

Preparation of Potassium Niobate Nanosheet Composite as Electrode for Supercapacitors

Xiangwei Wang^{1,2}, Yunyun Zhai², Chunxia Kuang^{1,2}, Haiqing Liu^{2,3*}

¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou Jiangxi

²College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaying University, Jiaying Zhejiang

³Department of Chemistry and Food Chemistry & Center for Advancing Electronics Dresden (CFAED), Technische Universitaet Dresden, Dresden, Germany

Email: lhq811121@163.com

Received: May 13th, 2018; accepted: May 27th, 2018; published: Jun. 8th, 2018

Abstract

The new electrode materials with large specific capacitance, cycling stability and high capability are important for the development of supercapacitors. In this work, a series of two-dimensional large-size nanosheet was prepared through one-step exfoliating $K_4Nb_6O_{17}$ crystals. The ultrathin $K_4Nb_6O_{17}$ nanosheets composed of bilayer sheets were formed with several micrometers in size. Then the $K_4Nb_6O_{17}$ nanosheets with the thickness of about 2 nm can act as the soft templates of dopamine polymerization. The electrochemical properties of the carbon-doped $K_4Nb_6O_{17}$ as electrode materials for supercapacitor are characterized. More importantly, the results indicated that the C-doped $K_4Nb_6O_{17}$ exhibit excellent electrochemical performance with high specific capacitances of up to $330 F \cdot g^{-1}$ at $0.5 A \cdot g^{-1}$, durability at high current density ($161 F \cdot g^{-1}$ at $100 A \cdot g^{-1}$), and cycling stability (at the current density of $10 A \cdot g^{-1}$, remarkably, delivering over 95% of the initial capacitance after 10 000 cycles). These remarkable results demonstrate the exciting commercial potential for high performance, environmentally friendly and low-cost electrical energy storage and transition devices based on this new 2D nanomaterial.

Keywords

Potassium Niobate, Polydopamine, High Rate Performance, Supercapacitors

掺碳铌酸钾纳米片超级电容器电极材料的制备及性能研究

王香卫^{1,2}, 翟云云², 邝春霞^{1,2}, 刘海清^{2,3*}

*通讯作者。

文章引用: 王香卫, 翟云云, 邝春霞, 刘海清. 掺碳铌酸钾纳米片超级电容器电极材料的制备及性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(6): 726-735. DOI: [10.12677/ms.2018.86086](https://doi.org/10.12677/ms.2018.86086)

¹江西理工大学, 冶金与化工学院, 江西 赣州

²嘉兴学院, 生物化学与工程学院, 浙江 嘉兴

³德国德累斯顿工业大学, 化学与食品化学系先进电子研究(CFAED)中心, 德累斯顿, 德国

Email: lhq811121@163.com

收稿日期: 2018年5月13日; 录用日期: 2018年5月27日; 发布日期: 2018年6月8日

摘要

高比电容和良好的循环稳定性的高性能新型电极材料对于超级电容器的开发是非常重要的。在本工作中, 通过一步法剥离 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶体, 我们成功制备了一系列二维大尺寸纳米片。这种尺寸在几个微米左右的超薄纳米片是由双分子层组成的, 其厚度约为2 nm。掺碳 $K_4Nb_6O_{17}$ 作为超级电容器的负极材料表现出优良特性, 在电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容达到 $330 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时可适用于大的电流密度($100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, $161 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时, 该材料具有良好的循环稳定性, 在电流密度为 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时10,000次充放电之后比电容仅损失5%。这些显著的结果证明了该2D纳米材料在高性能、环保、低成本电化学储能装置领域具有良好的商业潜力。

关键词

铌酸钾, 盐酸多巴胺, 高倍率性能, 超级电容器

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

近年来, 为了替代污染严重、能效利用率低的化石燃料, 提高新兴的电力生产技术[1] (如风能, 潮汐能, 太阳能等)的有效利用, 先进的储能技术[2] [3]引起了广泛关注。超级电容器(也叫做电化学电容器)是一种快速储能以及释放能量的装置, 在能量密度方面相对于传统电容器提高了几个数量级, 优势突出[4], 而且其具有使用寿命长, 能量密度高, 容量大和对环境友好的特点, 有效的弥补了电池和燃料电池等储能器件的不足[5] [6] [7] [8]。随着近些年对超级电容器应用领域关注和研究的不断增加, 尤其是对高功率应用的需求(如超级电容器公交车, 安全门, 快速充电工具等) [9] [10], 研究工作者对如何提高效率性能做了大量的努力。在影响超级电容器的能量密度和功率密度方面, 电极材料和电解液起到关键作用, 其中电极材料发挥的作用更为有效。目前为止, 有大量的材料已经被用作超级电容器电极材料的研究, 比如各种各样的碳材料[11] [12], 各种各样的金属氧化物[13] [14], 以及多种导电聚合物[15]。形貌种类繁多、拥有高的比电容和高的功率密度的碳材料是良好的电容器电极材料。但是, 尽管多孔碳材料具有较高的比表面积, 但是其低的电导率限制了其在高功率的超级电容器中的发展。

