXene合成及油墨配制原理

早期MXene是直接利用HF刻蚀MAX相制得, 但是强腐蚀性的HF导致刻蚀的MXene层片含有一定的缺陷^[17]。通过氟盐和强酸混合生成HF的方法也可用于制备MXene。相比直接使用HF的方法, 后者可以适时生成氢氟酸, 腐蚀性显著降低, 安全性更高, 同时氟盐中的阳离子和水分子在刻蚀过程中可以插入到MXene片层之间, 削弱了层间作用, 更易获得单层/少层的MXene^[18,19]。因此, 本实验采用LiF和HCl混合溶液代替HF作为刻蚀剂, 选择性地刻蚀掉钛碳化铝(Ti_3AlC_2)MAX相中键能较小的Ti-Al键。由于Al原子不断被刻蚀掉, 导致由Al原子层连接的Ti-C层逐渐分离, 裸露出来的Ti元素与溶液中羟基、氟离子等官能团形成配合物, 最终生成层状的 $Ti_3C_2T_x$ 。具体反应过程如下:





由于表面存在丰富的一OH、-F、=O等官能团,使得合成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片具有高度亲水性及良好的溶液加工性。因此,无需额外的表面活性剂或聚合物添加剂,只需通过调节水溶液中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的含量,即可调控溶液的黏度、模量等流变性能,从而配制出稳定、粘稠、适于丝网印刷的功能电子油墨。

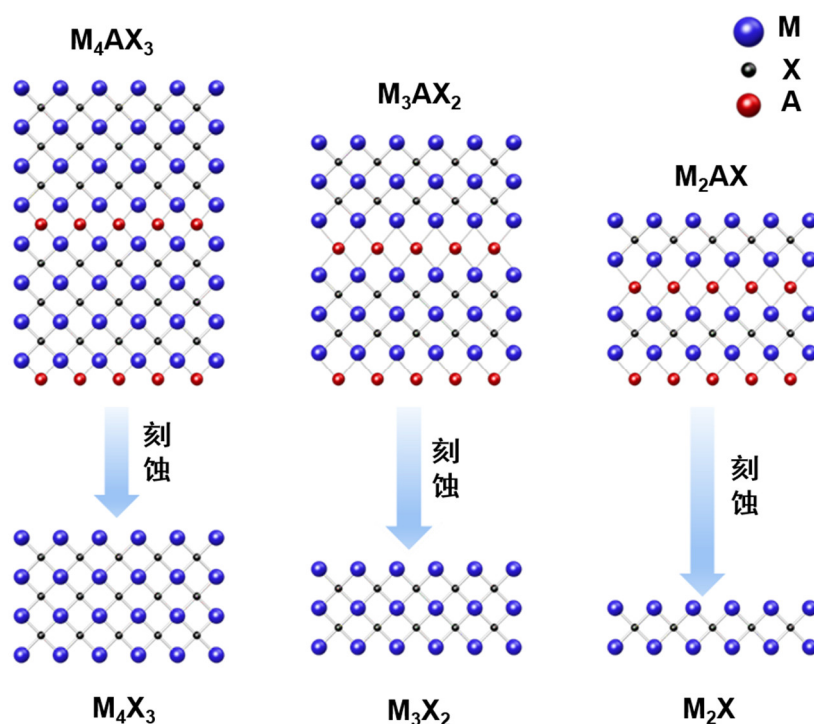


图1 不同结构的MXene

2.2 丝网印刷基本原理

利用丝网印版图文部分网孔允许油墨透过,而非图文部分网孔不允许油墨透过的原理进行印刷。印刷时在丝网印版的一侧放置油墨,用刮板对印版上的油墨施加一定压力,同时朝印版另一侧匀速移动,油墨在移动中被刮板从图文部分的网孔中挤压到基底上。

2.3 超电容储能原理

根据材料不同,超电容的能量存储机制不一样,通常分为双电层电容和赝电容。双电层电容器的电极与电解质接触时,由于二者间存在库仑力、分子间力、原子间力的作用,使得界面出现稳定的、符号相反的双层电荷,从而实现能量存储。赝电容器是通过氧化-还原反应、电吸附和嵌入过程在电极和电解质之间转移电荷来存储电能。通常MXene的储能机理兼具双电层电容和赝电容行为。一方面层状MXene的大比表面积产生双电层电荷,另一方面,MXene特殊的表面官能团和裸露的金属离子可以参与电化学反应,使其表现出赝电容。

