文章编号:1000-324X(2020)01-0119-07

二氧化锰形貌对 $Ti_3C_2T_x@MnO_2$ 复合材料电化学性能的影响

李学林,朱建锋,焦宇鸿,黄家璇,赵倩楠

(陕西科技大学 材料科学与工程学院,陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室,西安 710021)

摘 要: 以聚多巴胺(PDA)修饰的 Ti₃C₂T_x 为基体,高锰酸钾(KMnO₄)为锰源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚乙 二醇(PEG)为表面活性剂,采用液相共沉淀法及水热法,制备出四种不同形貌的 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料。通过 FE-SEM、XRD、Raman、FT-IR、BET 及电化学测试,系统研究了纳米碎片状(δ-MnO₂)、米粒状(α-MnO₂)、纳米花 球状(α-MnO₂)以及纳米线状二氧化锰(α-MnO₂)对 Ti₃C₂T_x物相结构、电化学活性和电荷存储机理的影响。结果表明: 纳米线状 MnO₂ 复合改性的 Ti₃C₂T_x比表面积最大、电荷转移阻抗最小且循环稳定性最优,在扫描速率为 2 mV·s⁻¹ 时的比容量达 340.9 F·g⁻¹,比使用 CTAB 时高出近 2.5 倍。

关键 词: MXene; 聚多巴胺; 表面活性剂; 二氧化锰; 电化学性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A

Manganese Dioxide Morphology on Electrochemical Performance of Ti₃C₂T_x@MnO₂ Composites

LI Xue-Lin, ZHU Jian-Feng, JIAO Yu-Hong, HUANG Jia-Xuan, ZHAO Qian-Nan

(Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: $Ti_3C_2T_x@MnO_2$ composites with different morphologies were prepared by liquid-phase coprecipitation and hydrothermal method using $Ti_3C_2T_x@PDA$ as matrix, KMnO_4 as manganese source, CTAB or PEG as surfactant. Effect of MnO_2 morphology (δ -MnO_2 nanofragments, α -MnO_2 nanorods, α -MnO_2 nanoflowers and α -MnO_2 nanowires) on phase structure and electrochemical performance of $Ti_3C_2T_x$ was analyzed by FE-SEM, XRD, Raman, FT-IR, BET, and electrochemical measurements. The results show that $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO_2 nanowires possesses better comprehensive electrochemical properties (340.9 F·g⁻¹ at 2 mV·s⁻¹), nearly 2.5 times higher than using CTAB, and smaller charge transfer resistance, as well as excellent cycle stability.

Key words: MXene; polydopamine; surfactant; manganese dioxide; electrochemical performance

传统化石燃料的日益消耗和环境的日趋恶化, 有力促进了太阳能、风能等可再生能源的发展,然 而可再生能源具有波动性和间歇性,需要高效的 能源转换/储存装置确保其稳定地在电网中并网工 作^[1]。同时,便携式电子设备及电动汽车的快速发 展,也急需开发低成本、高功率和高能量密度的储 能装置^[2-3]。储能材料是决定器件性能的重要因素, 二维材料因其导电性高、表面活性位点多、离子传 输路径短等特点,在储能领域具有巨大的发展潜力。 MXene 是一类新型二维层状过渡金属碳化物

收稿日期: 2019-06-26; 收到修改稿日期: 2019-07-31

作者简介: 李学林(1994-), 女, 博士研究生. E-mail: lxlsust@outlook.com LI Xue-Lin(1994-), female, PhD candidate. E-mail: lxlsust@outlook.com

通讯作者:朱建锋,教授. E-mail: zhujf@sust.edu.cn ZHU Jian-Feng, professor. E-mail: zhujf@sust.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(51572158);陕西科技大学研究生创新基金

National Natural Science Foundation of China (51572158); Graduate Innovation Fund of Shaanxi University of Science and Technology

