

模板法合成磷化铁空心纳米棒及其电化学性质

肖 巍, 蒋青林, 杨欣雨, 梁 果, 鲜小彬, 张艳华

(重庆文理学院材料科学与工程学院, 重庆 402160)

摘 要: 作为储能材料, 过渡金属磷化物在近年来受到了人们广泛关注。以水热合成的 MoO_3 纳米纤维为模板制备 FeP 空心纳米棒, 系统表征其化学成分、结构形貌和制备过程, 并研究其作为超级电容器电极材料的电化学性质。结果表明: FeP 空心纳米棒内有空腔, 外壁由纳米颗粒堆叠、聚集、粘连而成, 厚度约为 30 nm, 形态完好, 具有发达的多孔特性和高达 $277.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。得益于这些独特结构形貌和大比表面积, FeP 空心纳米棒电极在三电极体系下的最大比电容可达 243.6 F/g , 且拥有优异的倍率性质和循环稳定性, 在 5 A/g 高电流密度下经历反复充放电 10 000 次后的电容损失率仅 13.8%。FeP 空心纳米棒出众的电化学行为能媲美甚至优于许多已报道的铁基超级电容器电极材料的电化学表现, 展现出了良好的储能优势。

关键词: 超级电容器; 磷化铁; 模板合成; 空心纳米棒; 电极材料

中图分类号: TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1724-09

网络出版时间: 2023-06-08



Template-Assisted Synthesis of Iron Phosphide Hollow Nanorods and Its Electrochemical Properties

XIAO Wei, JIANG Qinglin, YANG Xinyu, LIANG Guo, XIAN Xiaobin, ZHANG Yanhua

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: As energy storage materials, transition metal phosphides have attracted recent attention. In this paper, FeP hollow nanorods were fabricated with hydrothermally synthesized MoO_3 nanofibers as a template. The chemical composition, morphological structure and synthetic process of such a product were characterized. Its supercapacitive properties as an electrode material were also investigated. The results show that the developed FeP hollow nanorods have a porous nature with the specific surface area (i.e., $277.4 \text{ m}^2/\text{g}$) and well-defined interior of about 30 nm thick shell due to the stack, aggregation and adhesion of FeP nanoparticles. The FeP hollow nanorod electrode with a unique morphological structure and a large specific surface area has a superior supercapacitive behavior with the maximum specific capacitance of 243.6 F/g , remarkable rate capability as well as outstanding cycling stability. The capacitance decay of only 13.8% can be achieved after consecutive charge/discharge for 10 000 cycles at a large current density of 5 A/g . The electrochemical performance of FeP hollow nanorods is better than that of some Fe-based supercapacitor electrode materials previously reported.

Keywords: supercapacitor; iron phosphide; template synthesis; hollow nanorod; electrode material

现代社会的可持续发展不仅急需大量清洁能源, 同时也迫切需要高性能储能体系, 比如金属离子电池和超级电容器^[1-2]。由于充放电机理的差异, 前者拥有高能量密度, 但功率密度相对较低; 后者虽然能量密度不及前者, 但在多个方面也展现出了

良好优势, 比如高的功率密度、好的循环稳定性、长的使用寿命、宽的工作温度等^[3-4]。这些特征使得超级电容器可广泛应用于柔性电子、智能传感、可穿戴设备、电动汽车等诸多前沿领域^[3-5]。超级电容器的电化学储能性质与其中电极材料息息相关。在

收稿日期: 2023-02-03。 修订日期: 2023-02-19。

基金项目: 重庆市永川区自然科学基金(2022yc-jckx20011); 重庆文理学院重大培育项目(P2020CL02)。

第一作者: 肖 巍(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-02-03. Revised date: 2023-02-19.

First author: XIAO Wei (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: showame@aliyun.com

先前研究中, 各种基于双电层储能机理的多孔碳以及基于赝电容储能机理的过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物等被广泛制备并被用作电极活性物质^[1-5]。近年来, 过渡金属磷化物(如 Ni_2P 、 CoP 、 MoP 、 FeP 等)因出色电化学性质及良好导电性而备受关注^[6]。作为典型代表, 磷化铁(FeP)不但电位窗口较宽, 应用前景较好, 而且合成所需的原料丰富低廉, 因而在近期成为研究热点^[7-8]。Luo 等^[9]与 Liang 等^[10]分别实现了 FeP /聚 3,4-乙烯二噻吩复合物和 FeP 纳米阵列在碳布上的生长。Zardkhoshoui 等^[11]发展了卵黄-壳结构的 FeP 空心微球。Zardkhoshoui 等^[12]还在泡沫镍表面沉积了 FeP /石墨烯复合物。尽管基于 FeP 活性成分的超级电容器电极得到了长足发展, 遗憾的是, 这些材料的比电容往往不尽人意, 大多不足 200 F/g , 这对于发展高能量密度超级电容器来说无疑是一种阻碍。根据以往报道, 具备一维纳米结构(如纳米线、纳米管、纳米带、纳米棒等)、内在空腔、多孔性质和独特形貌的电极材料通常表现出更为优秀的电荷存储能力, 因为此类特征的材料不仅利于充放电过程中电子的传输, 还可扩大电极与

电解质之间的接触面积, 增加电极反应活性位点并缩短电解质离子的扩散距离。有鉴于此, 设计构筑具有一维空心纳米结构的多孔 FeP 材料对于发展相应的高性能超级电容器来说应是行之有效的策略。

在空心微纳结构材料的制备中, 模板合成被认为是一种成熟而实用的方法。例如, SiO_2 胶体颗粒和多孔阳极氧化铝被分别当作硬模板用以发展各类空心微球和管状材料^[13-15]。受此启发, 首先借助水热过程制备 MoO_3 纳米纤维模板, 再以之为基底通过液相反应于其表面均匀沉积 FeOOH 纳米颗粒, 得到核-壳结构的 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纤维。接下来, 采用稀氨水彻底溶解 MoO_3 内核, 进而生成 FeOOH 空心纳米棒, 最后以 NaH_2PO_2 为磷源在惰性气氛中使之磷化成 FeP 空心纳米棒(图 1)。得益于独特形貌、空心构造、丰富孔隙和大的比表面积, 所合成的 FeP 空心纳米棒拥有出色电化学储能性质。在用作超级电容器电极材料时, 其三电极体系下的最大比电容高达 243.6 F/g , 同时倍率性质和反复充放电稳定性也相当出众, 展现了良好的储能优势和光明的应用前景。