3 试剂与仪器

试剂: 钛碳化铝(Ti_3AlC_2 , 纯度级别98%, 吉林省一一科技有限公司), 氟化锂(LiF, 纯度级别98%,

阿法埃莎公司, 英国), 盐酸(分析纯, 南京化学试剂股份有限公司), 聚乙烯醇(PVA, 纯度级别85%, M_w 146000–186000, 上海麦克林生化科技有限公司), 磷酸(H_3PO_4 , 纯度级别99%, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司), 超纯水(纯度级别99.99%)。

仪器: 超纯水仪, 电子分析天平, 集热式恒温磁力搅拌器, 水热反应釜, 超声波清洗器, 低温冷冻干燥机, 高速台式离心机, 流变仪, 等离子体处理仪, 丝网印刷机, 真空干燥箱, X射线衍射仪(德国Bruker公司), 扫描电子显微镜(美国日立公司), 透射电子显微镜(美国赛默飞世尔公司), X射线光电子能谱仪(日本岛津公司), 电化学工作站(上海辰华公司)。

4 实验步骤

本实验包括MXene材料设计合成、功能电子油墨配制及柔性微型超电容丝网印刷制备几个环节, 实验过程如图2所示。具体步骤如下:

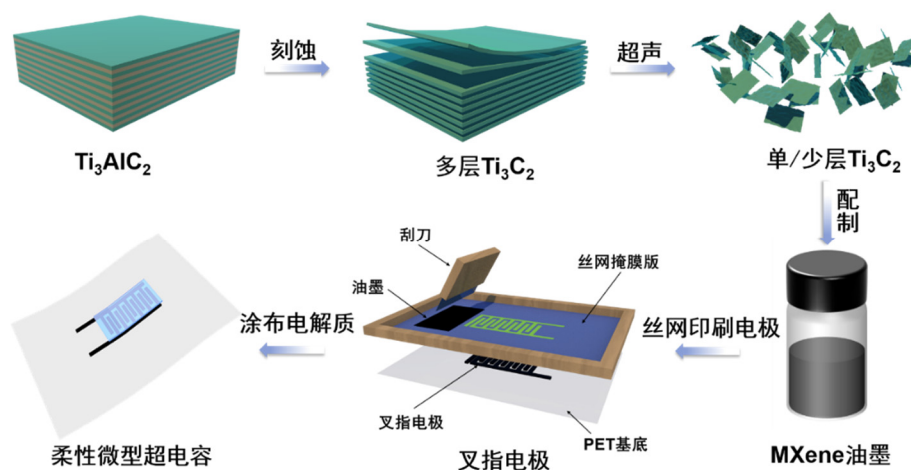


图2 实验过程示意图

4.1 MXene合成及形貌、结构表征

称取1.6 g LiF加入盛有20 mL浓度为12 mol·L⁻¹的盐酸的水热反应釜中, 搅拌10 min至完全溶解。称取1 g Ti₃AlC₂缓慢加入上述溶液中, 盖上盖子保留一个小口方便产生的气体排出。将水热反应釜转移至油浴锅中, 控制温度为40 °C、转速为500 r·min⁻¹, 磁力搅拌36 h进行刻蚀。刻蚀结束后冷却至室温, 将溶液倒进离心管中, 在3500 r·min⁻¹转速下离心水洗多次, 直至上清液的pH值为6。然后将底部沉淀分散在超纯水中, 将分散后的溶液倒入洗气瓶中, 通入N₂保护, 再移至冰水浴中超声30 min。然后将溶液倒回至离心管中, 以3500 r·min⁻¹的转速离心15 min, 收集上清液即单层/少层MXene分散液。将装有分散液的离心管放置在液氮中预冻20 min, 随后置于低温冷冻干燥机中, 冷冻干燥48 h, 得到单层/少层MXene粉末。通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱仪对得到的MXene进行形貌及结构表征。

4.2 功能电子油墨配制及流变性能测试

称取3 g MXene粉末, 加入至盛有20 mL去离子水的玻璃瓶中, 超声3 min, 磁力搅拌1 h使MXene完全分散, 得到浓度为150 mg·mL⁻¹的功能油墨。取3–5 mL配制好的油墨置于流变仪中分别对黏度、模量等流变性能进行测试。

4.3 柔性微型超电容印刷制备及电化学性能测试

将1 g PVA颗粒、1 g H₃PO₄加入10 mL去离子水中, 将混合物在90 °C下搅拌直至变成凝胶状态, 作为凝胶电解质备用。选用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为柔性基底, 用去离子水超声清洗15 min并