或氮化物,通过刻蚀前驱体 MAX 相中的 A 元素得 到^[4],碳原子层赋予 MXene 良好的导电性,过渡金 属层使其具有类似过渡金属氧化物的性能,而表面 官能团(-OH、=O、-F等)使其表现出良好的亲水性^[5]。 独特性能的组合,使得 MXene 电荷响应速度快,具 有赝电容特征且循环性能稳定,成为储能研究领域 的热点之一。然而,由于 Mxene 有较大的表面能,其 片层之间容易堆叠,不能充分发挥层间储能领域。 MnO₂ 作为一类典型的变价过渡金属氧化物,具有 多样的晶体结构和形貌,在改善 MXene 堆叠现象的 同时提供大量暴露的活性位点,表现出良好的电化 学性能。从现有研究报告可以看出,受电解液种类 和浓度,电位窗口,原料和电极制备方法差异限制, 形貌差异对复合材料储能性能的影响尚不明确。

因此,本研究以聚多巴胺(PDA)修饰的 $Ti_3C_2T_x$ 为基底材料,采用简单液相共沉淀法,原位合成纳 米碎片状 $Ti_3C_2T_x@\partial$ -MnO₂、米粒状 $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂、 纳米花球状 $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ 以及纳米线状 $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂复合材料,系统地研究了不同形貌 MnO₂对 $Ti_3C_2T_x$ 材料储能性能的影响。

1 实验方法

1.1 Ti₃C₂T_x@PDA 复合材料的制备

采用化学氧化聚合法合成 Ti₃C₂T_x@PDA^[6]。取 0.5 g Ti₃C₂T_x超声分散于 100 mL 超纯水中,加入 0.25 g 盐酸多巴胺,避光室温搅拌 1 h。再加入 25 mL 0.05 mol·L⁻¹ Tris 缓冲液,逐滴加入稀盐酸调节 pH 值 至 8.5,避光室温搅拌 24 h。用超纯水反复洗涤、离 心产物后,冷冻干燥 48 h,得到 Ti₃C₂T_x@PDA 粉末。

1.2 $Ti_3C_2T_x@MnO_2$ 复合材料的制备

纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@δ-MnO₂: 采用液相共沉 淀法,将 0.03 g Ti₃C₂T_x@PDA 超声分散于 10 mL 超 纯水中,加入 10 mL 0.1 mol·L⁻¹ KMnO₄ 溶液,70 ℃ 水浴搅拌 3 h 后,自然冷却至室温,用超纯水和无水 乙醇洗涤离心产物后,40 ℃下干燥 24 h,得到纳米 碎片状 Ti₃C₂T_x@δ-MnO₂。

米粒状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂: 采用水热法,将 0.03 g Ti₃C₂T_x@PDA 超声分散于 30 mL 超纯水中, 加入 0.0316 g KMnO₄,搅拌均匀后将混合液转入 100 mL 水热釜中,100 ℃反应 24 h。用超纯水和无 水乙醇洗涤离心产物后,40 ℃下干燥 24 h,得到米 粒状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂。

纳米线状 $Ti_3C_2T_x@a-MnO_2、纳米花球状$ $Ti_3C_2T_x@a-MnO_2$: 工艺与纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@δ-MnO₂ 制备相同,不同之处是将 Ti₃C₂T_x@PDA分别加入到2wt% PEG和0.1 mol·L⁻¹ CTAB溶液中。

1.3 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2200PC, Cu Kα)表征样品的晶体结构和物相组成;用场发射扫 描电镜(FE-SEM, HITACHI S-4800)观察样品的形貌; 用 X 射线能量色散谱(EDS)对 PDA 在 Ti₃C₂T_x基体 上的分布进行表征;用激光共聚焦拉曼光谱仪 (Raman, INVIA)研究样品的特征;利用傅里叶变换 红外光谱(FT-IR, Bruker VECTOR-22)对样品化学键 特性进行了表征;采用 BET 比表面积分析仪 (Micromeritics, ASAP 2460)对样品比表面积和孔径 分布进行表征。

1.4 电化学性能测试

工作电极的制作:将试样、乙炔黑和聚偏氟乙 烯(PVDF)按照质量比 85:10:5 混合均匀,加入一定 量的 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)分散剂,混合均匀后 滴在泡沫镍衬底上(1 cm×2 cm),120 ℃真空干燥 12 h,10 MPa 压力下保压 1 min,得到工作电极。

以铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比 电极,1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液为电解液,在电化学工 作站(CHI 660E)上对工作电极进行循环伏安测试 (CV)、恒电流充放电测试(GCD)、电化学阻抗谱测 试(EIS)和循环稳定性测试。由 CV 曲线得到电极材 料比电容的计算方法:

$$C = \left(\int I \mathrm{d}V \right) / \left(v m \Delta V \right) \tag{1}$$

其中, $C(\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1})$ 为电极的比电容; $I(\mathbf{A})$ 为响应电流; $v(\mathbf{V} \cdot \mathbf{s}^{-1})$ 为扫描速率; $m(\mathbf{g})$ 为电极中活性材料的质量; $\Delta V(\mathbf{V})$ 为电位窗口。

2 结果与讨论

2.1 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料的形貌和结构 分析

用 FE-SEM 对 Ti₃C₂T_x@PDA 及 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料的形貌进行了表征,如图 1 所示。相较于 Ti₃C₂T_x,图 1(b)的 Ti₃C₂T_x@PDA 仍然保持"风琴状" 结构,但在表面生成了平整的 PDA 薄膜。图 2 EDS 图谱中氮元素的存在进一步证实 PDA 层的成功包 覆。由于聚多巴胺的配位作用、化学反应性和弱还 原能力^[7],KMnO₄中的[MnO₄]⁻可以直接还原为 MnO₂。水热条件下得到的米粒状 α -MnO₂,长度约 为 100 nm,如图 1(d)所示。在 CTAB 作用下 MnO₂ 由纳米碎片状 δ -MnO₂团聚形成花球状 α -MnO₂,由 图 1(e)可以看出,颗粒直径约为 100 nm。在 PEG 作 用下, MnO₂转变为纤细的线状纳米 α-MnO₂ (图 1(f)), 连通 Ti₃C₂T_x片层。

图 2(c~f)是 Ti₃C₂T_x@PDA 的 EDS 及相应的 Ti、 C、N 元素的分布图,其中 N 元素点分布表明 PDA 层在 Ti₃C₂T_x上包覆均匀(图 2(f))。图 1(d~f)中四种 不同形貌 MnO₂在 Ti₃C₂T_x片层两侧均匀生长,排列 紧密,牢固地附着在 Ti₃C₂T_x上,由于层间 MnO₂的 生长,使得 Ti₃C₂T_x层间距离略有增大,形成一种独 特的多孔结构,有效增加了复合材料的比表面积, 其中 MnO₂的均匀分布,有效防止了 Ti₃C₂T_x片层的 堆叠, 缩短了电解质中离子的扩散路径, 有利于 Ti₃C₂T_x@MnO₂电化学性能的提升。

图 3 为合成的 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料的 XRD 图谱。纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂ 在 2 θ =12.1°、 18.5°、36.8°和 65.7°处出现较为明显的 δ -MnO₂ 特征 峰(JCPDS:18-0802),是水钠锰矿型 MnO₂^[8],水钠锰 矿中间层中的钾离子和水分子有助于其保持层状结 构。水热合成的米粒状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 复合材料, 其 MnO₂ 的为四方晶体结构(JCPDS:44-0141)^[9]。对 于纳米花球状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂,在 2 θ =35.6°和 2 θ =65.3°处出现两个较宽的衍射峰,表明体系中可



图 1 样品的 FE-SEM 照片

Fig. 1 FE-SEM mages of the samples (a) Pure $Ti_3C_2T_x$; (b) $Ti_3C_2T_x@PDA$; (c) $Ti_3C_2T_x@\delta$ -MnO₂ nanofragments; (d) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanorods; (e) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanoflowers; (f) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanowires



图 2 Ti₃C₂T_x@PDA 的 FE-SEM 照片(a)、TEM 照片(b)及 EDS 图谱(c-f) Fig. 2 FE-SEM images (a), TEM images (b) and EDS mappings (c-f) of Ti₃C₂T_x@PDA





Fig. 3 XRD patterns of samples (a) and corresponding drawing of partial enlargement (b)

(1) Pure $Ti_3C_2T_x$; (2) $Ti_3C_2T_x@PDA$; (3) $Ti_3C_2T_x@\delta$ -MnO₂ nanofragments; (4) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanorods; (5) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanoflowers; (6) $Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO₂ nanowires

