

V₂O₅/MXene 纳米复合材料制备及储能性能

黄莹莹, 李庚辉, 赵 博, 路金林, 亢淑梅, 陈书文[✉]

辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051

✉通信作者, E-mail: 783636211@qq.com

摘 要 利用氢氟酸(HF)刻蚀 MAX(Ti₃AlC₂) 相获得一种新型二维层状材料 MXene(Ti₃C₂T_x), 利用液相插层法扩大 MXene 材料层间距, 然后在 MXene 表面分别负载纳米片状(NSV)和纳米带状(NBV)的五氧化二钒(V₂O₅)。利用 X 射线衍射(XRD)、比表面积测试分析(BET)和高分辨场发射扫描电镜(FESEM)等手段对复合材料进行了结构表征。结果表明: MXene 层间距增加; 且两种形貌的五氧化二钒均匀的负载在 MXene 表面。这两种纳米复合材料的比表面积比 MXene 高, 意味着它们可以为电化学反应提供更多的活性位点。利用多种电化学技术对 V₂O₅, MXene 和不同 V₂O₅/MXene 纳米复合材料在 1.0 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 和 1.0 mol·L⁻¹ LiNO₃ 电解液中进行了电化学性能测试。结果表明: 当电流密度为 1 A·g⁻¹ 时, 在 1.0 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中 MXene, V₂O₅, NSV/MXene 和 NBV/MXene 的比电容分别为 8.1, 15.7, 96.8 和 88.5 F·g⁻¹; 在 1.0 mol·L⁻¹ LiNO₃ 电解液中 NSV/MXene 和 NBV/MXene 的比电容分别为 64.6, 46.7, 180.0 和 114.0 F·g⁻¹。表明所制备的 NSV/MXene 纳米复合材料是一种有研究和开发潜力的超级电容器电极材料。

关键词 MXene; 五氧化二钒; 纳米复合材料; 电极材料; 超级电容器

分类号 TM53.0

Preparation and energy storage properties of V₂O₅/MXene nanocomposites

HUANG Ying-ying, LI Geng-hui, ZHAO Bo, LU Jin-lin, KANG Shu-mei, CHEN Shu-wen[✉]

School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

✉ Corresponding author, E-mail: 783636211@qq.com

ABSTRACT Supercapacitors are usually used in new energy storage devices, communication technology, military, and aerospace fields due to their long lifecycle and high power density. Presently, it is imperative to find the electrode materials with low cost and excellent capacity. MXenes have received increasing attention due to their unique physical and chemical properties. They not only have superior electrical conductivity but also contain abundant surface groups (–OH, –F or –O); therefore, they are regarded as versatile 2D materials. MXenes can generate higher volumetric capacitance than that of graphene. However, MXene nanosheets are inclined to stack together, limiting the electrochemical properties of supercapacitors. In this work, an MXene (Ti₃C₂T_x) was obtained by etching an MAX (Ti₃AlC₂) phase using HF. To expand the interlayer spacing of Ti₃C₂T_x, the liquid-phase intercalation method was adopted. After the interlayer spacing was expanded, V₂O₅ nanosheet (NSV) and V₂O₅ nanobelt (NBV) were loaded on the MXene surface by a facile hydrothermal process. Their structure and morphology were characterized using different techniques, such as X-ray diffraction, Brunauer–Emmett–Teller surface area measurements, and field-emission scanning electron microscopy. The results show that the interlayer spacing of MXene is increased after liquid-phase intercalation, and NSV and NBV are uniformly loaded on the MXene surface. Moreover, the specific surface areas of the NSV/MXene and NSV/MXene nanocomposites are higher than that of the MXene; therefore, the nanocomposites can provide more active sites for electrochemical reactions. The electrochemical performances of the nanocomposites were investigated in 1.0 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ and 1.0 mol·L⁻¹ LiNO₃ aqueous solutions. The specific capacitances of V₂O₅,

收稿日期: 2019–11–07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51774177)

MXene , NSV/MXene , and NBV/MXene are 8.1, 15.7, 96.8, and $88.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, respectively. When they are tested in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$, their specific capacitances are 64.6, 46.7, 180.0, and $114.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Therefore, the NSV/MXene nanocomposite is a potential electrode material for supercapacitors.

KEY WORDS MXene ; vanadium pentoxide; nanocomposites; electrode materials; supercapacitors

电化学超级电容器是连接电池和传统电容器的桥梁,具有充放电速度快、容量大、功率密度高、使用寿命长和维护成本低等优点^[1-4]。超级电容器已经被广泛应用于混合动力电动汽车、微型自动电动机器人和备用电源等系统中^[5-6]。根据不同的电荷储存机制,电化学超级电容器可分为双电层电容器和赝电容电容器。双电层电容器主要是依赖于电极-电解液界面处的正负电荷静电吸附,其类似于传统的双电层电容器;赝电容电容器主要依赖于电极表面活性材料的快速氧化还原反应,活性材料主要包括金属氧化物和导电聚合物等^[7-10]。目前,五氧化二钒(V_2O_5)及其相关化合物因其具有层状结构,良好的物理化学性质,价格低廉,资源丰富,理论比电容大,而受到越来越多的关注。它们被广泛应用于可逆锂电池、催化剂、超级电容器和激光屏蔽阴极材料等领域。由于储能元件的电化学性能与电极材料的形貌和晶体结构密切相关,因此研究人员已经成功制备出了新型结构的 V_2O_5 ,包括纳米多孔结构、薄膜、三维结构的 V_2O_5 纳米片以及 V_2O_5 纳米多孔网络等。当 V_2O_5 作为电极材料被应用于超级电容器中时,电解质中的离子在吸附-脱附过程中使电极材料的体积膨胀直至结构崩塌,这种现象会导致 V_2O_5 电极材料具有较低的导电性和循环稳定性。

MXene 是一系列二维层状金属碳化物或氮化物,具有高电导率、表面易改性、机械强度高和亲水性好等优点^[11]; MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)本身具有导电性能优良的二维碳层结构,且其表面含有大量的羟基官能团,具有较多的氧化还原活性位点,然而 MXene 材料在充放电过程中易产生重新堆叠团聚的问题,这严重降低了 MXene 纳米片层的电化学利用率,使其电子传输和离子扩散能力下降,减小电极材料的电容量、电容器的能量密度,直接降低了超级电容器的储能性能; V_2O_5 理论比电容大,但是在充放电过程中结构容易崩塌。针对上述问题,本文通过水热法将纳米 V_2O_5 插入到 MXene 层间,将 MXene 与 V_2O_5 复合可以扩大 MXene 的层间距同时抑制其堆叠现象,而且 MXene 可以起到支撑作用,在充放电过程中有效缓解了 V_2O_5 的结构坍

塌,所制备的纳米复合电极材料在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 中表现出了较好的电化学性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

Ti粉(99%, 300目), Al粉(99%, 直径为 $10 \mu\text{m}$), C粉(99%, 直径为 $6.5 \mu\text{m}$), 氢氟酸(HF), 二甲基亚砜(DMSO), 二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 五氧化二钒(V_2O_5), 硫酸钠(Na_2SO_4), 硝酸锂(LiNO_3), 1-甲基-2-吡咯烷酮, 乙炔黑, 聚偏氟乙烯(PVDF), 无水乙醇和去离子水, 所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 多层MAX相的制备

