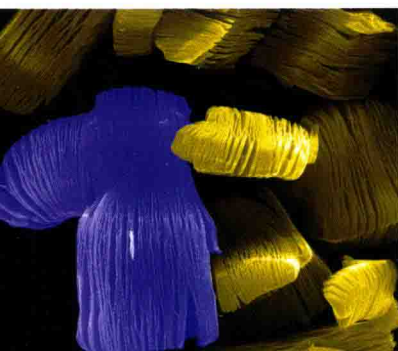




Modification and Electrochemical Performance of
Two-Dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{MXenes})$ Nanomaterial

二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{MXenes})$ 纳米材料 的改性及其电化学性能研究

朱建锋 汤祎 鹿萧 王子婧 杨晨辉 王芬 著



内容简介

本书主要介绍了二维Ti₃C₂(MXenes)纳米材料的合成、改性及其电化学性能的研究。首先介绍了二维Ti₃C₂(MXenes)纳米材料的合成方法，包括化学气相沉积法、水相合成法等。然后介绍了二维Ti₃C₂(MXenes)纳米材料的改性方法，包括氧化、还原、掺杂、复合等。最后介绍了二维Ti₃C₂(MXenes)纳米材料的电化学性能研究，包括循环伏安法、恒电位电解法等。本书可作为从事二维材料研究的科研人员、研究生及本科生的参考书。

Modification and Electrochemical Performance of
Two-Dimensional Ti₃C₂(MXenes) Nanomaterial

二维Ti₃C₂(MXenes)纳米材料 的改性及其电化学性能研究

朱建锋 汤祎 鹿萧 王子婧 杨晨辉 王芬 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书对近年来备受关注的—种新型层状材料——MXenes 的制备、改性(包括剥离、金属氧化物负载、导电聚合物负载以及杂原子掺杂)及其电化学能量存储性能等方面进行了较为系统的研究。全书共分为 13 章,第 1 章为绪论,概述了二维 MXenes 纳米材料的制备和发展、电极材料的改性方法以及电化学性能的表征手段;第 2 章介绍了剥离对 MXenes 电化学性能的影响;第 3~9 章分别介绍了 TiO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 SnO_2 等金属氧化物负载改性方法及其相应纳米复合材料的电化学性能;第 10 章介绍了导电聚合物 PANI 负载改性方法;第 11 章和 12 章分别介绍了 N 掺杂以及 NS 共掺杂改性方法及其对 MXenes 电化学性能的影响;第 13 章是不同改性方法的对比与展望。本书为朱建锋教授团队近年来在 MXenes 纳米材料的改性及储能应用方面的科研成果总结。

本书可供二维层状材料以及电化学能量存储等相关行业从事研究和生产的人员和高等院校的师生参阅。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

二维 Ti_3C_2 (MXenes) 纳米材料的改性及其电化学性能研究/朱建锋等著. —北京:清华大学出版社, 2018

ISBN 978-7-302-49294-8

I. ①二… II. ①朱… III. ①纳米材料—改性—研究 ②纳米材料—电化学—化学性能—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 326468 号

责任编辑:鲁永芳

封面设计:傅瑞学

责任校对:刘玉霞

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市国英印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×240mm

印 张:12

字 数:183 千字

版 次:2018 年 4 月第 1 版

印 次:2018 年 4 月第 1 次印刷

定 价:69.00 元

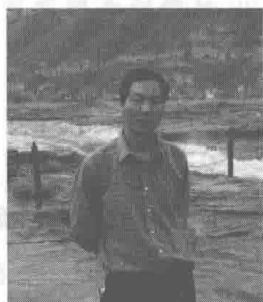
产品编号:077328-01

作者简介

朱建锋

男,1973年生,博士,教授,博士研究生导师,陕西省中青年科技创新领军人才,“材料学”方向学术带头人。主要从事传统陶瓷、结构材料、功能复合材料制备、二维 MXenes 材料的储能应用等方面的教学与科研工作。在国内外著名期刊发表科技论文 150 余篇,被 SCI、EI 检索 120 余篇;获国家发明专利授权 80 余项,完成转化 20 余项;承担了国家级项目等 20 余项;获省部级科学技术二等奖 3 项、三等奖 2 项。

