

功能材料

FeO@C/MAX 复合材料的制备及电化学动力学性能

张鑫¹, 路馨语¹, 许蕊¹, 牛永安^{2*}

(1. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 将 α -Fe₂O₃@C 与钛粉和铝粉一同进行高温煅烧, 制备了 FeO@C/MAX (FCM) 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM 表征了 FCM 复合材料在不同 Ti/C 与 Al/C 物质的量比下的结构、组成及形貌变化, 采用电化学动力学分析方法定量计算了 FCM 复合材料的赝电容占比, 推测可能的电荷储存机理。结果表明, 随着 Ti/C 与 Al/C 物质的量比的增大, FCM 复合材料中 MAX 相 (Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂) 的含量随之变化, 而 α -Fe₂O₃ 转变为不稳定的 FeO。当 $n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 3 : 1 : 2$ 时, 制得的 FCM-312 样品在 1 mV/s 扫描速率下的比电容最大, 为 125.09 F/g, 约为 α -Fe₂O₃@C 的 4.76 倍。FCM 复合材料中部分 MAX 相在电化学过程中发生氧化还原反应, 为离子间电子快速输运提供了条件, 增加了 FCM 复合材料的赝电容占比。其中, FCM-312 样品在 10 mV/s 扫描速率下的赝电容占比为 22.12%。

关键词: MAX; FeO; 煅烧; 动力学; 电荷存储; 功能材料

中图分类号: TQ630; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0373-08

Preparation and electrochemical kinetics properties of FeO@C/MAX composites

ZHANG Xin¹, LU Xinyu¹, XU Rui¹, NIU Yongan^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: FeO@C/MAX (FCM) composites were prepared from calcination of α -Fe₂O₃@C with titanium powder and aluminum powder at high temperature. The structure, composition and morphology of FCM composites at different molar ratios of Ti/C and Al/C were characterized by XRD, SEM and TEM. Moreover, the pseudo-capacitance ratio of FCM composites was quantitatively calculated by electrochemical kinetics analysis with the possible charge storage mechanism deduced. The results showed that the content of MAX phase (Ti₂AlC and Ti₃AlC₂) in the FCM composites was changed with the increment of Ti/C molar ratio as well as Al/C molar ratio, but α -Fe₂O₃ transformed into unstable FeO. According to data from electrochemical tests, the maximum specific capacitance of FCM-312 prepared with $n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 3 : 1 : 2$ was 125.09 F/g at a sweep rate of 1 mV/s, approximately 4.76-fold higher than that of α -Fe₂O₃@C. Some MAX phases of FCM composites underwent redox reaction during the electrochemical process, which provided conditions for rapid electron transport between ions, and increased the pseudo-capacitance ratio of FCM composites. Among them, the pseudo-capacitance ratio of FCM-312 sample at 10 mV/s scanning rate reached 22.12%.

Key words: MAX; FeO; calcination; dynamics; charge storage; functional materials

金属氧化物常广泛用作超级电容器的电极材料^[1-2]。其中, 铁基氧化物 (FeO_x) 具有低成本、无毒和宽电压范围等特性且来源丰富^[3], 发展潜力十分巨大。然而, 氧化亚铁 (FeO) 中的铁在制备过

收稿日期: 2023-04-13; 定用日期: 2023-06-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230307

基金项目: 辽宁省自然科学基金面上项目 (2022-MS-312); 辽宁省教育厅项目 (LQ2019009, LJKZ0428)

作者简介: 张鑫 (1983—), 女, 博士。联系人: 牛永安 (1983—), 男, 博士, 副教授, E-mail: niuyongan@163.com。

程中易发生价态变化,导致结构变形、颗粒团聚等问题^[4],特别是在高温有氧条件或电化学反应过程中的铁价态更不稳定,限制了其实际应用。改善 FeO 的稳定性并发挥其低成本、高性能优势已成为该领域重要的研究方向之一,目前相关报道较少。

将 FeO 与其他结构稳定的材料复合可以一定程度上弥补其性能缺点^[5-6]。MAX 相属于层状六方结构,化学式为 $M_{n+1}AX_n$,其中, M 是 *d* 区过渡金属, X 通常表示氮或碳, A 属于第 13 或 14 族元素, A 原子层与 $M_{n+1}X_n$ 层交替堆集^[7-8]。MAX 相具有特殊的层状结构、良好的化学和机械稳定性,以及良好的金属导电性行为^[9],展现出良好的电化学稳定性和较高的比电容特性。 $Ti_{n+1}AlC_n$ MAX 相的主要合成方法为熔盐煅烧法^[10]。当环境温度超过 NaCl-KCl 盐的共晶点 (≈ 650 °C) 时, Ti 以离子状态 (Ti^{3+}) 分散到熔盐中, Al 呈现出熔融状态,与一部分 Ti^{3+} 反应生成 Ti-Al 熔体;达到中等温度 (≈ 850 °C) 时,另一部分 Ti^{3+} 扩散至碳表面形成致密的 TiC 层;进一步提高温度 (≈ 1100 °C), Ti-Al 熔体与 TiC 发生反应,形成 $Ti_{n+1}AlC_n$ 。因此,控制一定的煅烧条件可以实现 FeO 与 MAX 相直接复合。

作为电极材料,采用动力学分析可推测其可能的电荷储能机理。但目前对 FeO 及其复合材料电极的动力学研究报道较少。特别是赝电容材料易发生快速的氧化还原反应,嵌入反应动力学易受离子扩散过程的限制^[11]。CONWAY 等^[12]通过计算循环伏安法 (CV) 测试的峰值电流和扫描速率的关系,来分析表面过程控制以及内部过程控制在总容量中的贡献。在此基础上,GHIDIU 等^[13]探究了不同厚度“黏土”状 MXene (二维过渡金属碳化物) 的动力学行为,证明 MXene 在高扫描速率下不仅受扩散控制,还由赝电容效应决定。WANG 等^[14]提出了在给定电势下将电流转化为赝电容和扩散电容的计算方法。HUI 等^[15]和 GIBSON 等^[16]使用多步计时电流法 (MUSCA),该方法显著减小欧姆降对循环伏安曲线的影响,进而使用 Dunn 模型分析了 $Ti_3C_2T_x$ 在水系电解液中的赝电容行为。这些对纳米电极材料的研究具有很好的借鉴意义。