本实验中的MAX相是通过固-液反应合成法制备的,将Ti, Al和石墨粉末以摩尔比为3:1.1:1.8的比例加入到行星式球磨机中,并向其中加入无水乙醇和玛瑙球混和搅拌12 h,然后在空气中 70°C 下干燥8 h。再将混合物放入石墨模具中单轴冷压成生坯。随后,将生坯与模具一起放在高温管式炉中在氩气气氛下加热至 1550°C ,并保温2 h,最后将样品自然冷却至室温。

1.2.2 MXene 的制备

在室温下,取2 g上述制备的MAX相浸入20 mL HF($6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中48 h后用去离子水反复洗涤直至pH值约为4.0左右。用超声波细胞粉碎机以脉冲模式超声处理1 h以获得悬浮液,然后将悬浮液 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心30 min以除去大块颗粒,得到质量浓度约为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的黑色 MXene 水分散液,随后向其中加入10 mL DMSO扩大 MXene 的层间距。分层后的 MXene 被命名为D- MXene 。

1.2.3 NBV/ MXene 和NSV/ MXene 的制备

将 0.5 g MXene , $1.82 \text{ g V}_2\text{O}_5$ 和 $0.63 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于75 mL去离子水中并在室温下磁力搅拌0.5 h。然后将上述混合物移至100 mL不锈钢高压反应釜中并升温至 180°C 保温48 h。待样品冷却至室温后,用去离子水和无水乙醇将其反复洗涤几次后 75°C 干燥8 h。最后将样品放置马弗炉中,空气气氛下以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 550°C 并保温5 h便得到NBV/ MXene 。

NSV/MXene 的制备过程中需要 $1.89 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其余过程与 NBV/MXene 的制备过程一致. NSV/MXene 和 NBV/MXene 的制备过程示意图如图 1.

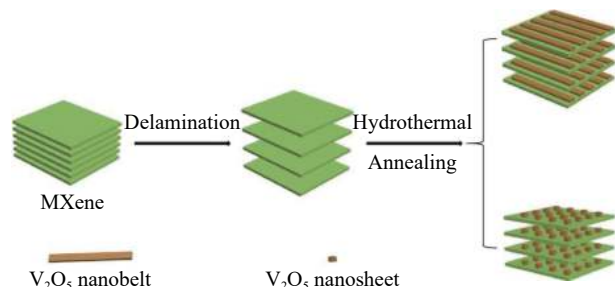


图 1 NBV/MXene 和 NSV/MXene 的制备过程

Fig.1 Fabrication procedure for NBV/MXene and NSV/MXene

1.3 复合材料的结构表征

采用 X 光衍射仪(PANANO)对样品进行晶体结构分析, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围: $10^\circ \sim 90^\circ$, X 射线的波长 0.154060 nm ; 利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS SIGMA)对样品的形貌、微观结构以及能量色散进行分析; 利用傅里叶红外光谱分析仪(Agilent Technologies Cary 630)对样品进行红外测试, 波长范围: $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 在波长为 514 nm 激光激发下, 利用拉曼光谱分析仪(Renishaw)对样品进行分析; 利用 X 射线光电子能谱分析仪(Al K Alpha Large Area XL)对样品的元素进行定性分析, 然后使用 XPS peak 41 软件对曲线进行拟合; 样品的比表面积测试利用比表面积分析仪(ASAP 2460)测定.

1.4 电化学性能测试

将 80 mg 活性物质(NBV/MXene 和 NSV/MXene), 10 mg PVDF 和 10 mg 乙炔黑溶于一定量 1-甲基-2-吡咯烷酮中并磁力搅拌 4 h 形成浆料, 将浆料涂覆在尺寸为 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的泡沫镍上, 然后将涂好

的泡沫镍放在真空干燥箱中 80°C 干燥 4 h , 将干燥好的泡沫镍用压片机在 8 MPa 下进行压片. 最后对电极片进行称量, 选出活性物质质量为 $3 \sim 6 \text{ mg}$ 的电极片进行电化学性能测试.

以上述电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂电极作为辅助电极, 组成三电极体系, 利用 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)和交流阻抗测试(EIS). 其中电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, 电压窗口为 $-0.4 \sim 0.8 \text{ V}$, 循环伏安扫描速率取 $2, 5, 10, 20, 50$ 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 恒流充放电的电流密度为 $1, 2, 3, 4$ 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 在开路电压下测试交流阻抗, 频率范围为 $10^5 \sim 0.01 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 化学与结构分析

图 2(a) 是 MXene、D-MXene、NBV/MXene 和 NSV/MXene 的 X 射线衍射图谱, 由 MXene 和 D-MXene 的图谱可以观察到被分层后的 D-MXene 的峰向小角度偏移并且半峰宽增加, 说明其无序化和层间距增加^[12-14]. 由 NBV/MXene 和 NSV/MXene 的图谱可以观察到在 2θ 值为 $15.4^\circ, 20.3^\circ, 21.7^\circ, 26.1^\circ, 31.1^\circ, 32.4^\circ, 34.3^\circ, 45.5^\circ, 47.3^\circ$ 和 51.2° 出现衍射峰, 与 JCPDS (No.00 - 030 - 0820) X 射线衍射标准卡比对可知它们分别与 (200), (00), (101), (110), (301), (011), (310), (411), (600) 和 (020) 晶面对应, 可以证明有 V_2O_5 晶体的存在. 此外, 在 NBV/MXene 和 NSV/MXene 图谱中可以观察到 TiC 和 TiO_2 宽峰, 与 MXene 相比峰强被削弱, 暗示着在 MXene 表面已经合成 V_2O_5 晶体^[15-17].

图 2(b) 是样品氮气吸附/脱附等温曲线, 其中 p 为吸附质分压, p_0 为吸附剂饱和蒸汽压, V 是孔

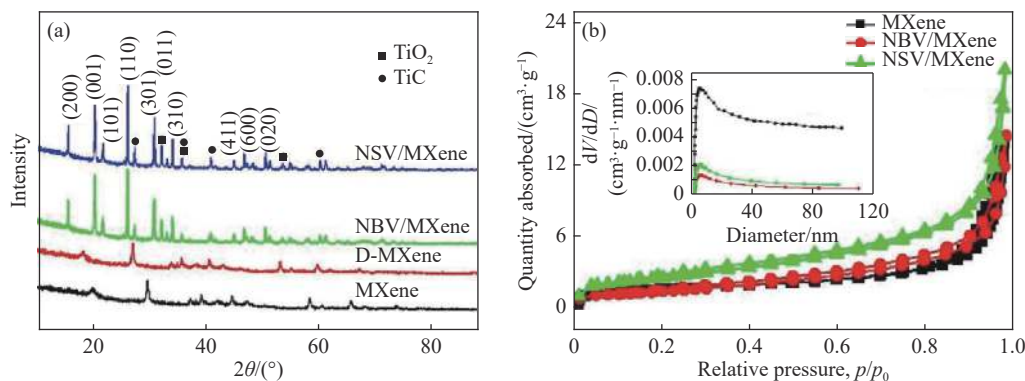


图 2 试样的 X 射线衍射图谱(a)和氮气吸附-脱附等温曲线(b)(插图为内部孔径尺寸分布曲线)

Fig.2 XRD patterns (a) and N_2 adsorption/desorption isotherms (b) of the different samples (inset showing the plots of pore size distribution)

容, D 是孔径. MXene、NBV/MXene 和 NSV/MXene 的比表面积分别为 4.3, 4.4, 8.7 和 $5.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. NBV/MXene 和 NSV/MXene 的比表面积与 MXene 相比均有所提高, 因此可以证明 V_2O_5 已经成功被负载到 MXene 表面.