随着石墨烯的快速发展, 人们对其类似物(多种多样的二维材料)也产生了浓厚的兴趣。不同的层状化合物, 例如粘土, 金属硫化物, 氧化物以及氢氧化物等通过温和的化学方法都已经能被剥离为单片层化合物。与石墨烯相比, 这些单层纳米片在组成和结构上拥有更多的种类。尤其是氧化物纳米片, 因其种类繁多、组成和结构易调控备受关注。大量具有优良特性的过渡金属氧化物和稀土金属氧化物被合成出

来, 在这些氧化物纳米片中, 氧化铌材料由于其有效的实用性显得极其重要。氧化铌包括 NbO, NbO₂, Nb₂O₃, Nb₂O₅ 以及 Nb₃O₇X (X = OH, F), 与被广泛研究的能源材料(如 TiO₂)相比, 其在很多领域(催化剂, 传感器, 超级电容器, 太阳能电池, 发光二极管, 锂离子电池)都表现出优良的性能[16] [17] [18] [19] [20]。Veronica Augustyn [21]通过两种不同的电极技术化, 研究了 T-Nb₂O₅ 的高速率行为, 检测到 40 μm 厚的 T-Nb₂O₅ (1 mg·cm⁻²)电极在 10 C 的恒流充放电速率下, 容量为 130 mA·h·g⁻¹。正交晶型 Nb₂O₅ (T-Nb₂O₅) 纳米晶体的固有电容性质证实为插层赝电容, 具有高电荷储存性能。然而, 由于 T-Nb₂O₅ 纳米晶体电子电导率较低, 限制了其电化学利用率及在高倍率下的应用。

在当今研究现状下, 大家对超级电容器的研究大部分集中在低电流密度阶段[22] [23] [24] (0.1 A·g⁻¹~20 A·g⁻¹), 很少有高电流密度[25] [26] (50 A·g⁻¹~100 A·g⁻¹)下超级电容器性能的研究。为了适应更多的应用需求, 迫切需要发展用于高电流密度的电极材料。K₄Nb₆O₁₇ 具有离子交换层状结构, 其具有两种不同种类的交替层间结构(K⁺离子所在的中间层 I 和 II), 中间层在水溶液中为水合状态[27], 它由层间的角和边缘共享的 NbO₆ 八面体组成, 并且 K⁺离子位于层之间以补偿负电荷。K₄Nb₆O₁₇ 拥有超薄, 尺寸超大, 极其优越的导电性特点, 有望成为优异的超级电容器电极材料[28]。

本论文中, 通过高温固相反应合成了 K₄Nb₆O₁₇ 晶体, 然后进行剥离和掺碳处理, 合成了一系列 K₄Nb₆O₁₇-C 纳米片材料, 并对其性能进行测试。碳原子的掺入提高了材料的导电性能和赝电容性能。所制得的 K₄Nb₆O₁₇-C-800 纳米片拥有极其优越的电化学储能特性, 其在作为超级电容器的负极材料时, 电流密度为 0.5 A·g⁻¹ 时比电容为 330 F·g⁻¹ (三电极系统测试, 电解液为 6 M KOH), 相比 K₄Nb₆O₁₇ 提高了 57.42%, 在 100 A·g⁻¹ 时比电容为 161 F·g⁻¹, 相比 K₄Nb₆O₁₇ 提高了 78.89%。此外, K₄Nb₆O₁₇-C-800 纳米片拥有良好的循环寿命, 在电流密度为 10 A·g⁻¹ 时, 经过 10,000 次充放电之后仍能保持初始比电容的 95% 以上。

2. 实验部分

本实验所用到的 Nb₂O₅, K₂CO₃, 正丙胺, 盐酸多巴胺(DA), 炭黑和聚四氟乙烯(PTFE)等均购于 Sigma-Aldrich。所有实验均使用去离子水, 药品均未经进一步纯化。

2.1. 样品制备

K₄Nb₆O₁₇ 纳米片的合成: 根据以前的报道[29], K₂CO₃ 和 Nb₂O₅ 以 2.7:3.0 的摩尔比混合, 研磨后, 将混合的化合物在空气中于 1150℃ 加热 10 h, 得到 K₄Nb₆O₁₇ 晶体。然后将 K₄Nb₆O₁₇ 晶体(0.30 g), 水(60 mL)和正丙胺(3.0 mL)加入聚四氟乙烯反应釜中, 密封并在 120℃ 加热 3 天。通过低速离心后, 去除底部白色固体, 获得 K₄Nb₆O₁₇ 超薄二维纳米片。

K₄Nb₆O₁₇-C 复合材料的制备(图 1): 将 K₄Nb₆O₁₇ 超薄纳米片片(2 mL)分散在去离子水(150 mL)中, 在缓慢搅拌下将 DA (K₄Nb₆O₁₇ 与 DA 的质量比为 1:1)加入溶液中。1 小时后, 向混合物中加入 NH₄OH (0.3 mL, 28 wt%), 室温下搅拌 48 h 进行聚合, 该产品命名为 K₄Nb₆O₁₇-PDA。收集后依次用蒸馏水和酒精冲洗三次, 然后在 Ar 气氛下以 5℃/min 加热至 800℃ 下, 保温 2 h, 得到 K₄Nb₆O₁₇-C-800。用相同的方法, K₄Nb₆O₁₇-PDA 加热至 400℃, 600℃, 900℃ 和 1000℃ 的复合材料分别表示为 K₄Nb₆O₁₇-C-400, K₄Nb₆O₁₇-C-600, K₄Nb₆O₁₇-C-900 和 K₄Nb₆O₁₇-C-1000。为了比较, K₄Nb₆O₁₇ 也在 800℃ 下退火 2 小时, 该材料命名为 K₄Nb₆O₁₇-800。

