

一步水热合成具有高优异性能的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线/ $Ti_3C_2T_x$ 纳米片复合材料用于超级电容器的相关研究

张亚静, 李 璐*

哈尔滨师范大学, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年9月24日; 录用日期: 2022年10月18日; 发布日期: 2022年10月25日

摘 要

近年来, 超级电容器作为功率型能源储存装置因具有高功率密度、快速充放电速率、长循环寿命等优点, 备受研究者的关注, 其优异性能的关键在于电极材料的选择。目前, $W_{18}O_{49}$ 纳米结构被誉为最有潜力的超级电容器电极材料。本文通过一步水热法成功合成海胆状的 $W_{18}O_{49}$ 纳米结构, 并在此基础上进一步合成 $W_{18}O_{49}$ 纳米线/ $Ti_3C_2T_x$ 纳米片复合材料。该材料不仅提高了 $W_{18}O_{49}$ 纳米结构的导电性, 同时抑制 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的堆叠, 从而显示出极好的储存性能。扫速为 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 其比电容值为 $410\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 扫速在 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 其比容量为 $349\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环8000次的循环保持率为88%, 有着优异的循环稳定性。本工作探究了复合材料作为超级电容器电极优越的电化学性能, 为其在电化学储能器件中的应用提供了新的方向。

关键词

超级电容器, $W_{18}O_{49}$ 纳米线, $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 复合电极材料

One-Step Hydrothermal Synthesis of $W_{18}O_{49}$ NWs/ $Ti_3C_2T_x$ Nanosheets Composites with Superior Performance for Advanced Supercapacitors

Yajing Zhang, Lu Li*

Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

*通讯作者。

文章引用: 张亚静, 李璐. 一步水热合成具有高优异性能的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线/ $Ti_3C_2T_x$ 纳米片复合材料用于超级电容器的相关研究[J]. 材料科学, 2022, 12(10): 989-997. DOI: 10.12677/ms.2022.1210110

Abstract

In recent years, as a power-based energy storage device, supercapacitors have attracted researchers' attention due to their advantages such as higher power density, fast charge and discharge rate and long cycle life. The key to their excellent performance lies in the selection of electrode materials. At present, $W_{18}O_{49}$ nanostructures are regarded as the most potential electrode material for supercapacitors. In this paper, sea urchin-like $W_{18}O_{49}$ nanostructures were successfully synthesized by one-step hydrothermal method, and $W_{18}O_{49}$ NWs/ $Ti_3C_2T_x$ nanosheets composites were further synthesized on this basis. This material not only improves the electrical conductivity of $W_{18}O_{49}$ nanostructures, but also inhibits the stacking of $Ti_3C_2T_x$ nanosheets, thus showing excellent storage performance. When the sweep speed is $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, the specific capacitance value is $410\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; When the sweep speed is $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, the specific capacity is $349\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Under the current density of $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, the cycle retention rate of 8000 cycles is 88%, which has excellent stability. This work explores the superior electrochemical performance of composite materials as electrodes for supercapacitors and provides a new direction for their application in electrochemical energy storage devices.

Keywords

Supercapacitor, $W_{18}O_{49}$ NWs, $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ Composite Electrode Material

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于化石能源的日益消耗导致人类面临着严重的能源危机问题, 为改善这种情况, 风能、水能和太阳能等可再生能源不断被开发利用, 但这种能源是间歇性的, 不能满足能源的持续供应. 基于这种情况, 储能装置的开发便起着至关重要的作用[1] [2]. 近年来, 超级电容器(SC)作为一种储能装置, 由于其循环寿命长、高功率密度、快速充电和放电过程, 已经引起了研究人员的广泛关注[3] [4] [5] [6]. 但它们的能量密度仍然远低于锂离子电池, 致使超级电容器不能被广泛地应用. 因此, 为了提高能量密度, 开发性能良好的电极材料便成为超级电容器领域的核心. 过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、导电聚合物和金属有机框架等材料都被广泛用于超级电容器电极材料的研究.

