

MXene/导电金属有机骨架(c-MOF) 复合材料的制备及其超级电容器 性能研究

王振江, 杨新丽, 王站稳, 卢明霞

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年4月17日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

为制备电化学性能优异的超级电容器电极材料, 采用在MXenes (Ti_2CT_x)表面原位自组装导电金属有机骨架化合物(c-MOFs)的方法制备 $Ti_2CT_x/c-MOF$ 复合材料。考察了 Ti_2CT_x 含量对复合材料形貌结构及电化学性能的影响。通过调节 Ti_2CT_x 分散液的浓度, 来控制 Ti_2CT_x 基底的量, 从而控制c-MOF在 Ti_2CT_x 表面上的生长高度, 最终探究出 $Ti_2CT_x/c-MOF$ 复合材料的最佳形貌结构。研究表明 $0.25-Ti_2CT_x/c-MOF$ 复合材料电极, 在 $0.5 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下具有 $171 F \cdot g^{-1}$ 的质量比电容, 约为相同条件下 Ti_2CT_x 的2.5倍, c-MOF的1.3倍, 展现出优良的储能性能。同时, 由该复合材料构建的对称超级电容器, 在 $3 A \cdot g^{-1}$ 的大电流密度下循环充/放电5000次后, 比电容保持率为62%, 具有良好的稳定性。以上研究为制备新型 Ti_2CT_x/MOF 复合材料提供了科学指导和理论依据。

关键词

MXene, 金属有机骨架化合物, 复合材料, 超级电容器

Preparation of MXene/Conductive Metal-Organic Framework (c-MOF) Composites and Study on Supercapacitor Performance

Zhenjiang Wang, Xinli Yang, Zhanwen Wang, Mingxia Lu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 17th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

文章引用: 王振江, 杨新丽, 王站稳, 卢明霞. MXene/导电金属有机骨架(c-MOF)复合材料的制备及其超级电容器性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 210-219. DOI: 10.12677/japc.2024.132025

Abstract

In order to prepare supercapacitor electrode materials with excellent electrochemical properties, $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites were prepared by in-situ self-assembly of conductive metal-organic frameworks (c-MOFs) on the surface of MXenes (Ti_2CT_x). The effects of Ti_2CT_x content on the morphological structure and electrochemical properties of the $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites were investigated. By adjusting the concentration of the Ti_2CT_x dispersion, the amount of Ti_2CT_x substrate can be controlled, so as to control the growth height of c-MOF on Ti_2CT_x surface, and finally the optimal morphological structure of $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites was explored. The results show that the $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composite electrode has a mass specific capacitance of $171 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, which is about 2.5 times that of Ti_2CT_x and 1.3 times that of c-MOF under the same conditions, demonstrating excellent energy storage performance. In addition, the symmetric supercapacitor constructed by this composite material has good cyclic stability, and the initial capacitance remains above 62% after 5,000 cycles at a high current density of $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. This study provides scientific guidance and theoretical basis for the preparation of novel $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{MOF}$ composites.

Keywords

MXene, Metal-Organic Frameworks, Composite, Supercapacitor

Copyright © 2024 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

能源储存技术的发展已经成为可持续发展的关键领域之一。超级电容器,因其高功率密度、快速充放电、长寿命等优异性能,已成为备受关注的能量储存设备之一[1] [2] [3]。传统的电极材料存在能量密度低和容量损失快等缺点,因此需要开发新型电极材料来满足不断增长的能源需求。过渡金属碳化物和氮化物(MXenes)是一种新型的二维材料。MXenes 具有类金属导电性、高化学稳定性和强亲水性等特征,因此在电催化剂、光学传感器、生物医学、电磁和储能等领域得到广泛应用[4] [5] [6]。MXenes 材料作为超级电容器电极,在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下表现出 $242.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 10,000 次后容量保持在 90% 以上[7]。然而, MXenes 纳米片的自堆叠和聚集特征限制了其性能的发挥。因此,在 MXenes 纳米片中引入零维纳米颗粒、一维纳米管/纳米线、二维纳米片等已被证实能够避免它们的再次堆积,从而大大提高超级电容器的性能[8] [9]。Liu 等人[10]通过协同组装和冷冻干燥工艺制备了具有典型“层支柱”的三维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNF}$ 复合气凝胶,在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $268 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环充放电 8000 次后容量保持率为 82.4%。Zheng 等人[11]构建的 $\text{NiCo}_2\text{-LDHs@MXene/rGO}$ 气凝胶,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时提供了 $332.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,在此电流密度下经过 5000 次循环充放电后容量保持率为 87.5%。以上报道均表明,引入“间隔器”可以有效防止 MXenes 自堆叠,从而提升材料的电化学性能。

基于此,本文在 Ti_2CT_x 纳米片表面原位自组装导电性金属有机骨架化合物(c-MOFs)制备 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料。通过调节 Ti_2CT_x 分散液的浓度,来控制 Ti_2CT_x 基底的量,从而控制 c-MOF 阵