2.2. 材料表征

使用配备有 X 射线能量色散光谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)观察所有样品的

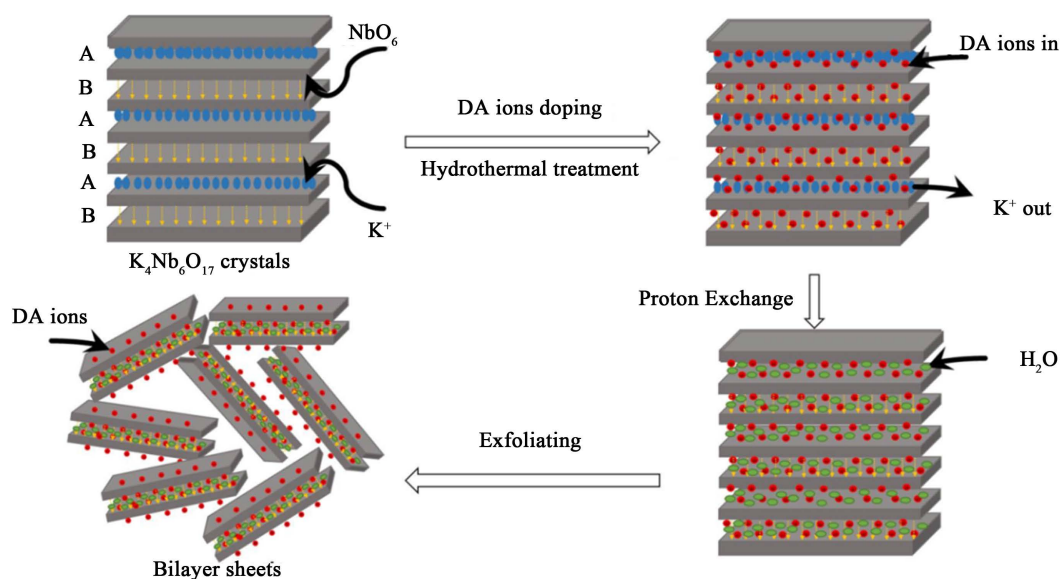


Figure 1. Preparation of $K_4Nb_6O_{17}$ -C nanocomposites

图 1. $K_4Nb_6O_{17}$ -C 纳米复合材料制备示意图

微观结构。透射电子显微镜(TEM)为 JEM-2100F (加速电压 200 kV)。将用于 TEM 测量的所有样品悬浮在无水乙醇中并滴落到覆盖有碳膜的铜网上,然后在室温下干燥。X 射线衍射仪(XRD, DX-2600)使用 $Cu K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)。热重分析仪(TG)升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 范围是 $25^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 。

2.3. 电化学测试

所有电化学测试均在室温下使用 CHI 760E 电化学工作站进行测试,使用三电极电解池,电解液为 6 M KOH, 其中铂丝用作对电极, Hg/HgO 电极用作参比电极,工作电极是将活性材料, 炭黑和聚四氟乙烯粘合剂(PTFE, 60 wt%)以 80:10:10 的重量比涂覆在镍泡沫集流体上制备的,工作电极至少浸渍电解液 30 min 以确保活性物质完全湿润。循环伏安法(CV)和恒电流充电/放电在 0 至 0.7 V 之间进行,并分别在 0.5 至 $100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度范围内测量。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的表征

如图 2(a)所示, $K_4Nb_6O_{17}$ 晶体具有明显的层状结构,可用于剥离成单层晶体,插图可以看出其宏观尺寸在 3 mm 左右。图 2(b)中可以看出经过丙胺剥离得到的 2D 纳米片具有明显的二维结构,厚度小,尺寸大。从其透镜中(图 2(c))可以观察到该纳米片几乎透明,且有一定的柔韧性,充分表明 2D 纳米片制备成功。从图 2(d)可以看出 DA 聚合后的纳米片厚度明显增加,表面粗糙程度加重,表明 DA 在 $K_4Nb_6O_{17}$ 表面成功聚合。

图 3(a)与图 3(b)层状结构不明显,团聚在一起,说明碳化程度不够,仍有聚多巴胺附着在样品表面,这是导致这两个温度退火样品性能低于 800 摄氏度的主要原因。图 3(c)可以看出经过 800°C 退火处理后,铌酸钾片层明显,表面变得粗糙,说明多巴胺碳化处理成功。图 3(d)与图 3(e)虽然也显示了和 800 度处理相同的特点,但是厚度明显增加,重叠严重,导致性能不如退火 800°C 。

X-射线粉末衍射是用来评估物质结构的重要手段。图 3(g)中 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶体的 XRD 衍射峰位置与标准 JCPDS 卡片中 21-1297 衍射峰数据一致。由于 $K_4Nb_6O_{17}$ 被剥离为单层薄片,结晶度降低,所以图 3(g)