用氮气枪吹干。随后对PET基底等离子体处理10 min, 改善其浸润性及粘附性。将处理后的PET基底置于刻有叉指状电极的网版下方, 将MXene油墨放置在网版一侧, 用刮刀对油墨施加一定压力并向另一侧匀速移动进行印刷, 将印刷后的电极置于真空烘箱中, 在120 °C下退火10 min。随后, 将PVA-H₃PO₄电解质涂覆在退火后的MXene叉指电极上以组装成柔性微型超电容。最后, 使用电化学工作站对制备的器件进行循环伏安法(CV)以及恒流充放电(GCD)测试。

5 结果与讨论

5.1 MXene形貌分析

为了分析MXene的微观形貌, 我们分别采用扫描电子显微镜以及透射电子显微镜对其进行表征。图3a-c是MXene薄膜在不同放大倍率下的SEM图像, 图3d是MXene的TEM图像。可以发现MXene具有薄的纳米片层结构, 不同的MXene纳米片其尺寸在约1-3 μm。

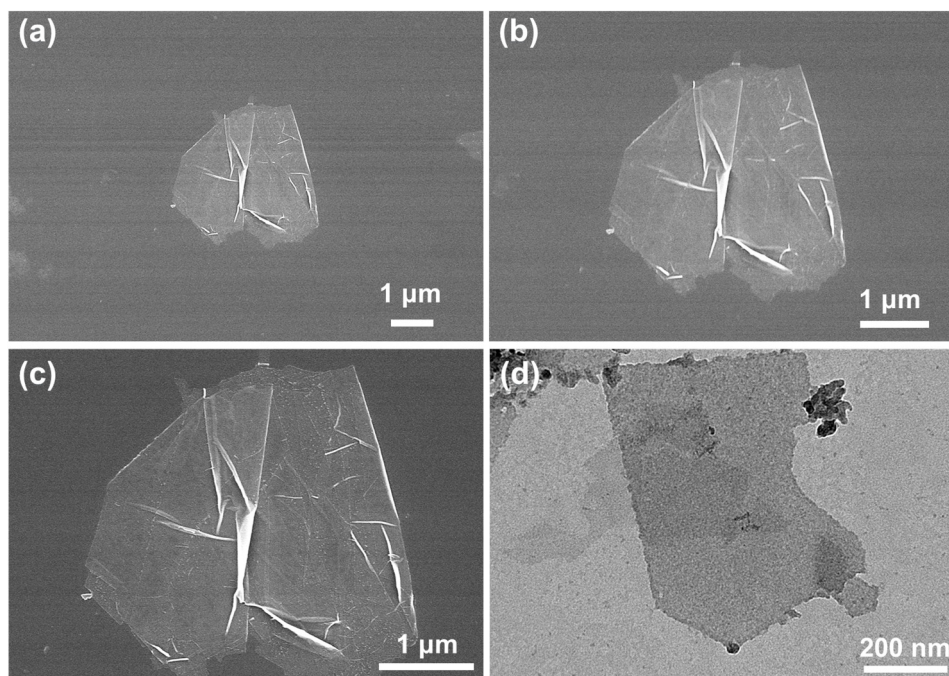


图3 a-c) MXene不同放大倍率的SEM图像; d) MXene的TEM图像

5.2 MXene结构及物相分析

X射线衍射仪通过对材料进行X射线衍射, 可在不损伤样品的前提下, 测试其物相与晶体结构。图4a是Ti₃AlC₂刻蚀前后的X射线衍射谱。可以发现Ti₃AlC₂具有与文献报道的一致标准XRD图谱^[17], 包括9.5°处的(002)特征峰及39°附近的(104)特征峰。当刻蚀完成后, Ti₃AlC₂的(104)特征衍射峰完全消失, 而(002)的特征峰由9.5°下移至6.5°, 并且峰变宽、强度增强, 根据Bragg衍射方程可知层间距增大, 意味着Al层被刻蚀去除, MXene(Ti₃C₂T_x)制备成功。

图4b是MXene的XPS全谱, 可以看出样品主要由Ti、C、O、F等元素组成。图4c-d分别是MXene的C 1s、O 1s和Ti 2p的精细谱。图4c为MXene的C 1s的反褶积峰, 其在282.26、284.80和286.70 eV具有三个特征衍射峰, 可以归属于C-Ti、C-C和C-O键。图4d为MXene的O 1s反褶积峰, 主要集中在530.25、531.32和533.27 eV, 分别对应于C-Ti-OH, Ti-O-Ti和C-O键。图4e为MXene的Ti 2p反褶积峰, 衍射峰主要集中在455.59、456.74、457.77、459.77、461.62和462.85 eV, 分别归属于Ti-C、C-Ti-(OH)_x、Ti₂O₃、Ti-O-C、C-Ti-O_x和C-Ti-F_x键。