列在 Ti_2CT_x 表面上的生长高度。c-MOF 阵列不仅能够提供丰富的微孔结构，还起到了“间隔器”的作用，有效防止 Ti_2CT_x 纳米片的自堆叠。通过质量比例的调控研究 Ti_2CT_x 含量变化对 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的微观结构、表面化学特性等的影响，以及微观结构对其作为超级电容器电极材料的电化学性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

本文所用的试剂包括碳化铝钛、氟化锂、盐酸、2,3,6,7,10,11-六氨基三苯六盐酸盐、氯化镍、氨水、无水乙醇、乙炔黑、N-甲基吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、硫酸钠均为分析纯。

本文所使用仪器包括 Bruker 公司 D/max-2500 X 射线粉末衍射仪、日本 JEOL 公司 JEM-F200 透射电子显微镜、德国 ZEISS 公司 GeminiSEM 300 扫描电子显微镜、日本 Horiba 公司 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱、美国 Quantachrome 公司 Autosorb IQ MP 全自动比表面及孔隙度分析仪、以及上海辰华仪器有限公司 CHI660E 电化学工作站。

2.2. 材料的制备

(1) Ti_2CT_x 的制备

Ti_2CT_x 的制备主要是基于之前的报道[12]。由于 HF 具有剧毒性，因此在本实验中选择 HCl-LiF 作为混合刻蚀剂。将 2.0 g LiF 加入到盛有 20 mL $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的聚四氟乙烯烧杯中，搅拌 30 min，以制备刻蚀液。随后缓慢向刻蚀液中加入 2 g Ti_2AlCl 粉末，将反应溶液加热到 40°C ，持续搅拌 72 h。反应结束后，用去离子水多次洗涤、离心直到上清液的 pH 值达到 6 以上，收集沉淀干燥，即得到多层 Ti_2CT_x 粉末。

(2) c-MOF- $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的合成

称取 40 mg 有机配体 2,3,6,7,10,11-六氨基三苯六盐酸盐(HATP-6HCl)，加入 20 mL 去离子水进行超声分散使其完全溶解。随后将其转移至 100 mL 圆底烧瓶中，并置于恒温油浴锅中。称取 26.4 mg $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加入 20 mL 去离子水搅拌溶解，再加入 1.2 mL 的氨水。将此盐溶液转移至恒压分液漏斗中，以约 1 滴/2 s 的速度逐滴加入到配体溶液中，在 65°C 下，搅拌反应 1.7 h。反应结束后，抽滤、用去离子水洗 3 次、无水乙醇洗 1 次，最后，在 80°C 下干燥 12 h，即可制备出 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 材料。

(3) $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的合成

分别称取 2、5、10、20 mg 的 Ti_2CT_x 加入到 20 mL 去离子水中进行超声分散，得到浓度分别为 0.1、0.25、0.5、 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的分散液。用 Ti_2CT_x 分散液代替去离子水重复 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的合成过程，即可得到 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料。所得材料依次命名为：0.1- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 、0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 、0.5- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 和 1.0- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 。

电极的制备：选用泡沫镍作为集流体，将活性材料与导电剂碳黑进行混合研磨，加入粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)和溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，搅拌成均匀的浆料。其中，活性材料、导电剂和粘结剂的质量比例为 8:1:1。将制备好的浆料涂抹于泡沫镍上，涂抹面积为 1 cm^2 ，在 80°C 下干燥 12 h，并在 10 MP 的压力下将其压制成电极。

3. 实验结果与讨论

3.1. 材料表征与分析

图 1 展示了 Ti_2CT_x 、c-MOF、及不同 Ti_2CT_x 含量的 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 SEM 图。如图 1(a)所示，Al 层被刻蚀后， Ti_2CT_x 呈现明显的层状结构，这种结构为 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的原位合成提供了生长空间。图 1(b)和图 1(c)是反应 1.7 h 制备的 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 材料的 SEM 图。由图可知， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 呈棒状聚集体形态，

这些棒状结构宽 10~20 nm, 长约 100 nm。图 1(d)~(o)展示了不同 Ti_2CT_x 含量的 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 SEM 图, 其中 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 的 SEM 图中可以清楚地观察到均匀生长在 Ti_2CT_x 片层表面的 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 阵列, 这种结构既能增加比表面积提供丰富的活性位点, 又能形成均匀的三维通道以增强离子可及性, 并且还能形成保护层减缓 Ti_2CT_x 纳米片的氧化速度。随着 Ti_2CT_x 含量增加, c-MOF 的生长长度变短, 甚至可以观察到部分裸露的 Ti_2CT_x 纳米片。这进一步阐明了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 在 Ti_2CT_x 表面的生长过程。首先, 配体 $\text{HATP}\cdot 6\text{HCl}$ 通过静电作用吸附到 Ti_2CT_x 纳米片表面, 随后在滴加盐溶液的过程中完成自下而上的自组装。