WO_{3-x} 作为一种典型的过渡金属氧化物, 它主要包括 $WO_{2.72}(W_{18}O_{49})$ 、 $WO_{2.8}(W_5O_{14})$ 和 $WO_{2.9}(W_{20}O_{58})$ 三大类. 其中, 单斜相 $W_{18}O_{49}$ 由于其较大的氧缺陷、较高的理论电容值和简单的合成方法而成为超级电容器领域中极具吸引力的候选材料[7] [8] [9]. 到目前为止, $W_{18}O_{49}$ 纳米结构的制备包括 $W_{18}O_{49}$ 纳米棒[10]、 $W_{18}O_{49}$ 纳米线[11]和具有 3D 海胆状纳米结构的 $W_{18}O_{49}$ [12]. 虽然, $W_{18}O_{49}$ 具有多种独特的晶体结构被认为是非常理想的电极材料, 但其相比于其他过渡金属氧化物仍存在导电性低、应用在酸性电解液中, 由于 H^+ 的嵌入脱出致使循环稳定性变差, 并且工作电压窗口受限, 进而降低能量密度等诸如此类的问题也是不容忽视的. 为改善这些情况, 研究者们选择一些导电性良好的 2D 材料作为一种导电基底与之复合, 例如石墨烯[13]、聚苯胺[14]、 MoS_2 [15]等. 但遗憾的是, $Ti_3C_2T_x$ 纳米片作为 2D 纳米材料家族

的新成员, 虽具有良好的导电性, 但关于 $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 复合材料作为超级电容器电极材料的报道却很少。 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片具有良好的导电性、强的亲水性等独特特点, 但它也和其他 2D 材料一样容易堆叠。毫无疑问, 在超级电容器中, 纳米片之间自堆叠会大大降低电解质与电极材料接触的有效比表面积, 阻碍电解质离子的渗透和传输, 从而导致容量降低, 限制其实际应用。最有效和最常用的方法是将 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片与其他活性材料复合, 如过渡金属氧化物、导电聚合物和碳基材料等。

因此, 本文通过一步水热法成功合成 $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 复合材料。由于 $W_{18}O_{49}$ 纳米线和 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片之间的协同作用, $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 复合材料显示出较高的电化学性能。简单地说, 复合电极在 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的比电容为 $410\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这项工作表明, 复合材料中 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片作为一种导电基底可提高 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的导电性, 而 $W_{18}O_{49}$ 纳米线也会使 $Ti_3C_2T_x$ 具有更高的理论容量值, 达到“一石二鸟”的双重功效。因此, 此种复合材料作为超级电容器的电极材料具有显而易见的潜力。

2. 实验部分

2.1. 材料合成

试剂: 六氯化物(WCl_6)、乙醇、碳铝钽(Ti_3AlC_2)、氟化锂(LiF)、氯化锂(LiCl)、盐酸(HCl)均为分析纯, 购自于伊诺凯科技有限公司。

2.1.1. 少层 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片悬浊液的制备

在典型的合成方法中, 将 1.56 g LiF 完全溶解在 20 ml HCl 中, 并将此溶液转移到 50 ml Teflon 容器内。随后, 将 1 g Ti_3AlC_2 粉末逐步缓慢地添加到该反应釜内, 并在 38°C 恒温条件下搅拌 48 h 。直到反应结束, 获得 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片沉淀。接下来, 用 1 M HCl 和 1 M LiCl 溶液分别以 8000 rpm/min 进行离心 5 分钟清洗沉淀物三次。接着, 用去离子水清洗多次, 直到 PH 值达到 6 。当出现均匀的墨绿色悬浊液时进行收集, 即可得到少层的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片悬浊液。

2.1.2. $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 复合纳米材料的合成

通过水热法合成制备 $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 纳米复合材料。复合材料的制备过程见图 1。将 0.175 g WCl_6 和 100 mg 冷冻干燥过的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片分散在 30 ml 乙醇中, 超声 10 min 得到均匀混合溶液。然后, 将溶液送入内衬聚四氟乙烯的反压釜中, 反压釜密封并在 200°C 下保持 10 h 。在反压釜冷却至室温后, 将最终产品离心并用去离子水清洗三次。在最后一步中, 将混合物在 60°C 干燥箱下干燥过夜, 得到 $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 纳米复合材料。类似地, 纯 $W_{18}O_{49}$ 纳米结构按上述过程合成, 无需添加冷冻干燥过的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片。根据 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的用量, 将复合材料命名为 WT-100 (下面讨论中均适用)。

