

零维/二维MXene复合膜的制备及其超级电容器性能

王晨¹ 刘启航¹ 戚晨阳¹ 王琮钰¹ 赵晓莉^{*,1} 杨晓伟^{*,2}

(¹同济大学材料科学与工程学院,上海 201804)

(²上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要:采用水热法制备了0D/2D复合 $Ti_3C_2T_x$ MXene,利用X射线衍射、动态光散射和荧光光谱表征了其结构与面貌,结果表明形成了量子点吸附于纳米片的 $Ti_3C_2T_x$ 复合结构(QDT)。相比未引入量子点的 $Ti_3C_2T_x$,由QDT组装得到的自支撑膜电极的电化学性能有了显著提高:在三电极体系中,扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,比电容为 $338\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,当扫速达到 $2000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电容保持率达到46%;在两电极体系中, $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的比电容达到 $216\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,10 000次循环后电容保持率为87%。以上性能可归结于:量子点提供了更多的离子吸附位点,且纳米片尺寸减小,缩短了离子传输路径。

关键词:超级电容器; $Ti_3C_2T_x$; 量子点; 水热法; 离子传输

中图分类号: O614.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)09-1707-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.178

Synthesis and Supercapacitor Performances of 0D/2D MXene Composite Membrane

WANG Chen¹ LIU Qi-Hang¹ QI Chen-Yang¹ WANG Cong-Yu¹ ZHAO Xiao-Li^{*,1} YANG Xiao-Wei^{*,2}

(*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: The restacking of MXene nanosheets resulted in poor ion accessibility to absorption sites, preventing MXene from high energy density and power density. Herein, 0D/2D composite $Ti_3C_2T_x$ MXene was prepared by hydrothermal method to alleviate the restacking problem. The quantum dot-interspersed $Ti_3C_2T_x$ nanosheets (QDT) structure was confirmed by X-ray diffraction, dynamic light scattering, and fluorescence spectroscopy. The free-standing film electrodes assembled by QDT showed prominently improved electrochemical properties compared to the pristine $Ti_3C_2T_x$ nanosheets. In three-electrode system, the mass specific capacitance reached $338\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ under a scan rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The capacitance retention reached 46% as the scan rate was $2000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. In two-electrode system, the assembled symmetric supercapacitor delivered a discharge capacitance of $216\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. The capacitance retention rate was 87% after 10 000 cycles. The above electrochemical properties of QDT film electrodes were ascribed to the increased ion absorption sites from quantum dots and shortened ion pathway resulted from reduced nanosheet sizes.

Keywords: supercapacitor; $Ti_3C_2T_x$; quantum dot; hydrothermal method; ion transport

随着便携式电子设备及电动汽车的发展,人们对于快速和大容量的电化学储能设备的要求日益提高^[1-3]。电池和超级电容器作为2种主要的电化学储能技术,表现出不同的储能机制和性能。电池具

有高的能量密度,但其通过缓慢的、扩散受限的法拉第反应来储存能量,存在功率密度低、循环寿命短等问题^[4]。与之相比,超级电容器具有快速充放电能力、优异的功率密度和循环稳定性,但其能量

收稿日期:2022-04-13。收修改稿日期:2022-07-09。

国家自然科学基金(No.21905206)和上海市青年科技英才扬帆计划(No.19YF1450800)资助。

*通信联系人。E-mail: zxl36@tongji.edu.cn, yangxw@sjtu.edu.cn

密度无法满足日益增长的能量需求。因此,探索具有高能量密度、高功率密度和长期循环性的新型电极材料已成为研究者的关注热点。超级电容器通常分为双电层电容器^[5-6]和赝电容电容器^[7]。双电层电容器通过离子在电极表面的吸附来储存能量,而赝电容电容器结合了双电层电容器和电池的优点,通过可逆的表面氧化还原或赝电容插层来实现能量储存^[8-9],具有更快的储能速率和较高的能量密度。赝电容材料通常是导电聚合物和金属氧化物,如MnO₂^[10]和Nb₂O₅^[11],它们大多具有有限的电子导电性,从而限制了功率密度,RuO₂^[12]和VN^[13]又因价格昂贵而令人望而却步。近年来,2D层状材料作为超级电容器电极材料成为了新的关注点,2D材料具有大的比表面积^[14]、高的导电性^[15-16]、柔韧性和机械性能^[17],展现出了非凡的电化学性能。

MXenes是一种新兴的2D过渡金属碳化物或氮化物^[18],可从其前驱体MAX相材料中选择性刻蚀掉A层(第13、14族金属元素)得到,其通式为M_{n+1}X_nT_x,其中M为过渡金属,X为碳和/或氮,T为表面官能团,如-O、-OH、-F^[19-20]。Ti₃C₂T_x是MXenes中最早研究也是研究最多的一种,具有良好的结构稳定性、大的比表面积、高的电子电导率和优异的电化学性能^[21],其在酸性电解质中可发生赝电容反应来储存能量^[8-9,22],使得Ti₃C₂T_x相比于碳基电容器有更高的比容量。由Ti₃C₂T_x浆料辊压成的薄膜能够提供900 F·cm⁻³的体积比电容^[23],而石墨烯电极的电容仅为200~350 F·cm⁻³^[24]。然而,Ti₃C₂T_x纳米片间的范德华力引起的重堆叠限制了离子到吸附位点的可及性^[25],并且,层状结构导致离子传输路径加长^[26],损害了Ti₃C₂T_x的倍率性能和循环性能。通过表面化学改性^[27]、间隔物插层^[28]、氧化打孔^[29]等方式构建更开放的层状结构,可在一定程度上提高Ti₃C₂T_x电极材料的电化学性能。Li等^[30]利用KOH置换并高温退火的方式去除-F和-OH,将质量比电容从244 F·g⁻¹提升至517 F·g⁻¹;Tang等^[31]用浓H₂SO₄对Ti₃C₂T_x打孔,得到具有多孔结构的Ti₃C₂T_x薄膜,使其兼具高的体积比电容和倍率性能(10 000 mV·s⁻¹时的比电容为208 F·cm⁻³)。然而,高温处理或氧化打孔的方式容易造成Ti₃C₂T_x发生不可逆的氧化,反而损害其电化学性能^[32]。