能形成非晶态 α -MnO₂的锰钾矿相^[10-11]。图 3(a)中的曲线 6 为纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂,其衍射峰与 米粒状 MnO₂相同, 2 θ =12.8°、18.4°、28.6°、37.6°、 49.8°和 65.7°分别对应 α -MnO₂的(110)、(200)、(310)、 (211)、(411)和(002)晶面^[12-13]。图 3(b)为 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 在 6°~10°范围内的放大图。可以看出四种不同形貌 的 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 较 Ti₃C₂T_x 的(002)特征峰均向左 偏移,表明层间距均有所增加,其中纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 中 Ti₃C₂T_x 的层间距增加最多,根 据布拉格公式计算出增加量约为 0.1223 nm,大的 层间距有助于更多 Na⁺的插层,提供更多的插层赝 电容^[14-16],由此推断出纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 复合材料可能显示出较高的电化学性能。

用拉曼光谱进一步研究复合材料的分子结构特征,如图 4(a)所示。Ti₃C₂T_x 表现出两个宽峰,其中 610 cm⁻¹处较高能量位置的特征峰来自 Ti-C 的振动,而 430 cm⁻¹处的特征峰则与 Ti-O 键有关^[4,17]。四种 Ti₃C₂T_x@MnO₂复合材料均在 405 cm⁻¹(Ti-O 特征峰)和 600~700 cm⁻¹之间(Mn-O 与 Ti-C 叠加峰)有明显 特征峰^[17],650 cm⁻¹处的特征峰表明 Mn-O 在[MnO₆] 八面体中为对称伸缩振动^[11]。纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂中两个位于 350 和 295 cm⁻¹的小峰对应于 MnO₂八面体晶格中的 Mn-O-Mn 弯曲振



图 4 样品的 Raman 图谱(a)、FT-IR 图谱(b)、N2吸附/脱附曲线(c)和孔径分布图(d) Fig. 4 Raman spectra (a), FT-IR spectra (b), Nitrogen sorption isotherms (c) and pore size distributions (d) of samples (1-black): Pure Ti₃C₂T_x; (2-red) Ti₃C₂T_x@PDA; (3-navy) Ti₃C₂T_x@δ-MnO₂ nanofragments; (4-purple) Ti₃C₂T_x@α-MnO₂ nanorods; (5-green) Ti₃C₂T_x@α-MnO₂ nanoflowers; (6-blue) Ti₃C₂T_x@α-MnO₂ nanowires

动^[18-19]。此外,复合材料中的 Ti-O 具有明显的向左 迁移现象,说明 Ti₃C₂T_x与 MnO₂的界面存在强烈的 相互作用。图 4(b)用红外光谱法补充了不同结构 MnO₂在复合材料中的分子结构。与 Ti₃C₂T_x相比,复 合材料中 441 cm⁻¹ 附近的吸收带归因于 Mn-O 的收 缩振动,在 574 cm⁻¹ 处的峰为 Mn-O 的弯曲振动^[20]。 只在纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂ 和纳米花球状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂中发现了 1640 和 3292 cm⁻¹ 处的宽 频带,分别代表夹层水分子的弯曲振动和水分子中 的 O-H 收缩振动^[21-22]。而纳米花球状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 中 2914 和 2846 cm⁻¹ 处的吸收带为 CTAB 烷基链中 的 C-H 收缩振动^[23]。

图4(c)所示的N2吸附/脱附等温线可以看出,所 有样品在 0.45~1.0 相对压力范围内均表现出典型的 IV 型等温线特性和 H3 滞后环^[24],表明所得样品具 有中孔和大孔结构。根据 BET 公式可得,纳米碎片 状 Ti₃C₂T_x@δ-MnO₂、米粒状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂、纳 米花球状 $Ti_3C_2T_r@\alpha-MnO_2$ 和纳米线状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂的比表面积分别为 51.7、33.8、99.9 和 109.2 m²·g⁻¹, 远远大于 Ti₃C₂T_x 的比表面积 (5.1 m²·g⁻¹)。显然, 纳米线状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂ 具有 更大的比表面积,这可能是由于大量分布的纳米线 状MnO2可防止Ti₃C₂T_x片层的堆叠,与图3中XRD 分析结果一致。此外,图 4(d)中通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型估算的孔径分布曲线可以看出, 纳米线状 $Ti_3C_2T_x@\alpha-MnO_2$ 的孔体积最大, 有利于 增加电极材料与电解液的接触面积,为电解质离子 的快速运输和扩散提供高效的通道,进而改善 MXene 材料的电化学反应动力学。