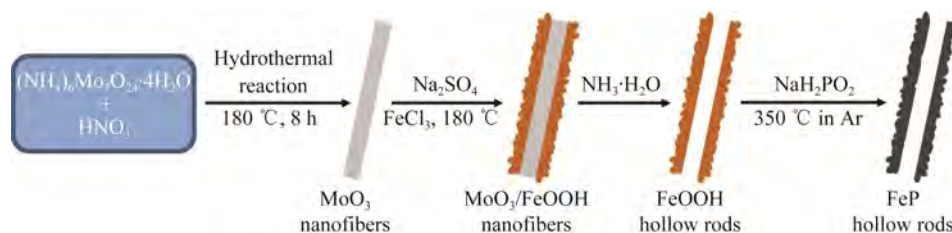


图 1 FeP 空心纳米棒的制备示意图

Fig. 1 Schematic representation of the fabrication of FeP hollow nanorods

1 实验

1.1 主要试剂

四水合钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、聚偏二氟乙烯、乙炔黑、氢氧化钾(KOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、N-甲基吡咯烷酮、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和次磷酸钠(NaH_2PO_2)均为分析纯, 购买于上海国药集团化学试剂有限公司; 浓硝酸(质量分数 65%)和稀氨水(质量分数 5%)购买于天津大茂化学试剂公司; 泡沫镍由苏州八钻新材料科技有限公司提供。

1.2 样品制备

将 $1.8 \text{ g } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 300 mL 水中, 接着加入 60 mL 浓 HNO_3 , 搅拌均匀后转移至 500 mL 反应釜内, 之后将反应釜放入鼓风干燥箱。该水热反应于 180°C 维持 8 h , 所得产物经抽滤、水

洗、干燥后即为 MoO_3 纳米纤维。接下来, 将 $120 \text{ mg } \text{MoO}_3$ 纳米纤维超声分散于 100 mL 水中, 然后加入 20 mL 预先溶解有 $112 \text{ mg } \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $216 \text{ mg } \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液。该混合体系于 90°C 持续搅拌反应 2 h , 使 FeOOH 纳米颗粒均匀沉积至 MoO_3 纳米纤维表面, 进而生成 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纳米纤维。所得 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纳米纤维经抽滤、水洗后超声分散于 50 mL 水中, 快速搅拌下逐滴加入 10 mL 稀氨水。反应保持过夜, 从而使氨水充分刻蚀掉 MoO_3 内核, 获得 FeOOH 空心纳米棒。取 40 mg 干燥好的 FeOOH 空心纳米棒铺展于瓷舟一端, 再将 $400 \text{ mg } \text{NaH}_2\text{PO}_2$ 粉末置于瓷舟另一端, 然后将瓷舟放入气氛管式炉中, 使 NaH_2PO_2 粉末处于上风端并在 Ar 氛围中于 350°C 保持 2 h 。在此过程中, NaH_2PO_2 热分解产生的 PH_3 气体使 FeOOH 充分磷

化,生成目标产物,即 FeP 空心纳米棒。

1.3 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国 Zeiss GeminiSEM 300, 3 kV)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100F, 200 kV)观察样品的微观形貌。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 辽宁丹东 Tongda TD-3500, Cu K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)研究样品的晶体结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 VG ESCALAB MARK II system, monochromatic Mg K α , $h\nu = 1\ 253.6\ \text{eV}$)鉴定样品表面的元素成分及价态。采用比表面积及孔径分析仪(Micromeritics ASAP 2460)在液氮温度 77 K 测定样品的氮气吸附/脱附曲线,并通过 Brunauer–Emmett–Teller(BET)法和 Barret–Joner–Halenda(BJH)法分别测定样品的比表面积与孔径分布。

1.4 电极制备与电化学测试

用于电化学测试的电极根据以下方法制备。按照 8:1:1 的质量比称取活性材料(FeP 空心纳米棒)、乙炔黑和聚偏二氟乙烯,并将 3 种物质混合于玛瑙研钵中,之后加入适量 N-甲基吡咯烷酮,再充分研磨成糊状物。将泡沫镍剪成 1 cm×3 cm 尺寸,用画

笔刷将玛瑙研钵中的糊状物均匀涂覆至泡沫镍一面(涂覆面积为 1 cm×1 cm),然后将其置于压片机(上海精胜科学仪器有限公司, JSP-15 型)中在 2 MPa 压力下保持 30 s,最后真空干燥获得相应电极。选择活性材料负载量约为 3 mg 的电极用于接下来的电化学性能测试。

所有电化学实验均在三电极装置中完成。FeP 空心纳米棒电极、铂片电极和 Hg/HgO 电极分别为工作电极、对电极和参比电极。电解质选用 2 mol/L 氢氧化钾水溶液,测试设备为电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华)。采用循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学交流阻抗(EIS)方法研究工作电极的电化学储能行为。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

图 2~图 4 为所制备的一系列材料的形貌表征照片。水热合成的 MoO $_3$ 纳米纤维呈现白色(图 2a 中插图),表面光滑,直径在几十到几百纳米之间,长度在几微米到几十微米之间(图 2a, 图 3a)。在其表面生长 FeOOH 后,所得 MoO $_3$ /FeOOH 复合纤维表