样品的傅里叶红外光谱如图 3(a) 所示, NBV/MXene 和 NSV/MXene 的红外光谱 1004 和 1005 分别出现吸收峰是由于 $V=O$ 双键伸缩振动所致, 在 778 和 840 cm^{-1} 分别出现吸收峰是由于在 $V=O$ 和 $V-O-V$ 之间出现耦合振动所致. 图 3(b) 是样品的拉曼光谱, NBV/MXene 和 NSV/MXene 的拉曼光谱在 140, 283, 407, 478, 525, 696 和 993 cm^{-1} 处出现 V_2O_5 的特征峰^[18]. MXene 的拉曼光谱在 150 cm^{-1} 处出现特征峰, 说明有 TiO_2 锐钛矿的存在, 在其它样品中其峰强减弱并且拉曼位移增加. 三种样品均在 410 和 610 cm^{-1} 处出现特征峰是由于 TiC 的存在. 以上分析结果与 X 射线衍射的分析结果一致. MXene、NBV/MXene 和 NSV/MXene 的元素组成分析采用了能量散布分析仪进行测试, 其测试结果如图 3(c) 所示, 可以观察到 NBV/MXene 和 NSV/MXene 样品中均有 Ti、C、V 和 O 元素, 测试结果可以说明纳米复合物中有 V_2O_5 存在, 并通过计算得出 NSV/MXene 和 NBV/MXene 中 V_2O_5 的

质量分数分别为 72% 和 67%.

利用场发射扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行了测试表征, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可以清晰地看到它是由许多片层堆叠而成的. 图 4(b) 显示 MXene 表面上有大量纳米带, 长度可达几十微米, 平均宽度约 150 nm. 当草酸的使用量增加到 1.89 g 时, NSV/MXene 被合成, 如图 4(c). 从场发射扫描电子显微镜图像我们可以观察到, MXene 表面上的纳米粒是有许多微小的纳米薄片组成. 在相同保温时间、煅烧温度的条件下, 当添加草酸的质量为 0.63 g 时, V_2O_5 呈带状, 当草酸质量增加至 1.89 g 时, V_2O_5 呈片状, 可见草酸加入量是影响 V_2O_5 形貌的主要因素.

图 5 是样品的 X 射线光电子能谱图, 从图 5(a) 中可以看出 3 种样品的 Ti2p 的结合能为 464 和 458 eV, V2p 结合能均为 524 eV 和 517 eV, O1s 的结合能均为 532 eV, C1s 的结合能均为 285 eV, 采用 XPSPEAK 软件分别对 Ti 和 V 两种元素进行分峰, 使用 Shirley 型背景, 并选择 p 峰型. 从图 5(b), 5(c) 和 5(d) 中可以看出, MXene、NBV/MXene 和 NSV/MXene 的 $Ti2p_{1/2}$ 结合能分别为 464.7, 464.1 和 464.2 eV, $Ti2p_{3/2}$ 的结合能为 458.9, 458.3 和 458.4 eV, $Ti2p_{1/2}$ 和 $Ti2p_{3/2}$ 结合能的差值均为 5.8 eV. 如图 5(e)

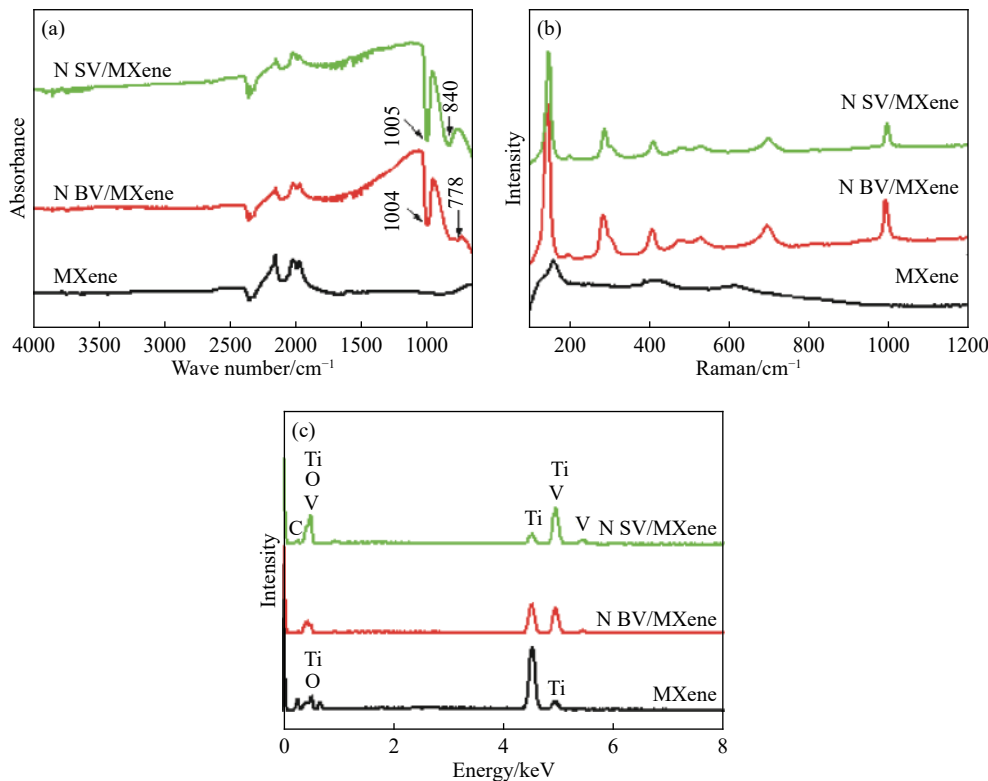


图 3 试样的傅里叶红外光谱图(a), 拉曼光谱曲线(b)和能量散布分析光谱(c)