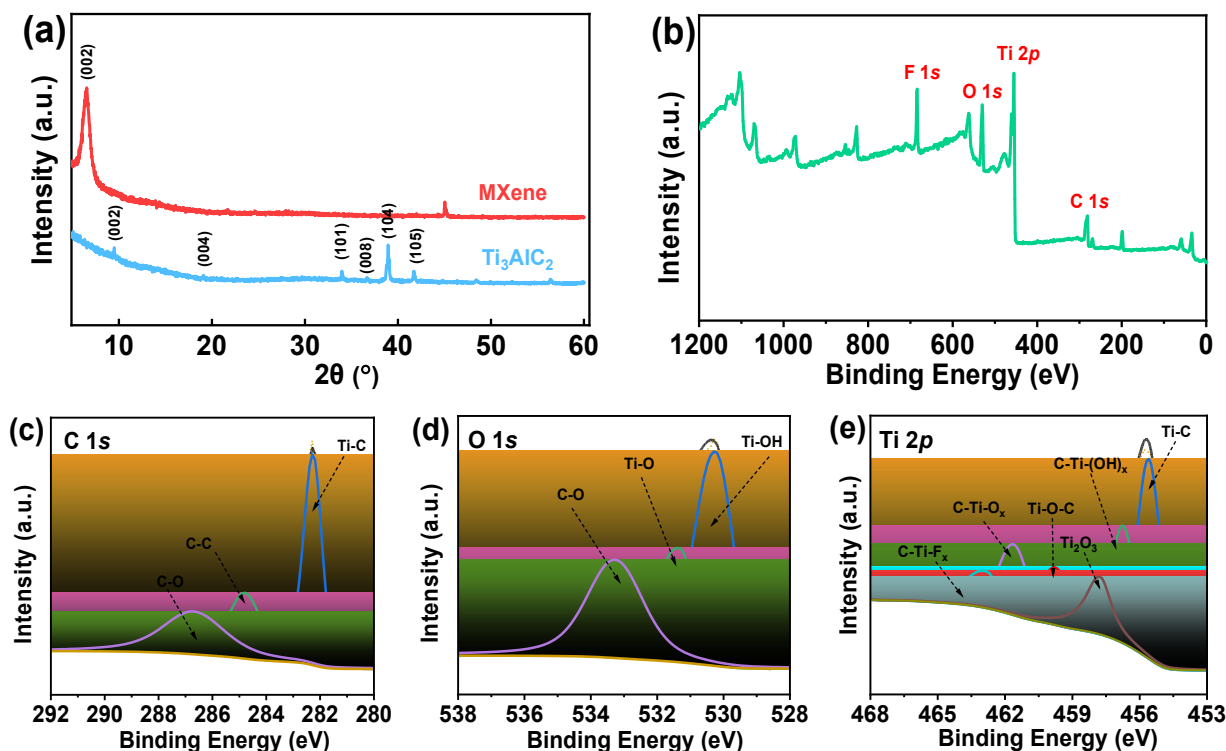


图4 a) MXene与 Ti_3AlC_2 的XRD衍射图像; b) MXene的XPS全谱; c) MXene C 1s光谱;
d) MXene的O 1s光谱; e) MXene的Ti 2p光谱