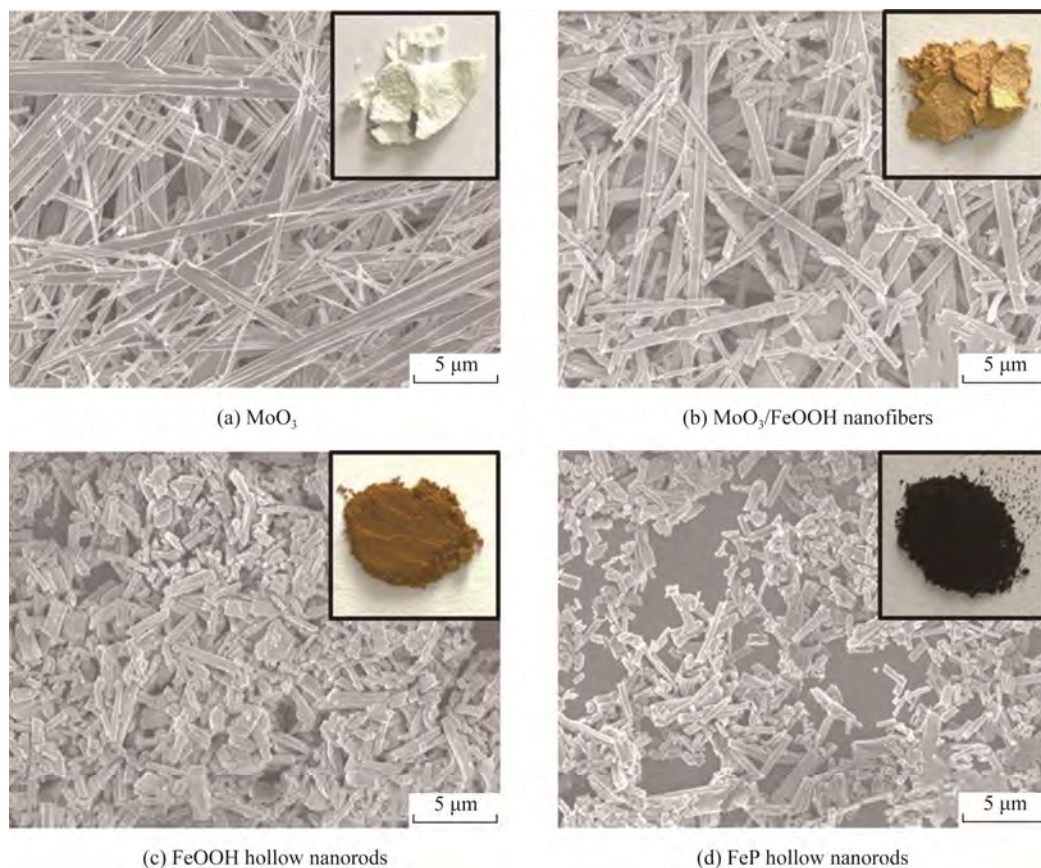


图 2 MoO $_3$ 纳米纤维、MoO $_3$ /FeOOH 复合纳米纤维、FeOOH 空心纳米棒以及 FeP 空心纳米棒低倍下的形貌表征

Fig. 2 Morphological characterizations of MoO $_3$ nanofibers, MoO $_3$ /FeOOH nanofibers, FeOOH hollow nanorods and FeP hollow nanorods at low magnification

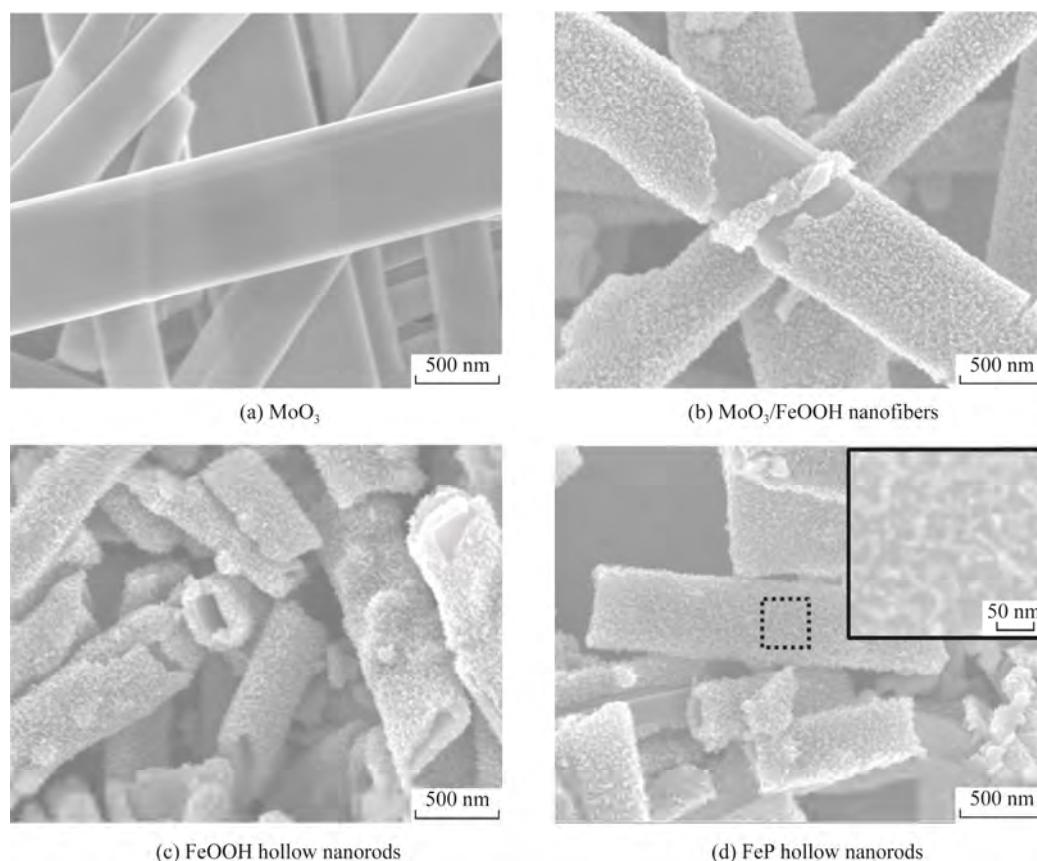


图 3 MoO_3 纳米纤维、 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纳米纤维、 FeOOH 空心纳米棒以及 FeP 空心纳米棒高倍下的形貌表征
Fig. 3 Morphological characterizations of MoO_3 nanofibers, $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ nanofibers, FeOOH hollow nanorods and FeP hollow nanorods at high magnification

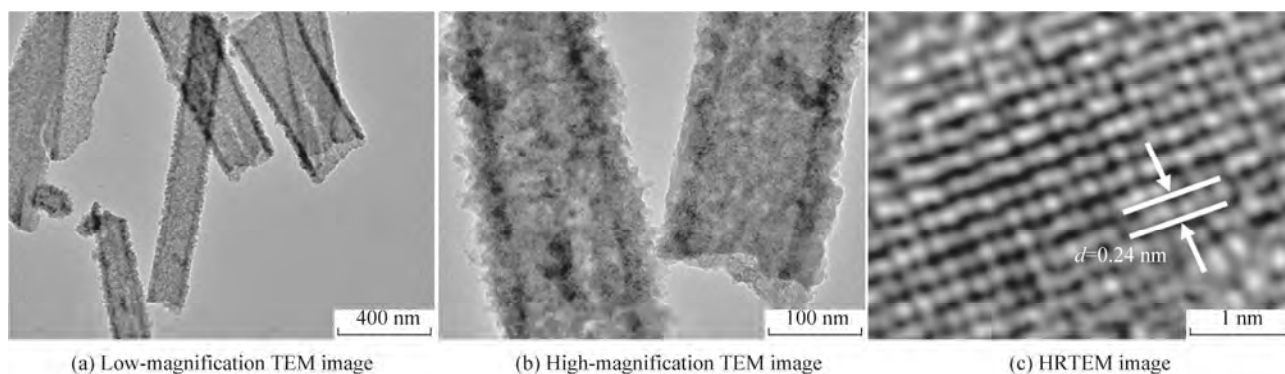


图 4 FeP 空心纳米棒不同倍率下的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of FeP hollow nanorods at different magnifications

观颜色变成棕黄(图 2b 中插图), 但两者尺寸没有显著区别(图 2b, 图 3b)。由于外表面均匀覆盖了一层纳米颗粒, $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纤维显得较为粗糙, 而且在稍有破损的地方可直接观察到典型的核-壳结构(图 3b), 这很好地证实了 FeOOH 在 MoO_3 纳米纤维表面的沉积。以稀氨水溶解掉 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纤维的 MoO_3 内核后, 可生成 FeOOH 空心纳米棒, 其棕黄的表现颜色显得更深沉(图 2c 中插图), 亦形成了预期的中空特征(图 3c)。然而相比较于 MoO_3