Fig.3 FTIR (a), Raman spectra (b), and EDS spectra (c) of samples

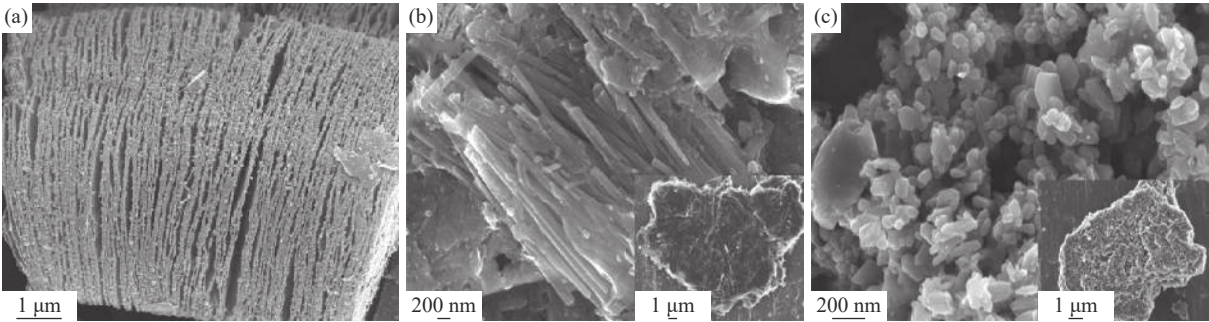


图 4 试样的场发射扫描电子显微镜照片. (a)MXene; (b)NBV/MXene; (c)NSV/MXene

Fig.4 FESEM images of samples: (a) MXene; (b) NBV/MXene; (c) NSV/MXene

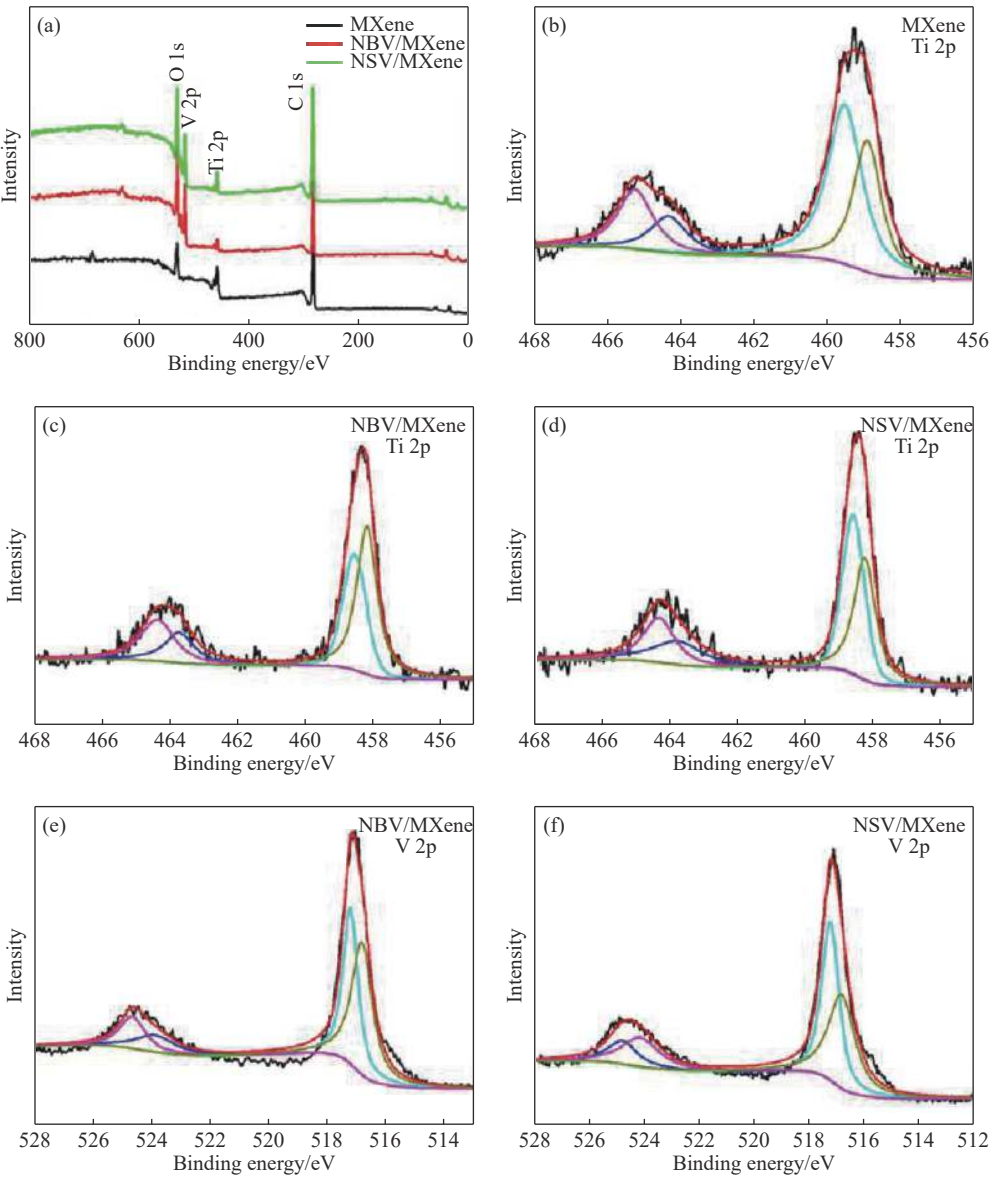


图 5 试样的 X 射线光电子能谱. (a)试样的 X 射线光电子能总谱; (b~d) 3 种样品的 Ti2p 谱图; (e)NBV/MXene 的 V2p 谱图; (f)NSV/MXene 的 V2p 谱图

Fig.5 XPS full survey scan spectra: (a) XPS full survey scan spectra for all samples; (b-d) deconvolution of Ti2p peaks of three samples; deconvolution of V2p peaks of NBV/MXene (e) and NSV/MXene (f)

和 5(f) 所示, NBV/MXene 和 NSV/MXene 的 $V_{2p_{1/2}}$ 的结合能分别为 524.5 和 524.6 eV, $V_{2p_{3/2}}$ 的结合

能分别为 517.1 和 517.2 eV, $V_{2p_{1/2}}$ 和 $V_{2p_{3/2}}$ 结合能差值均为 7.4 eV. 此结果与文献中的 $Ti_3C_2T_x$ 的

MXene 的 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$, V_2O_5 的 $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 的数据相一致, 因此可以证明 MXene 表面已经成功负载了 V_2O_5 [10,18].

2.2 电化学性能分析

图 6 是 3 种样品的循环伏安曲线, 由图可看出, 所有曲线均出现两对氧化还原峰, 且当扫描速率越低氧化还原峰越明显, 展现了良好的赝电容特性. 当扫描速率较高时氧化峰发生正向移动, 还原峰发生负向移动且氧化还原峰间距增加, 主要是因为扫描速率增大, 短时间内电极上吸附了大量电解液离子, 使得电极-电解液界面上的离子浓

度急速下降, 然而电解液中离子扩散速率相对较慢, 因此界面上的离子数目不能满足电极充放电所需离子数, 所以外电压即使不断上升, 电极上储存电荷的速度却很慢, 从而使循环伏安曲线发生倾斜. 图 6(a) 是 MXene 和纯 V_2O_5 电极材料在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时分别在两种电解液中的循环伏安曲线的对比图, 图中可以明显的观察到无论是 MXene 还是纯 V_2O_5 电极片在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 的循环伏安曲线所围成的面积较大, 因此两种电极片在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中电化学性能较好. 图 6(b) 和 6(c) 分别为 NBV/MXene 和 NSV/MXene