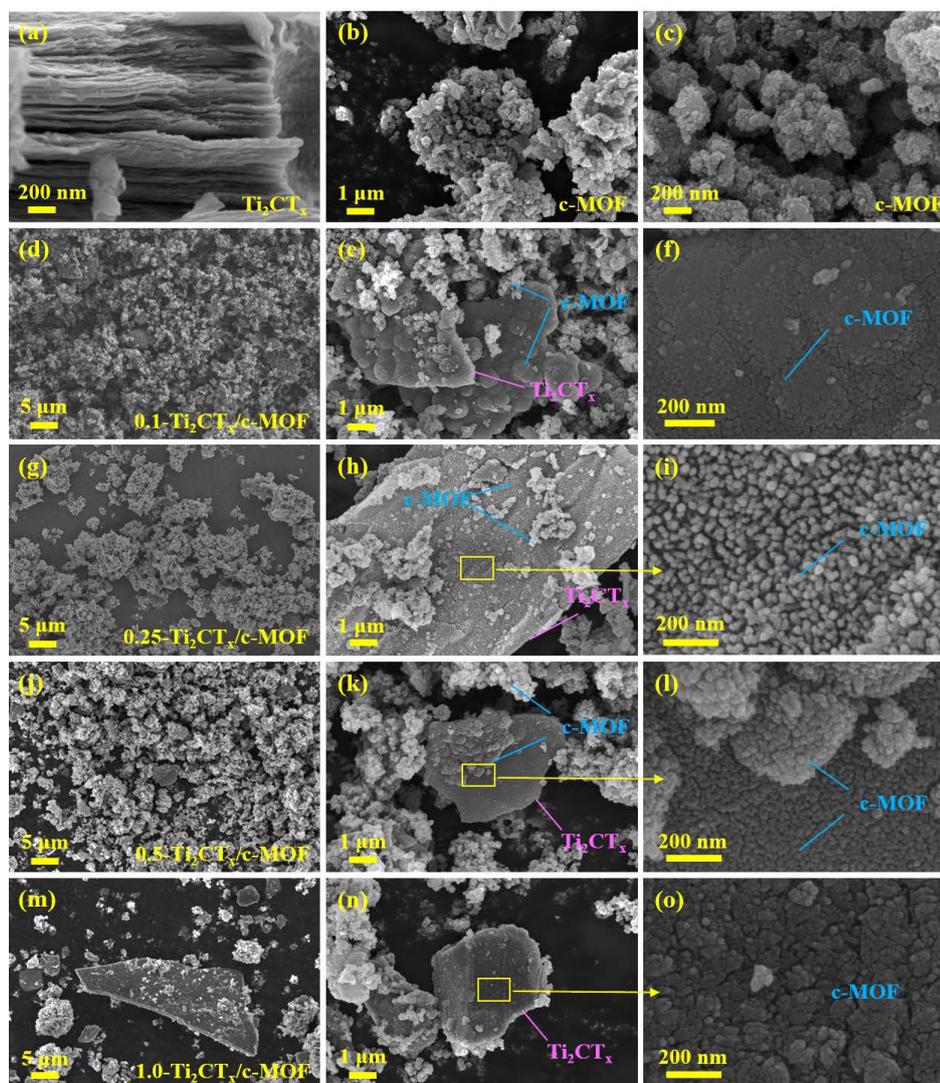


Figure 1. The SEM images of (a) MXene, (b)~(c) c-MOF, (d)~(f) 0.1- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{Ni-MOF}$, (g)~(i) 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$, (j)~(l) 0.5- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$, (m)~(o) 1.0- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$

图 1. (a) MXene, (b)~(c) c-MOF, (d)~(f) 0.1- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$, (g)~(i) 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$, (j)~(l) 0.5- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$, (m)~(o) 1.0- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 的 SEM 图

我们通过 HR-TEM 进一步研究了 c-MOF 和 2.5- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的形貌结构。如图 2(a)所示, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的形貌结构与 SEM 结果一致, 为棒状堆积结构。图 2(b)中, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 呈现出 1.91 nm 的清晰六方晶格, 表明存在直径为 1.91 nm 的平行的一维孔隙, 这与方形平面金属中心连接的六氨基三苯的周

期性排列相吻合。从图 2(c)中可以明确看到垂直向上堆积生长的层状二维 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 结构。0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 HR-TEM 图像如图 2(d)~(f)所示。在图 2(d)中,可以观察到薄的 Ti_2CT_x 片层基底上生长的 c-MOF(黑色斑点),高倍率下可以观测到大部分的 Ti_2CT_x 表面被 c-MOF 占据,只有极少部分裸露的表面,说明 c-MOF 阵列在 Ti_2CT_x 表面排布是比较均匀的。如图 2(f)所示,0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料上生长的 c-MOF 也呈现约 1.90 nm 的晶格间距,对应 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的(100)晶面。图 2(g)~(o) TEM 元素映射显示了 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料中各元素的均匀分布。特征元素 C、N、Cl 和 Ni 均匀分布在 Ti_2CT_x 纳米片表面,而 Al 含量为 0,说明经过刻蚀 Al 层已经被完全去除。选区电子衍射(SAED)的衍射环证实了复合材料的非晶性质(图 2(p))。