和 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 纤维, FeOOH 空心纳米棒的长度明显变短(图 2c, 图 3c), 这可能是刻蚀过程中模板纤维发生断裂所致。进一步, 将 FeOOH 空心纳米棒磷化后便得目标产物 FeP 空心纳米棒, 后者颜色灰黑(图 2d 中插图), 微观形貌与前者无明显差异(图 2d, 图 3d), 并展现出了多孔特征(图 3d 中插图)。从 TEM 照片可见, 每一根 FeP 纳米棒都有形态完好的内在空腔, 外壁则是由纳米颗粒相互堆叠、聚集、粘连而成, 厚度约为 30 nm (图 4a, 图 4b), 从而再次确认

最终产物良好的空心结构以及 MoO_3 模板的彻底去除。此外,高分辨 TEM 照片中的晶格条纹清晰可见(图 4c),亦能很好对应 FeP 空心纳米棒(111)晶面的晶格间距($d = 0.24 \text{ nm}$)^[16]。这些颜色变化及形貌观察结果标志着 FeP 空心纳米棒的成功合成。

图 5 为所制备材料的 XRD 谱。 MoO_3 纳米纤维 XRD 谱展现出若干强的尖锐衍射峰(图 5a),能很好地匹配单斜晶系 MoO_3 标准谱(JCPDS 47–1320)^[17–18]。尽管 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纳米纤维存在 FeOOH 成分,但其 XRD 衍射峰的形状与位置与前者几乎没有差别(图 5a)。通过比较不难发现,图 3a 中 MoO_3 纳米纤维的衍射信号要远远强于图 3b 中 FeOOH 空心纳

米棒的衍射信号,导致上述现象的原因是 FeOOH 组分衍射强度过低,进而被 MoO_3 组分的信号所覆盖。需要指出的是,所合成的中间产物 FeOOH 空心纳米棒属 δ 晶型,对应于标准谱(JCPDS 77–0247)^[19–21]。FeOOH 空心纳米棒经磷化后生成的 FeP 空心纳米棒则有着与之截然不同的 XRD 谱,并在 $2\theta = 30.8^\circ$ 、 32.7° 、 35.6° 、 37.1° 、 46.9° 、 48.2° 、 55.8° 和 59.4° 处各有 1 个衍射峰(图 3b),分别归属于样品的(020)、(011)、(200)、(111)、(220)、(211)、(031)和(002)晶面(JCPDS 71–2262)^[16, 22]。除此之外并无其他杂质峰,该结果再次表明合成过程中 MoO_3 模板已被完全去除,所得最终产物具有良好纯度。

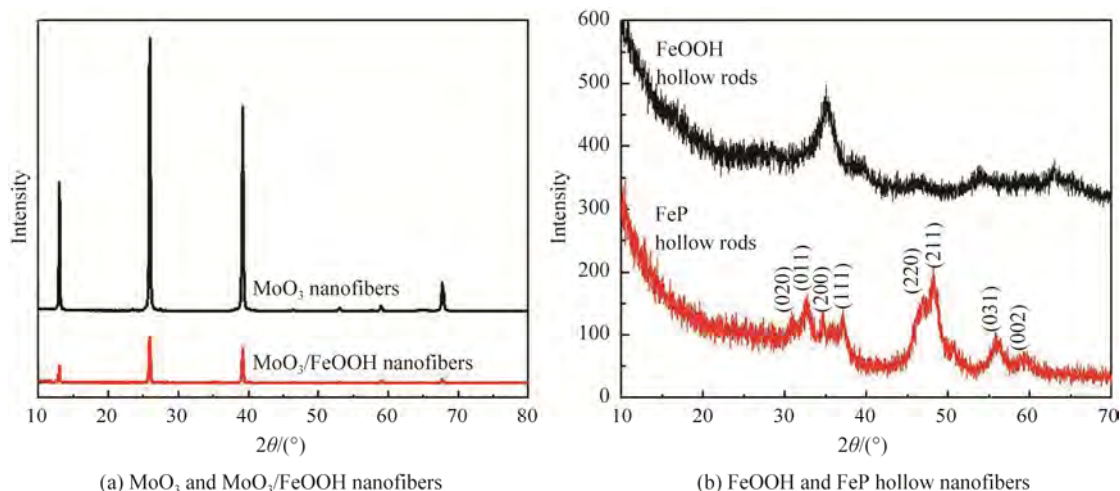


图 5 MoO_3 纳米纤维、 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纳米纤维、FeOOH 空心纳米棒以及 FeP 空心纳米棒的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of MoO_3 nanofibers, $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ nanofibers, FeOOH hollow nanorods and FeP hollow nanorods

为了研究 FeP 空心纳米棒表面的元素价态,进行了 XPS 测试。图 6a 为 Fe 2p 分谱,位于 707.1 eV 和 719.8 eV 处的峰分别产生于 FeP 的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 信号;而位于 711.7 eV 和 724.9 eV 处的峰则是因样品暴露在空气中表面形成的少量铁氧化物所致。这些结合能数据与许多先前报道的 FeP 材料的 XPS 分析结果相符^[22–24]。此外, P 2p 的 XPS 分谱如图 6b 所示,其中位于 129.3 eV 和 130.1 eV 处的峰分别对应于 FeP 的 P $2p_{3/2}$ 和 P $2p_{1/2}$ 信号,而位于 133.6 eV 处的峰来自样品表面被空气部分氧化所产生的 P—O 键^[22–24]。图 6c 为 FeP 空心纳米棒的氮气吸附/脱附等温曲线。根据 IUPAC 分类法,这一等温曲线当属 IV 型。等温曲线中在相对压力 0.5~1.0 范围内存在的 H_1 型回滞环(图 6c)以及孔径分布图中位于 3.4 nm 和 32.8 nm 处的峰(图 4d)均说明该样品拥有较好的介孔性质^[25–28]。在 $\text{MoO}_3/\text{FeOOH}$ 复合纤维制备过程中,大量 FeOOH 纳米颗粒于 MoO_3 基底表面沉积、生长和交织导致了多孔结构,而在溶解

掉 MoO_3 模板生成 FeOOH 空心纳米棒步骤中又获得了许多空腔,根据图 2~图 4 一系列 FESEM 和 TEM 观察,这些结构和形貌特征在 FeP 空心纳米棒中得以良好继承,使之拥有了丰富孔隙和高达 $277.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。FeP 空心纳米棒独特的形貌、大的比表面积、发达的孔隙结构以及合理的分级介孔分布不但能赋予其 Faraday 反应过程中更多的活性位点,而且可为电解质离子的渗透与迁移提供大量的通道,缩短扩散路径,有效促进电荷传输,从而整体上提高电化学储能性质^[25–28]。