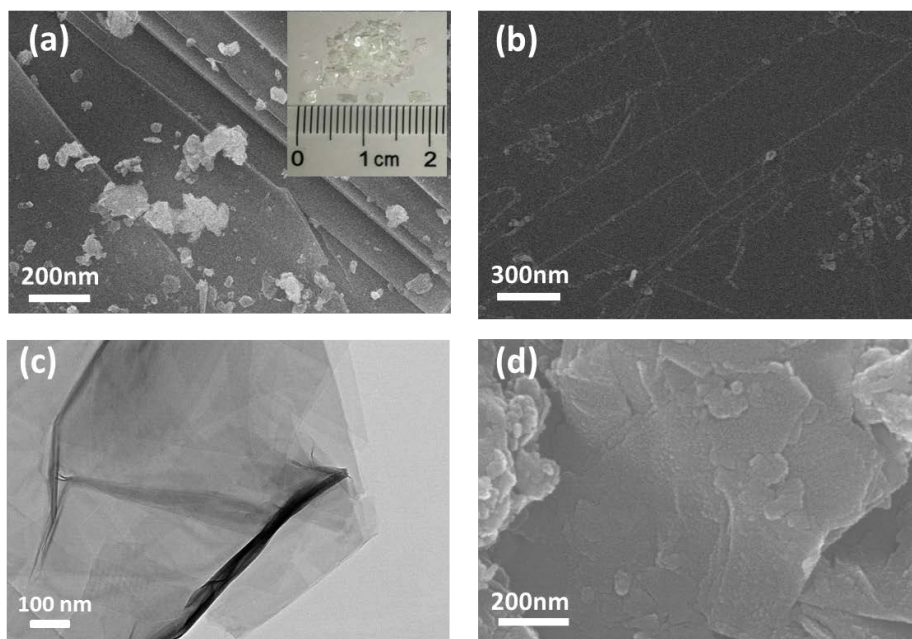


Figure 2. SEM of $K_4Nb_6O_{17}$ crystals (a) and $K_4Nb_6O_{17}$ 2D nanosheets (b); respectively; (c) TEM of $K_4Nb_6O_{17}$ 2D nanosheets; (d) SEM of $K_4Nb_6O_{17}$ -PDA

图 2. (a) (b)分别为 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶体, $K_4Nb_6O_{17}$ 2D 纳米片 SEM 图; (c) $K_4Nb_6O_{17}$ 2D 纳米片 TEM 图; (d) $K_4Nb_6O_{17}$ -PDA SEM 图

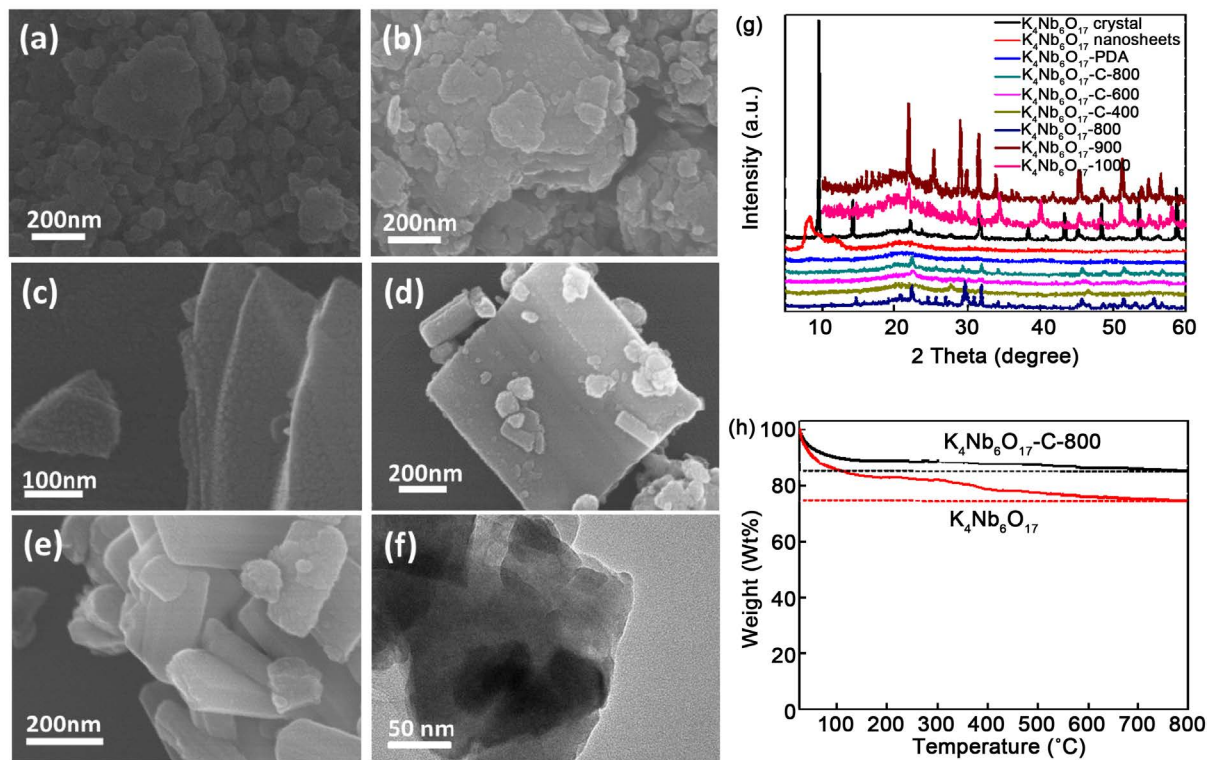


Figure 3. (a)-(e) SEM of $K_4Nb_6O_{17}$ -C-400, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-600, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-900, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-1000, respectively; (f) TEM of $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800; (g) XRD diagram; (h) TG curves of $K_4Nb_6O_{17}$ and $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800