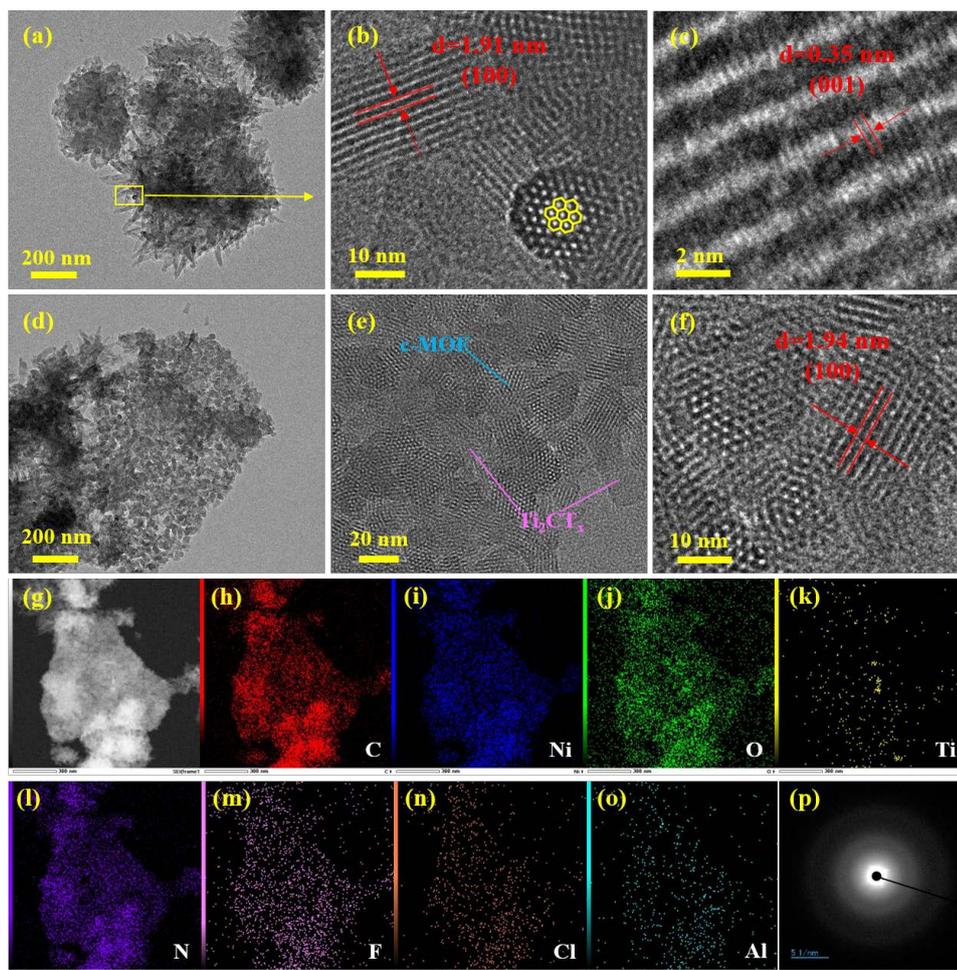


Figure 2. (a)~(c) TEM images of c-MOF at different magnifications; (d)~(f) TEM images of $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites at different magnifications; (g)~(o) mapping element distribution of $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites; (p) SAED pattern of 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites

图 2. (a)~(c) 不同倍率下 c-MOF 的 TEM 图; (d)~(f) 不同倍率下 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 TEM 图; (g)~(o) 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 mapping 元素分布图; (p) 0.25- $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 SAED 图样

c-MOF 的 XRD 如图 3(a)所示,在 $2\theta = 4.7^\circ$ (100)、 9.5° (200)、 12.6° 、 16.5° 和 27.3° (001)处均观测到明显的衍射峰,表明成功合成了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 晶体,且在 ab 平面内具有长程有序性[13]。由布拉格方程计算可得 $2\theta = 4.7^\circ$ 、 9.5° 、 12.6° 、 16.5° 和 27.3° 处的晶面间距分别为 1.88 nm、0.93 nm、0.70 nm、0.54 nm 和

0.33 nm, 与 TEM 测试结果一致。在 $2\theta = 27.3^\circ$ 处宽峰, 对应于(001)晶面的衍射, 表明沿 c 方向的长程有序性较差, 这是共价键连接的层状材料的特征[14]。图 3(b)展示了不同 Ti_2CT_x 含量的 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 XRD 图谱, 复合材料的 XRD 谱图中既存在 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 晶体在 $2\theta = 4.7^\circ$ 、 9.5° 、 12.6° 和 16.5° 处的特征峰, 也具有 $2\theta = 36^\circ$ 和 42° 的 TiC 的峰, 表明 Ti_2CT_x 成功地与 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 复合。