2.2 电化学性能

选用 CV、GCD 和 EIS 方法详细测试了 FeP 空心纳米棒电极在传统三电极体系中的电化学性质。图 7a 为不同扫速下的 CV 曲线,随着扫描速率从 5 mV/s 提高至 100 mV/s,电流响应逐渐变大,但大体形状并无重大改变,表明电解质离子可在电极内部进行快速传输,电极有着良好的超级电容行为^[10, 28–29]。不过这些 CV 曲线并不规整,总体形

状均偏离矩形较远, 意味着电极产生了表面 Faraday 氧化还原反应, 展现出了赝电容的储能性质^[29-30]。图 7b 为不同电流密度(0.2~5.0 A/g)下的 GCD 曲线, 随着电流密度增大, 电极充放电时间越来越短, 这是因为电流密度的提升极大地加速了 Faraday

电极反应^[31]。此外, 所有 GCD 曲线的电压降都较小, 形状也接近对称三角形, 反映出电极的高度可逆性、良好活性和低能量损失, 很好地印证了 CV 测试结果^[10, 28, 31-32]。根据 GCD 数据和式(1)可计算电极的比电容数值:

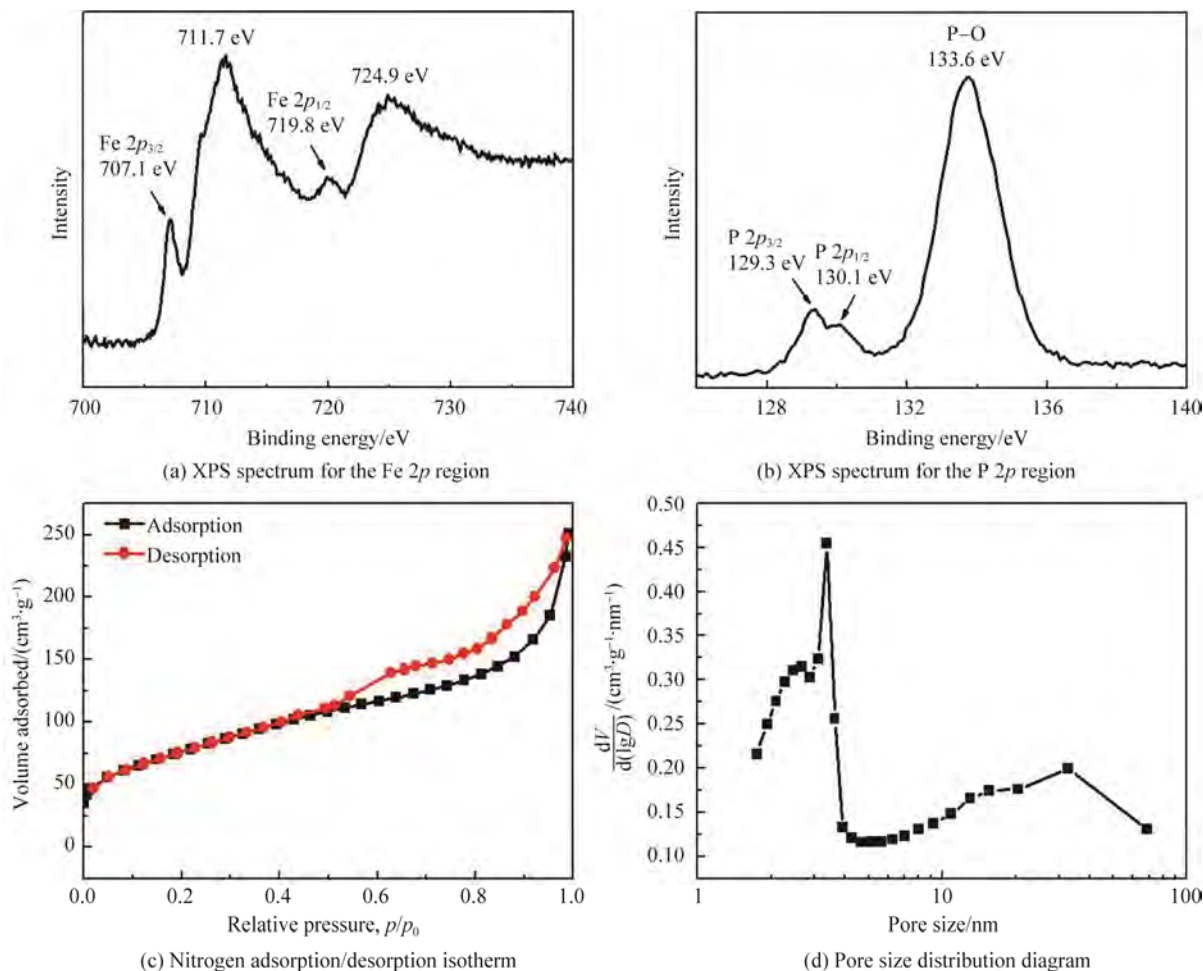


图 6 FeP 空心纳米棒的 XPS 谱、氮气吸附/脱附等温曲线以及孔径分布图

Fig. 6 XPS spectra, nitrogen adsorption/desorption isotherm and pore size distribution diagram of FeP hollow nanorods

$$C_s = It/Vm \quad (1)$$

其中: C_s 、 I 、 t 、 V 和 m 分别代表比电容(F/g), 放电电流(A), 放电时间(s), 电位窗口(V)以及活性材料质量(g)^[29-32]。因此, FeP 空心纳米棒电极在 0.2、0.3、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 A/g 电流密度下的比电容分别为 243.6、227.1、208.8、188.4、164.2、151.0 F/g 和 144.3 F/g, 这些数据被绘制成图 7c。从图 7c 可见, 电极的比电容随着电流密度的增加而降低。根据文献报道, FeP 材料存储电荷的机理主要依赖于电解质离子在其中可逆地嵌入和脱出, 可用式(2)所示的电极氧化还原反应表示, 其中的 C^+ 可以是 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ ^[16, 33]。