邮箱: zhujf@sust.edu.cn



汤祎

女,1992年生,硕士,2014年在陕西科技大学获得学士学位,2017年在陕西科技大学获得硕士学位,目前在西安交通大学攻读博士学位。主要从事二维 Ti_3C_2 (MXenes) 纳米材料的制备、改性及其电化学储能方面的研究。共发表 SCI 论文(一区)4 篇,获国家发明专利授权 4 项。

邮箱: tangyi150@163.com



鹿萧

女,1992年生,硕士,2014年在陕西科技大学获得学士学位,2017年在陕西科技大学获得硕士学位。目前主要从事二维 Ti_3C_2 (MXenes) 纳米复合材料的制备、改性及其电化学储能方面的研究。共发表 SCI 论文 (Electrochimica Acta、RSC Advances) 2 篇。

邮箱: luxiao_cailiao@163.com

**王子婧**

女,1992年生,硕士,2014年在陕西科技大学获得学士学位,2017年在陕西科技大学获得硕士学位。主要从事二维 Ti_3C_2 (MXenes) 纳米材料的制备、改性及其电化学储能方面的研究。共发表 SCI 论文 1 篇,申请国家发明专利 5 项。

邮箱: wangzj567@126.com

**杨晨辉**

男,1989年生,博士,2012年在太原理工大学获得学士学位,2015年在陕西科技大学获得硕士学位,目前在西安交通大学攻读博士学位。主要从事二维 Ti_3C_2 (MXenes) 纳米材料的制备、掺杂及其生物传感器和电化学储能方面的应用研究。共发表 SCI 论文 15 篇,申请国家发明专利 16 项。

邮箱: ych488@163.com



王芬

女,1959 生,博士,教授,博士研究生导师,陕西省
学术技术带头人。中国科学院上海硅酸盐研究所特
聘研究员,故宫博物院古陶瓷保护研究国家文物局重
点科研基地客座研究员。主要从事陶瓷/金属复合材
料、陶瓷色釉料及古陶瓷科学等方面的研究工作。主
持和参与了包括国家自然科学基金重点项目及面上
项目 6 项。出版专著 2 部,发表学术论文 90 余篇,获国家发明专利授权 20 余
项。获得部级二等奖 1 项、省级科学技术进步奖 3 项。



邮箱: wangf@sust.edu.cn

前 言

二维纳米材料因其具有高比表面积可提供高的双电层电容、反应平面,边角可提供赝电容,可通过负载或者表面官能团改性提供额外的反应位点提高比容量,片层之间的二维通道可提供快速的离子扩散速度以及柔性等特性,使其在电化学能量存储和转换方面引起了人们极大的关注。

近几年,MXenes 作为一种新型的二维层状材料,因其独特的层状结构、亲水性、电子电导、化学稳定性好,以及不同电解质离子插层等特点,自 2011 年发展至今受到了科研工作者的极大关注,特别是 Ti_3C_2 作为 MXenes 家族中被研究最深的一员,在电化学电容器和锂离子电池上均展现出了极广泛的应用前景。然而与碳材料相比,其相对较弱的导电性、较小的比表面积以及片层之间容易堆积和叠层,使得其电化学性能大大降低。

针对上述问题,本书分别介绍了通过不同的改性方法,如剥离、金属氧化物负载、导电聚合物负载,以及通过杂原子掺杂对二维手风琴状的 Ti_3C_2 纳米材料进行改性,以进一步提高 Ti_3C_2 纳米材料的电化学性能。通过对 Ti_3C_2 基纳米复合材料的表征以及电化学机理的分析,可以加深对 Ti_3C_2 的理解,同时可为进一步制备出具有高电化学性能的 Ti_3C_2 基电极材料奠定坚实的理论和实验基础。

本书共分为 13 章,第 1 章介绍了二维 MXenes 纳米材料、电极材料的改性方法及其电化学表征技术;第 2 章介绍了剥离改性 MXenes 材料;第 3~9 章分别介绍了 TiO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 SnO_2 等金属氧化物负载改性方法;第 10 章介绍了导电聚合物聚苯胺(PANI)负载改性方法;第 11 章和 12 章分别介绍了 N 掺杂以及 NS 共掺杂改性方法;第 13 章是不同改性方法的对比与展望。本书为朱建锋教授团队近年来在 MXenes 纳米材料的改性及其储能应用方面的科研成果总结。全书由朱建锋统稿,其中,第 1 章及 13 章由朱建锋撰写;第 2~4 章及 11 章由汤祎撰写;第 5~7 章由鹿萧撰写;第 8~10 章由王子婧