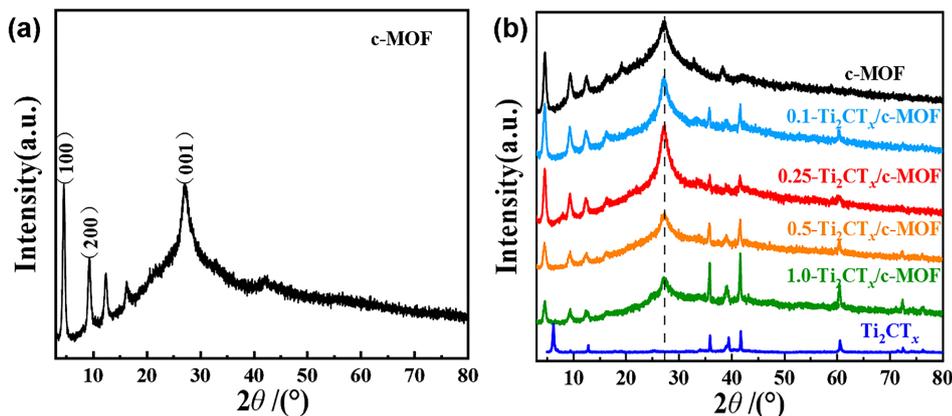


Figure 3. XRD patterns of (a) c-MOF, (b) Ti_2CT_x and $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites

图 3. c-MOF、 Ti_2CT_x 和 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 XRD 图

采用 Raman 光谱研究了 Ti_2CT_x 含量对 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料结构的影响。如图 4 所示, 波数为 1360 cm^{-1} 处的峰被称为 D 带, 其峰强度代表材料晶体结构的缺陷或无序程度。而波数为 1580 cm^{-1} 处的特征峰则是 G 带, 由苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动引起。通过计算 D 带与 G 带的峰强度比(I_D/I_G), 可以准确比较材料的无序程度。其中, $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的 I_D/I_G 值(1.63)与 c-MOF (1.60)最接近, 说明该复合材料中生长的 c-MOF 结构与纯 c-MOF 结构最接近。波数为 150 cm^{-1} 的特征峰代表了 Ti_2CT_x 材料外层的 Ti 原子与末端官能团垂直于平面的振动, 在 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的相同波段也能找到与之对应的峰, 表明材料的成功复合。

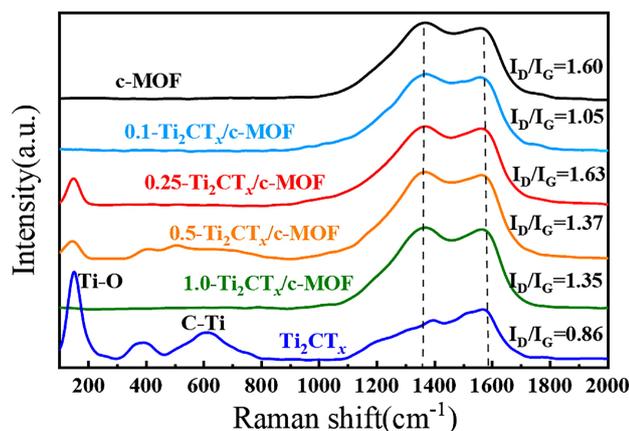


Figure 4. Raman spectra of c-MOF, Ti_2CT_x , and $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites

图 4. c-MOF、 Ti_2CT_x 和 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的拉曼光谱图

c-MOF、 Ti_2CT_x 和 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料在 77 K 条件下的 N_2 吸/脱附等温线如图 5(a)所示。从图中可以看出, 无论是 c-MOF 还是 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的吸/脱附曲线都符合 IV 型吸附曲线, 在相对压力(p/p_0)较高区域存在明显的滞后环。而且, 滞后环闭合的位置大约位于 $p/p_0 = 0.7$ 处, 这表明两

种材料中均存在大量的介孔结构。根据 BET 分析, 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合材料的比表面积为 514.9 m²·g⁻¹, 远高于 c-MOF (356.5 m²·g⁻¹) 和 Ti₂CT_x (4.5 m²·g⁻¹) 的比表面积。根据图 5(b) 所示的孔径分布情况, 推测复合材料比表面积的增长主要来自于生长在 Ti₂CT_x 表面的 c-MOF 阵列。这种阵列不仅保存了 c-MOF 自身的微孔结构, 还提供了大量的外表面和孔隙结构。此外, c-MOF 的存在防止了 Ti₂CT_x 纳米片在抽滤、干燥过程中的重堆叠。

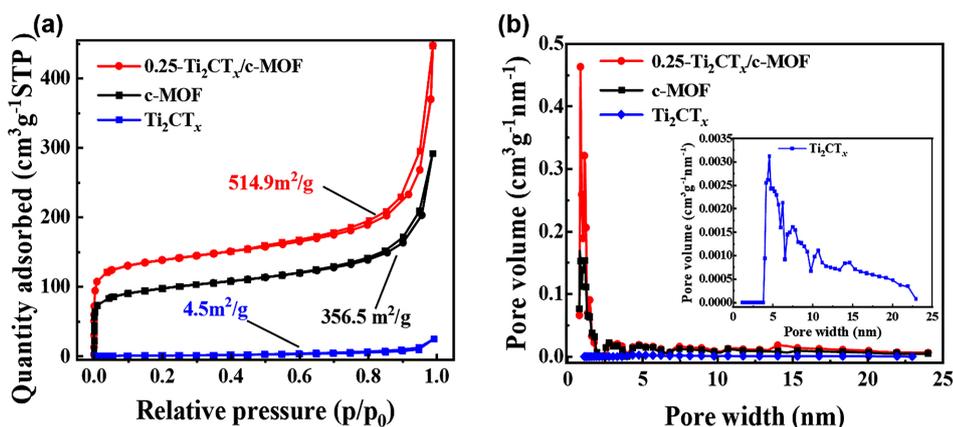


Figure 5. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distribution of c-MOF, Ti₂CT_x, and 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF composites