5.3 油墨流变性能

油墨的流变性能对于丝网印刷高精度和高形状保真度的图案至关重要。流变仪主要用于测量样品的流变性质，包括黏度、弹性、塑性及粘弹性等性质。图5a是配制的浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的MXene油墨，将试剂瓶倒转后发现油墨良好地附着在试剂瓶内，几乎不发生滑动，定性地说明了油墨具有高的黏度。为了定量地表征流变性能，我们系统测试了油墨的黏度-剪切速率曲线、模量-剪切应力曲线及不同剪切速率交替变化时黏度随时间的变化曲线，如图5b-d所示。由黏度-剪切速率曲线可以看出MXene油墨的黏度高达 $4 \times 10^6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，有利于抑制油墨的流动，从而保证印刷图案的保真度。另外，黏度随着剪切速率的增加逐渐下降(图5b)，当剪切速率高达 10 s^{-1} 时，黏度下降至约 $1 \times 10^4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，而当剪切速率增至 1000 s^{-1} 时，黏度进一步下降至 $58\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，表现出典型的剪切变稀特性。剪切变稀特性使得油墨随着刮刀快速移动时呈现流体状态，从而能够顺利透过网孔，是墨水适于丝网印刷的关键特性之一。图5c是油墨的储能模量(G')和损耗模量(G'')随着剪切应力的变化曲线。 G' 和 G'' 的交点是油墨的屈服应力，大约为 80 Pa 。在屈服点之后($> 80\text{ Pa}$)， $G' < G''$ ，意味着油墨在大的剪切应力下表现出类似液体的行为，当刮刀施加足够应力时保证油墨能够透过网孔并沉积到基底上。而在屈服点之前($< 80\text{ Pa}$)， $G' > G''$ ，说明油墨在较小的剪切应力下主要表现出类似固体的行为，保证从网孔挤出的油墨在应力撤销后能够保持固定，从而获得高的图案保真度。图5d是油墨的黏度在高、低剪切速率下的瞬时触变特性曲线。最初，油墨在 0.1 s^{-1} 的低剪切速率下连续剪切 21 s ，然后剪切速率提高到 100 s^{-1} 并持续 48 s ，以模拟MXene油墨随着刮刀移动的过程。可以发现，在高剪切速率条件下，油墨的黏度迅速降低，但当剪切速率再次降低到 0.1 s^{-1} 时，黏度迅速增大并恢复到初始值，进一步证明了油墨在刮刀移动时表现出类似流体的行为，便于油墨透过网孔，而在刮刀停止移动时表现出类似固体特性，避免油墨流动，保证高的图案保真度。以上流变学结果表明，MXene油墨具有高的初始黏度、理想的剪切变稀特性和快速的黏度恢复能力，使其在丝网印刷领域具有广阔的应用前景。

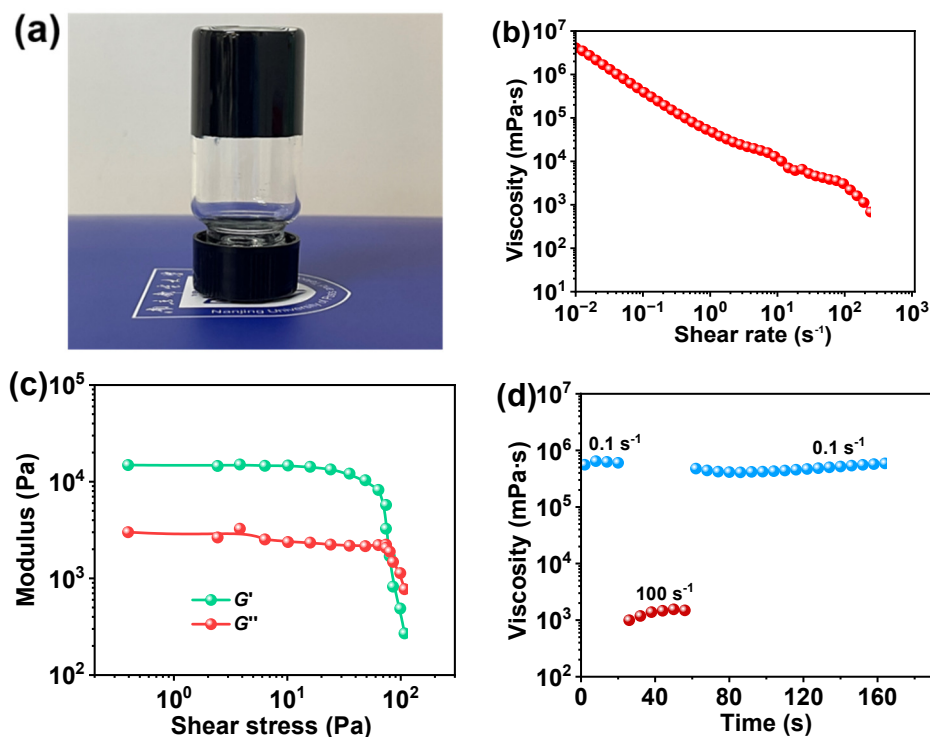


图5 MXene油墨的流变特性。a) MXene油墨倒置照片，油墨不滑动，反映了油墨高的黏度；b) MXene油墨黏度随剪切速率的变化情况；c) 储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切应力的变化；d) 低剪切速率(0.1 s^{-1})和高剪切速率(100 s^{-1})交替变化时油墨黏度随时间的变化。