当2D材料Ti₃C₂T_x转变为量子点时,在继承原来固有点的同时,会具有更高的比表面积和强大的量子限域效应等优点^[33-34]。我们采用水热法裁剪

Ti₃C₂T_x,制备了量子点/纳米片复合的0D/2D Ti₃C₂T_x膜(QDT),有效减轻了Ti₃C₂T_x重堆叠导致离子传输缓慢的问题。用多种手段表征了材料的结构和形貌,并通过循环伏安法、恒电流充放电法等测试了样品的电化学性能。QDT在酸性电解质中表现出高的比电容和倍率性能,5 mV·s⁻¹时的质量比电容为338 F·g⁻¹,2 000 mV·s⁻¹时的电容保持率达到46%。组装的对称电容器在功率密度为107 W·kg⁻¹时所能达到的最大能量密度为12 Wh·kg⁻¹,并且在循环10 000次后具有87%的电容保持率。该工作为制备具有优异电化学性能的Ti₃C₂T_x膜电极材料提供了一种有效的方法。

1 实验部分

1.1 Ti₃C₂T_x分散液的制备

采用MILD(minimal intensive layer delamination)法^[35]从Ti₃AlC₂(400目,98%,吉林一一科技)中选择性刻蚀掉Al层后得到Ti₃C₂T_x。具体来说,将1 g LiF(AR,Sigma-Aldrich)和20 mL 9 mol·L⁻¹ HCl(AR,国药)加入100 mL的聚四氟乙烯反应釜中,磁力搅拌5 min使其充分溶解。之后,将1 g Ti₃AlC₂缓慢加入上述混合溶液中,置于40 ℃恒温油浴锅中,并在搅拌下反应24 h。24 h后,将反应产物用去离子水在5 000 r·min⁻¹转速下离心洗涤10 min,倒去上清液,将黏土状沉淀重新加水分散,重复5~6次,直至上清液颜色呈现墨绿色,pH达到6左右。将最后一次洗涤的沉淀重新分散到100 mL去离子水中,用细胞破碎仪以260 W的功率在冰水浴中破碎1 h,得到的分散液再次以3 500 r·min⁻¹的转速离心1 h后,收集上层悬浮液,得到分散性良好的Ti₃C₂T_x胶体分散液,质量浓度约为2 mg·mL⁻¹。

1.2 QDT及其支撑膜的制备

QDT的制备流程如图1所示。取适量海藻酸钠(SA)粉末(AR,阿拉丁)与浓度为2 mg·mL⁻¹的Ti₃C₂T_x分散液混合,其中SA和Ti₃C₂T_x的质量比为1:1,充分搅拌2 h使SA完全溶解。将混合液置于100 mL聚四氟乙烯反应釜中,并在100 ℃下水热反应一定时间(0、2、4 h),反应结束后,用离心机以5 000 r·min⁻¹转速离心10 min,收集下层沉淀,重新加水分散,得到Ti₃C₂T_x纳米片、量子点和SA的混合分散液。根据水热时间的不同,将产物分别标记为QDT-0、QDT-2和QDT-4,未用SA处理的标记为Ti₃C₂T_x。

采用真空抽滤的方法,用混合纤维素滤膜真空

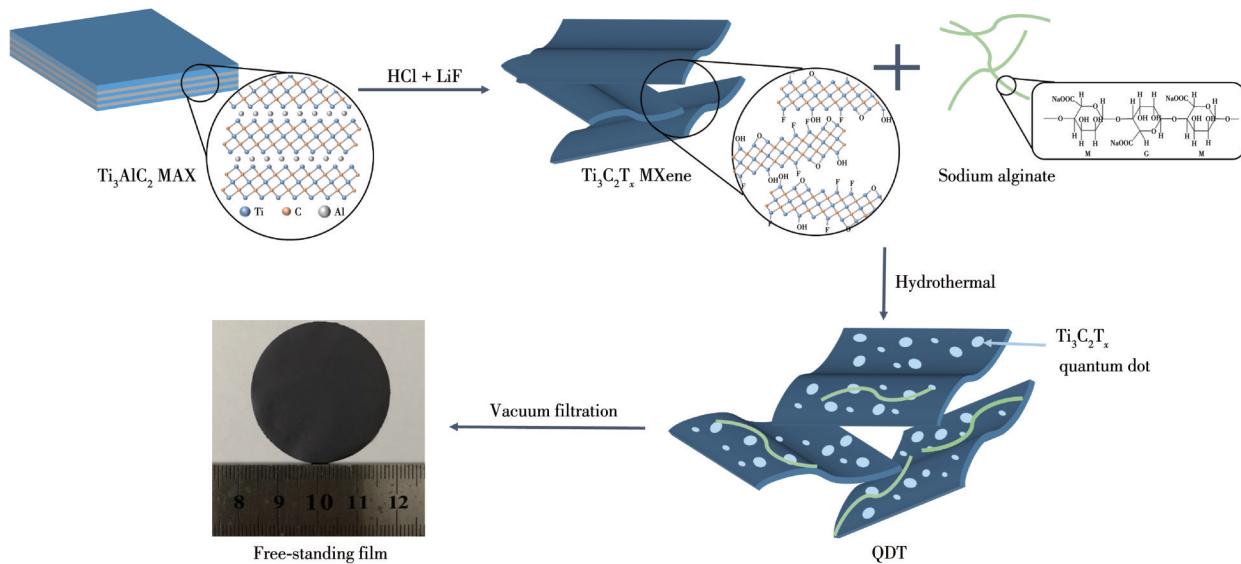


图1 QDT及其自支撑膜电极的制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of QDT and its freestanding film electrode

抽滤一定量分散液,得到负载量约为 $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的薄膜,于真空烘箱中在室温条件下充分干燥12 h后,将薄膜从基底滤膜上揭下,得到具有一定机械强度和柔韧性的自支撑膜。