本文选择 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ 作为碳源,与钛粉、铝粉一同煅烧制备 MAX 相,在此过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 内核转变为 FeO,从而获得 FeO@C/MAX 复合材料 (FCM)。深入研究 Ti/C 与 Al/C 物质的量比等因素对产物 FCM 复合材料的形貌与结构的影响,利用电化学动力学方法定量分析赝电容占比,并推测出电荷储存机理。FeO@C/MAX 的合成成为电极材料的设计和深入理解提供了新思路,对开发高性能的水溶液电化学储能系统具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

D(+)-葡萄糖 (AR)、过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$, AR)、磷酸二氢铵 ($NH_4H_2PO_4$, AR)、NaCl (GR)、KCl (GR), 国药集团化学试剂有限公司; $FeCl_3$ (AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 铝粉 (325 目, 质量分数 99.9%), 北京易金新材料科技有限公司; 钛粉 (质量分数 99.99%), 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇 (AR), 天津市富宇精细化工有限公司; 实验中用到的水均为自制去离子水。

D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Regulus 8220 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; TALOS-F200X 型场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 Thermo Fisher 公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 $FeO@C/MAX$ 的合成

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末根据文献^[17]报道的水热法以 $FeCl_3$ 和 $NH_4H_2PO_4$ 为原料制备。称量 0.1 g (0.00625 mol) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末分散到 10 mL 去离子水形成分散液, 记为 A 液; 称取 4 g (0.02 mol) D(+)-葡萄糖, 加入 10 mL 去离子水搅拌至溶解得 B 液。将 A 液与 B 液均匀混合, 超声分散得混合液 C。将混合液 C 倒入 100 mL 聚四氟乙烯 (PTFE) 内衬, 再装入不锈钢反应釜中, 180 °C 下水热处理 10 h 后, 自然冷却至室温。离心收集 (6800 r/min, 8 min) 沉淀物, 用 30 mL 去离子水清洗 2 遍, 再用 30 mL 无水乙醇清洗 2 遍, 最后在 60 °C 下干燥 12 h, 即得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ 粉末。

取 0.15 g 上述 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@C$ 粉末, 采用燃烧法测得含碳量^[18], 约为 85%。设定 Al/C 物质的量比为 1 : 2, 改变 Ti/C 物质的量比为 2 : 2、3 : 2 和 4 : 2 和 5 : 2, 据此比例称量钛粉、铝粉, 以及上述粉末总质量 10 倍的 KCl 和 NaCl (其中, KCl 和 NaCl 的质量比为 1 : 1), 均匀混合并充分研磨, 放入氮气气氛高温炉中进行煅烧, 煅烧条件为: 50~800 °C, 升温速率 4 °C/min, 保温 3 h; 800~1000 °C, 升温速率 3 °C/min, 保温 1 h。煅烧结束后, 自然冷却至室温, 先用 30 mL 去离子水清洗 3 遍, 再用 30 mL 无水乙醇清洗 3 遍, 离心分离 (6000 r/min, 6 min) 沉淀物, 在 60 °C 下干燥 12 h, 即得 FCM 复合材料, 分别记为 FCM-212、FCM-312、FCM-412 和 FCM-512。设定 Ti/C 物质的量比为 3 : 2, 改变 Al/C 物质的量比为 0.5 : 2、1 : 2、2 : 2 和 3 : 2, 保持煅烧条件不变, 按照上述步骤制备 FCM 样品, 分别记为 FCM-3(0.5)2、FCM-312、FCM-322 和 FCM-332。

1.3 表征与测试

采用扫描电子显微镜 (SEM) 和场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察 FCM 样品的微观形貌; 利用 X 射线衍射 (XRD) 仪通过步进扫描法^[19]测试 FCM 样品的晶体结构, 以 Cu-K α 为射线源, 功率为 3 kV, 扫描范围为 10°~90°, 扫描步长为 0.02°。

采用电化学工作站在标准三电极池中测量 FCM 样品的电化学性能。其中, 电解液为 200 mL 3 mol/L 的 KOH 溶液, 对电极 (CE) 使用石墨棒, 参比电极 (RE) 为 Ag/AgCl 电极 (由插入的 AgCl 和 3.5 mol/L 的 KCl 溶液组成)。工作电极 (WE) 的制备过程是将 FCM、乙炔黑以及聚四氟乙烯 (PTFE) 按照质量比 8 : 1 : 1 (其中, FCM 的质量为 0.02 g) 分散于 3 mL 无水乙醇, 形成溶液 A; 将泡沫镍剪裁成 1 cm×2 cm 大小, 其中 1 cm×1 cm 的部分浸渍到溶液 A 中, 取出后在 60 °C 下干燥 12 h, 制得 FCM 工作电极。循环伏安 (CV) 曲线测量窗口为 0.10~0.45 V, 扫描速率为 1~5000 mV/s。电化学阻抗谱 (EIS) 是在频率为 0.01~1000000 Hz 施加 5 mV 振幅交流电压下测得。