和王芬撰写;第12章由杨晨辉撰写。在此感谢他们贡献自己宝贵的时间用于撰写相应的章节,对于他们的帮助我们致以诚挚的感谢。

在本书出版之际,我们要特别感谢清华大学出版社的编辑们,他们为保证本书的质量和顺利出版付出了艰辛的劳动,在此一并致谢。

由于编者学识和经验所限,书中的疏漏和错误在所难免,敬请读者批评指正,不胜感激。

朱建锋 汤 祎

2017年5月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 二维 MXenes 纳米材料	3
1.2.1 二维 MXenes 纳米材料简介	3
1.2.2 二维 MXenes 纳米材料合成	4
1.3 二维层状材料的改性方法	7
1.3.1 液相剥离法	7
1.3.2 金属氧化物负载法	8
1.3.3 导电聚合物负载法	10
1.3.4 杂原子掺杂法	11
1.4 二维 MXenes 纳米材料的应用	12
1.4.1 二维 MXenes 纳米材料的储能应用	12
1.4.2 二维 MXenes 纳米材料的其他应用	14
1.5 电极材料的电化学表征和测试体系	15
1.5.1 电化学表征	15
1.5.2 电化学测试体系	17
1.6 电极材料的储能机理	19
第 2 章 不同形貌 Ti_3C_2 的制备及其电化学性能研究	21
2.1 引言	21
2.2 实验方案	22
2.2.1 实验原料与仪器	22
2.2.2 Ti_3C_2 电极材料的合成	23

2.2.3	Ti_3C_2 电极的制备及电化学测试	24
2.2.4	测试与表征	24
2.3	结果与讨论	25
2.3.1	形貌分析	25
2.3.2	物相分析	26
2.3.3	比表面积及孔径分布分析	28
2.3.4	表面结构及元素分析	29
2.3.5	电化学性能分析	31
2.4	小结	34
第3章	TiO_2 负载 Ti_3C_2 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究	36
3.1	引言	36
3.2	实验方案	37
3.2.1	实验原料与仪器	37
3.2.2	TiO_2 - Ti_3C_2 纳米复合材料的合成	38
3.2.3	TiO_2 - Ti_3C_2 电极的制备及电化学测试	38
3.2.4	测试与表征	39
3.3	结果与讨论	40
3.3.1	形貌分析	40
3.3.2	物相及结构分析	41
3.3.3	比表面积及孔径分布分析	42
3.3.4	表面结构及元素分析	43
3.3.5	电化学性能分析	45
3.4	小结	48
第4章	MnO_2 负载 Ti_3C_2 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究	49
4.1	引言	49
4.2	实验方案	50
4.2.1	实验原料与仪器	50

4.2.2	$\text{MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米粉体的合成	50
4.2.3	$\text{MnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 电极的制备及电化学测试	51
4.2.4	测试与表征	52
4.3	结果与讨论	52
4.3.1	形貌分析	52
4.3.2	物相分析	53
4.3.3	表面结构分析	54
4.3.4	电化学性能分析	54
4.4	小结	60
第5章	MoO_3 负载 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究	61
5.1	引言	61
5.2	实验方案	61
5.2.1	实验原料与仪器	61
5.2.2	$\text{MoO}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料的合成	62
5.3	$\text{MoO}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的相组成及形貌分析	63
5.3.1	相组成分析	63
5.3.2	微观形貌分析	64
5.3.3	比表面积分析	65
5.4	电化学性能测试	67
5.4.1	循环伏安测试	67
5.4.2	恒流充放电测试	68
5.4.3	不同含量 $\text{MoO}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 电化学性能测试	69
5.4.4	电化学阻抗测试	70
5.4.5	电化学循环测试	71
5.5	小结	72
第6章	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究	73
6.1	引言	73