图 3. (a)-(e)分别为 $K_4Nb_6O_{17}$ -C-400, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-600, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-900, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-1000 的 SEM 图; (f) $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800 TEM 图; (g) XRD; (h) $K_4Nb_6O_{17}$, $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800 TG 图

中 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 大尺寸超薄纳米片的衍射峰变宽, 剥离后的谱图几乎没有了尖锐峰。由于包裹了一层无定型 DA, 所以 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -PDA 的无定型程度经一步增大, 只有一个 21° 左右的宽峰。

由于退火处理, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C 样品的结晶度增大, 在 22.03° 、 25.11° 、 31.56° 、 47.34° 位置具有相同的衍射峰。如图 3(h) 所示, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 的失重约为 15%, 是主要的失重部分, 该部分应为 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 中碳的燃烧分解。单纯 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 之所以有如此大的失重, 达到了 25%, 超过了 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 纳米片的失重, 是因为其在剥离过程中, 丙胺是嵌在 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 薄片中间的, 通过简单的水洗难以去除, 失重部分应为丙胺的分解。

3.2. 电化学储能测试

如图 4(a) 所示, 在不同扫速 ($10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 纳米片的循环伏安曲线可以看出准可逆氧化还原的形状, 表明二维结构的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 纳米片在电化学储能方面有良好的可逆性。在扫速为 $10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 比电容分别为 328, 298, 261, 237, 218, 162, $123 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出高速率的电化学存储能力。

图 4(b) 为 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 组装为超级电容器后在不同电流密度下的充放电曲线(GCD), 图中可以

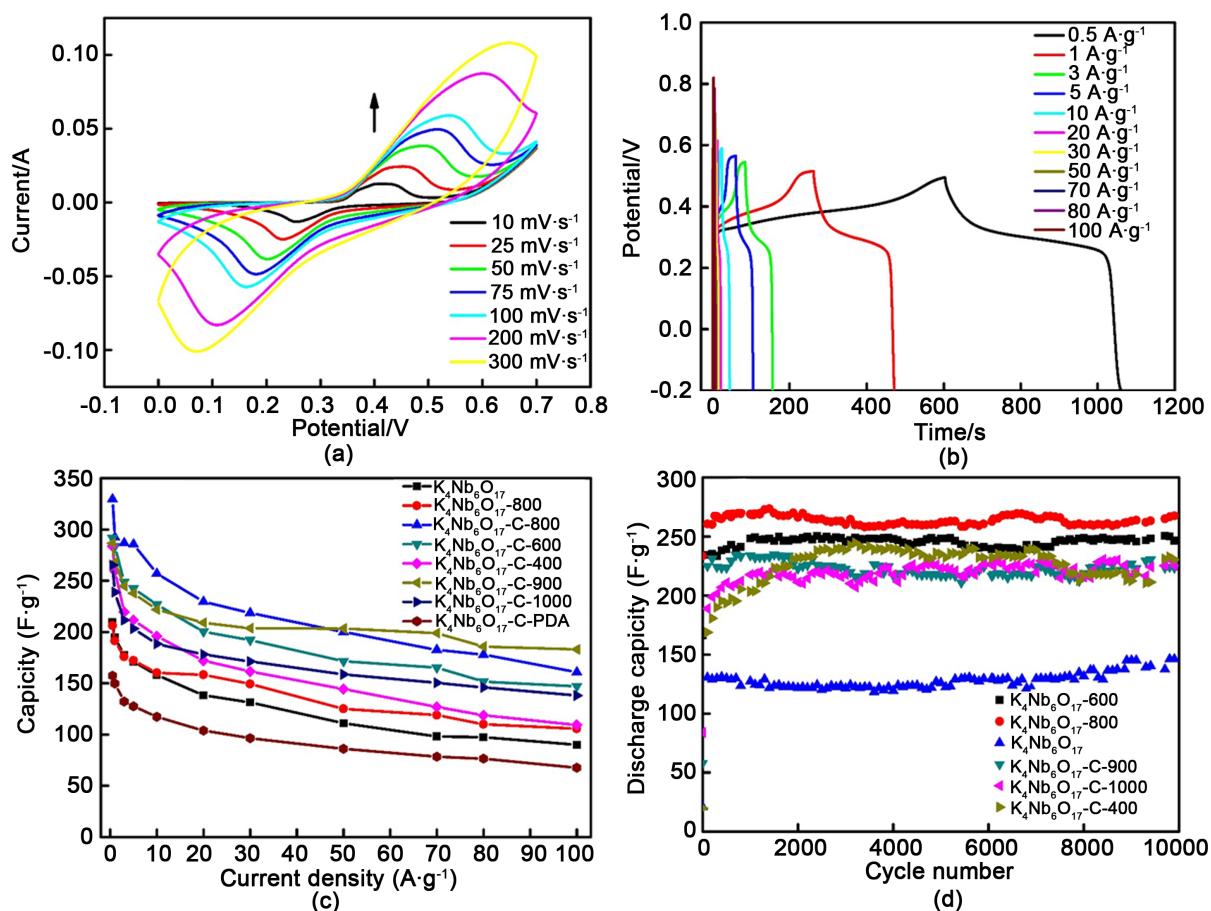


Figure 4. (a) CV curves of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 electrodes at different scan rates; (b) Charge/discharge curves of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 electrodes; (c) Capacitance comparison chart at different current densities; (d) Cycle performance at $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 4. (a) 不同扫描速率下 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 电极的 CV 曲线; (b) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -C-800 电极的充电/放电曲线; (c) 不同电流密度下电容对比图; (d) $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下样品的循环性能