根据 CV 曲线和公式 (1) 可计算出比电容 $C(\text{F/g})$ ^[11]:

$$C = I / (mk) \quad (1)$$

式中: I/m 为电流密度, A/g; 其中, I 为响应电流, A; m 为所制备电极中 FCM 的质量, g; k 为扫描速率, V/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同 Ti/C 和 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 XRD 曲线。从图 1 可以看出, 经过高温煅烧的 FCM 中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 已被还原为 FeO (JCPDS No.89-0687), 同时还生成了两种 MAX 相—— Ti_3AlC_2 (JCPDS No.52-0875) 和 Ti_2AlC (JCPDS No.29-0095)。由图 1a 可知, 随着 Ti/C 物质的量比增加, 对应 FeO(110)、(200)、(220)、(311)以及(222)晶面的特征峰无明显变化, 而位于 $2\theta=13.00^\circ$ 、 34.02° 及 39.73° 处 Ti_2AlC 的(002)、(100)及(006)晶面特征峰强度逐渐减弱, 位于 $2\theta=19.15^\circ$ 处对应于 Ti_3AlC_2 的(004)晶面特征峰强度则增强, 其中样品 FCM-312 中 Ti_3AlC_2 的特征峰更明显。说明随着 Ti/C 物质的量比增加, 所得 FCM 复合材料的 MAX 相中 Ti_3AlC_2 的相对含量提高。图 1b 中, 随着 Al/C 物质的量比的增大, Ti_2AlC 的特征峰强度明显增强, 而 Ti_3AlC_2 中位于 $2\theta=39.04^\circ$ 的(104)晶面特征峰未增强, 说明随着 Al/C 物质的量比的增大, Ti_2AlC 的含量增加。结合图 1a 和 b 可知, Ti_3AlC_2 相成分较少, 主要以 Ti_2AlC 相为主。

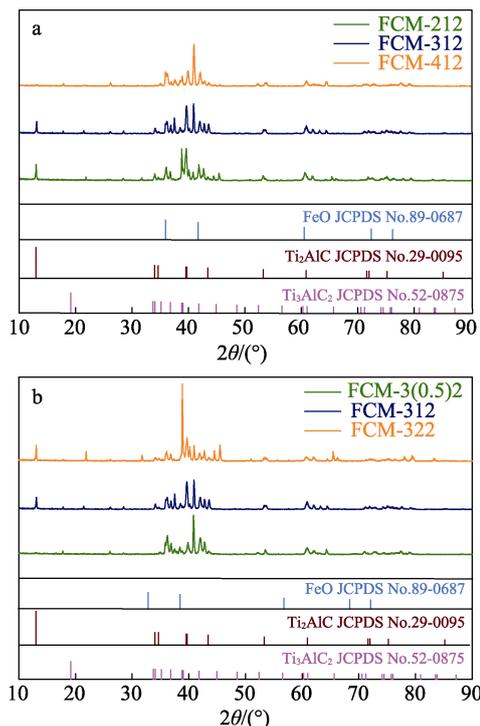
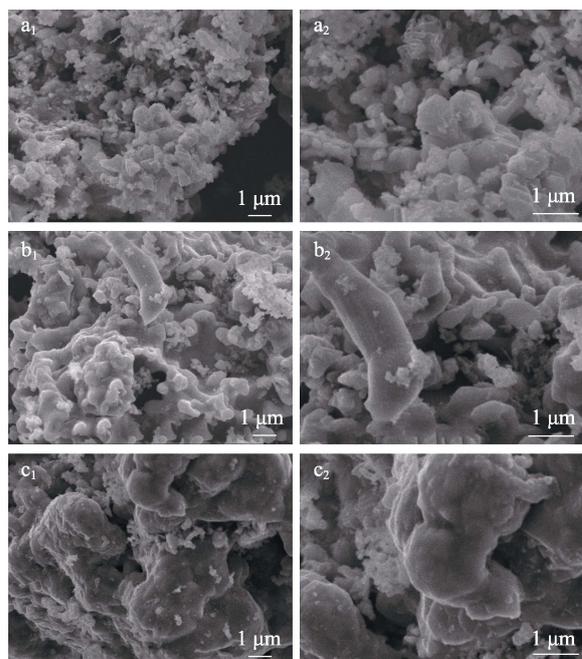


图 1 不同 Ti/C 物质的量比的 FCM 样品 (a) 和不同 Al/C 物质的量比 FCM 样品 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of FCM samples with different Ti/C molar ratios (a) and different Al/C molar ratios (b)

2.2 形貌分析

图 2 为不同 Ti/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 SEM 图。

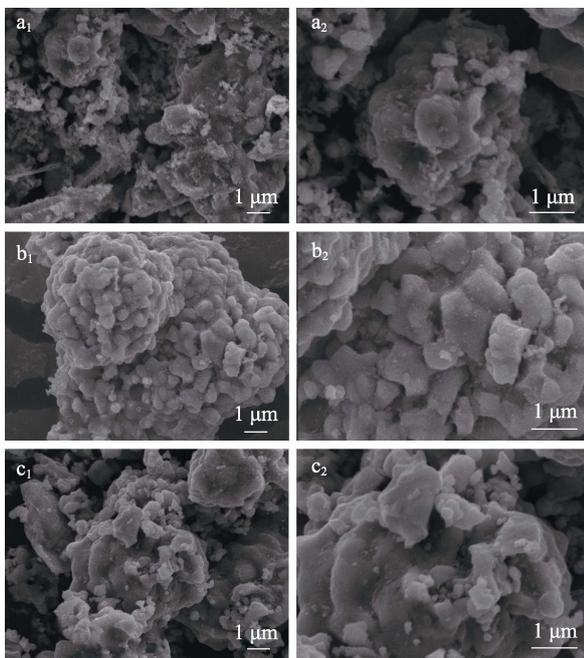


a₁、a₂—FCM-212; b₁、b₂—FCM-312; c₁、c₂—FCM-412

图 2 不同 Ti/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of FCM samples prepared with different Ti/C molar ratios

由图 2a 可知, 样品 FCM-212 中有明显椭球形粒子且多数与块状物质分离, 椭球形粒子可能为 α -Fe₂O₃ 还原形成的 FeO 粒子, 块状物质可能为 MAX 相 (Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂)。随着 Ti/C 物质的量比的增大 (图 2b、c), MAX 相与 FeO 粒子融合得更均匀、更充分, 即 FCM 的形态逐渐变成块状 MAX 相“包裹”椭球形 FeO 粒子的复合材料。