6.2	实验方案	74
6.2.1	实验原料与仪器	74
6.2.2	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米粉体的制备	75
6.3	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物相组成及微观形貌表征	75
6.3.1	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物相组成分析	75
6.3.2	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的形貌分析	76
6.4	$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电化学性能分析	78
6.4.1	循环伏安测试分析	78
6.4.2	恒流充放电分析	79
6.4.3	交流阻抗分析	81
6.4.4	循环性能分析	81
6.5	小结	82
第7章	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 的制备及其电化学性能研究	84
7.1	引言	84
7.2	实验方案	86
7.2.1	实验原料与仪器	86
7.2.2	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 材料的制备	87
7.3	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 物相组成及微观形貌表征	87
7.3.1	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料示意图	87
7.3.2	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料 X 射线衍射分析	88
7.3.3	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料的比表面积图谱分析	89
7.4	$\text{SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料电化学性能分析	91
7.5	小结	95
第8章	$\text{C-SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究	96
8.1	引言	96
8.2	实验方案	97
8.2.1	实验原料与仪器	97
8.2.2	$\text{C-SnO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料的制备	98

8.3	C-SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 物相组成及微观形貌表征	98
8.3.1	C-SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料示意图	98
8.3.2	C-SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 复合材料的X射线衍射分析	99
8.3.3	C-SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 复合材料微观形貌分析	100
8.4	C-SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料的电化学性能测试	103
8.5	小结	107
第9章	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 的制备及其电化学性能研究	109
9.1	引言	109
9.2	实验方案	110
9.2.1	实验原料与仪器	110
9.2.2	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料制备过程	110
9.3	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料物相组成及微观形貌表征	111
9.3.1	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料X射线衍射分析	111
9.3.2	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料扫描电子显微分析	111
9.3.3	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料透射电子显微分析	112
9.4	棒状SnO ₂ -Ti ₃ C ₂ 纳米复合材料电化学性能分析	113
9.5	小结	114
第10章	PANI@TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x 的制备及其电化学性能研究	115
10.1	引言	115
10.2	实验方案	116
10.2.1	实验原料与仪器	116
10.2.2	PANI@TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x 复合材料粉体的制备	117
10.3	PANI@TiO ₂ -Ti ₃ C ₂ T _x 三元复合材料的物相分析	118
10.3.1	X射线衍射分析	118
10.3.2	光电子能谱分析	119
10.3.3	比表面积及孔径分布分析	120
10.3.4	微观形貌分析	121

10.4	PANI@ TiO_2 - Ti_3C_2 T_x 三元复合材料的电化学性能分析	123
10.4.1	循环伏安分析	123
10.4.2	恒流充放电分析	125
10.4.3	交流阻抗分析	127
10.4.4	循环性能分析	127
10.5	小结	129
第 11 章	N 掺杂改性 Ti_3C_2 纳米材料的制备及其电化学性能研究	130
11.1	引言	130
11.2	实验方案	131
11.2.1	实验原料与仪器	131
11.2.2	N- Ti_3C_2 纳米粉体的合成	132
11.2.3	N- Ti_3C_2 电极的制备及电化学测试	132
11.2.4	测试与表征	133
11.3	结果与讨论	133
11.3.1	形貌分析	133
11.3.2	物相分析	134
11.3.3	表面结构分析	136
11.3.4	电化学性能分析	137
11.4	小结	141
第 12 章	NS 共掺杂改性 Ti_3C_2 纳米材料的制备及其电化学性能研究	142
12.1	引言	142
12.2	实验方案	143
12.2.1	实验原料与仪器	143
12.2.2	NS- Ti_3C_2 纳米粉体的合成	144
12.2.3	NS- Ti_3C_2 电极的制备及电化学测试	144
12.2.4	测试与表征	145
12.3	结果与讨论	145
12.3.1	形貌分析	145

12.3.2	物相分析	147
12.3.3	比表面积及孔结构分析	148
12.3.4	表面结构分析	149
12.3.5	电极导电性和润湿性分析	149
12.3.6	电化学性能分析	151
12.4	小结	154
第 13 章	总结与展望	155
13.1	总结	155
13.2	展望	159
参考文献		160
发表的相关学术论文及专利成果		176

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

随着全球经济的快速发展、燃料电池的消耗,以及严重的环境污染,人们迫切需要高效、清洁和可持续的新能源,以及与能量转化和存储相关联的新技术^[1]。在诸多应用领域中,最有效和实用的电化学能源转换和存储技术是电池、燃料电池和电化学电容器。其中,电化学电容器(ECs),通常又称为超级电容器(SCs)。与传统的电池相比,超级电容器具有安全性高、组装简单、功率性能高、可逆性良好、超长的循环寿命(大于 100 万次)、操作方式简单、易于集成到电子产品,以及化学热的产生量较少等优点,从而受到了科研工作者的极大关注^[2,3]。目前,超级电容器已被广泛应用于便携式电子产品、内存存储备份系统、工业电力和能源管理等众多领域中,相信不久的将来会出现在更多的市场上。然而,由于超级电容器的储能机理的限制导致其具有较低的能量密度,从而限制了其广泛应用。