5.4 器件电化学性能

图6a是丝网印刷制备的微型超电容的宏观照片，其可以任意弯折到不同的角度，展现出优异的力学柔韧性。为了表征超电容的电化学性能，我们系统测试了器件在不同扫描速率下的CV曲线及不同电流密度下的GCD曲线，如图6b和6c所示。可以发现随着扫描速率增大，充电电流逐渐变大，而随着电流密度降低，放电时间逐渐延长。为了衡量超电容的储能能力，我们由GCD曲线分别计算了器件在不同电流密度下的比电容、能量密度及功率密度。发现其在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下比电容高达 $20.9 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、能量密度为 $1.85 \text{ }\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、功率密度为 $39.8 \text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，表现出优异的储能行为，证明MXene具有高的电化学活性，是十分理想的储能材料。超电容的比电容、能量密度及功率密度的计算方法如公式1-3所示，其中 C 是比电容、 E 是能量密度、 P 是功率密度、 I 是放电电流、 S 是有效面积、 Δt 是放电时间、 ΔV 是电压窗口。

$$C = \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2}C\Delta V^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3)$$

6 实验教学安排

本实验是在材料化学专业大四本科生的“光电材料设计与应用综合实验”这门课程中开设的实验。该实验自2020年开设，至今已三年之久。实验从研究背景与整体安排介绍、MXene设计合成、MXene形貌与结构表征、功能电子油墨配制、油墨流变性能测试、超电容丝网印刷制备、器件电化

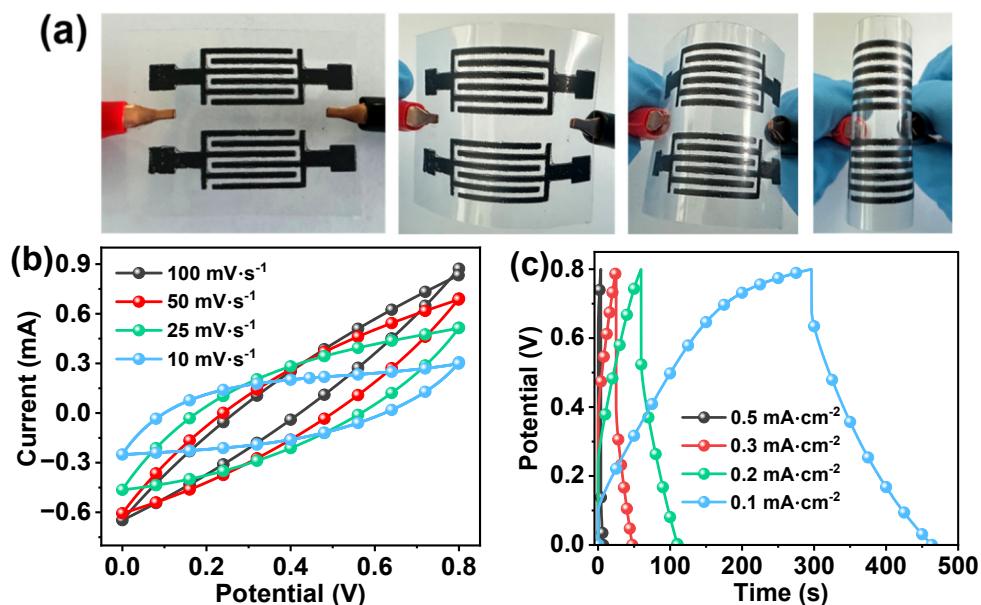


图6 a) 不同弯折状态下的柔性微型超电容; b) 不同扫描速率下的CV曲线;
c) 不同电流密度下的GCD曲线

学性能表征、数据处理与分析讲授及实验报告撰写几方面系统开展, 共计32学时, 为期两周, 具体内容与安排如表1所示。由于实验涉及到材料合成、器件制备及性能表征等多环节、全方位的科研训练, 所以学时较多。教师可以根据实际情况选取部分环节, 灵活地调整学时。