2.2 $Ti_3C_2T_x@MnO_2$ 复合材料的电化学性能分析

为了评估复合材料的电化学行为、量化其电荷 存储能力,在三电极测试系统中测定了电极材料的 CV曲线和 GCD曲线。与其他负载金属氧化物复合 材料不同的是,Ti₃C₂T_x@MnO₂的 CV曲线上没有明 显的氧化还原峰(图 5(a)和图 6(a)),这是由于 Mn³⁺ 与 Mn⁴⁺之间存在连续的氧化还原反应^[25]。在较低扫 速时,纳米线状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂的 CV曲线大致呈 矩形,且接近镜像对称,显示出良好的电容行为和 快速充放电特性。而随着扫描速率增加,CV曲线由 准矩形向纺锤形演变,可能是由于溶液中发生了电 化学极化和浓度极化,电解质离子在极短的时间内 只能到达电极材料的外表面^[26],电解液与电极材料 之间的有效相互作用大大减少,导致活性材料电化 学性能降低。此外,GCD曲线都表现出线性和近似对 称的形状(图 5(b)和图 6(b)),表明该复合材料优异的



图 5 纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 在不同扫描速率下的 CV 曲线(a)和不同电流密度下的 GCD 曲线(b) Fig. 5 CV curves at different scan rate (a) and GCD curves at different current densities (b) of Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ nanowires

可逆性和理想的电容特性。

复合材料与 Ti₃C₂T_x 在扫描速率为 50 mV·s⁻¹时 的 CV 曲线对比如图 6(a)所示,纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂与纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂较其 它电极材料而言,更接近矩形,说明电解液中 Na⁺离 子容易扩散到电极材料的活性表面。显然,纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂较其余三种形貌复合物具有更大的 CV 闭合曲线面积,即纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂具 有更高的比容量,这得益于其较高的比表面积和孔 隙体积。而单纯的 Ti₃C₂T_x电极具有较小的 CV 闭合 曲线面积,表明 Ti₃C₂T_x 对复合材料电容贡献不大, 可能是工作窗口不兼容造成的^[17,27]。因此,复合材 料的电荷存储主要基于 MnO₂在 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 中的可逆氧化还原反应,包括电解质阳离子 Na⁺的 表面吸附和质子的掺入,如反应(2)所示^[11]。

 $MnO_2 + xNa^+ + yH^+ + (x+y)e^- \iff MnOONa_xH_y$ (2) Ti₃C₂T_x@MnO₂复合材料在电流密度为 1 A·g⁻¹时的 GCD 曲线(图 6(b)),均呈现近线性和对称性,且没 有明显的 IR 降。不同形貌的 MnO₂与 Ti₃C₂T_x复合 均可延长放电时间,这与 CV 曲线的结果一致, Ti₃C₂T_x片层与 MnO₂界面上的有效电荷转移可能是 增强电荷存储能力的重要原因。

倍率性能是判断电极材料是否适合超级电容器



图 6 样品的电化学性能

 Fig. 6 Electrochemical performance of samples
 (a) CV curves at 50 mV·s⁻¹; (b) GCD curves at 1 A·g⁻¹; (c) Specific capacitances at various scan rates; (d) Nyquist plots;
 (e) Equivalent circuit adopted in the simulation of EIS spectra; (f) Cycling stability measured at 3 A·g⁻¹
 Pure Ti₃C₂T_x (black); Ti₃C₂T_x@PDA (red); Ti₃C₂T_x@∂-MnO₂ nanofragments (navy); Ti₃C₂T_x@a-MnO₂ nanorods (purple); Ti₃C₂T_x@a-MnO₂ nanoflowers (green); Ti₃C₂T_x@a-MnO₂ nanowires (blue)