图 5. c-MOF、Ti₂CT_x 和 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合材料的(a)氮气吸/脱附等温线和(b)孔径分布

3.2. 电化学性能测试

超级电容器性能测试采用三电极体系, 对. 2 × 2 cm² 的铂片作为对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极, 泡沫镍上负载活性物质作为工作电极, 每个电极上活性物质负载量为 8 mg·cm⁻², 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液作为电解液, 工作电压窗口为 -0.2~0.4V。

图 6(a) 展示了在 5 mV·s⁻¹ 的扫速下, c-MOF、Ti₂CT_x 和 Ti₂CT_x/c-MOF 复合电极的 CV 曲线。从形状上看, 几乎所有样品的 CV 曲线都接近矩形, 说明电荷存储符合理想双电层行为。其中, 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合电极的 CV 曲线具有最大的积分面积, 表明该材料具有最大的比电容。不同扫速下 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合电极的 CV 曲线图 6(b) 所示, 在扫速较低时, CV 曲线呈准矩形, 说明电极具有良好的双电层电容性能和可逆性。随着扫描速度的逐渐增大, CV 曲线逐渐偏离矩形, 说明离子需要发生相对缓慢的嵌入/脱出过程才能有效地从 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合材料中存储和释放。

图 6(c) 所示为 0.25 Ti₂CT_x/c-MOF 复合电极在 0.5~6 A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线。充放电曲线在不同电流密度时基本上呈对称三角形, 无明显充放电平台, 说明该复合材料基本符合双电层电容的特点[15]。这一特点也可以从图 6(d) 中三种材料在 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线中得到证实。在 -0.2~0.4 V 的恒电流充放电过程中, 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 具有最长的充放电时间, 显示出其优异的电荷储存能力。比电容随电流密度的变化曲线如图 6(e) 所示。在 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下, Ti₂CT_x 仅有 67.1 F·g⁻¹ 的质量比电容, 表现出较差的电荷存储能力。这可能是由于 Ti₂CT_x 表面的氧化和片层之间的堆叠引起的。相比之下, c-MOF 具有 126.2 F·g⁻¹ 的质量比电容, 说明二维 c-MOF 层层堆积形成的微孔通道为电荷存储提供了更多的活性位点。令人惊奇的是, 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合材料具有高达 171 F·g⁻¹ 的质量比电容, 大约为相同条件下 Ti₂CT_x 材料的 2.5 倍, c-MOF 的 1.3 倍。这一结果表明 0.25-Ti₂CT_x/c-MOF 复合材料充分发挥了 Ti₂CT_x 和 c-MOF 之间的协同效应, c-MOF 在 Ti₂CT_x 纳米片上原位自组装形成阵列结构, 提供了大量离子可及比表面积, 从而提升了材料的比电容。

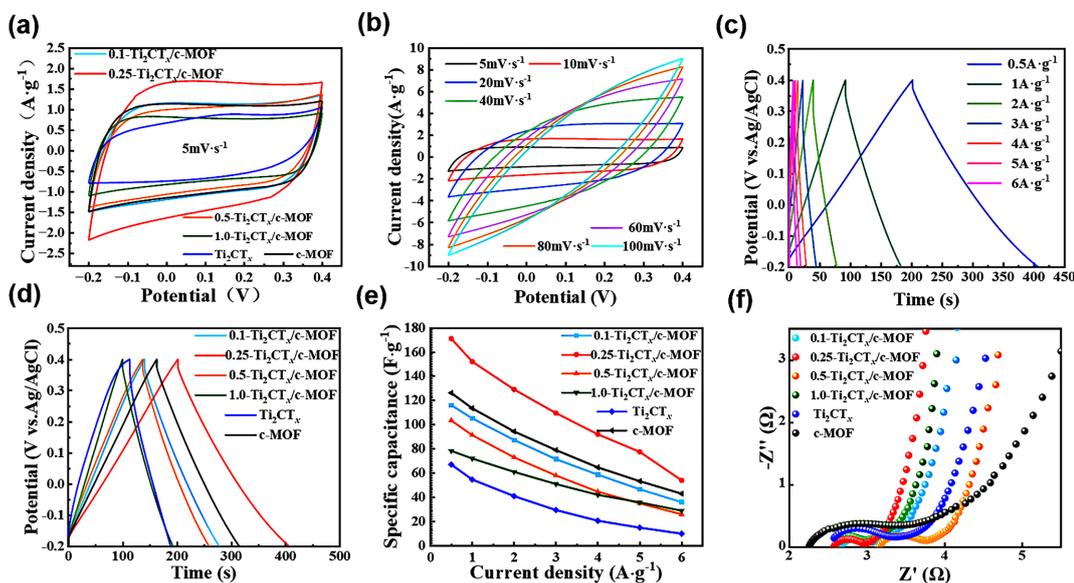


Figure 6. The electrochemical properties of c-MOF, Ti_2CT_x , and $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ composites. (a) CV curves at a scan rate of $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) CV curves of $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ at different scan rates; (c) GCD curves of $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ at different current densities; (d) GCD curves at a current density of $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (e) specific capacitance vs current density curves; (f) Nyquist plots