图 3 为不同 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 SEM 图。可以看出, 样品 FCM-3(0.5)2 (图 3a) 中块状物质 MAX 相上面附着大量的椭球形 FeO 粒子。当 Al/C 物质的量比为 1:2 时 (图 3b), FeO 粒子与 MAX 相均匀混融在一起。而当 Al/C 物质的量比为 2:2 时 (图 3c), 样品中已几乎看不到裸露 FeO 粒子, 仅可见块状 MAX 相存在。



a₁、a₂—FCM-3(0.5)2; b₁、b₂—FCM-312; c₁、c₂—FCM-322
图 3 不同 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of FCM samples prepared at different Al/C molar ratios

利用 TEM 以及 HRTEM 进一步确定 FCM-312 中各组分的晶相结构, 结果如图 4 所示。图 4a 中, FeO 及周围包裹着 Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂ 混合物, 这与 SEM 结果一致。根据图 4b 的 HRTEM 图可知, 晶格间距为 0.217 nm 的区域归属于 FeO(200)晶面; 晶格间距为 0.231 nm 的部分归属于 Ti₃AlC₂(008)晶面; 而晶格间距为 0.226 nm 的部分则归属于 Ti₂AlC (006)晶面。由此表明, FCM-312 样品中存在 FeO 内核以及包裹着的 MAX 相 Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC 混合物。

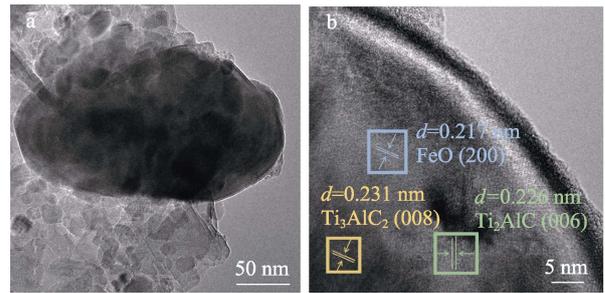


图 4 FCM-312 的 TEM 图 (a) 及 HRTEM 图 (b)
Fig. 4 TEM image (a) and HRTEM image (b) of FCM-312

2.2 CV 分析

图 5 为 α -Fe₂O₃@C 以及不同 Ti/C 和 Al/C 物质的量比下制得的 FCM 样品在扫描速率为 1~5000 mV/s 时的 CV 曲线。由图 5 看出, 随着扫描速率增加, 同一 FCM 样品的 CV 曲线包围的面积增大, 对应的响应电流密度也增大, 同时峰电流向正负两极偏移。由于该体系中存在多个氧化还原反应, 扫描速率增加后, FCM 样品未能及时充分反应, 出现滞后效应^[20], 导致电流密度增大。

为了更清晰地比较 FCM 电化学性能的变化, 图 6 选取了 10 mV/s 扫描速率下 α -Fe₂O₃@C、不同 Ti/C 物质的量比以及不同 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 CV 曲线进行对比。由图 6 可知, 未煅烧的 α -Fe₂O₃@C 出现明显的还原峰及氧化峰, 说明 α -Fe₂O₃@C 存在法拉第赝电容存储机制^[21]。在 10 mV/s 的低扫描速率下, 对比不同 Ti/C 物质的量比煅烧所得 FCM 样品 (图 6a) 与 α -Fe₂O₃@C 的 CV 曲线, 在约 0.33 V 处, 煅烧后的 FCM 样品出现了一个新的氧化峰, 说明煅烧后产物所产生的电容存在法拉第赝电容, 而 FCM 氧化还原峰不对称说明该电极发生的电化学反应不可逆。与 α -Fe₂O₃@C 相比, 煅烧后的 FCM 在 0.30 V 处的还原峰向左偏移, 是由于 α -Fe₂O₃ 转变为 FeO_x 所致。

2.4 倍率性能分析

倍率性能是衡量电化学性能的重要指标之一。图 7 为 α -Fe₂O₃@C、不同 Ti/C 物质的量比以及 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的倍率特性曲线。由图 7 可知, α -Fe₂O₃@C 在 10 mV/s 时的最大比电容仅为 26.30 F/g。而不同 Ti/C 物质的量比以及 Al/C 物质的量比制备的 FCM 样品 (除 FCM-332 外), 在各个扫描速率下 FCM 的比电容均有大幅度增加。其中, FCM-312 的比电容远高于其他样品, 最大比电容为 125.09 F/g, 约为 α -Fe₂O₃@C 的 4.76 倍。

随 Ti/C 物质的量比增加, FCM 在扫描速率 1~5 mV/s 范围内比电容减小趋势明显; 当 Ti/C 物质的量比为 3:2 时, 改变 Al/C 物质的量比, FCM 在扫描速率 1~5 mV/s 范围内比电容减小趋势较小。因

此, 在扫描速率 1~5 mV/s 范围内, 比电容的变化趋势可能是由 Ti/C 物质的量比决定。

2.5 EIS 曲线分析

为探究样品倍率性能出现差异的原因, 图 8 提供了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 以及不同 Ti/C 物质的量比、不同 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品的 EIS 曲线, 其中插图为放大的高频区部分。EIS 曲线由一段半圆弧线以及一段上升的直线组成, 其中, 半圆直径表

示电极与电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct})^[22]。由图 8a、b 可知, FCM 所对应的半圆直径较小, 说明该材料的电荷转移电阻较低, 电荷交换速度较快, 因此在 KOH 电解液中该电极在电极/电解质界面上易发生电化学反应^[23]。