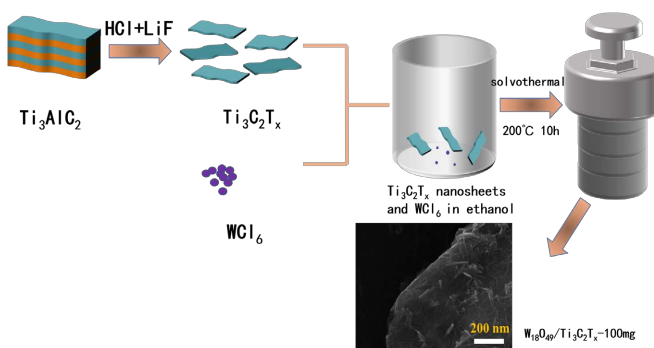


Figure 1. Synthesis flow chart of $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ nanocomposites

图 1. $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ 纳米复合材料合成流程图

2.2. 材料特性

通过 SEM (日本日立 SU70)及透射电镜(TEM, FEI, Tecnai TF20)来对材料进行表征。在 RigakuD/max2600 X 射线衍射仪上鉴定了 X 射线衍射(XRD)模式, 以证明所有样品的晶体结构和相纯度。

2.3. 电化学测量

工作电极是将活性材料($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 或 WT-100 复合材料) (80wt%)、乙炔黑(10 wt%), PVDF (10 wt%)混合在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中, 通过连续超声 50 min 后得到均匀的浆液, 然后将其涂在碳纸上, 在 60℃的真空烘箱中干燥 12 h 即可得到工作电极。使用 VMP3 电化学工作站(法国 BioLogic), 在含有 1 M H_2SO_4 电解质的三电极配置中评估电极的超级电容器性能。将涂布在碳纸上的活性材料用作工作电极, Ag/AgCl 和碳棒分别用作参比电极和对电极。通过循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和恒电流充放电(GCD)表征活性材料的电化学行为。

根据 CV 曲线和恒电流 GCD 曲线, 比电容分别使用以下方程式计算。

For CV studies:

$$C_{sp} (\text{F/g}) = \frac{\int IdV}{2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (1)$$

For GCD studies:

$$C_{sp} (\text{F/g}) = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2)$$

其中, I (单位: mA)表示施加到电极上的电流, Δt (单位: s)表示放电时间, ΔV (单位: V)表示放电工作电位范围, m (单位: mg)表示活性材料的总质量, $\int IdV$ 是 CV 曲线的积分面积, v (单位为 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)表示 CV 曲线下不同的扫描速率。

3. 结果和讨论

如见图 2(a)所示, 给出了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 WT-100 纳米复合材料的 XRD 图谱, 证明了所有样品的相纯度和晶体结构。在我们的实验中, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构的 XRD 与单斜相 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (JCPDS 文件#05-0392)相对应, 其中(010)和(020)晶面对应的角度分别为 $2\theta = 23.3^\circ$ 和 47.6° [13] [16]。图中还显示了纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱, 在 $2\theta = 5.8^\circ$ 可以很容易地观察到强峰(002)峰, 这与先前报道的其他文献中几乎一致。在 WT-100 复合材料的 XRD 图谱中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)峰不仅保留着, 而且在 23.3° 也出现了纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的(010)峰, 这可以说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的成功复合。通过 XRD 放大图可看到复合材料经过高温水热, 其内结晶水的蒸发导致典型衍射峰(002)峰相较于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 5.8° 增加到 6.5° (见图 2(b)), 对应的 d 值减小 $1.26\text{\AA}$ 。

扫描电子显微镜可呈现出每个样品的微观形貌。如见图 3(a)所示, 观察到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面是非常光滑且平坦的二维纳米片, 片与片之间有非常明显的边界。见图 3(b)显示, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构的形貌是由许多纳米线组成类似于海胆状的三维纳米结构, 这种形貌可以提供更大的比表面积。WT-100 复合材料的 SEM 如见图 3(c)所示, 与纯 3D 类海胆 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构的形貌进行比较, 可以发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的添加可以导致 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的形成, 并在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上进行生长; 相比于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片而言, 复合材料的表面更粗糙, 这也进一步证实了复合材料的成功合成。总体来说, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片作为导电基底, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线可以在其上进行生长, 使 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的导电性提高。通过透射电子显微镜进一步展示了样品的微观结构和形貌。见图 3(d)给出了 WT-100 复合材料高放大倍数下的透射电镜图, 可以观察到晶格间距为 0.38 nm , 这与单斜相 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的(010)晶面对应, 这也恰恰证明了 WT-100 复合材料的成功复合。

