

纳米片状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 负极的制备及其 电化学性能研究

杨 壮, 陈盈竹*

(上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 200120)

摘要:为解决铋基材料作为电极稳定性差的问题,采用电化学电镀、退火等手段在碳织布表面生长纳米片状的大层间距碳酸氧铋制备碳酸氧铋/碳织布负极。经过电化学测试表明,制备的碳酸氧铋/碳织布负极在 $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下实现了 $2.51 \text{ F}/\text{cm}^2$ 的高面积电容值,在 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 充放电 5 000 圈后电容值仍保持最大值的 88.73%,与同等实验条件下制备的铋/碳织布相比提升了 31.99%,展现了良好的电化学性能。

关键词: 超级电容器负极;碳酸氧铋;纳米片;稳定性;面积电容值

中图分类号:TK02

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0179-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.033

Preparation of nanosheet $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ anode and study on its electrochemical properties

YANG Zhuang, CHEN Ying-zhu*

(China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200120, China)

Abstract: In order to solve the problem that bismuth-based materials as electrode show poor stability, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{CC}$ anode is prepared by growing large layer-spacing bismuth-oxy carbonate on the surface of carbon cloth through electrochemical electroplating and annealing methods. The electrochemical test shows that the prepared $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{CC}$ achieves a high area capacitance of $2.51 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and its capacitance remains 88.73% of the maximum value after 5 000 cycles of charging and discharging at $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which is 31.99% higher than Bi/CC prepared under the same experimental conditions, showing good electrochemical performance.

Key words: supercapacitor anode; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; nanosheet; stability; area capacitance

随着社会的不断发展,人类对于能源的消耗越来越大^[1-5]。如今,化石燃料枯竭、人口快速增长和全球变暖等能源和环境问题日益严重,人们将研究重点转向新能源领域^[6-8]。新能源具有输出能量不稳定性缺点,因而储能技术得到越来越多的重视。超级电容器具有快速充放电性能、高功率密度、长周期特性等优点,超级电容器的储能应用受到越来越多研究者的关注。

由 $E=(1/2)CV^2$ 可得,超级电容器的能量密度取决于电容电极材料的电容值(C)以及电位窗口(V)^[9-10]。铋基材料具有高理论电容值/宽电压窗口以及高电化学电位,使得其成为理想的超级电容器负极材料。然而铋作为半金属,本身有氧化还原反应可逆性差的问题^[11],伴随而来的是铋基材料在反应过程中($\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^0$)会显示出稳定性差的情况,这主要是因为铋基材料在进行氧化还原的过程中体积改变很大,使得结构破坏较大,伴随着溶解发

生^[12-13],导致稳定性降低,因此目前更大的精力放在解决铋基材料的稳定性问题上。

Vadivel 等^[14]用水热法制备了 BiOI 超级电容电极,在电流密度为 $2 \text{ A}/\text{g}$ 时,电容值达到 $706 \text{ F}/\text{g}$,在 1 000 次循环后保持 78% 的电容,在 5 000 次循环后维持初始电容值 36%; Deng 等^[15]采用水热法制备了石墨烯/ BiOBr (GR/BiOBr) 复合材料,并应用于超级电容器负极,在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度下, GR/BiOBr 复合物的比容量为 $491 \text{ C}/\text{g}$,电压窗口达到 1.4 V , GR/BiOBr 电极在 $5 \text{ A}/\text{g}$ 循环 5 000 次后显示中等容量保持 55%; Hong 等^[16]提出了一种非常简单和有效的方法来制备具有可控形态的山茶花状介孔结构的 BiOCl ,作为混合式超级电容器中的一种新型负极,在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 时比电容为 $1243 \text{ F}/\text{g}$,在 $5 \text{ A}/\text{g}$ 循环 3 000 次后电容保留率为 90.3%。

在铋基材料中, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 具有高分子层间距的特点,在反应过程中可以有效地缓解离子迁入迁出

收稿日期:2023-02-23;修回日期:2023-09-15

基金项目:上海交通大学科研启动基金(WF220528005,ZXDF280001/024)

作者简介:杨壮(1999-),男,硕士生,研究方向为超级电容器,yangzhuang@sjtu.edu.cn;陈盈竹(1987-),女,博士,副教授,研究方向为人工光合作用、电化学储能技术,通讯联系人,ying-chu.chen@sjtu.edu.cn。

对于本身体积的变化,从而保持良好的稳定性。笔者采用电化学电镀、退火以及电化学转换等操作将高分子层间距的纳米片结构的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 镀在碳织布上制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极,并采用面积电容对于电极性能进行表征,同时考察了电极活性材料的质量负载与质量电容。