1.3 材料表征

用X射线衍射仪(XRD, 浩元仪器DX-2700H)表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层状结构, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源(波长为0.154 178 nm),工作电压40 kV,工作电流30 mA,扫描区间 $5^\circ\sim25^\circ$,步进角度0.03°。用纳米粒径电位分析仪(Zetasizer Nano-ZS90, Malvern Panalytical)表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的动态粒径分布和 ζ 电位。用荧光分光光度计(Hitachi F-4700)表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的荧光性质,激发波长320~430 nm。用 $\text{Al K}\alpha$ 射线源的X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)分析元素组成和价态,并用XPSPEAK分析数据。

1.4 电化学性能测试

首先,为得到测试用的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜电极,将干燥的薄膜冲压成直径为8 mm的小圆片。电化学测试在Biologic VMP-3电化学工作站上进行。在三电极系统中,工作电极为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜或QDT膜,对电极为石墨,参比电极为 Ag/AgCl 电极,电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 。循环伏安法(CV)的电压区间为 $-0.7\sim0.3$ V,扫速为 $5\sim2\ 000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在恒电流充放电(GCD)测试中,电流密度为 $0.5\sim10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,电压区间为 $-0.7\sim0.3$ V。在电化学阻抗谱(EIS)中,频率范围为100 kHz~10 mHz,振幅为5 mV。三电极体系的比电容由公式1计算得到:

$$C = \frac{\int idU}{\Delta Umv} \quad (1)$$

其中,C是质量比电容($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$),i是电流(A),U是电位(V), ΔU 是电压窗口(V),v是扫速($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$),m是电极活性物质的质量(g)。

在两电极体系中,以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液为电解液,采用2个相同的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 或QDT膜电极,并用纤维素滤纸为隔膜,构成对称电容器。CV在0~1 V区间内, $5\sim100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下测试。GCD测量的电流密度为 $0.5\sim10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,电压区间在0~1 V。在 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下进行10 000次CV循环测量。

两电极体系的比电容计算公式同式1,其中m为2个电极活性物质的总质量。

两电极体系的能量密度和功率密度的计算公式如下:

$$E = \frac{C(\Delta U)^2}{7.2} \quad (2)$$

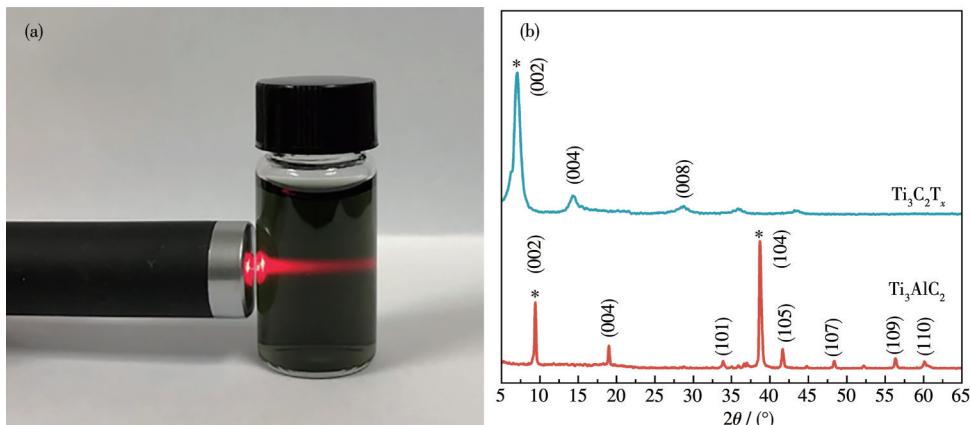
$$P = \frac{3\ 600Ev}{\Delta U} \quad (3)$$

其中,E是能量密度($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),P是功率密度($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 QDT的制备与表征

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液的制备流程如图1所示。如图2a所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液在红外线照射下显示出明显的丁铎尔现象,证明其为分散性良好的胶体。图2b的

图2 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液的丁铎尔现象; (b) Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的XRD图Fig.2 (a) Tyndall phenomenon of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dispersion; (b) XRD patterns of Ti_3AlC_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

XRD图中, Ti_3AlC_2 于约39°的(104)晶面峰消失, 约9.5°的(002)晶面峰在刻蚀后由于 Li^+ 和水的插入减小至7.0°, 说明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的成功刻蚀。

以SA为引发剂, 水热处理 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 得到QDT(图1)。采用XPS分析水热前后的化学结构变化。图S1(Supporting information)为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT-2的C1s、O1s和Ti2p谱图及其分峰结果。QDT-2的C1s谱图中检测到C=O特征峰(287.0 eV)。相比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, QDT-2的 TiO_2 峰(529.9 eV)在O1s谱图中的占比升高, 表明水热过程中发生了一定程度的氧化;同时, Ti2p谱图没有发生明显变化, 表明水热处理后仍然维持 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的本征结构^[36], 值得注意的是, 部分氧化没有造成电化学性能的损失, 这将在后文中展现。QDT-2的O1s谱图中还出现了一COOH峰(533.3 eV), 表明SA与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 因存在较强的相互作用而吸附于其上。

通过动态光散射(DLS)分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT的尺寸分布(图3a、3b)。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的平均尺寸为221.8 nm, QDT-0的尺寸增加至378.5 nm, 推测SA分子链的羧基和羟基与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上的氧官能团形成氢键, 使纳米片发生聚集, 从而增加表观粒径^[37]。水热后, QDT-2的尺寸分布在11.7和122.4 nm处, 平均尺寸为93.0 nm, 这说明在水热条件下, SA能够裁剪 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片, 使大片的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 尺寸减小, 并形成小尺寸的量子点。

推测裁剪机理如下(图S2): SA是一种天然多糖, 由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸2种单元连接而成, 含有大量的羧基和羟基^[38], 这些基团可以作为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片断裂的引发剂; SA链上的羧基与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 边缘Ti原子的配位键削弱Ti—C键的强度,