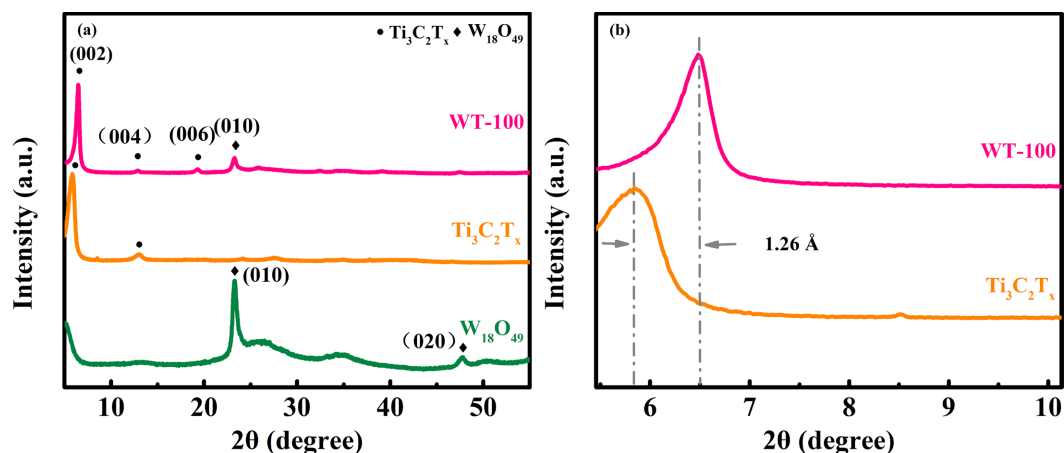


Figure 2. (a) XRD patterns of $W_{18}O_{49}$, $Ti_3C_2T_x$ and WT-100 composite materials; (b) Amplified XRD patterns of $Ti_3C_2T_x$ and WT-100 composite materials

图 2. (a) $Ti_3C_2T_x$ 、 $W_{18}O_{49}$ 和 WT-100 复合材料的 XRD 图谱; (b) $Ti_3C_2T_x$ 和 WT-100 复合材料的放大 XRD 图谱

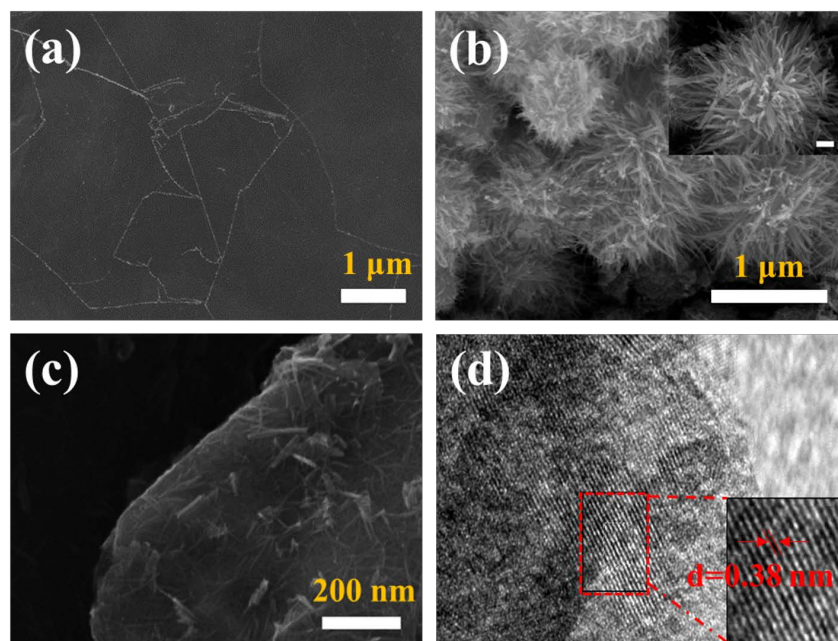
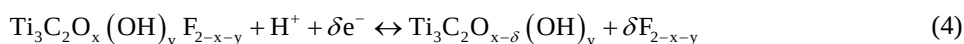


Figure 3. SEM images of (a) $Ti_3C_2T_x$ nanosheet; (b) $W_{18}O_{49}$ nanostructure; (c) WT-100; (d) TEM images of WT-100 composites at high magnification