2.6 动力学分析

为进一步研究 FCM 的电荷存储机理, 对 FCM 样品进行了电化学动力学分析。

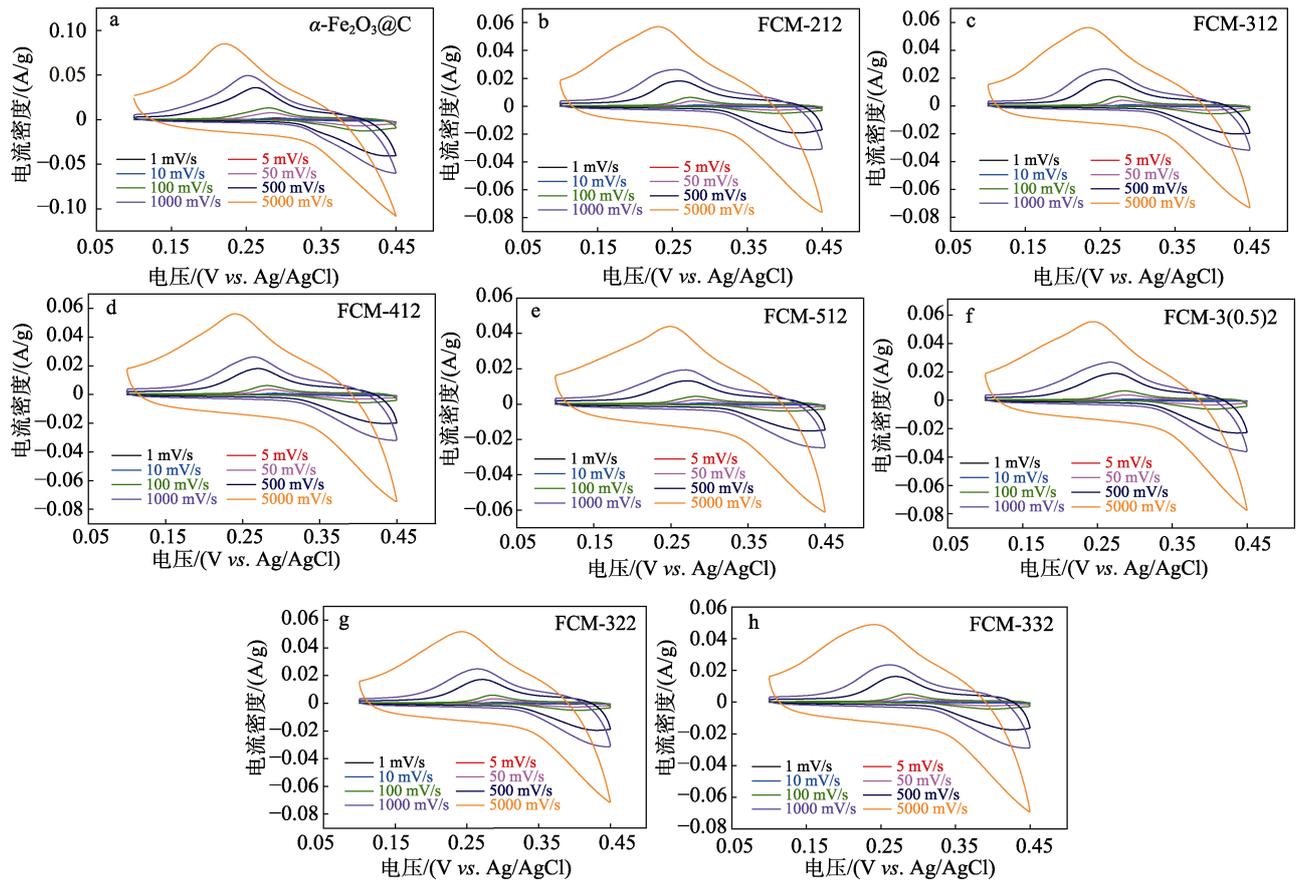


图 5 FCM 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of the FCM samples at different scanning rates

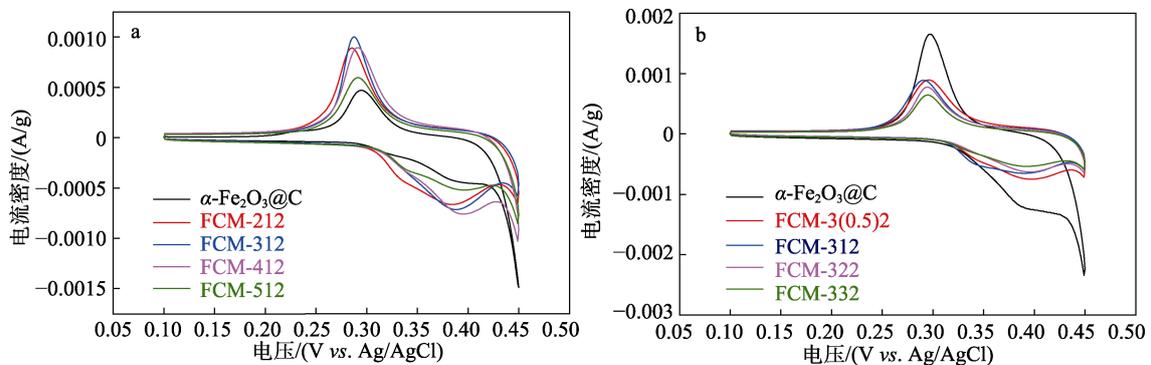


图 6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 、不同 Ti/C 物质的量比下 FCM (a) 及不同 Al/C 物质的量比下 FCM (b) 在 10 mV/s 扫描速率下 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$, FCM prepared with different Ti/C molar ratios (a) and Al/C molar ratios (b) at scanning rate of 10 mV/s

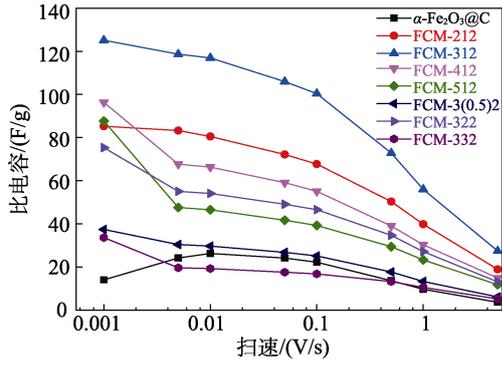


图 7 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 、不同 Ti/C 物质的量比及不同 Al/C 物质的量比下制得的 FCM 在不同扫描速率下的倍率性能
Fig. 7 Rate capability of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$, FCM prepared with different Ti/C molar ratios and different Al/C molar ratios at different scanning speeds