SA和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的官能团间的氢键减弱相邻纳米片间的范德华力, 最终导致外层的剥离以及Ti—C键的断裂; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的缺陷也会成为SA的攻击位点^[39], 经多次剪切, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 最终断裂成小尺寸的量子点; 丰富的表面官能团使纳米片和量子点之间存在强的相互作用, 形成量子点/纳米片的0D/2D复合结构, 结构的完整性有利于电荷传递, 吸附的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 量子点可以提供更多的离子吸附位点。此外, 大片尺寸减小至122.4 nm, 可以缩短离子传输路径, 促进离子传输^[25,40]。进一步延长水热时间至4 h, 所得QDT-4的平均尺寸为114.5 nm, 小片的尺寸在20 nm左右, 大于QDT-2的尺寸, 这可能是由于裁剪过度形成的具有较高表面能的更小尺寸量子点更容易重新聚集^[41]。

为了进一步验证QDT-2的量子点特性, 研究了样品的光学性质。如图3c、3d和图S3所示, 在320~430 nm范围内的不同激发波长下测试了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT的荧光发射光谱, 4个样品都存在一个发射峰, 发射波长从361 nm位移至505 nm, 不随样品改变而改变, 这可能是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在制备过程中部分氧化产生的缺陷导致的^[42]; 此外, 当激发波长为320 nm时, 仅QDT-2存在发射波长为426 nm的发射峰, 且在340 nm的激发波长处显示出最高的发射强度, 这与碳点和石墨烯点类似, 展现了量子点典型的荧光发射特性, 来源于量子尺寸效应^[43]。值得注意的是, QDT-4没有出现量子点的典型光谱, 与其DLS结果相呼应, 同样可归因于量子点的重新聚集。

用XRD表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜及QDT膜的层状结构。如图4a所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)晶面峰位于7.02°, 对应层间距为1.25 nm, 而QDT-0的(002)晶面峰移动至

6.39°, 对应层间距为1.38 nm, 说明混合过程中SA可吸附于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之上。QDT-2的(002)晶面峰在6.59°, 对应层间距为1.34 nm, QDT-4的层间距进一步减小至1.29 nm, 但仍大于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距。在10°~25°区间(图4b), 在SA处理后, 出现了一个属于SA的弥散峰^[38], 证明了膜中存在SA, 且随着水热时间的增

加, 该峰强度逐渐减小, 表明水热处理在一定程度上减弱了SA与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的吸附作用, 这可能是生成的量子点附着在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上所致。 ζ 电位的变化与XRD相符合(图4c): QDT-0由于富羟基和羧基的SA插层, ζ 电位降低, 水热后, QDT-2和QDT-4片上吸附的SA减少导致 ζ 电位升高。

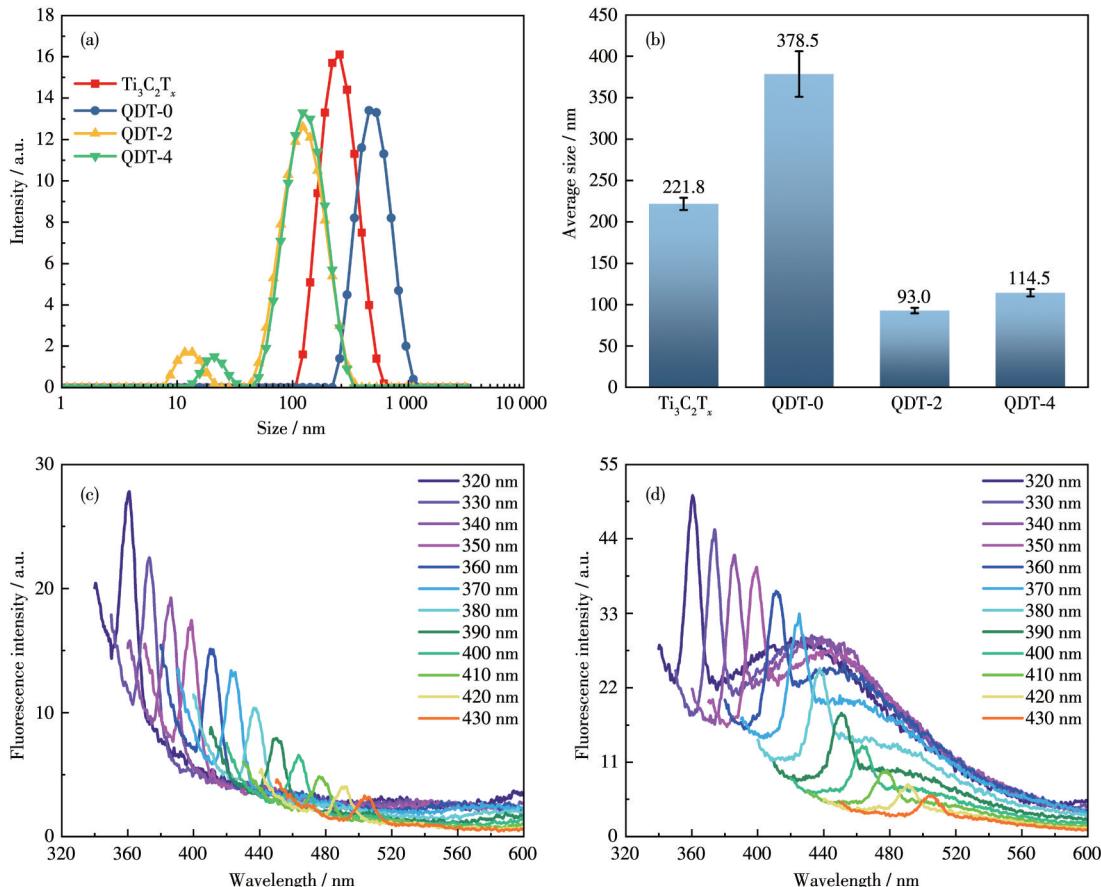


图3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT的(a) DLS粒径分布和(b)平均粒径; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(d) QDT-2的荧光光谱

Fig.3 (a) DLS size distributions and (b) average sizes of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and QDT; Fluorescence spectra of (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and (d) QDT-2