表1 实验内容与安排

实验部分	学时	具体内容
研究背景与实验整体安排讲述	2	介绍背景: 新型储能技术是“十四五”重点布局发展的关键技术之一, 2021年底我国新型储能累计装机400万千瓦, 目前储能装机规模位居世界第一。通过数据分析让学生树立科技自信, 增强民族自豪感。尽管我国在储能领域取得了瞩目的成就, 但是由于材料及工艺的短板, 柔性储能技术发展仍相对滞后, 制约了可穿戴电子产品的发展, 鼓励学生增强科技创新意识, 树立科技报国之心及家国情怀。同时, 讲解几类典型的国内外主流学术期刊及文献检索方法, 帮助学生进行文献调研。进一步介绍实验总体安排并强调操作规范
MXene设计合成	4	讲解MXene的合成方法及注意事项, 学生在教师指导下完成相关实验操作。由于实验涉及盐酸及HF, 着重强调实验操作规范, 增强学生的安全意识及自我保护意识。提醒并指导学生将实验过程中产生的废液收集到实验室固定容器内, 严禁随意丢弃, 树立其环保意识及责任意识。由于MXene合成需要搅拌36 h及冻干48 h, 学生无需在场, 教师提前发放仪器相关参考资料, 学生可利用该时间段预习了解SEM、TEM、XPS等仪器原理、用途及操作步骤
MXene形貌表征	4	教师向学生提问SEM及TEM原理及用途, 检查学生预习情况, 进一步详细讲解相关知识并演示操作步骤。学生观摩学习仪器的操作流程, 熟悉并掌握材料形貌的相关表征方法
MXene结构与物相分析	4	教师提问检查学生预习情况, 进一步介绍XRD及XPS原理、用途并演示操作步骤。学生观摩学习仪器的操作流程, 熟悉材料结构与物相的表征方法

(待续)

(续表1)

实验部分	学时	具体内容
功能电子油墨配制	3	介绍墨水配制及流变性能调控方法。组织学生探讨改变MXene浓度可以调控油墨流变性能的内在原因, 培养学生的科学思维与探究意识。学生进一步调配适于印刷的功能电子油墨
油墨流变性能测试	4	讲解流变仪用途与原理, 带领学生观摩学习油墨黏度、模量等流变性能测试过程
超电容丝网印刷制备	3	讲解丝网印刷原理与操作流程, 对比分析丝网印刷与光刻工艺的不同。光刻工艺是减材制造过程, 浪费原料, 成本高, 易产生废液、废渣, 污染环境, 提醒学生科技有时是把双刃剑, 要学会辩证地看待问题。相比之下, 丝网印刷属于增材制造工艺, 节约原料及成本, 而且绿色环保, 强调科技创新也要遵循绿色发展理念, 帮助学生树立生态文明观及科学发展观。随后, 学生按照教师讲解的操作完成柔性微型超电容印刷制备
器件电化学性能表征	4	讲解电化学工作站用途、超电容循环伏安曲线及恒流充放电曲线测试方法, 让学生进行超电容的电化学性能测试, 并探究不同扫描速度、不同电流密度对放电电流、放电时间及器件比电容的影响规律, 寻求器件性能最优的条件及内在可能的原因, 培养学生的实践能力与探索精神
数据处理与作图	2	讲解Origin作图及数据处理方法, 学生完成实验数据的处理和分析, 包括材料结构, 油墨流变性, 超电容比电容、能量密度及功率密度等
实验报告撰写	2	讲解实验报告撰写要求与规范, 要求学生结合思政内容完成实验报告

通常, 学生4人一组, 在MXene合成、油墨配制及超电容丝网印刷制备几个环节, 所有学生亲自操作。在MXene结构与形貌表征(SEM、TEM等)、油墨流变性能测试及器件电化学性能表征几个环节, 一般涉及到大型仪器, 主要以教师操作并讲解、学生观摩学习方式方式进行, 每组选择一个代表进行实际操作, 并向其余组员介绍操作经验与心得。不同的的大型设备, 同一组内代表轮替, 保证每个学生都有操作大型仪器的机会。

7 实验注意事项

(1) 由于实验用到 $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, 且MXene合成中会产生HF, 二者具有腐蚀性而且易挥发, 所以实验必须在教师指导下在通风橱中进行, 学生必须严格穿戴实验服、口罩、手套、护目镜等。

(2) MXene合成过程中产生HF, 反应必须在塑料器皿中进行, 不能在玻璃等材质器皿中进行。

(3) MXene剥离过程需采用超声处理, 但是超声的功率和时间必须合理控制, 否则容易导致MXene材料的破碎、表面缺陷的产生及性能的降低。另外, 超声需在冰浴中进行, 并通入惰性气体保护, 防止MXene在超声时因温度升高而被氧化。

(4) 由于MXene在空气中易被氧化, 合成完成后, 也须在惰性气氛中或在较低温度下密封储存以抑制氧化。

8 成绩评定与教学效果

学生成绩主要包括两部分, 实验操作与实验报告各占50%, 检查学生整个实验操作的规范性、娴熟度及报告撰写质量等, 综合评判最终成绩。

通过观察学生实验操作与批阅实验报告发现学生在理论知识、实验技能及思想境界方面得到了显著提升, 为本科毕业设计及读研奠定了基础, 主要体现在如下几方面:

(1) 熟悉了MXene的概念、结构及性能, 掌握了表征墨水流变性能的物理量, 如黏度、模量等, 掌握了超电容的储能原理及比电容、能量密度和功率密度的计算方法, 拓展了知识储备。

(2) 掌握了MXene的合成、油墨配制及储能器件制备方法,包括水热反应釜使用方法、离心机操作步骤及丝网印刷流程等,在系统的科研训练中,锻炼了化学实验基本技能,提高了动手能力。

(3) 熟悉了XRD、SEM、TEM、XPS及流变仪等大型仪器用途、原理及操作流程。

(4) 学会了文献检索及Origin数据处理与作图,了解了科研报告撰写规范与要求,提升了写作能力及科研素养。

(5) 激发了学生的科研热情及探索未知的好奇心,增强了学生的科技报国之心与家国担当意识,灌输了新时代绿色发展理念,强化了学生的环保意识。在知识传授与技能培养的同时,实现了道德教育。

9 结语

“MXene合成、油墨配制及柔性微型超电容丝网印刷制备”聚焦世界科技前沿,涉及材料合成、墨水调配、器件制备及性能表征,横跨化学、材料及电子等学科领域,兼具理论性、实践性及德育性,是综合性化学实验课的理想选材。将MXene新材料及其柔性储能器件前沿研究与本科生实验教学相结合,可以强化学生对大学化学相关基础理论知识的掌握,培养学生实验技能及动手能力,激发其科技报国之雄心壮志,将知识传授、能力培养和价值塑造高度统一,从而提升教学及人才培养质量,对于创新化学实验教学模式、贯彻科教融合理念及落实课程思政建设具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] 刘泽政, 刘永林. 科学管理研究, **2022**, *40* (6), 18.
- [2] 史秋衡, 杨玉婷. 中国高等教育, **2022**, *696* (17), 11.
- [3] Pomerantseva, E.; Bonaccorso, F.; Feng, X.; Cui, Y.; Gogotsi, Y. *Science* **2019**, *366* (6468), 969.
- [4] Zhao, Z.; Xia, K.; Hou, Y.; Zhang, Q.; Ye, Z.; Lu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (22), 12702.
- [5] Zhou, T.; Wu, C.; Wang, Y.; Tomsia, A. P.; Li, M.; Saiz, E.; Fang, S.; Baughman, R. H.; Jiang, L.; Cheng, Q. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 2077.
- [6] Cheng, T.; Yang, X.-L.; Yang, S.; Li, L.; Liu, Z.-T.; Qu, J.; Meng, C.-F.; Li, X.-C.; Zhang, Y.-Z.; Lai, W.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (5), 2210997.
- [7] Yuan, Y.; Li, X.; Jiang, L.; Liang, M.; Zhang, X.; Wu, S.; Wu, J.; Tian, M.; Zhao, Y.; Qu, L. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 3967.
- [8] 李星星, 肖绍军, 马亚楠, 罗时军. 人工晶体学报, **2020**, *49* (3), 526.
- [9] Ray, A.; Roth, J.; Saruhan, B. *Molecules* **2022**, *27* (1), 329.
- [10] Li, H.; Liang, J. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (3), 1805864.
- [11] Wang, D.; Zhou, C.; Filatov, A. S.; Cho, W.; Lagunas, F.; Wang, M.; Vaikuntanathan, S.; Liu, C.; Klie, R. F.; Talapin, D. V. *Science* **2023**, *379* (6638), 1242.
- [12] Abdolhosseinzadeh, S.; Schneider, R.; Verma, A.; Heier, J.; Nuesch, F.; Zhang, C. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (17), 2000716.
- [13] 李宣东, 张红霞, 李欣, 张潇, 周丽, 王进福. 大学化学, **2023**, *38* (5), 82.
- [14] 业思晨, 陈琼, 吴琼友, 刘盛华, 尹军, 原弘. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2109111.
- [15] 张恒洋, 王群, 马丹阳, 郭敏, 卢松涛, 李杨, 吴晓宏. 大学化学, **2021**, *36* (12), 2101031.
- [16] 郑伟, 孙正明, 张培根, 田无边, 王英, 张亚梅. 材料导报, **2017**, *31* (9), 1.
- [17] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (37), 4248.
- [18] Ghidui, M.; Lukatskaya, M. R.; Zhao, M.-Q.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Nature* **2014**, *516* (7529), 78.
- [19] 张洵, 李培, 王政德, 王先鹏, 张伟, 檀杰, 吕耀辉. 过程工程学报, **2019**, *19* (1), 35.