图 3. (a) $Ti_3C_2T_x$ 纳米片; (b) $W_{18}O_{49}$ 纳米结构; (c) WT-100 的 SEM 图像; (d) WT-100 复合材料高放大倍率下的 TEM 图像

为了研究 WT-100 复合材料样品应用的可行性, 通常方法是将这些材料制成电极, 然后在三电极系统中, 选择 $1M H_2SO_4$ 作为电解质, 通过 CV、GCD 和 EIS 测试来研究材料的电化学性能, 其中 CV, GCD 测试电压窗口为 $-0.55 \sim -0.2 V$ 。见图 4(a)显示了 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片、纯 $W_{18}O_{49}$ 和 WT-100 复合材料在 $5 mV \cdot s^{-1}$ 下的 CV 曲线的对比, 其中纯 $W_{18}O_{49}$ 纳米结构的 CV 图具有一对由氧化/还原反应产生的宽峰, $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的 CV 曲线也有一对非常宽的峰, 这表明可逆氧化/还原反应产生的电容可以随着 Ti 价态的变化而产生。显然, 在相同的实验条件下, 复合材料 CV 曲线封闭的积分面积大于纯样品的积分面积, 根据公

式(1), 复合材料具有较高的比容量。这一结果的主要原因是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的添加, 可以提高 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构的导电性, 为电解液中离子提供快速的传输路径[17]。从图 4(b)显示了不同扫描速率下 WT-100 复合材料的 CV 曲线。显然, 电流密度随着扫描速率的增加而增加, 即使在较高的扫描速率下, 也有很好的离子电荷传输, 因此显示出优异的倍率性能[18]。此外, 随着扫描速率的变化, 氧化还原反应的位置也略有偏移, 表明 WT-100 复合材料的电容主要归因于以下反应: [16] [19]



见图 4(c)显示了 WT-100 复合材料电极在不同电流密度下的 GCD 曲线。GCD 曲线显现出良好的三角形对称, 表明该材料有着较高的倍率性能。如图 4(d)所示, 是不同材料电极的电容和扫描速率之间关系的比较图。在 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下, WT-100 电极的比电容为 $410 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构。更重要的是, 当扫描速率增加到 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, WT-100 电极电容为 $349 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 具有优良的倍率性能。除此之外, 随着扫描速率的增加电容减小, 这主要是因为 H^+ 以低扫描速率扩散到电极中, 从而产生高比电容[20]。评价超级电容器性能的另一个特别重要的测试是 EIS 分析。见图 4(e)为纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片、纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 WT-100 的 EIS 测试结果。从 Nyquist 图可以看出, Nyquist 图在高频区由半圆组成, 在低频区由直线组成。半圆直径的值表示电荷转移电阻(R_{ct}), R_{ct} 是通过电极与电解质界面处的电子转移获得的。 R_{ct} 越小, 电极的导电性越好。另外, 这个半圆与实轴的交点表示等效串联电阻(ESR)。它与电极材料本身的内阻、电解液的阻抗以及电极材料与电解液接触面的阻抗密切相关。从半圆直径的测试结果来看, 通过拟合等效电路图(见图 4(e)所示内部图)可得到纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片、纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 WT-100 复合材料的 R_{ct} 分别为 0.39 Ohm 、 0.31 Ohm 和 0.29 Ohm 。因此, WT-100 复合材料具有优良的导电性。而 Nyquist 图中低频处的直线则代表了电极材料的离子扩散行为。相比之下, WT-100 电极材料离子扩散速度快, 电容比较理想, 与前面的讨论一致。

为了进一步研究复合材料在实际生活中的应用, 电化学稳定性是不可或缺的评价因素。见图 4(f)显示了电极材料在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 恒电流密度下 8000 次循环的稳定性测试结果。很明显, WT-100 复合材料具有优异的循环稳定性, 8000 次循环后的电容保持率为 88%。值得注意的是, WT-100 复合材料由两种赝电容材料组成, 使它成功地避免了循环稳定性差的缺点[21], 其主要原因为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片、纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的结合提供了更大比表面积和更好的导电性。WT-100 复合材料第一圈和最后一圈的 GCD 曲线见图 4(f)的内部图所示。通过比较它们的形状, 没有观察到明显的变化, 这表明该材料除了具有出色的循环稳定性外, 还具有更好的电极可逆性[22]。