看出材料具有优异的电化学储能性能，尤其是在大电流密度下(50~100 A·g⁻¹)，依然拥有较高的比电容，极大的提高了超级电容器的适用范围。

图 4(c)中可以看出 K₄Nb₆O₁₇-C 的性能与退火温度有重要的联系，且掺碳比不掺碳的性能提升了将近一倍。当退火温度在 800℃时，样品表现出优异的电化学储能性能，在电流密度为 0.5、1、3、5、10、20、30、50、70、80、100 A·g⁻¹时，K₄Nb₆O₁₇-C-800 比电容分别为 330、300、289、285、257、230、218、200、183、178、161 F·g⁻¹，明显高于 K₄Nb₆O₁₇ (对应比电容分别为 209、194、177、171、158、138、131、111、98、97、89 F·g⁻¹)。

此外，K₄Nb₆O₁₇-C-800 相对其他退火温度也有较大优势，在 50 A·g⁻¹时，退火温度为 400℃、600℃、900℃、1000℃的比电容分别为 144、171、203、158 F·g⁻¹，在 100 A·g⁻¹的电流密度下比电容为 109、147、183、138 F·g⁻¹。尽管 K₄Nb₆O₁₇-C-900 的比电容在电流密度高于 50 A·g⁻¹时比 K₄Nb₆O₁₇-C-800 的比电容相对有提高，但是出于对经济和安全的综合考虑，800℃为最佳的退火温度。

超级电容器的循环充放电性能即循环寿命是它投入应用之前必须要考察的一个至关重要的因素，其循环寿命的长短将在很大程度上制约超级电容器的实际应用。如图 4(d)所示，电流密度为 10 A·g⁻¹时，不同退火温度处理得到的纳米片所表现出的稳定性也是不同的。在 10,000 次循环充放电之后，K₄Nb₆O₁₇-C-800 依然保有 98% 以上的初始电容，性能及其稳定。相比之下，K₄Nb₆O₁₇-C-400、K₄Nb₆O₁₇-C-600、K₄Nb₆O₁₇-C-900、K₄Nb₆O₁₇-C-1000 的稳定性较差，且伴随有大幅度波动。从对比图中可以得出 K₄Nb₆O₁₇-C-800 在大电流密度下可以保持较高的放电比电容且维持极高的稳定性，这使它作为超级电容器负极材料方面有巨大的潜力和应用前景。

如表 1 所示，本工作与其他相关文献性能对比，可以看出，本工作无论是在同等电流密度下还是同等循环次数上都明显优于其他文献，同时本工作在更高的电流密度下依然有良好的比容量性能。

Table 1. Performance comparison table

表 1. 性能对比表

Composites	Rate capability	Cycling stability
C-Nb ₂ O ₅ [30]	108 F·g ⁻¹ (5 A·g ⁻¹) 355 F·g ⁻¹ (0.5 A·g ⁻¹)	100 cycles ~82% (0.5 A·g ⁻¹)
T-Nb ₂ O ₅ /NS-G [31]	168 mA·h·g ⁻¹ (0.05 A·g ⁻¹) 106 mA·h·g ⁻¹ (5 A·g ⁻¹)	1000 cycles ~93.6% (0.5 A·g ⁻¹)
T-Nb ₂ O ₅ @C [32]	188 mA·h·g ⁻¹ (0.1 A·g ⁻¹) 58 mA·h·g ⁻¹ (5 A·g ⁻¹)	1000 cycles ~82.2% (0.1 A·g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅ /carbon [33]	170 mA·h·g ⁻¹ (0.05 A·g ⁻¹) 110 mA·h·g ⁻¹ (5 A·g ⁻¹)	4000 cycles ~80% (5 A·g ⁻¹)
T-Nb ₂ O ₅ /graphene [34]	626 C·g ⁻¹ (1 A·g ⁻¹) 220 C·g ⁻¹ (50 A·g ⁻¹)	
o-Nb ₂ O ₅ /hollow microspheres [35]	126.7 F·g ⁻¹ (50 A·g ⁻¹)	
K ₄ Nb ₆ O ₁₇ -NL [36]	123 mA·h·g ⁻¹ (0.05 A·g ⁻¹) 109 mA·h·g ⁻¹ (1.6 A·g ⁻¹)	200 cycles ~86% (0.2 A·g ⁻¹)
Our work	257 F·g ⁻¹ (10 A·g ⁻¹) 200 F·g ⁻¹ (50 A·g ⁻¹) 161 F·g ⁻¹ (100 A·g ⁻¹)	10,000 cycles ~95% (10 A·g ⁻¹)