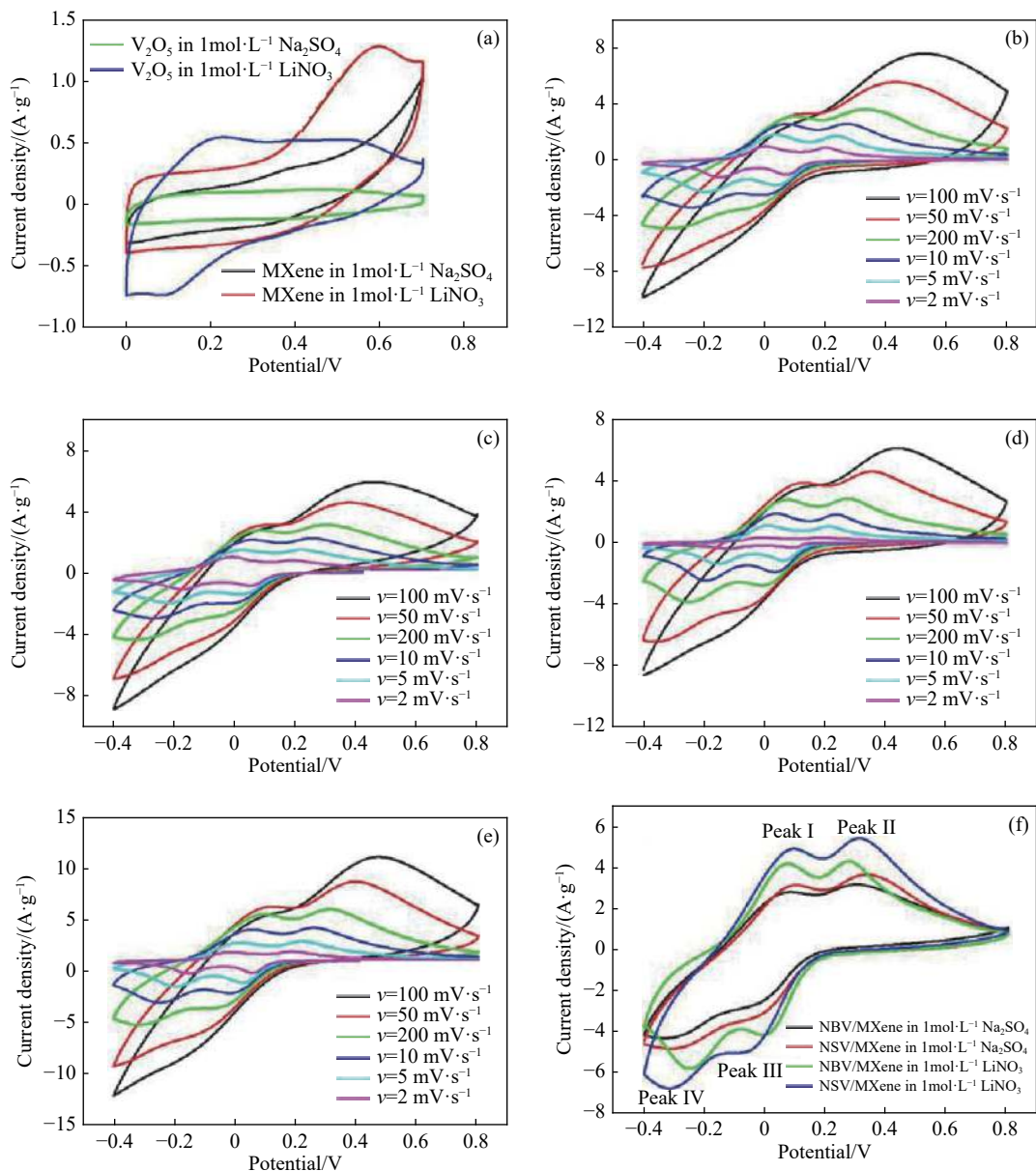


图 6 循环伏安曲线. (a) MXene 和纯 V_2O_5 电极材料在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时; (b) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (c) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (d) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (e) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (f) NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时

Fig.6 CV curves: (a) MXene and pure V_2O_5 at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (c) NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (d) NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (e) NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (f) NBV/MXene and NSV/MXene at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

的循环伏安曲线, 电解液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, 电压窗口为 $-0.4 \sim 0.8 \text{ V}$, 扫描速率为 $2, 5, 10, 20, 50$ 和 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 由图可看出, NBV/MXene 的循环伏安曲线在 0.02 和 0.33 V 出现两个氧化峰, 在 -0.05 和 -0.32 V 出现两个还原峰; NSV/MXene 的循环伏安曲线在 0.10 和 0.31 V 出现两个氧化峰, 在 0.02 和 -0.24 V 处出现两个还原峰. 图 6(d) 和 6(e) 为 NBV/MXene 和 NSV/MXene 电极材料在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的循环伏安曲线, NBV/MXene 的循环伏安曲线在 0.08 和 0.33 V 出现两个氧化峰, 在 -0.06 和 -0.32 V 出现两个还原峰; NSV/MXene 的循环伏安曲线在 0.1 和 0.33 V 出现两个氧化峰, 在 -0.04 和 -0.32 V 处出现两个还原峰. 图 6(f) 是 NBV/MXene 和 NSV/MXene 电极材料在扫描速率为 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 电解液分别为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 的循环伏安曲线对比图, 由图可看出 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的循环伏安曲线所围成的面积最大, 这就意味着其具有最大的比电容量^[19].

在循环伏安测试中, 在不同的电压扫描速率下, 得到不同的峰电流值. 通过将扫描速率与所得

的峰电流的对应关系来分辨电极材料在充放电过程中是扩散行为还是赝电容行为. 若是电池行为, 则峰电流 i 随扫速 v 的 0.5 次方变化, 即过程为扩散控制; 若是赝电容行为, 则峰电流 i 随扫速 v 线性变化, 即过程为电容控制. 因此可以通过计算公式中 $i = av^b$ 的 b 值来判断电极材料在充放电中是否有赝电容行为. 当 $b < 0.5$ 时, 电极材料表现为电池属性; 当 $0.5 < b < 1$ 时, 电极材料表现为电池属性和赝电容属性; 当 $b > 1$ 时, 电极材料为赝电容属性^[20]. 通过图 6 可以读取 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在不同电解液中不同扫速下的峰电流值 (Peak I, Peak II, Peak III 和 Peak IV). 将公式 $i = av^b$ 两边取对数便可得到 $\lg i = b \lg v + \lg a$, 将扫速和对应峰电流输入, 通过 Origin 软件进行拟合即可得到斜率 b 的值, 图 7 为 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在不同电解液中不同扫速拟合后得到的 $\lg i$ 和 $\lg v$ 的对应关系图以及拟合后得到的 b 值. 经判断 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 2 种电解液中既有电池行为也有赝电容行为, 即在充放电过程中既受扩散控制也受电容控制.