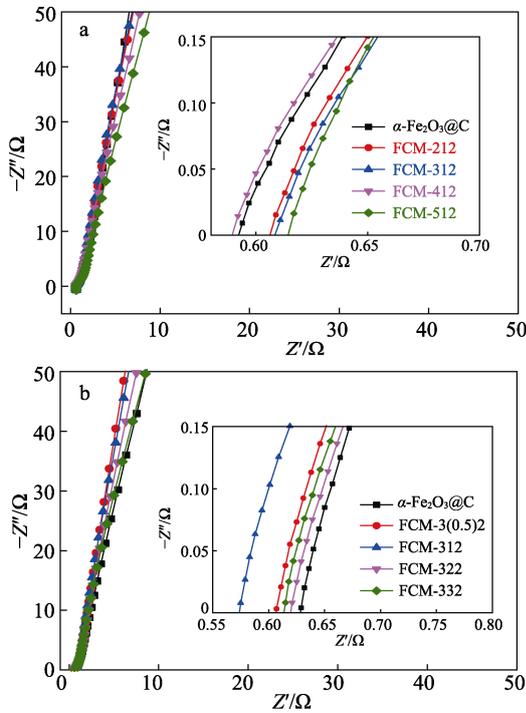


图 8 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 、不同 Ti/C 物质的量比制得的 FCM (a) 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 、不同 Al/C 物质的量比制得的 FCM (b) 的 EIS 曲线
Fig. 8 EIS curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ and FCM prepared with different Ti/C molar ratios (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ and FCM prepared with different Al/C molar ratios (b)

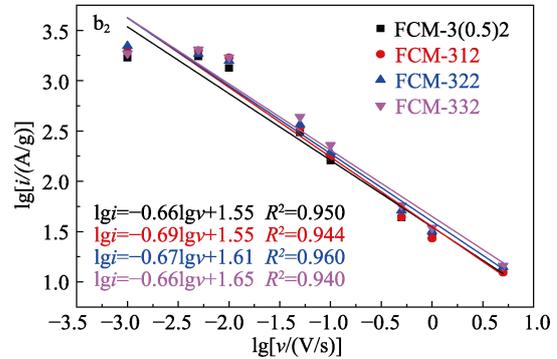
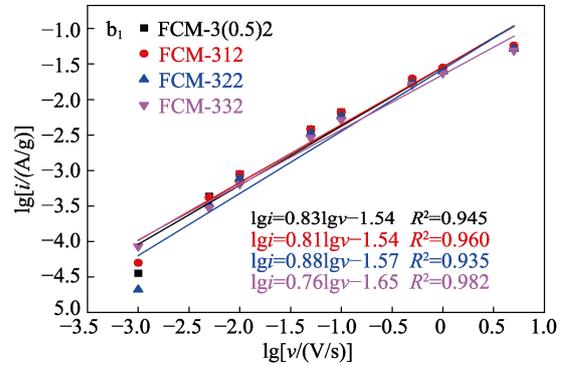
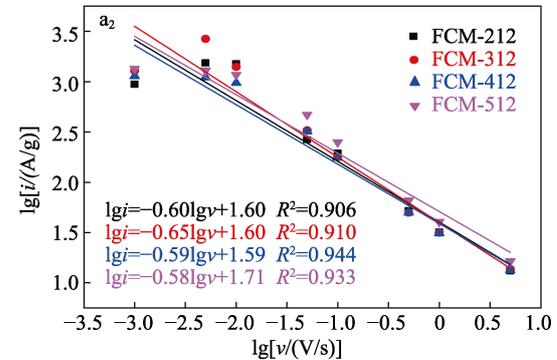
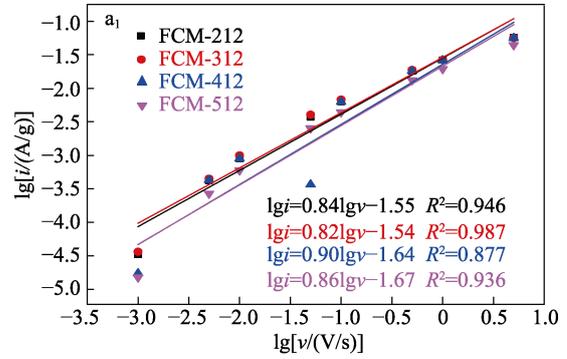
图 9 为不同 Ti/C 和 Al/C 物质的量比下制得 FCM 的 $\lg i$ 与 $\lg v$ 关系图。由于纳米级 FCM 具有高比表面积，在电化学储能方面表现出较大的优势，电化学储能主要依靠两种电容——赝电容和双电层电容。结合图 5 的 CV 曲线，扫描速率的增加使氧化峰电流和还原峰电流分别向正负两极偏移。由测得的电流密度 (i) 与扫描速率 (v) 的关系，并根据公式 (2) [24] 和公式 (3) [25] 得到 b 值，分析两种

电容 (赝电容和扩散电容) 对储能的贡献:

$$i = av^b \quad (2)$$

$$\lg i = b \lg v + \lg a \quad (3)$$

式中: i 为固定扫描速率下的峰电流密度, A/g; v 为对应的扫描速率, V/s; a 、 b 均为系数。



a_1 —阳极; a_2 —阴极; b_1 —阳极; b_2 —阴极

图 9 不同 Ti/C 物质的量比(a_1 , a_2)和不同 Al/C 物质的量比(b_1 , b_2)制得的 FCM 的 $\lg i$ 与 $\lg v$ 关系图

Fig. 9 Relation between $\lg i$ and $\lg v$ of FCM prepared with different Ti/C molar ratios (a_1 , a_2) and different Al/C molar ratios (b_1 , b_2)