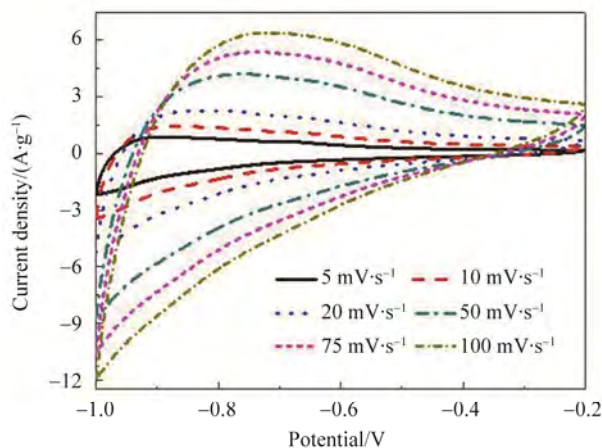


当用小电流密度充放电时, 该 Faraday 电极反应可在 FeP 空心纳米棒外表面和内部的活性点位上充分进行, 带来更大的比电容; 而用高电流密度充放电时, 仅仅外表面的活性点位参与了此电极反应, 造成了相对较低的比电容。尽管如此, FeP 空心纳米棒电极在 5 A/g 高电流密度下的比电容仍然达到了其在 0.2 A/g 小电流密度下最大比电容的 59.2%。无论是最大比电容数值(243.6 F/g)还是倍率表现, 当前所开发的 FeP 空心纳米棒均能媲美甚至优于许多含铁化合物与复合物, 如超级电容器用的 FeP 纳米阵列(149.1 F/g)^[10]、FeP 纳米颗粒(约 220 F/g)^[12]、FeP/聚 3,4-乙炔二氧噻吩(217.2 F/g)^[9]、核-壳结构的 $Fe_3O_4@Fe_2O_3$ 纳米棒(231.9 F/g)^[34]、 Fe_2O_3 纳米

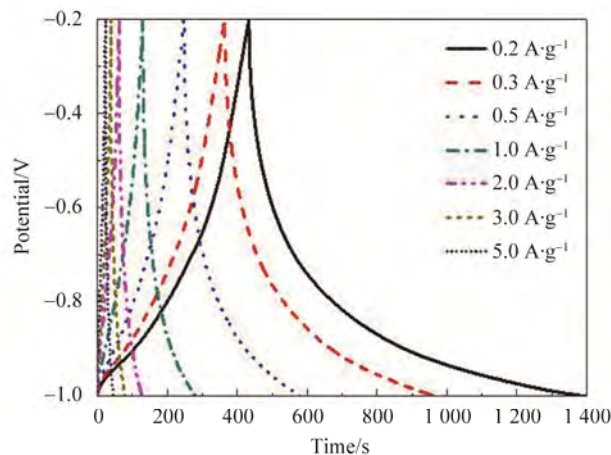
片(177 F/g)^[35]、 Fe_3O_4 立方块(117.2 F/g)^[36]、 V_2O_5 掺杂的 Fe_2O_3 (183 F/g)^[37]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料(215 F/g)^[38]等。

循环稳定性是储能材料最重要的性能指标之一,人们也常用反复充放电的方式来测试和评价这

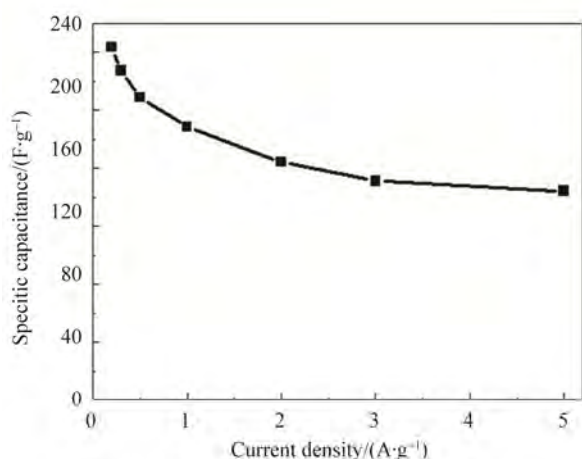
一性质。对于许多近期报道的具有不同成分、结构和形貌的铁基超级电容器电极材料来说,当在不低于 5 A/g 的电流密度下反复充放电若干循环后(5 000 次以内),其电容损失率往往超过 15%^[9–12, 30, 36–39]。为了体现优势,以 5 A/g 的电流密度对 FeP 空心纳



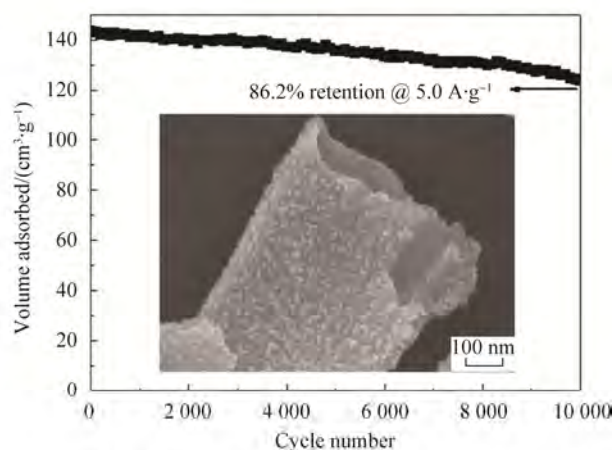
(a) CV curves at different scan rates



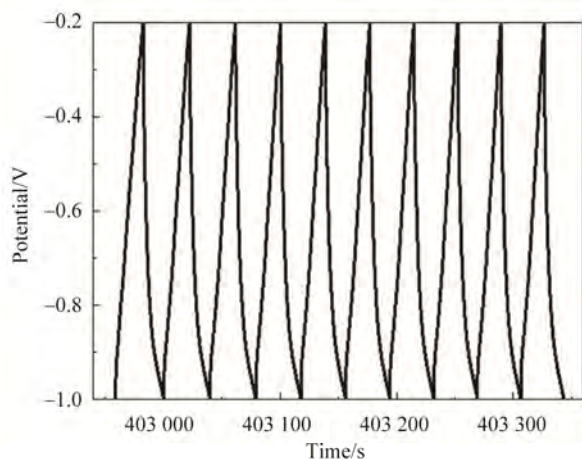
(b) GCD curves at different current densities



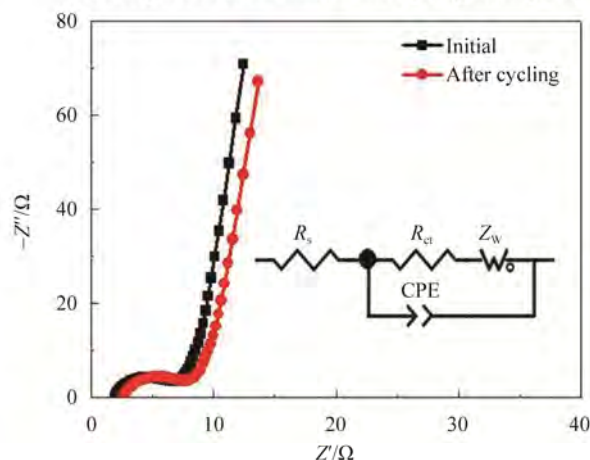
(c) Plot of specific capacitance vs current density



(d) Cyclic performance (inset shows the FESEM image of the recycled electrode material after cycling stability test)



(e) Last 10 cycle charge/discharge curves for the cycling stability test



(f) EIS spectra before and after the cycling stability experiment; inset displays the analog circuit diagram

R_s is a series resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; Z_w is Warburg impedance; CPE is constant phase elements.