应用的重要因素。图 4(c)为各电极的比电容与扫描速 率之间的关系图。在扫描速率为 2 mV·s⁻¹时,纳米 碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂电极的比容量为 256.4 F·g⁻¹, 扫速增至 200 mV·s⁻¹时比容量缩至 112.6 F·g⁻¹, 为 初始容量的 44%。而对于 Ti₃C₂T_x电极而言,其比容 量仅为 45.8 F·g⁻¹。在相同的扫描速率下,纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 电极 的 比 容 量 (2 mV·s⁻¹ 时 达 340.9 F·g⁻¹)远远高于其余三种 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合 材料,其容量保持率为 50%,其优越的倍率性能归 因于高活性表面和较短的离子扩散路径。

为了检测 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料的电荷转移 电阻(R_{ct})和等效串联电阻(R_{e}),电化学阻抗谱的 Nyquist曲线如图 6(d)所示。由于氧化还原反应的存 在,所有曲线在高频区域均呈圆弧状,在低频区域 呈直线状,具有理想的电容特性^[28]。位于低频区的 斜线表示电解液中离子的扩散,纳米线状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂电极的斜率略大于其余三种 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂电极,表明电解液在纳米线状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂电极表面有较好的扩散性。位于高 频区的半圆与实轴上的截距代表 *R*_e,反映了材料的 内阻、电解质的离子电阻和接触电阻。EIS 图谱中 各电极的组合电阻基本一致,主要区别在于半圆部 分,与其余三种形貌 Ti₃C₂T_x@MnO₂相比,纳米线 状 Ti₃C₂T_x@α-MnO₂电极的 EIS 曲线在高频区的半 圆较小。图 6(e)给出了 EIS 谱线相匹配的等效电路, 各样品对应的 EIS 数据拟合值如表 1 所示。

	表 1 各样品的电化学阻抗谱 EIS 数据拟合值
Fable 1	Details of various parameters based Spectroscopy Impedance on the equivalent circuit
	derived by fitting Electrochemical (EIS) data of prenared samples

Sample	$R_{ m e}/\Omega$	$C_{ m dl}/\mu{ m F}$	$R_{ m ct}/\Omega$	$Z_{ m w}/(\Omega^{-1} \cdot { m s}^{1/2})$	$C_{\rm L}/{ m mF}$
$Ti_3C_2T_x$	2.043	12.04	0.4575	0.04459	39.82
Ti ₃ C ₂ T _x @PDA	2.397	43.26	0.4671	0.09429	65.16
$Ti_3C_2T_x@\delta$ -MnO ₂ nanofragments	2.678	187.1	1.333	0.0999	343.5
$Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO ₂ nanorods	2.989	31.7	1.358	0.04104	263.1
$Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO ₂ nanoflowers	2.304	20.89	1.925	0.001071	65.97
$Ti_3C_2T_x@\alpha$ -MnO ₂ nanowires	2.592	135.3	1.268	0.1547	373.5

电化学稳定性是决定电极材料性能的另一重要因素。图 6(f)为各电极在电流密度 3 A·g⁻¹时恒流充放电 10⁴次的容量保持率曲线,纳米线状Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂电极的容量保持率为 81.6%,略低于Ti₃C₂T_x电极(87.5%),这是由于MnO₂在循环过程中的形变和脱落所致。然而,其稳定性远远高于其余三种形貌的Ti₃C₂T_x@MnO₂,且从插图中可知纳米线状Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂电极在第1次和第10⁴次的GCD曲线基本保持不变,表明其长效循环稳定性较好。

3 结论

通过液相共沉淀法及水热法成功制备出不同 MnO₂形貌的 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料,系统研究了 形貌对 Ti₃C₂T_x@MnO₂ 复合材料电化学活性和电荷 存储机理的影响。得出以下结论:

1) PDA 包覆层可直接将 MnO_4 ⁻转变为 MnO_2 , 且 确保 MnO_2 在 $Ti_3C_2T_x$ 片层上的均匀分布。

2) 在 CTAB 的作用下, MnO₂ 由均质碎片团聚在 一起形成花球状; 在 PEG 的导向下, MnO₂沿着 PEG 分子链生长成为纳米线。

3) 当扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 时,比容量排序:纳 米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ (329.9 F·g⁻¹)>纳米碎片状 Ti₃C₂T_x@ δ -MnO₂(246.4 F·g⁻¹)>纳米花球状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂(125.3 F·g⁻¹)> 米 粒 状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ (116.6 F·g⁻¹)。综合比较,纳米线状 Ti₃C₂T_x@ α -MnO₂ 复合材料表现出最佳的电化学性能,电荷转移阻抗 最小,且在电流密度为3 A·g⁻¹时循环 10⁴次后的容量 保持率为 81.6%。