在循环伏安测试中, 电流与扫描速率的关系

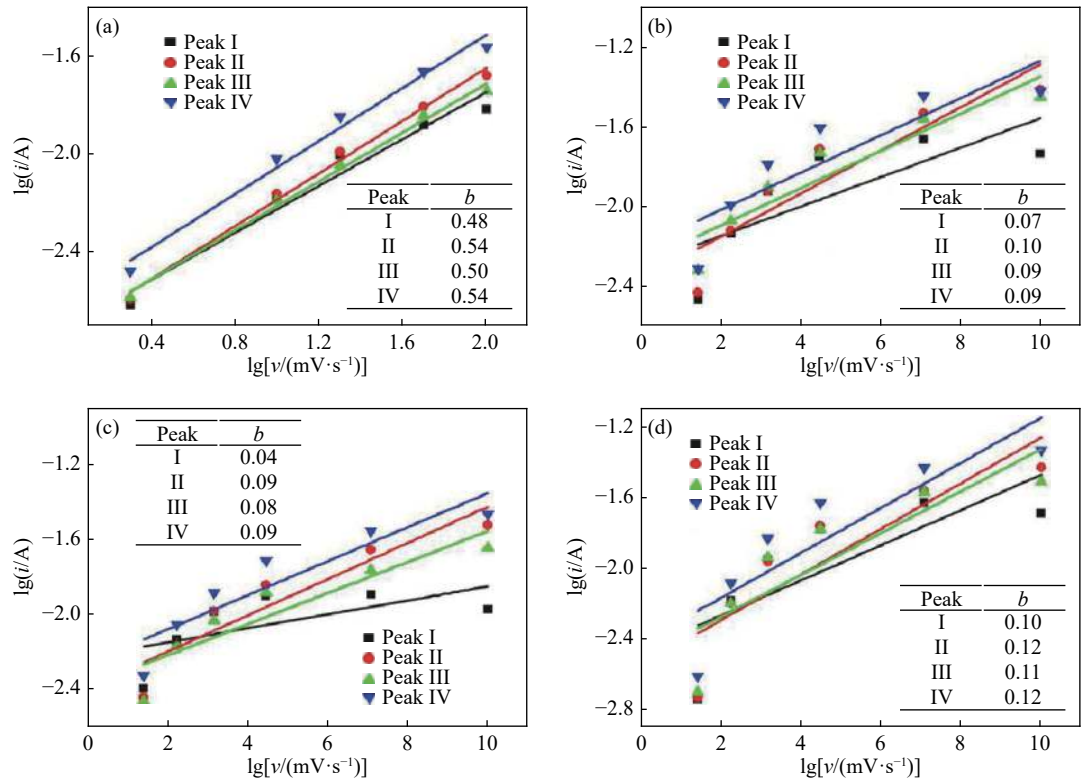


图 7 不同扫速下的 $\lg i$ 和 $\lg v$ 线性拟合图. (a) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (b) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (c) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (d) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$

Fig.7 $\lg i$ vs $\lg v$ linear fit at different scan rates: (a) NBV/MXene in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (b) NSV/MXene $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; (c) NBV/MXene in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$; (d) NSV/MXene in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$

是区分电荷存储机理的有效方法. 这种评估方法的基础是双电层电容过程的电流与扫速(v)成正比, 扩散过程的电流与 $v^{1/2}$ 成正比. 在循环伏安过程中, 当扩散控制过程和电容控制过程同时存在时, 特定电压 V 下的电流 i_V 可表示为 $i_V = k_1 v + k_2 v^{1/2}$, 其中 k_1 和 k_2 为可以调整的参数. 此式两边除以 $v^{1/2}$ 后便可得到 $i_V/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2$, 采用 Origin 软件对 $i_V/v^{1/2}$ 和 $v^{1/2}$ 进行线性拟合进而得到 k_1 值, 每个特定的电压下都对应一个拟合的 k_1 值. 在每个特定电压下 $k_1 v$ 即为赝电容对电流的贡献. 将众多的特定电压与之对应的 $k_1 v$ 通过平滑曲线连接起来, 进行非线性拟合. 然后对拟合的闭合曲线积分求面积, 再对特定扫速下的循环伏安曲线进行积分求面积. 将拟合曲线的面积除以循环伏安曲线面积所得的值即为特定扫速下的赝电容贡献率^[21-23]. 如图 8 为 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在不同电解液中在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的赝电容贡献率. 经计算得 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 中的赝电容贡献率分别为 33.5% 和 40.4%, NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 中的赝电容贡献率分别为 43.2% 和 41.5%.

为了进一步测试样品的电化学性能, 将样品进行了恒流充放电测试, 图 9 是样品的恒流充放电曲线. 图 9(a) 是 MXene 和 V_2O_5 分别在两种电解液 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$) 中、电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒流充放电曲线对比图. 从图中可以看出: MXene 和 V_2O_5 2 种电极片在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 中明显比在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中放电时间长, 其中 MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 电解液中的比电容为 $64.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 而在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中的比电容为 $8.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, V_2O_5 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 电解液中的比电容为 $46.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 而在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中的比电容为 $15.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 说明这两种材料在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 电解液中的比电容更大一些. 由图 9(b~e) 可看出样品的恒流充放电曲线均出现两个电位平台, 与循环伏安曲线中的氧化还原峰一致, 这表明法拉第赝电容引起的电容远高于双电层电容. 恒流充放电曲线在高电位出现陡峭现象是由电极-电解液界面发生氧化还原反应所致. 图 9(b) 和 9(c) 分别是 NBV/MXene 和 NSV/MXene 的恒流充放电曲线, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, 电压窗口为 $-0.4 \sim 0.8 \text{ V}$, 电流

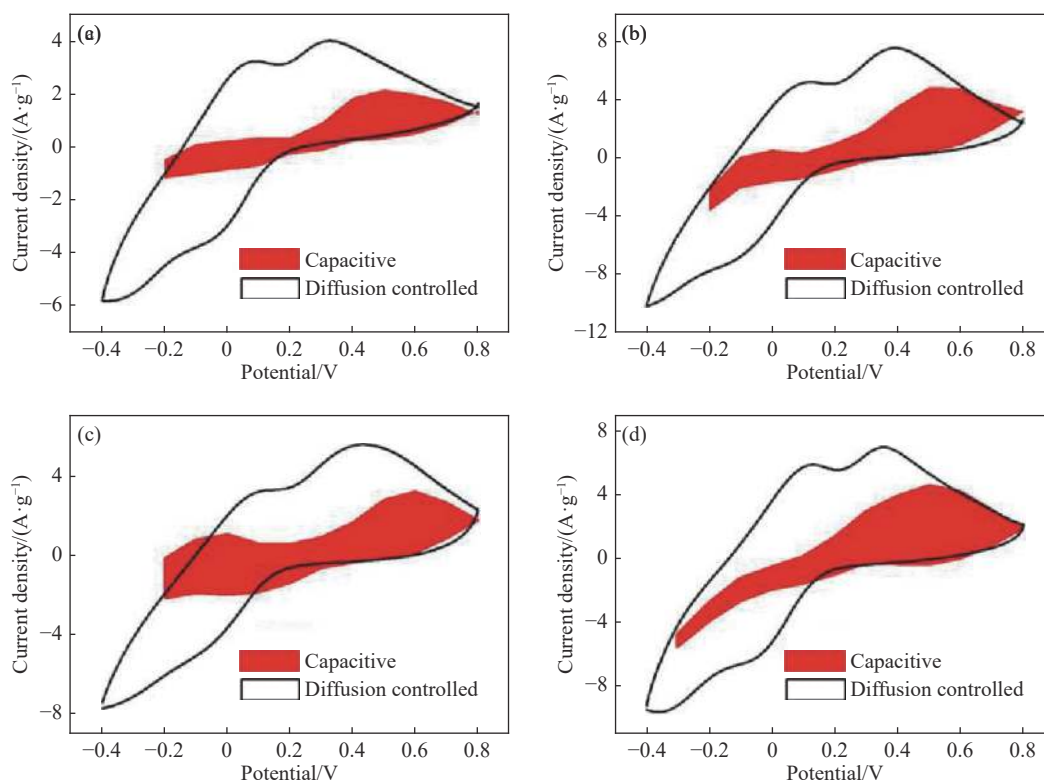


图 8 扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的不同试样的赝电容贡献率. (a) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (b) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (c) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$; (d) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$