图 6. c-MOF、 Ti_2CT_x 及 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的电化学性能。(a) $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线; (b) 不同扫速下 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 的 CV 曲线; (c) 不同电流密度下 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 的 GCD 曲线; (d) $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线; (e) 比电容随电流密度的变化曲线; (f) 奈奎斯特图

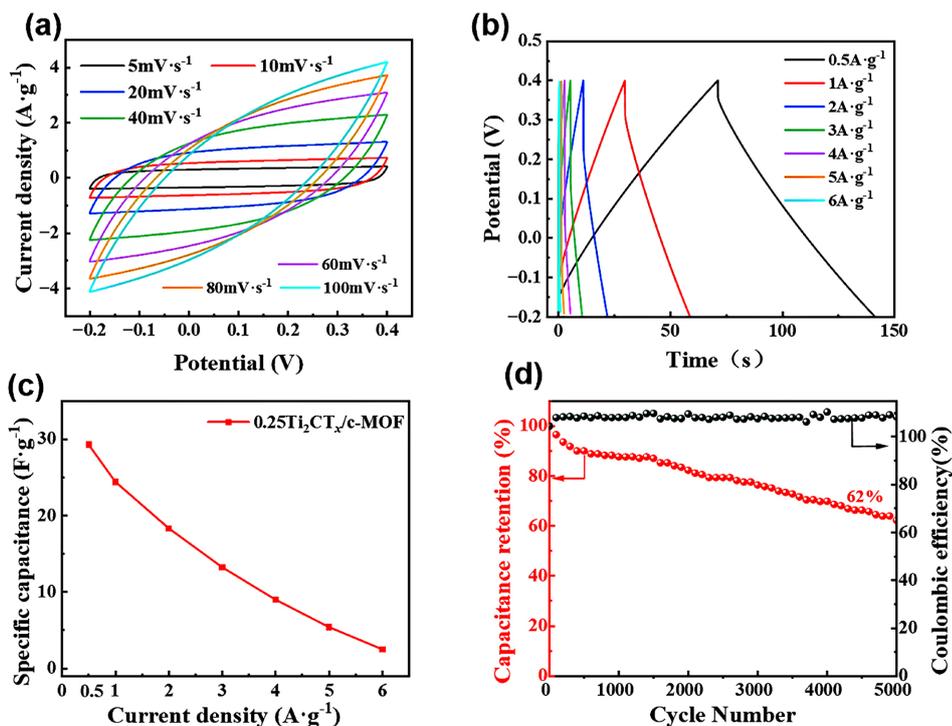


Figure 7. The electrochemical properties of $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ symmetric supercapacitor. (a) CV curve at different scan rates; (b) GCD curve at different current densities; (c) specific capacity vs current density curve; (d) 5000-turn cycling stability and coulombic efficiency

图 7. $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 对称超级电容器的电化学性能。(a) 不同扫速下的 CV 曲线; (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线; (c) 比电容随电流密度的变化曲线; (d) 5000 圈循环稳定性与库伦效率

图 6(f)所示为 c-MOF、 Ti_2CT_x 和 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合电极的 EIS 测试结果。其中, $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合电极表现出最小的电荷转移阻抗(R_{ct})。这主要归功于该复合材料具有的三维阵列结构, 使得电解质离子在复合材料电极与电解液界面传输阻力减小, 提高了电解质离子在电极表面的吸/脱附速率。c-MOF 的 R_{ct} 较大, 但也只有 1.4Ω , 表明其优异的导电性, 这与以往文献中的描述一致[16]。

为了进一步评价 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{Ni-MOF}$ 复合材料的实际性能, 我们对复合材料进行了双电极体系的超级电容器性能测试。我们延续了文中三电极体系测试的电极制作方法, 制备了两个负载相同质量 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料的电极作为超级电容器正极和负极, 在浓度为 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中组成对称型超级电容器。

不同扫描速率下的 CV 曲线如图 7(a)所示, 与三电极体系相比, 对称电容器的 CV 曲线形状同样呈现近似矩形的形状, 表明 $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 对称电容器突出的双电层电容性质。该结果也在 GCD 测试结果中得到证实, 如图 7(b)所示, 不同电流密度下的 GCD 曲线均呈现良好的对称三角形形状。对称电容器表现出了三电极系单个电极 1/4 的比电容(图 7(c))。在 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下, 经过 5000 次充放电循环后, 容量保持率为 62%, 库伦效率始终大于 100%, 体现了器件良好的循环稳定性和较长的使用寿命(图 7(d))。