研究复合材料的电化学反应动力学和电荷存储机理对其在超级电容器中的应用具有重要意义。复合材料中电荷存储的电容贡献通常分为 1) 扩散控制过程贡献的嵌入型赝电容 2) 非扩散控制过程的表面电容, 通常通过以下公式计算:

$$i = k_1 \nu + k_2 \nu^{1/2}$$

其中 i 代表电流, ν 代表扫描速率, 而 k_1 和 k_2 是常数。通常, $k_1 \nu$ 表示非扩散控制过程产生的电流, $k_2 \nu^{1/2}$ 是与扩散控制过程相对应的电流。见图 5(a)和图 5(b)显示在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, 纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 非扩散控制过程的电容贡献率为 57.04%, 而 WT-100 复合材料为 70.3%。这些结果可以直观地反映出, 与纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 相比, 复合材料具有优越的电荷存储能力。在不同扫描速率下, 获得了纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 WT-100 复合材料的电容贡献率, 结果见图 5(c)和图 5(d)所示。可以看出, 随着扫描速率的增加, WT-100 复合材料的电容贡献率从 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 68.5%增加到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 90.7%。这表明它在电化学反应过程中具有较短的离子扩散路径和较快的离子转移速率。这与前面讨论的结果相呼应。

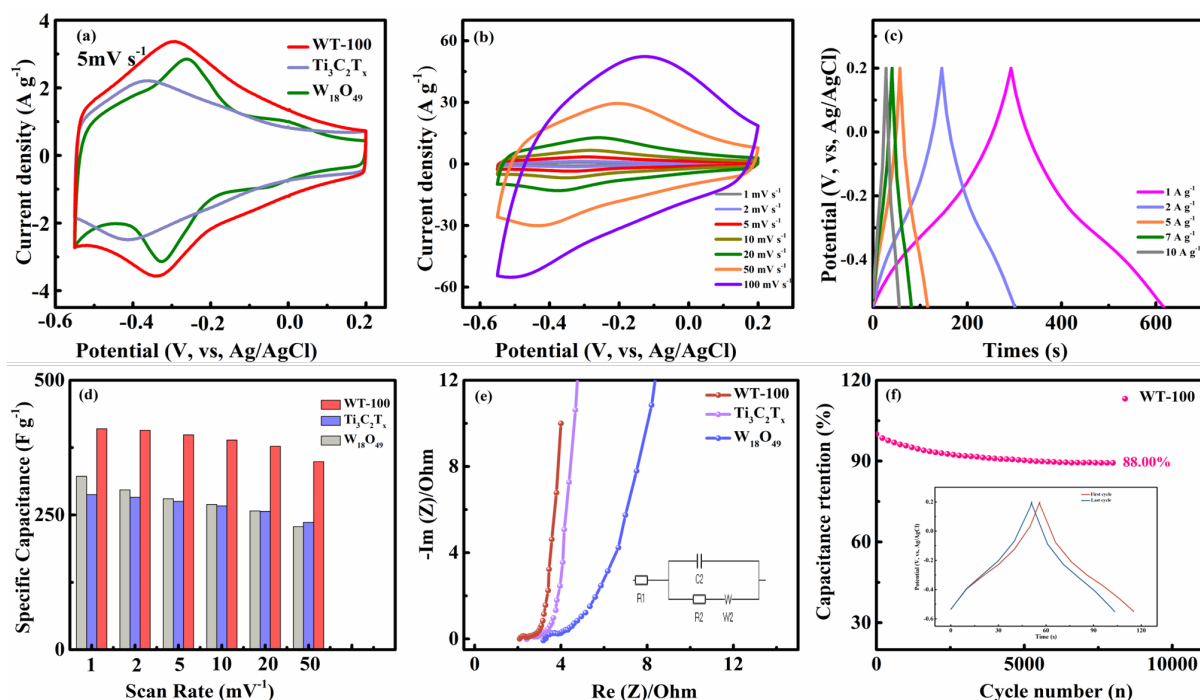


Figure 4. (a) CV curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet, pure $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and WT-100 composites at 5 mV s^{-1} ; (b) (c) CV curves and GCD curves of WT-100 composites at different sweeping speeds; (d) Comparison of specific capacity of different materials; (e) Nyquist diagram of different materials; (f) Cycle performance of WT-100 electrode at 5 A g^{-1} current density (8000 cycles of charge and discharge). The inside diagram shows GCD curves of the first and last cycle of WT-100 composite electrode material at 5 A g^{-1} current density