Fig.8 Pseudocapacitance contribution rate of samples at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (b) NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (c) NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$; (d) NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$

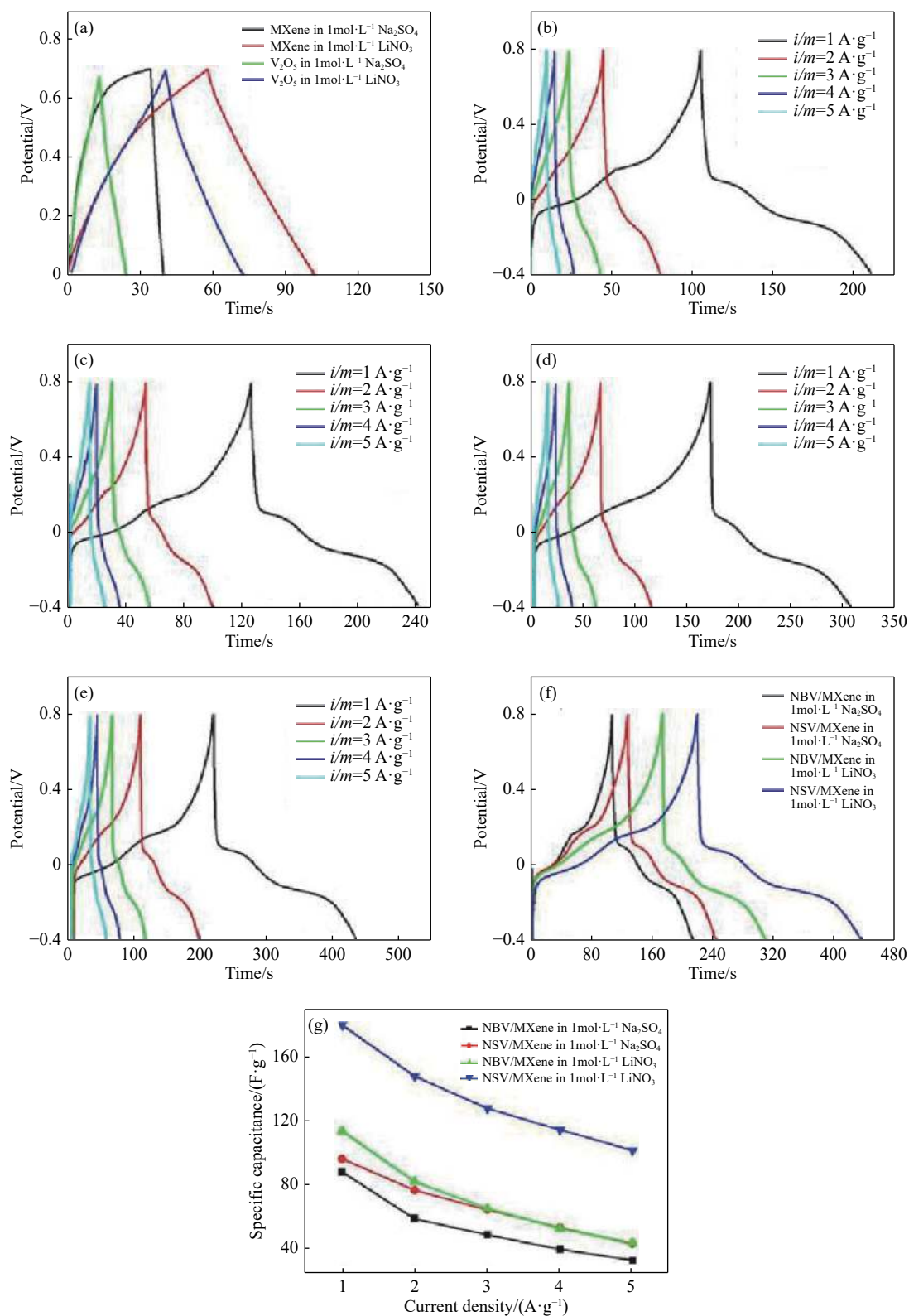


图 9 (a) MXene 和纯 V_2O_5 电极材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时分别在两种电解液中的恒流充放电曲线对比图; (b) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (c) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (d) NBV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 和 (e) NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 的恒流充放电曲线; (f) NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线对比图; (g) 不同样品在不同电解液中不同电流密度电容量对比图

Fig.9 (a) GCD curves of MXene and pure V_2O_5 at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ in different electrolytes; GCD curves for NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (b), NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (c), NBV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ (d), and NSV/MXene in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ (e); (f) GCD curves of the electrode materials at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ in different electrolytes; (g) comparison diagram of specific capacitance for different samples at different densities in different electrolytes

密度为 1, 2, 3, 4 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如图 9(d) 和 9(e) 根据公式 $C_s = I \cdot t / (m \cdot V)$ (式中 C_s ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), I (A), t (s), m (g) 和 V (V) 分别代表比电容, 放电电流, 放电时间, 活性物质质量和窗口电位) 计算得出 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中的比电容分别为 88.5 和 $96.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 体积比电容分别为 106 和 $116 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$; NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的比电容分别为 114 和 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 体积比电容分别为 137 和 $216 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。图 9(g) 展示了 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在两种电解液中不同电流密度下的比电容的计算曲线, 由图可知 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中具有最高的比电容。同时可以观察到电极材料的比电容随着电流密度的增加而降低, 这是由于电解质传输的极化, 粒子扩散或电荷转移所致^[24-25]。

从图 10 可以看出, 每条 Nyquist 曲线都由两部

分组成: 高频区域的半圆环和低频区的陡直直线^[26]。高频区域与 X 轴的截距反应了体系的等效串联电阻 (R_s), 主要由材料本身的内阻, 电极-电解液接触电阻和电解液电阻等; 圆环的直径反应了电荷转移电阻 (R_{ct}); 低频区的直线反应电解液中的电荷在电极表面的扩散电阻。由图 10(a) 可以看出 MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的 R_s 较低, 而 V_2O_5 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中的 R_s 较低, 但二者在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的 R_{ct} 均较低。由图 10(b) 可以得出 NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中 R_s 分别为 3.86 和 2.95Ω , R_{ct} 分别为 2.84 和 2.12Ω ; NBV/MXene 和 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液的 R_s 分别为 2.79 和 2.69Ω , R_{ct} 分别为 5.44 和 1.85Ω 。由此可得出 NSV/MXene 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的 R_{ct} 最低, 这应归功于此电极材料的结构特征, 为离子和电子提供了高效的传导途径^[27-29]。