1 实验方法

1.1 试剂

硫酸 (H_2SO_4)、乙酸 (CH_3COOH)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸氢钾 (KHCO_3)、五水硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、对苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、碘化钾 (KI)、硝酸 (HNO_3)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 乳酸 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$], 上海泰坦科技有限公司生产;碳织布 (W0S1002 型,基本质量为 120 g/m^2 ,厚度为 0.33 mm), 台湾 CeTech 股份有限公司生产;所有试剂均为分析级试剂,并未作进一步净化。

1.2 Bi/碳织布负极的制备

首先将碳织布浸入 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,通过循环伏安法破坏碳织布表面的疏水结构,再将碳织布浸入由溶解在 20 mL 乙醇中 0.23 mol/L 对苯醌和溶解在超纯水中 $0.04 \text{ mol/L Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 0.4 mol/L KI 和 0.03 mol/L 乳酸组成的混合溶液中,混合溶液先用 HNO_3 调节 pH 至 1.7。碳织布耦合 Ag/AgCl 参比电极,并以铂电极作为对电极,在 -0.35 V 恒电压下电镀 10 s ,再在 -0.1 V 恒电压下电镀 2 h 得到 BiOI 纳米片/碳织布。将 BiOI 纳米片/碳织布浸入 1 mol/L NaOH 溶液中,在 $-1.2 \sim -0.2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 的电位窗口内,以 10 mV/s 的扫描速率循环 20 次,将获得的 BiOI/CC 转化为 $\text{Bi}/\text{碳织布}$ 。

1.3 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极的制备

将 Bi 碳织布试片浸入 1 mol/L 葡萄糖 5 min ,然后置于 N_2 氛围内,在 650°C 的温度下煅烧 2 h 最终得到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布试片。

2 材料表征和测试方法

2.1 材料表征

利用扫描电镜 (SEM, JEM 4000EX/JEM 4000EX 型)、X 射线衍射分析仪 (XRD, D8 Advanced 型)、X 射线光电电子能谱 (XPS, PHI 1600 型) 对碳织布 $\text{BiOI}/\text{碳织布}$ 、铋金属/碳织布、铋碳混合物/碳织布、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的尺寸形貌、元素组成以及晶体结构进行表征。

2.2 电化学表征

采用三电极系统进行电化学测试, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布为工作电极,铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 1 mol/L NaOH 溶液作为电解质;循环伏安测试 (CV)、恒电流充放电 (GCD) 测试均使用电化学工作站 (CS2350M, 武汉科斯特),电压窗口为 $-1.2 \sim 0 \text{ V}$;循环稳定性测试在电池测试系统上进行 (5V5A8CQ, 武汉蓝电),电压窗口为 $-1.2 \sim 0 \text{ V}$,测试电流为 20 mA/cm^2 ;交流阻抗 (EIS) 测试使用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华),频率 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$,振幅 0.005 V 。

2.3 计算方法

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的面积电容计算方法^[17]:

$$C_s = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times A) \quad (1)$$

式中: C_s 为面积比电容, F/cm^2 ; A 为电极面积, cm^2 ; ΔV 为电极材料的电压窗口, V ; I 为电流值, A ; Δt 为电极放电时间, s 。

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的能量密度和功率密度计算方法如下^[18]:

$$E_s = (I \times \int V dt) / (3.6 \times A) \quad (2)$$

$$P_s = 3600 \times (E_s / \Delta t) \quad (3)$$

式中: E_s 为能量密度, $\text{mW} \cdot \text{h/cm}^2$; P_s 为功率密度, mW/cm^2 。

3 结果分析

3.1 材料表征结果

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的 SEM 图、XRD 图谱及 XPS 图谱如图 1 所示。

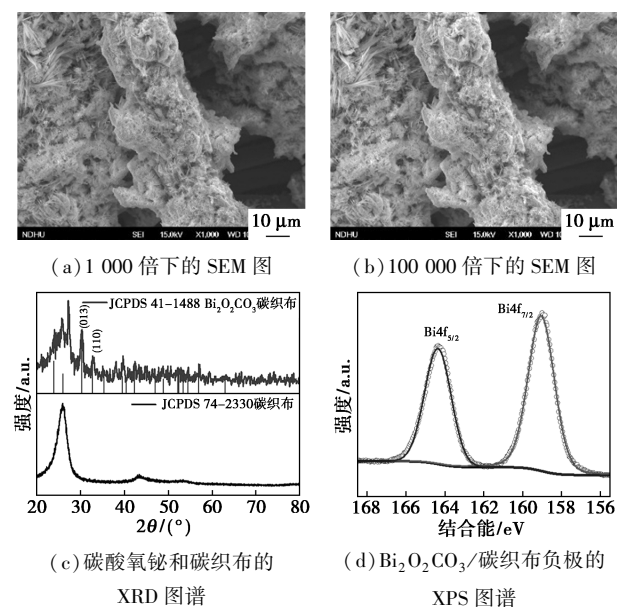
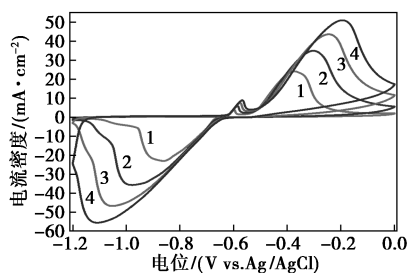