4. 结果与展望

通过采用高温固相反应合成了 $K_4Nb_6O_{17}$ 晶体, 然后进行剥离和掺碳处理, 报道了强耦合 $K_4Nb_6O_{17}$ -C 纳米片的设计和合成。得益于材料独特的结构特征, 所产生的复合纳米片在超级电容器中表现出优异的性能。通过对一系列热处理温度的碳化处理对比发现 $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800 纳米片结晶度高, 层状结构明显。此外, 还通过电化学方法, 包括循环伏安法(CV)、恒电流充放电测试(GCD)对制备的不同掺碳温度处理的 $K_4Nb_6O_{17}$ -C 复合材料进行电化学性能分析, 得出 $K_4Nb_6O_{17}$ -C-800 材料的电容性能最优, 制备所得的超级电容器的性能非常优良, 其在高电流密度下显示出高容量和极好的稳定性。 $K_4Nb_6O_{17}$ -C 纳米材料的生产过程, 以及其良好的电化学性能, 可能促进更多的二维纳米结构金属氧化物/碳混合材料的开发, 用于能源相关的应用。

基金项目

这项工作得到了浙江省科技计划(编号 2017C31071 和 2018C37075)和嘉兴市科技局计划(编号: 2016AY13008)的支持。

参考文献

- [1] Chu, S. and Majumdar, A. (2012) Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Nature*, **488**, 294-303. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
- [2] Fairley, P. (2015) Energy Storage: Power Revolution. *Nature*, **526**, 102-104. <https://doi.org/10.1038/526S102a>
- [3] Xiao, H., Wang, S., Zhang, S., Wang, Y., Xu, Q., Hu, W., Zhou, Y., Wang, Z., An, C. and Zhang, J. (2017) Interlayer Expanded Molybdenum Disulfide Nanosheets Assembly for Electrochemical Supercapacitor with Enhanced Performance. *Materials Chemistry & Physics*, **192**, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.077>
- [4] Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F. (2006) Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **157**, 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- [5] Yu, Y., Zhai, Y., Liu, H. and Li, L. (2016) Single-Layer MnO_2 Nanosheets: From Controllable Synthesis to Free-Standing Film for Flexible Supercapacitors. *Materials Letters*, **176**, 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.060>
- [6] Liu, Z., Zeng, Y., Tang, Q., Hu, A., Xiao, K., Zhang, S., Deng, W., Fan, B., Zhu, Y. and Chen, X. (2017) Potassium Vapor Assisted Preparation of Highly Graphitized Hierarchical Porous Carbon for High Rate Performance Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **361**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.058>
- [7] Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009) Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical Society Reviews*, **38**, 2520-2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- [8] Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y. (2009) Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 13103-13107. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>
- [9] Elkady, M.F., Strong, V., Dubin, S. and Kaner, R.B. (2012) Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science*, **335**, 1326-1330. <https://doi.org/10.1126/science.1216744>
- [10] Fuertes, A.B. and Sevilla, M. (2015) Hierarchical Microporous/Mesoporous Carbon Nanosheets for High-Performance Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 4344-4353. <https://doi.org/10.1021/am508794f>
- [11] Lota, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. and Stoeckli, F. (2008) Improvement of the Structural and Chemical Properties of a Commercial Activated Carbon for Its Application in Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*, **53**, 2210-2216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.028>
- [12] Shaijumon, M.M., Ou, F.S., Ci, L. and Ajayan, P.M. (2008) Synthesis of Hybrid Nanowire Arrays and Their Application as High Power Supercapacitor Electrodes. *Chemical Communications*, **20**, 2373-2375. <https://doi.org/10.1039/b800866c>
- [13] Toupin, M., Brousse, T. and Bélanger, D. (2004) Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, **16**, 3184-3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
- [14] Sugimoto, W., Iwata, H., Yasunaga, Y., Murakami, Y. and Takasu, Y. (2003) Preparation of Ruthenic Acid Nanosheets and Utilization of Its Interlayer Surface for Electrochemical Energy Storage. *Angewandte Chemie*, **42**, 4092-4096. <https://doi.org/10.1002/anie.200351691>