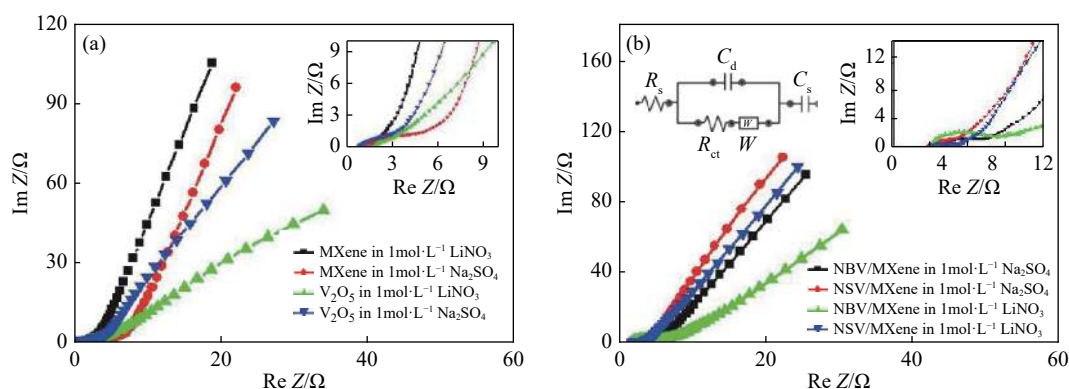


图 10 电极材料在不同电解液中的交流阻抗图谱。(a) MXene 和纯 V_2O_5 ; (b) NBV/MXene 和 NSV/MXene

Fig.10 EIS spectra of the different samples in different electrolytes: (a) MXene and pure V_2O_5 ; (b) NBV/MXene and NSV/MXene

3 结论

(1) 通过水热法在 MXene 表面成功地负载了带状和片状纳米五氧化二钒颗粒。此种方法不但扩大了 MXene 的层间距还使复合后的纳米材料具有更好的电化学性能。

(2) NBV/MXene 和 NSV/MXene 作为超级电容器电极材料在 Na_2SO_4 和 LiNO_3 电解液中均有良好的电容特性。尤其 NSV/MXene 具有较大的比表面积以及特殊的结构, 使其在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 电解液中的比电容最大。

(3) 以 MXene 作为支撑材料并采用水热法在其表面负载金属氧化物是简便易行的。经过结构表征和电化学性能测试后说明 NSV/MXene 是一种很有潜力的超级电容器电极材料。

参 考 文 献

- [1] Li S, Niu J J, Zhao Y C, et al. High-rate aluminium yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity. *Nat Commun*, 2015, 6: 7872
- [2] Liu Q, Nayfeh O, Nayfeh M H, et al. Flexible supercapacitor sheets based on hybrid nanocomposite materials. *Nano Energy*, 2013, 2(1): 133
- [3] Yu J J, Liao B, Zhang X. Fabrication of 3D ZnO/CuO nanotrees and investigation of their photoelectrochemical properties. *J Rare Met*, 2018, 42(5): 449
- [4] Wu B, Liao B, Liu X, Wen J K. A study on electrochemical fundamentals and kinetics of bioleaching of chalcocite. *J Rare Met*, 2019, 43(12): 1332
- [5] Wu L, Zhong S K, Lu J J, et al. Synthesis of Cr-doped LiMnPO_4/C cathode materials by sol-gel combined ball milling method and its electrochemical properties. *Ionics*, 2013, 19(7): 1061
- [6] He B, Chen P, Xie Y, et al. 20(R)-Ginsenoside Rg3 protects SH-

- SY5Y cells against apoptosis induced by oxygen and glucose deprivation/reperfusion. *Bioorg Med Chem Lett*, 2017, 27(16): 3867
- [7] Chen C, Xie X Q, Anasori B, et al. MoS₂-on-MXene heterostructures as highly reversible anode materials for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(7): 1846
- [8] Zhang X, Zhang Z H, Zhou Z. MXene-based materials for electrochemical energy storage. *J Energy Chem*, 2018, 27(1): 73
- [9] Jiang Q, Kurra N, Alhabeb M, et al. All pseudocapacitive MXene-RuO₂ asymmetric supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(13): 1703043
- [10] Yang J, Lan T B, Liu J D, et al. Supercapacitor electrode of hollow spherical V₂O₅ with a high pseudocapacitance in aqueous solution. *Electrochim Acta*, 2013, 105: 489
- [11] Lukatskaya M R, Bak S M, Yu X Q, et al. Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using *in situ* X-ray absorption spectroscopy. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(15): 1500589
- [12] Lv G X, Wang J, Shi Z Q, et al. Intercalation and delamination of two-dimensional MXene (Ti₃C₂T_x) and application in sodium-ion batteries. *Mater Lett*, 2018, 219: 45
- [13] VahidMohammadi A, Kayali E, Orangi J, et al. Techniques for MXene delamination into single-layer flakes // *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*. Cham: Springer, 2019: 177
- [14] Feng W L, Luo H, Wang Y, et al. Ultrasonic assisted etching and delaminating of Ti₃C₂ MXene. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 7084
- [15] Dong Y C, Chertopalov S, Maleski K, et al. Saturable absorption in 2D Ti₃C₂ MXene thin films for passive photonic diodes. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1705714
- [16] Wang H Y, Shao X Z, Wang L, et al. Effect of Ce doping into V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. *J Rare Met*, 2017, 42(1): 53
- [17] Wang D S, Li F, Lian R Q, et al. A general atomic surface modification strategy for improving anchoring and electrocatalysis behavior of Ti₃C₂T₂ MXene in lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11078
- [18] Zhu Y, Rajoua K, Le Vot S, et al. Modifications of MXene layers for supercapacitors. *Nano Energy*, 2020, 73: 104734
- [19] Zhang Y, Liu K Y, Zhang W, et al. Charge-discharge process of a weak-crystalline manganese dioxide supercapacitor. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 30(7): 775
(张莹, 刘开宇, 张伟, 等. 弱结晶二氧化锰超级电容器充放电分析. *北京科技大学学报*, 2008, 30(7): 775)
- [20] Yu P, Cao G J, Yi S, et al. Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors. *Nanoscale*, 2018, 10(13): 5906
- [21] Liu C, Wu J C, Zhou H T, et al. Great enhancement of carbon energy storage through narrow pores and hydrogen-containing functional groups for aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor. *Molecules*, 2019, 24(14): 2589
- [22] Levitt A S, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electrospun MXene/carbon nanofibers as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2019, 7(1): 269
- [23] Li J M, Levitt A, Kurra N, et al. MXene-conducting polymer electrochromic microsupercapacitors. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 455
- [24] Bao L H, Zang J F, Li X D. Flexible Zn₂SnO₄/MnO₂ core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes. *Nano Lett*, 2011, 11(3): 1215
- [25] Chang J K, Huang C H, Lee M T, et al. Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. *Electrochim Acta*, 2009, 54(12): 3278
- [26] Shen L, Zhou X Y, Zhang X L, et al. Carbon-intercalated Ti₃C₂T_x MXene for high-performance electrochemical energy storage. *J Mater Chem A*, 2018, 6(46): 23513
- [27] Yoon Y, Lee M, Kim S K, et al. A strategy for synthesis of carbon nitride induced chemically doped 2D MXene for high-performance supercapacitor electrodes. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(15): 1703173
- [28] Mojtavai M, VahidMohammadi A, Liang W T, et al. Single-molecule sensing using nanopores in two-dimensional transition metal carbide (MXene) membranes. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3042
- [29] Boota M, Gogotsi Y. MXene-conducting polymer asymmetric pseudocapacitors. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(7): 1802917