4. 结论

本文在制备得到高质量的二维 MXene(Ti_2CT_x)的基础上, 采用液相原位自组合法在 Ti_2CT_x 表面生长 c-MOF, 制备了 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料。考察了不同 Ti_2CT_x 含量对复合材料形貌结构及电化学性能的影响。研究结果显示, 所有复合材料都具有比 Ti_2CT_x 更高的比电容。其中, $0.25\text{-Ti}_2\text{CT}_x/\text{c-MOF}$ 复合材料具有最佳的形貌结构和电化学性能。该材料制备的电极, 在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下具有 $171 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的质量比电容。组装成对称双电极电容器件后, 在电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $29.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行了 5000 次的充放电测试, 容量保持率为 62%, 库伦效率始终大于 100%, 体现了该器件良好的循环稳定性和较长的使用寿命。这种在多层 Ti_2CT_x 材料表面上原位生长 c-MOF, 并以此来构建三维立体网络结构的方法, 为制备 MXene/MOF 复合材料提供了新的合成思路。

参考文献

- [1] Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., *et al.* (2017) Carbon-Based Composite Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 12653-12672. <https://doi.org/10.1039/c7ta00863e>
- [2] Guo, B., Tian, J., Yin, X., *et al.* (2020) A Binder-Free Electrode Based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-rGO}$ Aerogel for Supercapacitors. *Colloids and Surfaces A*, **595**, Article ID: 124683. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124683>
- [3] Sun, L., Su, X., Chen, Y., *et al.* (2023) Ferric Ion-Assisted Assembly of MXene/ TiO_2 -Graphene Aerogel for Ionic Liquid-Based Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **476**, 146731. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146731>
- [4] Feng, A., Yu, Y., Wang, Y., *et al.* (2017) Two-Dimensional MXene Ti_3C_2 Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Materials & Design*, **114**, 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.053>
- [5] Zhang, J., Zhao, Y., Guo, X., *et al.* (2018) Single Platinum Atoms Immobilized on an MXene as an Efficient Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Catalysis*, **1**, 985-992. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0195-1>
- [6] Nam, S., Kim, J., Nguyen, V.H., *et al.* (2022) Collectively Exhaustive MXene and Graphene Oxide Multilayer for Suppressing Shuttling Effect in Flexible Lithium Sulfur Battery. *Advanced Materials Technologies*, **7**, 2022. <https://doi.org/10.1002/admt.202101025>
- [7] Yang, W., Yang, J., Byun, J., *et al.* (2019) 3D Printing of Freestanding MXene Architectures for Current-Collector-Free Supercapacitors. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1902725. <https://doi.org/10.1002/adma.201902725>
- [8] Jiang, H., Wang, Z., Yang, Q., *et al.* (2018) A novel $\text{MnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Nanocomposite as High Performance Electrode Materials for Flexible Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **290**, 695-703. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.096>
- [9] Zhao, M.-Q., Ren, C.E., Ling, Z., *et al.* (2015) Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volu-

- metric Capacitance. *Advanced Materials*, **27**, 339-345. <https://doi.org/10.1002/adma.201404140>
- [10] Liu, Y., Wang, D., Zhang, C., *et al.* (2022) Compressible and Lightweight MXene/Carbon Nanofiber Aerogel with “Layer-Strut” Bracing Microscopic Architecture for Efficient Energy Storage. *Advanced Fiber Materials*, **4**, 820-831. <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00140-z>
- [11] Zheng, J., Pan, X., Huang, X., *et al.* (2020) Integrated MXene-Based Aerogel Composite: Componential and Structural Engineering towards Enhanced Performance Stability of Hybrid Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **396**, 125197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125197>
- [12] Ghidui, M., Lukatskaya, M.R., Zhao, M.-Q., *et al.* (2014) Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘clay’ with High Volumetric Capacitance. *Nature*, **516**, 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- [13] Nazir, A., Le, H.T.T., Min, C.-W., *et al.* (2020) Coupling of a Conductive Ni₃(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene)₂ Metal-Organic Framework with Silicon Nanoparticles for Use in High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **12**, 1629-1642. <https://doi.org/10.1039/c9nr08038d>
- [14] Sheberla, D., Sun, L., Blood-Forsythe, M.A., *et al.* (2014) High Electrical Conductivity in Ni₃(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene)₂, a Semiconducting Metal-Organic Graphene Analogue. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 8859-8862. <https://doi.org/10.1021/ja502765n>
- [15] Lukatskaya, M.R., Mashtalir, O., Ren, C.E., *et al.* (2013) Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science*, **341**, 1502-1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>
- [16] Nguyen, D.K., Schepisi, I.M. and Amir, F.Z. (2019) Extraordinary Cycling Stability of Ni₃(HITP)₂ Supercapacitors Fabricated by Electrophoretic Deposition: Cycling at 100,000 Cycles. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article ID: 122150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122150>