图 4. (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片、纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、WT-100 复合材料在 5 mV s^{-1} 下的 CV 曲线; (b) (c) WT-100 复合材料不同扫速下的 CV 曲线和 GCD 曲线; (d) 不同材料的比容量对比图; (e) 不同材料的 Nyquist 图; (f) WT-100 电极在 5 A g^{-1} 电流密度下的循环性能(8000 次充放电循环), 内部图为 WT-100 复合电极材料在 5 A g^{-1} 电流密度下第一圈和最后一圈的 GCD 曲线

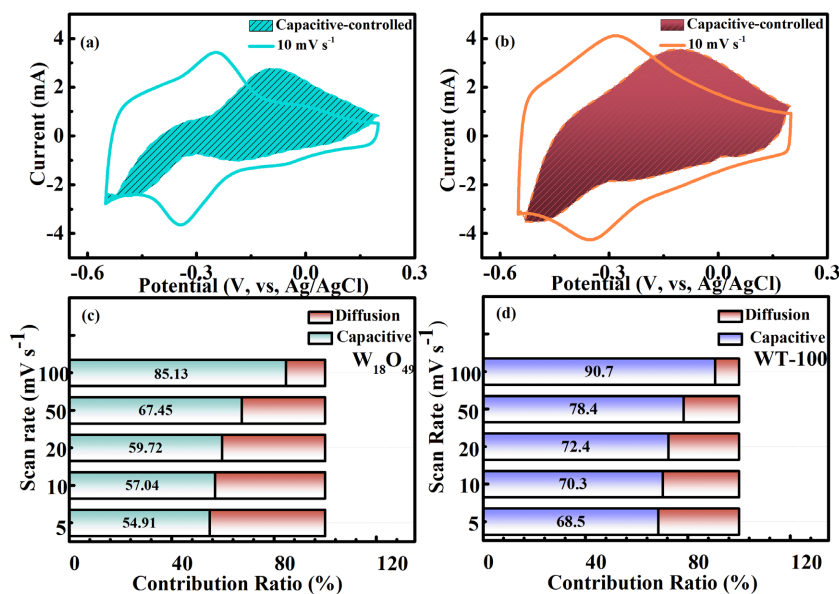


Figure 5. Capacitance contribution of (a) (b) Pure $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and WT-100 composites to charge storage at 10 mV s^{-1} scanning rate; (c) (d) Percentage of capacitance contribution of pure $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and WT-100 composite electrodes at different scanning rates

图 5. (a) (b) 纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 WT-100 复合材料在 10 mV s^{-1} 扫描速率下对电荷存储的电容贡献; (c) (d) 纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 WT-100 复合材料电极在不同扫描速率下的电容贡献百分比

4. 结论

总之, 通过简单的一步水热法成功制备了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料, 其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的加入提高了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的导电性。在 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片两种材料的协同作用下, 该材料具有优异的电化学性能。例如在 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下表现出 $410\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异比电容; 扫速在 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 其比容量为 $349\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 8000 次循环后保持了 88% 的原始电容。相信这项工作对未来 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的实际应用提供了新的思路和想法。