人们普遍认为,在超级电容器中涉及两种电荷存储机制,并且根据储能机制的不同将超级电容器分为两类^[1,3]。第一类是双电层电容(EDLCs),依靠在电极与电解液的界面上的静电作用存储电荷^[4],如图 1-1(a)所示。典型的双电层电容材料有活性炭、碳纳米管、碳纳米纤维、多孔碳等具有高比表面积的材料^[4-6]。EDLCs 具有价格低廉、电化学稳定性高等优点,但是由于碳材料与电解液的接触面积有限,从而限制其能量存储性能的进一步提高。另一类是赝电容(PCs),依靠在电极表面的高度可逆的氧化还原反应存储电荷,如图 1-1(b)所示。典型的赝电容材料有金属氧化物(MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 V_2O_5)^[7]和导电聚合物(PANI、PPy、PTh)^[1]。相比于双电层电容,虽然赝电容的能量密度高,但不幸的是由于金属氧化物和导电聚合物可能在电解质离

子的插入/嵌出过程中发生膨胀和收缩,从而导致电极的电化学稳定性严重衰退。为了克服上述电极材料的缺陷以及提高超级电容器的能量密度,最有效的方法之一就是开发新的电极材料。

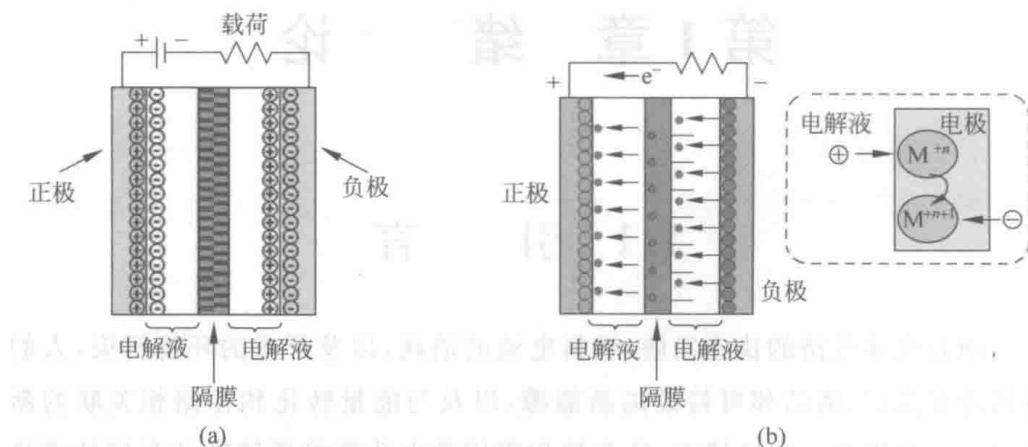


图 1-1 超级电容器的类型原理图

(a) 双电层电容; (b) 赝电容

二维纳米材料是指具有单个或者几个原子层厚度的晶体材料^[8]。因其固有的高比表面积可以提供高的双电层电容、反应平面,边角可以提供赝电容,可以通过负载或者表面官能团改性提供额外的反应位点提高比容量,以及片层之间的二维通道可提供快速的离子扩散速度和柔性等特性,使得二维纳米材料在电化学能量存储和转换上引起了极大的关注^[9,10]。不同种类的二维纳米材料包括石墨烯、六方形氮化硼、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物,以及过渡金属碳氮化物(MXenes),已经被广泛制备并应用到电化学电容器上^[9,11]。其中,MXenes(Ti_3C_2 等)作为一种新型的二维层状材料,因其独特的层状结构、良好的亲水性、电子电导以及适应不同电解质离子插层(H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+})的特点^[12],自2011年发展至今已经受到了科研工作者的极大关注^[13]。然而与碳材料相比,其较弱的导电性、较小的比表面积以及片层之间容易堆积和叠层,使得其电化学性能大大降低。为了提高MXenes纳米材料的电化学性能,相关文献通过使用不同的方法对其进行改性,继而探索这些方法对材料性能的影响,寻找具有更高电化学性能的MXenes基纳米复合材料。

本书主要通过液相剥离法提高材料的比表面积,通过过渡金属氧化物