图 7 三电极体系中 FeP 空心纳米棒电极的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical behaviors of FeP hollow nanorod electrode achieved in a three-electrode system

米棒电极连续充放电 10 000 次。在此过程中, 电容衰减自始至终都较为缓慢, 最终的电容保持率仍有 86.2% (图 7d), 并且最后 10 次 GCD 曲线展示了 10 个形状完好的三角形(图 7e), 表明此电极拥有出众的循环稳定性。电化学测试结束后, 工作电极经由超声处理使部分电极材料剥落, 回收的电极材料经水、丙酮和乙醇反复清洗后用于 SEM 观察。如图 7d 中插图所示, 电极中 FeP 成分的空心纳米棒状结构未遭显著破坏, 故反复充放电期间其形貌结构的稳定性对优异循环性能起到了重要作用。此外, 记录了 FeP 空心纳米棒电极在反复充放电前后的交流阻抗谱(图 7f)。它们均由高频区半圆以及低频区直线构成, 并可模拟成同一等效电路(图 7f 中插图), 其中 R_s 、 R_{ct} 、 CPE 、 Z_w 分别代表串联电阻、电荷转移电阻、常相位角元件和 Warburg 阻抗^[28, 34, 40]。 R_s 值即为谱图中实轴上截距, R_{ct} 值对应于谱图中半圆直径, Z_w 值则决定于谱图中直线斜率^[28, 34, 40]。反复充放电前的 R_s 和 R_{ct} 值分别仅有 2.0 Ω 和 2.6 Ω , 说明电极内阻较小并且电荷迁移较快; 同时低频区直线斜率较大, 意味着电解质离子在电极中的扩散较为迅速, 方便电荷存储^[28, 41]。在完成反复充放电 10 000 次后, 电化学阻抗谱图能基本保持原有形状, R_s 和 R_{ct} 值也只稍稍增大, 分别为 3.1 Ω 和 3.5 Ω , 再次反映出电极具备长时间耐久性、稳定性以及良好导电性与快速的电化学氧化还原反应动力学特征^[28, 31, 41–42]。FeP 空心纳米棒优异的电化学性质与其独特的结构形貌有着至关重要的关系。首先, 一维纳米棒状结构能加快电极反应中电荷的迁移^[43–44]; 其次, 大的比表面积和分级介孔性质为电极反应带来了丰富的活性位点, 有助于电解质离子与电极材料的接触, 使之获得充分利用^[13, 45]; 最后, FeP 空心纳米棒的空腔起到了储蓄电解质离子的作用, 能大幅缩短其扩散距离, 从而保证在大电流密度和高扫速下亦有较为充足的电解质离子参与电极反应^[13, 45]。

3 结论

采用水热合成的 MoO_3 纳米纤维为模板构筑了具有多孔特性的 FeP 空心纳米棒。得益于独特的结构形貌、高达 277.4 m^2/g 的比表面积以及发达的孔隙, 此超级电容器电极材料展现出了优异的电化学储能性质。三电极下的测试表明, FeP 空心纳米棒电极在 0.2 A/g 电流密度下拥有 243.6 F/g 的最大比电容, 而将电流密度提升至 5 A/g 后其比电容依然

可达 144.3 F/g, 显示出优秀的倍率性质; 此外, 在 5 A/g 高电流密度下连续充放电 10 000 之后, 该电极仍保留有 86.2% 的初始比电容, 说明循环稳定性和耐久性也较为出色。从总体上讲, 这些性能指标超过许多已报道的铁基化合物和复合物的电化学表现, 当前所发展的 FeP 空心纳米棒在储能领域有着较好的应用潜能。

参考文献:

- [1] BORA M, BHATTACHARJYA D, SAIKIA B K. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: Status on supercapacitor, Li-ion battery, and Li-S battery applications[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(4): 18285–18307.
- [2] ZHOU Y, QI H L, YANG J Y, et al. Two-birds-one-stone: Multifunctional supercapacitors beyond traditional energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 1854–1896.
- [3] SAMBATH K K, NITIN C, YEONWOONG J, et al. Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 482–495.
- [4] EFTEKHARI A. Metrics for fast super capacitors as energy storage devices[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(4): 3688–3691.
- [5] KHAN A, TAHIR M, KHAN N. Recent developments in titanium carbide (Ti_3C_2)-based layered double hydroxide (LDH) nanocomposites for energy storage and conversion applications: a minireview and perspectives[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(17): 9821–9843.
- [6] AGARWAL A, SANKAPAL B R. Metal phosphides: Topical advances in the design of supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(36): 20241–20276.
- [7] 高文君, 王梦娇, 徐冬, 等. 磷化铁的制备及其电催化析氢和析氧性能研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 117–120.
GAO Wenjun, WANG Mengjiao, XU Dong, et al. *Mod Chem Ind (in Chinese)*, 2019, 39(11): 117–120.
- [8] 薛永亮, 谢德明, 刘勇. 石墨填充磷化铁复合碳电极性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(1): 105–108.
XUE Yongliang, XIE Deming, LIU Yong. *J Henan Norm Univ: Nat Sci (in Chinese)*, 2013, 41(1): 105–108.
- [9] LUO J L, ZHENG Z, KUMAMOTO A, et al. PEDOT coated iron phosphide nanorod arrays as high-performance supercapacitor negative electrodes[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(7): 794–797.
- [10] LIANG B L, ZHENG Z, RETANA M, et al. Synthesis of FeP nanotube arrays as negative electrode for solid-state asymmetric supercapacitor[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(29): 295401.
- [11] ZARDKHOSHOU A M, ASHTIANI M M, SARPARAST M, et al. Enhanced the energy density of supercapacitors via rose-like nanoporous ZnGa_2S_4 hollow spheres cathode and yolk-shell FeP hollow spheres anode[J]. *J Power Sources*, 2020, 450: 227691.
- [12] ZARDKHOSHOU A M, DAVARANI S S H. Designing a flexible all-solid-state supercapacitor based on CuGa_2O_4 and FeP-rGO electrodes[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 773: 527–536.
- [13] XIAO W, ZHOU W J, YU H, et al. Template synthesis of hierarchical mesoporous $\delta\text{-MnO}_2$ hollow microspheres as electrode material for high-performance symmetric supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 264: 1–11.
- [14] KOÇAK G, BÜTÜN V, TUNCER C. Production of NiO, NiO/Ag,