致 谢

本文作者感谢哈尔滨师范大学研究生创新项目 No. HSDSSCX2021-106。

参考文献

- [1] Li, X.X., Deng, X.H., Li, Q.J., *et al.* (2018) Hierarchical Double-Shelled Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and MnO_2 Decorated Ni Nanotube Arrays for Durable and Enhanced Energy Storage in Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **264**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.069>
- [2] Liu, Z.Q., Cheng, H., Li, N., *et al.* (2016) ZnCo_2O_4 Quantum Dots Anchored on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Reversible Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalysts. *Advanced Materials*, **28**, 3777-3784. <https://doi.org/10.1002/adma.201506197>
- [3] Li, X.X., Wang, X.T., Xiao, K., *et al.* (2018) *In Situ* Formation of Consubstantial NiCo_2S_4 Nanorod Arrays toward Self-Standing Electrode for High Activity Supercapacitors and Overall Water Splitting. *Journal of Power Sources*, **402**, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.021>
- [4] Zhao, M.Q., Ren, C.E., Ling, Z., *et al.* (2015) Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials*, **27**, 339-345. <https://doi.org/10.1002/adma.201404140>
- [5] Zhang, T., Wang, R., Xiao, J., *et al.* (2021) CoS Nanowires Grown on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Are Promising Electrodes for Supercapacitors: High Capacitance and Remarkable Cycle Capability. *Journal of Colloid and Interface Science*, **602**, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.011>
- [6] Zheng, W., Halim, J., Ghazaly, A.E., *et al.* (2020) Flexible Free-Standing $\text{MoO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$ MXene Composite Films with High Gravimetric and Volumetric Capacities. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2003656. <https://doi.org/10.1002/advs.202003656>
- [7] Qiu, Y., Wang, Y. and Song, C. (2021) Facile Synthesis of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /Graphene Nanocomposites for Highly Sensitive Ethanol Gas Sensors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **616**, Article ID: 126300. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126300>
- [8] Zheng, X., Dong, X., Zhang, S., *et al.* (2020) Defect-Induced Ferromagnetism in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, **818**, Article ID: 152894. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152894>
- [9] Jo, C., Hwang, J., Song, H., *et al.* (2013) Block-Copolymer-Assisted One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous WO_{3-x} /Carbon Nanocomposites as High-Rate-Performance Electrodes for Pseudocapacitors. *Advanced Functional Materials*, **23**, 3747-3754. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202682>
- [10] Zhang, J., Zhang, H., Liu, L., *et al.* (2018) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanorods: Controlled Preparation, Structural Refinement, and Electric Conductivity. *Chemical Physics Letters*, **706**, 243-246. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.002>
- [11] Jung, J. and Kim, D.H. (2018) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanowires Assembled on Carbon Felt for Application to Supercapacitors. *Applied Surface Science*, **433**, 750-755. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.109>
- [12] Ying, Z., Chen, S., Zhang, S., *et al.* (2019) Efficiently Enhanced N_2 Photofixation Performance of Sea-Urchin-Like $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Microspheres with Mn-Doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, **254**, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.005>
- [13] Thalji, M.R., Ali, G.A.M., Liu, P., *et al.* (2021) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanowires-Graphene Nanocomposite for Asymmetric Supercapacitors Employing AlCl_3 Aqueous Electrolyte. *Chemical Engineering Journal*, **409**, Article ID: 128216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128216>
- [14] Tian, Y., Cong, S., Su, W., *et al.* (2014) Synergy of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and Polyaniline for Smart Supercapacitor Electrode Integrated with Energy Level Indicating Functionality. *Nano Letters*, **14**, 2150-2156. <https://doi.org/10.1021/nl5004448>
- [15] Jia, Y., Ma, Y., Tang, J., *et al.* (2019) Hierarchical $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ - MoS_2 Nanospheres with Enhanced Electrochemical Performance for Energy Storage. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 2782-2788.

- <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16017>
- [16] Bulin, C., Yu, H., Ge, X., *et al.* (2017) Preparation and Supercapacitor Performance of Functionalized Graphene Aerogel Loaded with Polyaniline as a Freestanding Electrode. *Journal of Materials Science*, **52**, 5871-5881. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0823-1>
- [17] Thalji, M.R., Ali, G.A.M., Algarni, H., *et al.* (2019) Al³⁺ Ion Intercalation Pseudocapacitance Study of W₁₈O₄₉ Nanostructure. *Journal of Power Sources*, **438**, Article ID: 227028. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227028>
- [18] Ambade, S.B., Ambade, R.B., Eom, W., *et al.* (2018) 2D Ti₃C₂MXene/WO₃ Hybrid Architectures for High-Rate Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, **5**, Article ID: 1801361. <https://doi.org/10.1002/admi.201801361>
- [19] Conway, B.E. (1991) Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, Article No. 1539. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>
- [20] Lukatskaya, M.R., Bak, S.M., Yu, X., *et al.* (2015) Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using *in Situ* X-Ray Absorption Spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1500589. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500589>
- [21] Ashraf, M., Shah, S.S., Khan, I., *et al.* (2021) A High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Tungsten Oxide Nanoplates and Highly Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 6973-6984. <https://doi.org/10.1002/chem.202005156>
- [22] Huang, Y., Li, Y., Zhang, G., *et al.* (2019) Simple Synthesis of 1D, 2D and 3D WO₃ Nanostructures on Stainless Steel Substrate for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **778**, 603-611. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.212>