- [15] Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S. and Ferraris, J.P. (1994) Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *Journal of Power Sources*, **47**, 89-107. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)80053-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)80053-7)
- [16] Liu, X., Que, W., Xing, Y., Yang, Y., Yin, X. and Shao, J. (2016) New Architecture of a Petal-Shaped Nb₂O₅ Nanosheet Film on FTO Glass for High Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **6**, 9581-9588. <https://doi.org/10.1039/C5RA21516A>
- [17] Jose, R., Thavasi, V. and Ramakrishna, S. (2009) Metal Oxides for Dye-Sensitive Solar Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 289-301. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x>
- [18] Su, J.C., Lu, C.L. and Chu, C.W. (2009) Design and Fabrication of White Light Emitting Diodes with an Omnidirectional Reflector. *Applied Optics*, **48**, 4942-4946. <https://doi.org/10.1364/AO.48.004942>
- [19] Zoolfakar, A.S., Rani, R.A., Morfa, A.J., O'Mullane, A.P. and Kalantarzadeh, K. (2014) Nanostructured Copper Oxide Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C*, **27**, 5247-5270. <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>
- [20] Wei, M., Wei, K., Ichihara, M. and Zhou, H. (2008) NbO Nanobelts: A Lithium Intercalation Host with Large Capacity and High Rate Capability. *Electrochemistry Communications*, **10**, 980-983. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.031>
- [21] Augustyn, V., Come, J., Lowe, M.A., Kim, J.W., Taberna, P.L., Tolbert, S.H., Abruña, H.D., Simon, P. and Dunn, B. (2013) High-Rate Electrochemical Energy Storage through Li⁺ Intercalation Pseudocapacitance. *Nature Materials*, **12**, 518-522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
- [22] Lee, J.W., Hall, A.S., Kim, J.D. and Mallouk, T.E. (2012) A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn₃O₄ Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability. *Cheminform*, **43**, 1158-1164. <https://doi.org/10.1021/cm203697w>
- [23] Li, Z., Zhang, L., Li, B., Liu, Z., Liu, Z., Wang, H. and Li, Q. (2016) Convenient and Large-Scale Synthesis of Hollow Graphene-Like Nanocages for Electrochemical Supercapacitor Application. *Chemical Engineering Journal*, **313**, 1242-1250. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.018>
- [24] Liu, H., Yu, T., Su, D., Tang, Z., Zhang, J., Liu, Y., Yuan, A. and Kong, Q. (2017) Ultrathin Ni-Al Layered Double Hydroxide Nanosheets with Enhanced Supercapacitor Performance. *Ceramics International*, **43**, 14395-14400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.207>
- [25] Zhou, R., Han, C. and Wang, X. (2017) Hierarchical MoS₂-Coated Three-Dimensional Graphene Network for Enhanced Supercapacitor Performances. *Journal of Power Sources*, **352**, 99-100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.134>
- [26] Zhou, D., Wang, H., Mao, N., Chen, Y., Zhou, Y., Yin, T., Xie, H., Liu, W., Chen, S. and Wang, X. (2017) High Energy Supercapacitors Based on Interconnected Porous Carbon Nanosheets with Ionic Liquid Electrolyte. *Microporous & Mesoporous Materials*, **241**, 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.001>
- [27] Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., Asakura, K., Domen, K., Maruya, K. and Onishi, T. (1989) Nickel-Loaded K₄Nb₆O₁₇ Photocatalyst in the Decomposition of H₂O into H₂ and O₂: Structure and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, **120**, 337-352. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90274-1)
- [28] Du, G., Chen, Q., Yu, Y., Zhang, S., Zhou, W. and Peng, L.M. (2004) Synthesis Modification and Characterization of K₄Nb₆O₁₇-Type Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1437-1442.
- [29] Miyamoto, N., Yamamoto, H., Kaito, R. and Kuroda, K. (2002) Formation of Extraordinarily Large Nanosheets from K₄Nb₆O₁₇ Crystals. *Chemical Communications*, **20**, 2378-2379. <https://doi.org/10.1039/b206998a>
- [30] Li, H., Gao, L., Zhang, D. and Lin, T. (2016) Preparation of Niobium Pentoxide Loaded on Porous Carbon and Its Application in Supercapacitors. *CIESC Journal*, **67**, 3071-3077.
- [31] Jiao, X., Hao, Q., Liu, P., Xia, X., Wu, L. and Liu, X. (2017) Facile Synthesis of T-Nb₂O₅ Nanosheets/Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene for High Performance Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors. *Science China Materials*, **61**, 1-12.
- [32] Yang, H., Xu, H., Wang, L., Zhang, L., Huang, Y. and Hu, X. (2017) Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Self-Assembled T-Nb₂O₅ Nanowires for High-Energy Hybrid Supercapacitors. *Chemistry—A European Journal*, **23**, 4203-4209. <https://doi.org/10.1002/chem.201700010>
- [33] Lim, E., Kim, H., Jo, C., Chun, J., Ku, K., Kim, S., Lee, H.I., Nam, I.S., Yoon, S. and Kang, K. (2014) Advanced Hybrid Supercapacitor Based on a Mesoporous Niobium Pentoxide/Carbon as High-Performance Anode. *ACS Nano*, **8**, 8968-8978. <https://doi.org/10.1021/nn501972w>
- [34] Kong, L., Zhang, C., Zhang, S., Wang, J., Cai, R., Lv, C., Qiao, W., Ling, L. and Long, D. (2014) High-Power and High-Energy Asymmetric Supercapacitors Based on Li⁺-Intercalation into a T-Nb₂O₅/Graphene Pseudocapacitive Electrode. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 17962-17970. <https://doi.org/10.1039/C4TA03604B>
- [35] Kong, L., Zhang, C., Wang, J., Qiao, W., Ling, L. and Long, D. (2016) Nanoarchitected Nb₂O₅ Hollow,

Nb₂O₅@carbon and NbO₂@carbon Core-Shell Microspheres for Ultrahigh-Rate Intercalation Pseudocapacitors. *Scientific Reports*, 6, 21177-21186. <https://doi.org/10.1038/srep21177>

- [36] Deng, Q., Li, M., Wang, J., Zhang, P., Jiang, K., Zhang, J., Hu, Z. and Chu, J. (2017) Boosted Adsorption-Photocatalytic Activities and Potential Lithium Intercalation Applications of Layered Potassium Hexaniobate Nano-Family. *RSC Advances*, 7, 28105-28113. <https://doi.org/10.1039/C7RA03499G>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org