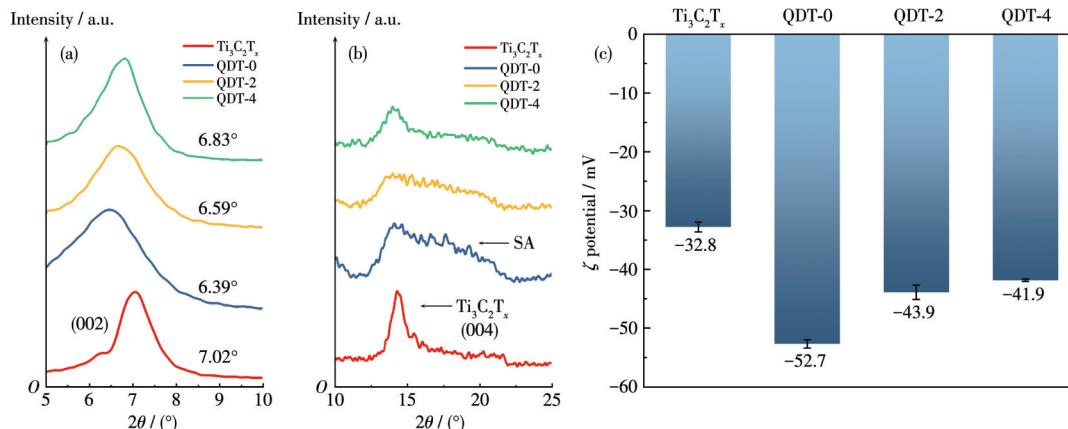


图4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT的(a,b) XRD图和(c) ζ 电位

Fig.4 (a, b) XRD patterns and (c) ζ potentials of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and QDT

2.2 电化学性能表征

基于上述结果可知,水热处理引入了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 量子点,并显著减小了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的尺寸。若将QDT膜作为电极材料,有望在膜内引入更多的离子吸附位点和更短的离子传输路径,从而增强电化学性能。为验证这一猜想,以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为电解质,在三电极系统中测试 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜和QDT膜电极的电化学性能。图5a分别为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、QDT-0、QDT-2和QDT-4在扫速为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的CV曲线。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜

和QDT膜在-0.4 V处出现一对氧化还原峰,表现出明显的赝电容行为,这来源于表面含氧官能团的可逆质子化^[9]导致的Ti元素的氧化还原^[8]。其中,QDT-2和QDT-4在-0.2 V处出现第2对氧化还原峰,其可能来源于部分氧化产生的 TiO_2 的电荷转移行为^[44]。QDT-2和QDT-4的CV矩形区域面积仍略大于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT-0,说明部分氧化对电容没有明显影响。当扫速升高至 $2000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,CV形状明显偏离低扫速下的形状,此时QDT-2的积分面积显著大

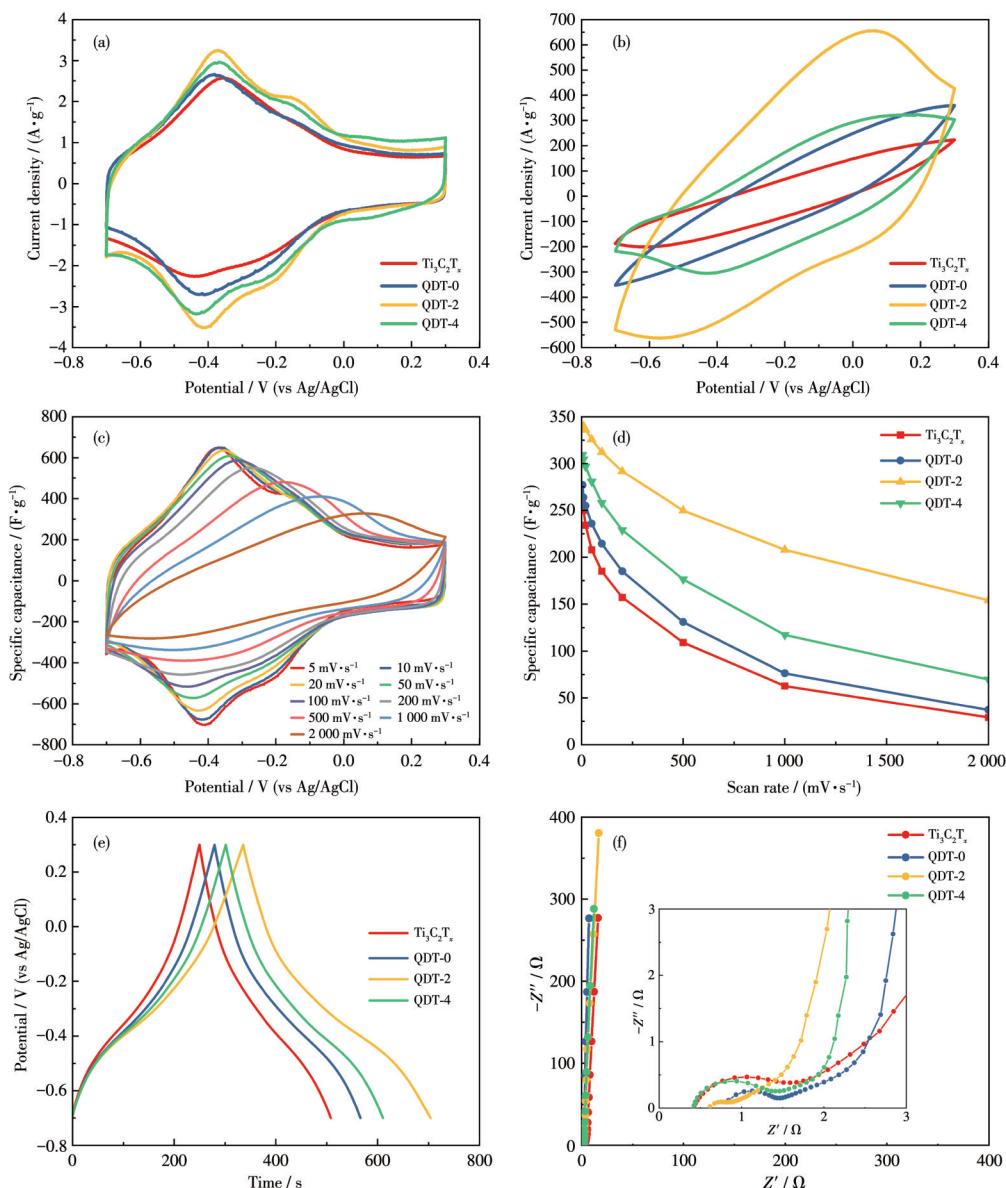


图5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT在(a) $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、(b) $2000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的CV曲线;(c) QDT-2在不同扫速的CV曲线; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和QDT(d)在不同扫速下的比电容、(e)在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的GCD曲线、(f)Nyquist图(插图:相应的放大图)