- NiO/Au, and NiO/Pt hollow spheres by using block copolymer stabilized microspheres as a template[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138(44): 51299.
- [15] ZHANG H M, ZHOU M, ZHAO H P, et al. Ordered nanostructures arrays fabricated by anodic aluminum oxide (AAO) template-directed methods for energy conversion[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(50): 502006.
- [16] ZHANG Z F, WU C X, CHEN Z H, et al. Spatially confined synthesis of a flexible and hierarchically porous three-dimensional graphene/FeP hollow nanosphere composite anode for highly efficient and ultrastable potassium ion storage[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(6): 3369–3378.
- [17] LI C Q, SHEN X, DING R C, et al. Excellent microwave absorption properties based on a composite of one dimensional $\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ nanorods and a PVDF matrix[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(37): 21243–21248.
- [18] ZHANG Z Z, ZHANG Q D, JIA L Y, et al. Effects of MoO_3 crystalline structure of $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ catalysts on selective oxidation of glycol dimethyl ether to 1, 2-propandiol[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(6): 1842–1849.
- [19] CHEN P Z, XU K, LI X L, et al. Ultrathin nanosheets of ferroxhyte: A new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior[J]. *Chem Sci*, 2014, 5(6): 2251.
- [20] GE G, LIU M, LIU C, et al. Ultrathin FeOOH nanosheets as an efficient cocatalyst for photocatalytic water oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(15): 9222–9229.
- [21] JI X F, CHENG C Q, ZANG Z H, et al. Ultrathin and porous $\delta\text{-FeOOH}$ modified Ni_3S_2 3D heterostructure nanosheets with excellent alkaline overall water splitting performance[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(40): 21199–21207.
- [22] WANG Q, WANG B Y, ZHANG Z, et al. Tailoring yolk-shell $\text{FeP}@\text{carbon}$ nanoboxes with engineered void space for pseudocapacitance-boosted lithium storage[J]. *Inorg Chem Front*, 2018, 5(10): 2605–2614.
- [23] WANG X J, CHEN K, WANG G, et al. Rational design of three-dimensional graphene encapsulated with hollow $\text{FeP}@\text{Carbon}$ nanocomposite as outstanding anode material for lithium ion and sodium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11602–11616.
- [24] 章昱, 张勇, 王岩, 等. $\text{FeP}(\text{Fe}_2\text{P})$ 纳米颗粒/氮掺杂碳纳米复合结构的控制合成与电催化性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2018, 38(3): 230–237.
- ZHANG Yu, ZHANG Yong, WANG Yan, et al. *Chin J Vac Sci Technol* (in Chinese), 2018, 38(3): 230–237.
- [25] WU S J, LU J W, DING Z C, et al. Cr(vi) removal by mesoporous FeOOH polymorphs: Performance and mechanism[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(85): 82118–82130.
- [26] HAN F, MA L J, SUN Q, et al. Rationally designed carbon-coated Fe_3O_4 coaxial nanotubes with hierarchical porosity as high-rate anodes for lithium ion batteries[J]. *Nano Res*, 2014, 7(11): 1706–1717.
- [27] HE X Y, LI R M, LIU J Y, et al. Hierarchical $\text{FeCo}_2\text{O}_4@\text{NiCo}$ layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1573–1583.
- [28] 牛晓勤, 康小雅, 马应霞, 等. 新型球状 Ni/Co-MOFs 电极材料的构筑及电化学性能研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(14): 159–165.
- NIU Xiaoqin, KANG Xiaoya, MA Yingxia, et al. *Mater Rep* (in Chinese), 2022, 36(14): 159–165.
- [29] GUND G S, DUBAL D P, CHODANKAR N R, et al. Low-cost flexible supercapacitors with high-energy density based on nanostructured MnO_2 and Fe_2O_3 thin films directly fabricated onto stainless steel[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 12454.
- [30] CHENG X P, GUI X C, LIN Z Q, et al. Three-dimensional $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ nanotube sponges as flexible supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(42): 20927–20934.
- [31] JIANG Q L, XIAN X B, XIAO W, et al. Template-assisted synthesis of porous manganese dioxide hollow rods as supercapacitor electrode material[J]. *J Electron Mater*, 2022, 51(12): 6792–6802.
- [32] ZOU Z H, XIAO W, ZHANG Y H, et al. Facile synthesis of freestanding cellulose/RGO/silver/ Fe_2O_3 hybrid film for ultrahigh-areal-energy-density flexible solid-state supercapacitor[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 500: 144244.
- [33] BOYANOV S, ZITOUN D, MÉNÉTRIÉ M, et al. Comparison of the electrochemical mechanisms of FeP_x ($x=1, 2, 4$) based electrodes in Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(51): 21441–21452.
- [34] TANG X, JIA R Y, ZHAI T, et al. Hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanorod arrays as high-performance anodes for asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(49): 27518–27525.
- [35] KAI C, ZHANG Z Y, LV Q Y, et al. Well-ordered oxygen-deficient CoMoO_4 and Fe_2O_3 nanoplate arrays on 3D graphene foam: Toward flexible asymmetric supercapacitors with enhanced capacitive properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(7): 6044–6053.
- [36] GUAN D H, GAO Z, YANG W L, et al. Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe_3O_4 nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material[J]. *Mater Sci Eng B*, 2013, 178(10): 736–743.
- [37] NIE G D, LU X F, LEI J Y, et al. Electrospun V_2O_5 -doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite nanotubes with tunable ferromagnetism for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(37): 15495–15501.
- [38] SETHURAMAN B, PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. Synthesis of mesh-like $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanocomposite via greener route for high performance supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(9): 4631–4637.
- [39] WANG H W, XU Z J, YI H, et al. One-step preparation of single-crystalline Fe_2O_3 particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 86–96.
- [40] XIAO W, ZHOU W J, FENG T, et al. One-pot solvothermal synthesis of flower-like copper sulfide/reduced graphene oxide composite superstructures as high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(8): 5931–5940.
- [41] 孙义民, 易荣华, 段纪青, 等. 基于有序结构镍钴双金属氧族化合物纳米阵列/碳泡沫复合材料的柔性不对称超级电容器[J]. *材料导报*, 2021, 35(16): 16001–16007.
- SUN Yimin, YI Ronghua, DUAN Jiqing, et al. *Mater Rev* (in Chinese), 2021, 35(16): 16001–16007.
- [42] RAN F T, XU X Q, PAN D, et al. Ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets *in situ* interpenetrated by functional CNTs for hybrid energy storage device[J]. *Nanomicro Lett*, 2020, 12(1): 46.
- [43] VIDHYADHARAN B, MISNON I I, AZIZ R A, et al. Superior supercapacitive performance in electrospun copper oxide nanowire electrodes[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(18): 6578–6588.
- [44] ZHANG G X, XIAO X, LI B, et al. Transition metal oxides with one-dimensional/one-dimensional-analogue nanostructures for advanced supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(18): 8155–8186.
- [45] LIU T, JIANG C J, YOU W, et al. Hierarchical porous C/MnO_2 composite hollow microspheres with enhanced supercapacitor performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(18): 8635–8643.