参考文献:

- LUO X, WANG J H, DOONER M, *et al.* Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 2015, 137(C): 511–536.
- [2] MUZAFFAR A, AHAMED M B, DESHMUKH K, et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 123–145.
- [3] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816–6854.
- [4] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248–4253.
- [5] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 16098.
- [6] LI X L, ZHU J F, WANG L, et al. In-situ growth of carbon nanotubes on two-dimensional titanium carbide for enhanced electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 291–301.
- [7] HOU D, TAO H S, ZHU X Z, et al. Polydopamine and MnO₂ core-shell composites for high-performance supercapacitors. Applied Surface Science, 2017, 419: 580–585.

- [8] GUO D, YU X Z, SHI W, et al. Facile synthesis of well-ordered manganese oxide nanosheet arrays on carbon cloth for high- performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8833–8838.
- [9] YU S P, LIU R T, YANG W S, et al. Synthesis and electrocatalytic performance of MnO₂-promoted Ag@Pt/MWCNT electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5371–5378.
- [10] WEI C G, XU C J, LI B H, et al. Anomalous effect of K ions on electrochemical capacitance of amorphous MnO₂. Journal of Power Sources, 2013, 234: 1–7.
- [11] TANGGARNJANAVALUKUL C, PHATTHARASUPAKUN N, KONGPATPANICH K, et al. Charge storage performances and mechanisms of MnO₂ nanospheres, nanorods, nanotubes and nanosheets. Nanoscale, 2017, 9(36): 13630–13639.
- [12] FENG X M, CHEN N N, ZHANG Y, et al. The self-assembly of shape controlled functionalized graphene–MnO₂ composites for application as supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9178–9184.
- [13] WU Z S, REN W C, WANG D W, et al. High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. ACS Nano, 2010, 4(10): 5835–5842.
- [14] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. Science, 2013, 341(6153): 1502–1505.
- [15] LIN Z Y, SUN D F, HUANG Q, et al. Carbon nanofibers bridged two-dimensional titanium carbide as a superior anode in lithiumion battery. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(27): 14096–14100.
- [16] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, KOLESNIKOV A I, et al. The effect of hydrazine intercalation on the structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene). Nanoscale, 2016, 8(17): 9128–9133.
- [17] LIU W H, WANG Z Q, SU Y L, et al. Molecularly stacking manganese dioxide/titanium carbide sheets to produce highly flexible and conductive film electrodes with improved pseudocapacitive performances. Advanced Energy Materials, 2017, 7(22): 1602834.
- [18] WANG J F, ZHANG G N, REN L J, et al. Topochemical oxidation preparation of regular hexagonal manganese oxide nanoplates with birnessite-type layered structure. Crystal Growth & Design, 2014, 14(11): 5626–5633.
- [19] JIANG J H, KUCERNAK A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(15): 2381–2386.
- [20] BAJ B G S, ASIRI A M, QUSTI A H, et al. Sonochemically synthesized MnO₂ nanoparticles as electrode material for supercapacitors. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(6): 1933–1938.
- [21] KANG L P, ZHANG M M, LIU Z H, et al. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 67(3/4): 864–869.
- [22] YANG X J, MAKITA Y, LIU Z H, et al. Structural characterization of self-assembled MnO₂ nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals. *Chemistry of Materials*, 2004, **16(26)**: 5581– 5588.
- [23] YUSUF M, KHAN M A, OTERO M, et al. Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 493: 51–61.
- [24] SUI Z Y, MENG Y N, XIAO P W, et al. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1431–1438.
- [25] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845–854.
- [26] SUN Y, DANG H F, HUANG N B, et al. Effects of surfactants on the preparation of MnO₂ and its capacitive performance. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2017, 15: S7–S12.
- [27] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance. Advanced Materials, 2015, 27(2): 339–345.
- [28] PETTONG T, IAMPRASERTKUN P, KRITTAYAVATHANANON A, et al. High-performance asymmetric supercapacitors of MnCo₂O₄ nanofibers and N-doped reduced graphene oxide aerogel. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49): 34045–34053.