Fig.5 CV curves at (a) $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and (b) $2000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and QDT; (c) CV curves at different scan rates of QDT-2; (d) Specific capacitance at different scan rates, (e) GCD curves at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and (f) Nyquist plots (Inset: corresponding enlarged plot) of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and QDT

于其余样品,说明QDT-2在高扫速下有最大的比电容(图5b)。图5c为QDT-2在不同扫速下的CV曲线,显示了其优秀的倍率性能。根据CV曲线计算样品的比电容,如图5d所示, $Ti_3C_2T_x$ 、QDT-0、QDT-2和QDT-4在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 低扫速下的比电容分别为268、277、338和 $309\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$;当扫速提升至 $2\,000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,比电容分别降低至29、37、154和 $70\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,其容量保持率分别为11%、13%、46%和23%。推测QDT-0的性能提高源于增加的层间距;由于更多的离子吸附位点和更短的离子传输路径,QDT-2具有最大的比电容和最好的倍率性能;可能由于量子点聚集导致离子吸附位点减少,QDT-4相比QDT-2性能有所降低。图5e为不同样品在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的GCD曲线,非线性的充放电曲线显示了 $Ti_3C_2T_x$ 的赝电容性质,充放电曲线的对称性体现了其可逆性;其中,QDT-2的充放电时间最长,表明其有最大的比电

容。并且,不同电流密度的GCD曲线展现了QDT-2优异的倍率能力(图S4),与CV曲线结果一致。

为深入分析离子和电子的传输行为,对4种样品进行了EIS分析。如图5f的Nyquist图所示,曲线和横轴的交点为等效串联电阻(ESR)。4个样品的ESR均小于 1Ω ,说明 $Ti_3C_2T_x$ 和QDT具有高的电子导电性。高频区的半圆对应电荷转移电阻(R_{ct}),QDT-2有最小的半圆,表明其电荷转移电阻最小。4个样品在低频区的直线均接近于垂直,都表现出典型的电容行为。Bode图(图S5)中,弛豫时间可以从相角为 -45° 时对应的频率计算。QDT-2的弛豫时间最短,为 0.39 s , $Ti_3C_2T_x$ 的弛豫时间最长(1.05 s)。弛豫时间越短,表明其充放电速率越快,倍率性能越好;因此,离子在QDT-2中具有最快的传输动力学。

为了评估QDT-2在实际应用中的可能性,组成了QDT-2对称电容器。图6a为QDT-2对称电容器

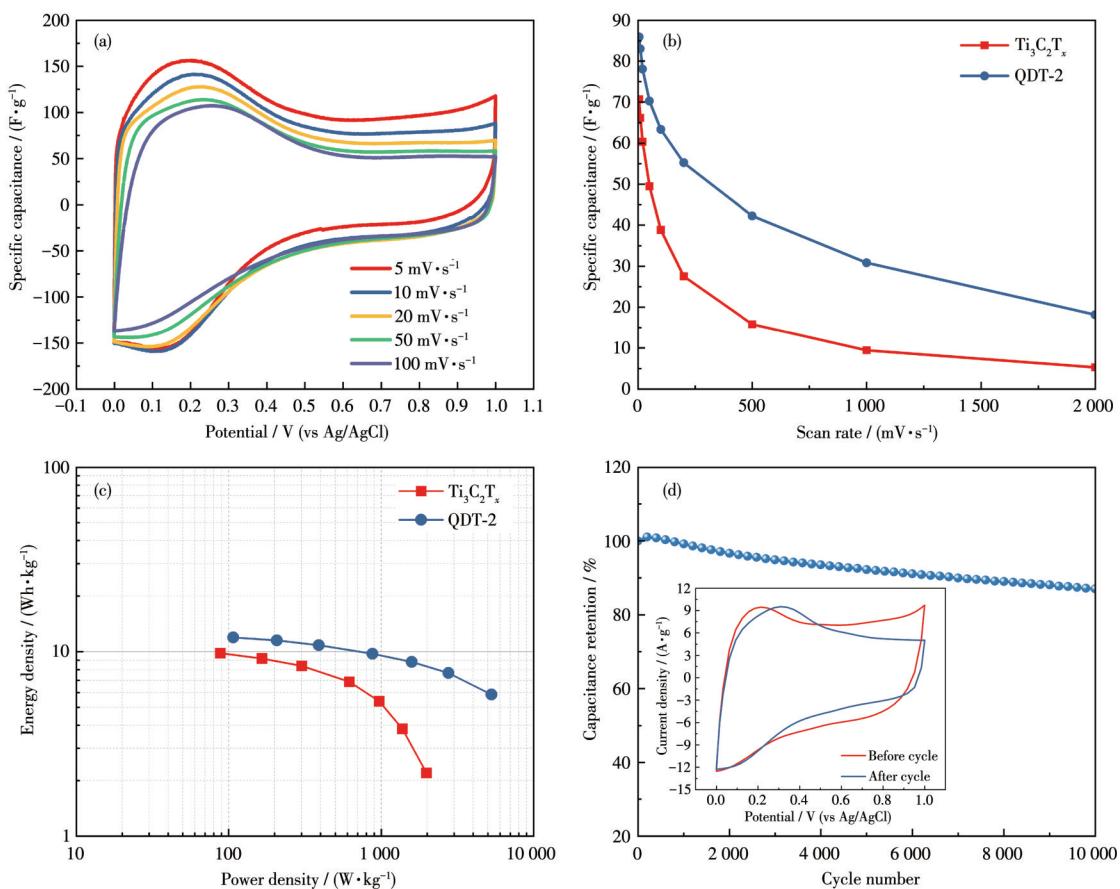


图6 (a) QDT-2对称电容器在不同扫速的CV曲线; $Ti_3C_2T_x$ 对称电容器和QDT-2对称电容器的(b)不同扫速的比电容和(c)Ragone图;(d)QDT-2对称电容器的循环稳定性(插图:循环前后的CV曲线)