根据不同扫描速率下 CV 曲线中 FCM 电极的 $\lg i$ 与 $\lg v$ 的动力学关系计算得出, 随着 Ti/C 物质的量比的增加制得 FCM 阳极的 b 值分别为 0.84、0.82、0.90、0.86, 阴极的 b 值分别为 0.60、0.65、0.59、0.58; 随着 Al/C 物质的量比的增加制得 FCM 的 $\lg i$ 与 $\lg v$ 阳极的 b 值分别为 0.83、0.81、0.88、0.76, 阴极的 b 值分别为 0.66、0.69、0.67、0.66。获得 FCM 的阴极和阳极相应斜率均为 0.5~1.0, 表明 FCM 电极的电荷存储过程既有赝电容效应又有扩散电容效应^[26]。

进一步定量分析不同类别比电容的贡献率, 固定电压下的响应电流可表示为公式(4)^[27]:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{0.5} \quad (4)$$

式中: V 为固定电压, V; $i(V)$ 为在固定电压下的响应电流, A; k_1 、 k_2 为特定系数。在这里 $k_1 v$ 代表赝电容效应的电流贡献, $k_2 v^{0.5}$ 代表扩散电容控制的电流贡献。

根据公式(4)得到了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 、不同 Ti/C 和 Al/C 物质的量比下制得 FCM 样品分别在 10、100 以及 1000 mV/s 扫描速率下赝电容贡献及扩散贡献占比情况, 结果如图 10 所示。

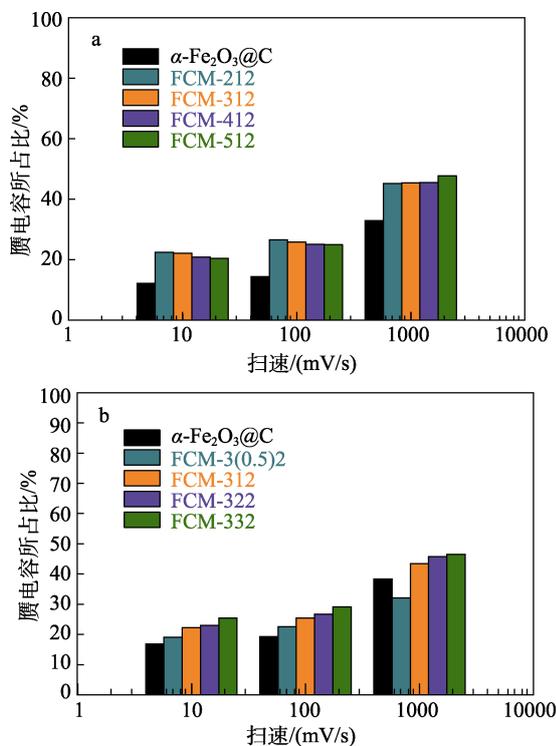
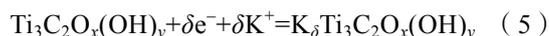


图 10 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 和不同 Ti/C 物质的量比制得的 FCM (a) 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 和不同 Al/C 物质的量比制得的 FCM (b) 的赝电容贡献比率

Fig. 10 Pseudo-capacitance contribution ratios of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ and FCM prepared with different Ti/C molar ratios (a) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ and FCM prepared with different Al/C molar ratios (b)

由图 10 可知, 随着扫描速率的增加, 不同 Ti/C 物质的量比、不同 Al/C 物质的量比下制得 FCM 的赝电容会随之增加。其中, FCM-312 样品在 10 mV/s 扫描速率下的赝电容占比为 22.12%。原因在于扫描速率增加导致扩散时间变短, 此时电极内部的 FeO 来不及发生氧化还原反应, 故扩散电容贡献相应增加^[28]。而 FCM 独特的结构——FeO 内核外围包覆有碳 (C) 层以及陶瓷性 MAX 相, 使 FeO 不稳定性大大降低。这种由扩散反应主导的电荷储存机理, 使 FCM 表现出更优异的倍率性能。

FCM 可能存在的电荷储存过程为: KOH 电解液中阳离子 (K^+) 经过 MAX 相时, 其中一部分与 MAX 相发生如式 (5)^[29]所示的氧化还原反应, 另一部分得益于 MAX 相的层状结构, K^+ 较容易经扩散方式穿过。另外, 电解液中的阴离子 (OH^-) 穿过碳层到达内核 FeO, 可发生如式 (6) 所示的氧化还原反应^[30], 同时碳层的存在还将形成双电层电容。由于 MAX 相的二维层状结构能为电子快速运输提供条件, 使赝电容、扩散电容以及双电层电容等更加优化, 从而实现了 FCM 比电容的提高。



3 结论

(1) 经过共同煅烧, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 内核中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原成 FeO, 制备出外部包裹着 C 层和 MAX 相 (Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2) 的 FeO@C/MAX(FCM) 复合材料。

(2) 随着 Ti/C 物质的量比增加, 所得 FCM 复合材料的 MAX 相中 Ti_3AlC_2 的相对含量提高, 而随着 Al/C 物质的量比增加, 则 MAX 相中 Ti_2AlC 的相对含量提高。

(3) FCM 产生的电容存在法拉第赝电容, 其中 FCM-312 的比电容最大, 为 125.09 F/g, 约是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$ 的 4.76 倍, 且 FCM 复合材料具有小的电荷转移电阻以及高的倍率性能。

(4) 可能的电荷储存机理为: FCM 复合材料中存在的 MAX 相在电化学中发生氧化还原反应, 为电子运输提供了条件, 提高了 FCM 复合材料赝电容的比例, 进而使比电容增加。

综上, FeO@C/MAX 的合成成为电容电极材料的设计和深入理解提供了新思路, 对开发更高性能的水溶液电化学储能系统具有重要意义。

参考文献:

- [1] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. Nature Materials, 2017, 16(1): 16-22.
- [2] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device

- designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816-6854.
- [3] AHMED A T A, PAWAR S M, INAMDAR A I, *et al.* Fabrication of FeO@CuCo₂S₄ multifunctional electrode for ultrahigh-capacity supercapacitors and efficient oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(3): 1798-1811.
- [4] LIU L, LANG J W, ZHANG P, *et al.* Facile synthesis of Fe₂O₃ nano-dots@nitrogen-doped graphene for supercapacitor electrode with ultralong cycle life in KOH electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 9335-9344.
- [5] KIM E, KIM H, PARK B J, *et al.* Etching-assisted crumpled graphene wrapped spiky iron oxide particles for high-performance Li-ion hybrid supercapacitor[J]. *Small*, 2018, 14(16): 1704209.
- [6] JIANG J Q (江杰清), LI W (李巍), LIU D Z (刘东志), *et al.* Preparation and electrochemical performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/camphorsulfonic acid composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2012, 29(6): 541-544, 579..
- [7] MARQUIS E, CUTINI M, ANASORI B, *et al.* Nanoscale MXene interlayer and substrate adhesion for lubrication: A density functional theory study[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(8): 10516-10527.
- [8] LI J, XU T T, BAI H, *et al.* Structural modifications and electromagnetic property regulations of Ti₃AlC₂ MAX for enhancing microwave absorption through the strategy of Fe doping[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(6): 2101510.
- [9] TAHIR B, TAHIR M. Synergistic effect of Ru embedded 2D Ti₃AlC₂ binary cocatalyst with porous g-C₃N₄ to construct 2D/2D Ru-MAX/PCN heterojunction for enhanced photocatalytic H₂ production[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 144: 111493.
- [10] BARSOU M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 195-227.
- [11] LINDSTROM H, SODERGREN S, SOLBRAND A, *et al.* Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase) voltammetry on nanoporous films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(39): 7717-7722.
- [12] CONWAY B E, KANNANGARA D C W. Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions: II. Distinction between dissolution and oxide film formation processes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134(4): 906-918.
- [13] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [14] WANG J, POLLEXU J, LIM J, *et al.* Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂(anatase) nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(40): 14925-14931.
- [15] HUI S, LIN Z F, XU K, *et al.* Electrochemical study of pseudocapacitive behavior of Ti₃C₂T_x MXene material in aqueous electrolytes[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 456-461.
- [16] GIBSON A J, DONNE S W. A step potential electrochemical spectroscopy (SPECS) investigation of anodically electrodeposited thin films of manganese dioxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 520-528.
- [17] NIU Y A, LI M Y, JIA X Y, *et al.* Structures and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃@TiO₂ core-shell nanoparticles[J]. *Solid State Communications*, 2022, 345: 114683.
- [18] LI X L, LI M, YANG Q, *et al.* Vertically aligned Sn⁴⁺ preintercalated Ti₂CT_x MXene sphere with enhanced Zn ion transportation and superior cycle lifespan[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(35): 2001394.
- [19] ZHANG H, WANG W R, YUAN L H, *et al.* Quantitative phase analysis of Ti-3Al-5Mo-4.5V dual phase titanium alloy by XRD whole pattern fitting method[J]. *Materials Characterization*, 2022, 187: 111854.
- [20] WU S Y, CAI X X, LIAO Z Y, *et al.* Redox properties of nano-sized biochar derived from wheat straw biochar[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(18): 11039-11046.
- [21] CHEN K, XUE D, KOMARNENI S. Colloidal pseudocapacitor: Nanoscale aggregation of Mn colloids from MnCl₂ under alkaline condition[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 365-371.
- [22] CHEN C J, ZHANG Y J, LI Y Q, *et al.* All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 538-545.
- [23] WANG M T, LI T Y, YIN Y B, *et al.* A -60 °C low-temperature aqueous lithium ion-bromine battery with high power density enabled by electrolyte design[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2200728.
- [24] BO Z, YI K X, YANG H C, *et al.* More from less but precise: Industry-relevant pseudocapacitance by atomically-precise mass-loading MnO₂ within multifunctional MXene aerogel[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229639.
- [25] XIAO J, ZHAN H L, WANG X, *et al.* Electrolyte gating in graphene-based supercapacitors and its use for probing nanoconfined charging dynamics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(8): 683-689.
- [26] KIRUBASANKAR B, NARAYANASAMY M, YANG J, *et al.* Construction of heterogeneous 2D layered MoS₂/MXene nanohybrid anode material via interstratification process and its synergetic effect for asymmetric supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 534: 147644.
- [27] LI J, LUO S, ZHANG B, *et al.* High-performance asymmetric Mn(OH)₂/Fe₂O₃ supercapacitor achieved by enhancing and matching respective properties of cathode and anode materials[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105410.
- [28] GAO Y P, WANG L B, LI Z Y, *et al.* Electrochemical performance of Ti₃C₂ supercapacitors in KOH electrolyte[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4(2): 130-134.
- [29] BHOJANE P. Recent advances and fundamentals of pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 45: 103654.
- [30] ZHENG D Y, SUN C X, PAN W X, *et al.* Nanostructured Fe₂O₃@C negative electrodes for stable asymmetric supercapacitors with high-performance[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(20): 16915-16924.
- (上接第 357 页)
- [45] PADDISON S J, PAUL R. The nature of proton transport in fully hydrated Nafion[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(7): 1158-1163.
- [46] ZHOU X L, ZHAO T S, AN L, *et al.* Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 339: 1-12.
- [47] FU T Z, WANG J, NI J, *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)/aminopropyltriethoxysilane/phosphotungstic acid hybrid membranes with non-covalent bond: Characterization, thermal stability, and proton conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(39): 2265-2273.
- [48] LU S F, WANG D L, JIANG S P, *et al.* HPW/MCM-41 phosphotungstic acid/mesoporous silica composites as novel proton exchange membranes for elevated-temperature fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(9): 971-976.
- [49] AZIZ M A, OH K, SHANMUGAM S. A sulfonated poly(arylene ether ketone)/polyoxometalate-graphene oxide composite: A highly ion selective membrane for all vanadium redox flow batteries[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(5): 917-920.
- [50] ANDERSON K, KINGSTON E, ROMEO J, *et al.* Infrared spectroscopy of ion-induced cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. *Polymer*, 2016, 93: 65-71.