Fig.6 (a) CV curves at different scan rates of QDT-2 symmetric capacitor; (b) Specific capacitance at different scan rates and (c) Ragone plot of $Ti_3C_2T_x$ symmetric capacitor and QDT-2 symmetric capacitor; (d) Cycling stability of QDT-2 symmetric capacitor (Inset: CV curves before and after cycle)

在不同扫速下的CV曲线;与三电极体系相同,对称电容器的CV曲线仍有一对高度对称的氧化还原峰,并且,当扫速从 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升至 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,曲线没有明显变形,展现了优秀的倍率性能。图S6为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称电容器的CV曲线, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时曲线已经发生明显的变形。不同扫速的质量比电容如图6b所示,QDT-2对称电容器在扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的比电容为 $86\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的比电容维持在 $63\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称电容器的比电容从 $71\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)迅速降低至 $39\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$),可见QDT-2对称电容器在高扫速下能维持更高的性能。图S7为QDT-2对称电容器的GCD曲线, $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量可达到 $216\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图6c为对称电容器的能量密度和功率密度,在功率密度为 $107\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,能量密度达到 $12\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,当功率密度在 $5.3\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可实现的能量密度为 $6\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。相比之下,在高功率密度时 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对称电容器的能量密度迅速降低。此外,QDT-2对称电容器在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下循环10 000次后仍保持良好的循环稳定性,容量保持率为87%(图6d)。

3 结 论

通过 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和SA共混水热的方法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 量子点,形成量子点吸附于纳米片的0D/2D复合膜结构(QDT),增加了离子吸附位点的数量。此外,水热反应也减小了纳米片尺寸,缩短了离子传输路径。QDT-2具有最高的比电容和出色的倍率性能,在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时比电容为 $338\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $2\,000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 仍有 $154\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,电容保持率达46%。基于QDT-2的对称电容器有良好的循环性能(10 000次循环后仍可保持87%的质量比电容),功率密度为 $107\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其能量密度达到 $12\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本工作为制备用于高性能赝电容储能的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料提供了一种新的思路。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv. Mater.*, **2014**, *26*(7):992-1005
- [2] Xiong D B, Li X F, Bai Z M, Lu S G. Recent Advances in Layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for Electrochemical Energy Storage. *Small*, **2018**, *14*(17):1703419
- [3] Nasrin K, Sudharshan V, Subramani K, Sathish M. Insights into 2D/2D MXene Heterostructures for Improved Synergy in Structure toward Next-Generation Supercapacitors: A Review. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(18):2110267
- [4] Kumar K S, Choudhary N, Jung Y, Thomas J. Recent Advances in Two-Dimensional Nanomaterials for Supercapacitor Electrode Applications. *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*(2):482-495
- [5] Ma H Y, Chen H W, Wu M M, Chi F Y, Liu F, Bai J X, Cheng H H, Li C, Qu L T. Maximization of Spatial Charge Density: An Approach to Ultrahigh Energy Density of Capacitive Charge Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(34):14541-14549
- [6] Brown M A, Goel A, Abbas Z. Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(11):3790-3794
- [7] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*(5):1597-1614
- [8] Lukatskaya M R, Bak S M, Yu X Q, Yang X Q, Barsoum M W, Gogotsi Y. Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using *In Situ* X-ray Absorption Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*(15):1500589
- [9] Hu M M, Li Z J, Hu T, Zhu S H, Zhang C, Wang X H. High-Capacitance Mechanism for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene by *In Situ* Electrochemical Raman Spectroscopy Investigation. *ACS Nano*, **2016**, *10*(12):11344-11350
- [10] Toupin M, Brousse T, Belanger D. Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*(16):3184-3190
- [11] Augustyn V, Come J, Lowe M A, Kim J W, Taberna P L, Tolbert S H, Abruna H D, Simon P, Dunn B. High-Rate Electrochemical Energy Storage through Li^+ Intercalation Pseudocapacitance. *Nat. Mater.*, **2013**, *12*(6):518-522
- [12] Lukatskaya M R, Dunn B, Gogotsi Y. Multidimensional Materials and Device Architectures for Future Hybrid Energy Storage. *Nat. Commun.*, **2016**, *7*:12647
- [13] Choi D, Blomgren G E, Kumta P N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*(9):1178-1182
- [14] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z F, Zhao M Q, Shpigel N, Levi M D, Halim J, Taberna P L, Barsoum M W, Simon P, Gogotsi Y. Ultra-High-Rate Pseudocapacitive Energy Storage in Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *Nat. Energy*, **2017**, *2*(8):17105
- [15] Chen H W, Wen Y Y, Qi Y Y, Zhao Q, Qu L T, Li C. Pristine Titanium Carbide MXene Films with Environmentally Stable Conductivity and Superior Mechanical Strength. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *30*(5):1906996
- [16] Shin H, Eom W, Lee K H, Jeong W, Kang D J, Han T H. Highly Electroconductive and Mechanically Strong $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Fibers Using a Deformable MXene Gel. *ACS Nano*, **2021**, *15*(2):3320-3329
- [17] Lee G S, Yun T, Kim H, Kim I H, Choi J, Lee S H, Lee H J, Hwang H S, Kim J G, Kim D W, Lee H M, Koo C M, Kim S O. Mussel

- Inspired Highly Aligned $Ti_3C_2T_x$ MXene Film with Synergistic Enhancement of Mechanical Strength and Ambient Stability. *ACS Nano*, **2020**, *14*(9):11722-11732
- [18]Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, **2011**, *23*(37):4248-4253
- [19]Naguib M, Mashtalar O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*, **2012**, *6*(2):1322-1331
- [20]Ng V M H, Huang H, Zhou K, Lee P S, Que W X, Xu J Z, Kong L B. Recent Progress in Layered Transition Metal Carbides and/or Nitrides (MXenes) and Their Composites: Synthesis and Applications. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(7):3039-3068
- [21]Garg R, Agarwal A, Agarwal M. A Review on MXene for Energy Storage Application: Effect of Interlayer Distance. *Mater. Res. Express*, **2020**, *7*(2):022001
- [22]Mu X P, Wang D S, Du F, Chen G, Wang C Z, Wei Y J, Gogotsi Y, Gao Y, Dall'Agnese Y. Revealing the Pseudo-Intercalation Charge Storage Mechanism of MXenes in Acidic Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(29):1902953
- [23]Ghidiu M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, Gogotsi Y, Barsoum M W. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘Clay’ with High Volumetric Capacitance. *Nature*, **2014**, *516*(7529):78-81
- [24]Simon P, Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.*, **2008**, *7*(11):845-854
- [25]Zhao M Q, Ren C E, Ling Z, Lukatskaya M R, Zhang C F, Van Aken K L, Barsoum M W, Gogotsi Y. Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*(2):339-345
- [26]Kayali E, VahidMohammadi A, Orangi J, Beidaghi M. Controlling the Dimensions of 2D MXenes for Ultrahigh-Rate Pseudocapacitive Energy Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(31): 25949-25954
- [27]Chen J Z, Chen M F, Zhou W J, Xu X W, Liu B, Zhang W Q, Wong C P. Simplified Synthesis of Fluoride-Free $Ti_3C_2T_x$ via Electrochemical Etching toward High-Performance Electrochemical Capacitors. *ACS Nano*, **2022**, *16*(2):2461-2470
- [28]Li S, Shi Q, Li Y, Yang J, Chang T H, Jiang J W, Chen P Y. Intercalation of Metal Ions into $Ti_3C_2T_x$ MXene Electrodes for High-Areal-Capacitance Microsupercapacitors with Neutral Multivalent Electrolytes. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(40):2003721
- [29]Ren C E, Zhao M Q, Makaryan T, Halim J, Boota M, Kota S, Anasori B, Barsoum M W, Gogotsi Y. Porous Two-Dimensional Transition Metal Carbide (MXene) Flakes for High-Performance Li-Ion Storage. *ChemElectroChem*, **2016**, *3*(5):689-693
- [30]Li J, Yuan X T, Lin C, Yang Y Q, Xu L, Du X, Xie J L, Lin J H, Sun J L. Achieving High Pseudocapacitance of 2D Titanium Carbide (MXene) by Cation Intercalation and Surface Modification. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*(15):1602725
- [31]Tang J, Mathis T, Zhong X W, Xiao X, Wang H, Anayee M, Pan F, Xu B M, Gogotsi Y. Optimizing Ion Pathway in Titanium Carbide MXene for Practical High-Rate Supercapacitor. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *11*(4):2003025
- [32]Habib T, Zhao X F, Shah S A, Chen Y X, Sun W M, An H, Lutkenhaus J L, Radovic M, Green M J. Oxidation Stability of $Ti_3C_2T_x$ MXene Nanosheets in Solvents and Composite Films. *npj 2D Mater. Appl.*, **2019**, *3*(8):1-6
- [33]Shao B B, Liu Z F, Zeng G M, Wang H, Liang Q H, He Q Y, Cheng M, Zhou C Y, Jiang L B, Song B. Two-Dimensional Transition Metal Carbide and Nitride (MXene) Derived Quantum Dots (QDs): Synthesis, Properties, Applications and Prospects. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(16):7508-7535
- [34]Xiao Z B, Li Z L, Li P Y, Meng X P, Wang R H. Ultrafine Ti_3C_2 MXene Nanodots-Interspersed Nanosheet for High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **2019**, *13*(3):3608-3617
- [35]Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, Lelyukh P, Clark L, Sin S, Gogotsi Y. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene). *Chem. Mater.*, **2017**, *29*(18):7633-7644
- [36]Cai G N, Yu Z Z, Tong P, Tang D P. Ti_3C_2 MXene Quantum Dot-Encapsulated Liposomes for Photothermal Immunoassays Using a Portable Near-Infrared Imaging Camera on a Smartphone. *Nanoscale*, **2019**, *11*(33):15659-15667
- [37]Hu W J H, Xie L, Zeng H B. Novel Sodium Alginate-Assisted MXene Nanosheets for Ultrahigh Rejection of Multiple Cations and Dyes. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, *568*:36-45
- [38]Zong L, Li M J, Li C X. Bioinspired Coupling of Inorganic Layered Nanomaterials with Marine Polysaccharides for Efficient Aqueous Exfoliation and Smart Actuating Hybrids. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(10):1604691
- [39]Xia F J, Lao J C, Yu R H, Sang X H, Luo J Y, Li Y, Wu J S. Ambient Oxidation of Ti_3C_2 MXene Initialized by Atomic Defects. *Nanoscale*, **2019**, *11*(48):23330-23337
- [40]Yan J, Ren C E, Maleski K, Hatter C B, Anasori B, Urbankowski P, Sarycheva A, Gogotsi Y. Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*(30):1701264
- [41]Wei J J, Wang G, Zhang Y J, Wang S P, Zhao W Y, Liu Q H, Liu C C, Zhao X L, Yang X W. Proton-Induced Fast Preparation of Size-Controllable MoS_2 Nanocatalyst towards Highly Efficient Water Electrolysis. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*(3):1191-1196
- [42]Zhang L X, Su W T, Shu H B, Lü T, Fu L, Song K X, Huang X W, Yu J H, Lin C T, Tang Y P. Tuning the Photoluminescence of Large $Ti_3C_2T_x$ MXene Flakes. *Ceram. Int.*, **2019**, *45*(9):11468-11474
- [43]Zhang Q X, Sun Y, Liu M L, Liu Y. Selective Detection of Fe^{3+} Ions Based on Fluorescence MXene Quantum Dots via a Mechanism Integrating Electron Transfer and Inner Filter Effect. *Nanoscale*, **2020**, *12*(3):1826-1832
- [44]Wang J, Polleux J, Lim J, Dunn B. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO_2 (Anatase) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(40):14925-14931