图 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的 SEM 图、XRD 图谱及 XPS 图谱

从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,在 1 000 倍的倍率下,碳织布表面被碳酸氧铋均匀地覆盖住,在 100 000 倍的倍率下,碳织布表面的碳酸氧铋呈现纳米片状,纳米片厚度在 10 nm 左右,纳米片高度在 200~300 nm,表明经过电镀退火处理后制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 呈现纳米结构,为电化学反应提供了较大的比表面积。从图 1(c)中可以看出,碳酸氧铋的 XRD 图谱与碳织布的 XRD 图谱相比,在 30.25° 和 32.73° 出现强度明显的特征峰,在与标准卡片进行对比后确认其是来自于立方晶型的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 XRD 的特征峰表明,所制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 结晶度良好^[19]。从图 1(d)中可以看出,结合能为 159.04 eV 和 164.36 eV 的 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 分峰和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 分峰归属于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中的 Bi^{3+} ^[20],表明成功地在碳织布表面生长了纳米片结构的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。

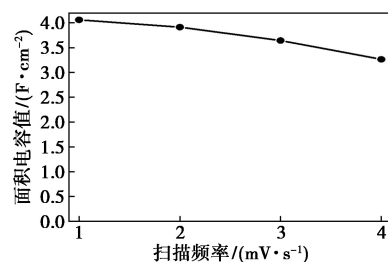
3.2 电化学性能测试

利用循环伏安法(CV)、恒电流充放电法(GCD)对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极材料的电化学性能进行测试,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极材料的电压窗口可以达到 1.2 V,这主要是铋类材料本身电压窗口大,在循环过程中出现了 2 个明显的峰,分别存在于氧化过程与还原过程,氧化还原峰贡献了 CV 图的主要面积,表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布通过电极材料整体的氧化还原来进行电荷的储存与释放,随着扫描频率的增大,氧化还原峰之间的电位差增大,符合法拉第储能特性。从图 2(b)中可以看出,在 1 mV/s 下,电容值达到了 4.06 F/cm^2 ;在 4 mV/s 下,电容值达到了 3.26 F/cm^2 。从图 2(c)中可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极在充电与放电阶段出现 2 个明显的平台,符合法拉第反应储能特性。从图 2(d)中可以看出,在 7 mA/cm^2 时电容值达到 2.51 F/cm^2 ;在 11 mA/cm^2 时电容值为 1.925 F/cm^2 ,电容维持率达到 76.69%,倍率性能良好。较高的面积电容值使其远远优于文献中报道的相关的 Bi 基活性材料,如表 1 所示。

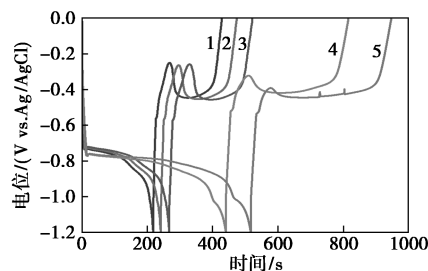


1—1 mV/s; 2—2 mV/s; 3—3 mV/s; 4—4 mV/s

(a) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极在 1 mV/s 到 4 mV/s 下的 CV 图



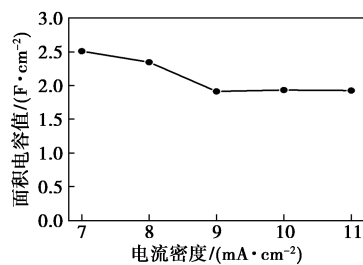
(b) 1 mV/s 到 4 mV/s 下的面积电容值



1—11 mA/cm²; 2—10 mA/cm²; 3—9 mA/cm²;

4—8 mA/cm²; 5—7 mA/cm²

(c) 11 mA/cm² 到 7 mA/cm² 下的充放电曲线



(d) 7 mA/cm² 到 11 mA/cm² 下的面积电容值

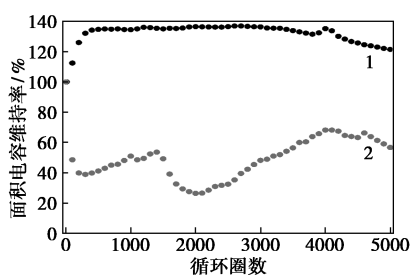
图 2 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的电化学性能测试结果

表 1 铋基电极材料的面积电容

| Anode | $C_s/$ ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 电流密度/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 文献 |
|--|---|---|------|
| $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ | 2.47 | 5 | [21] |
| $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ | 0.19 | 5 | [22] |
| $\text{Bi}(\text{OH})_3@ \text{Mo}(\text{OH})_4$ | 0.50 | 5 | [23] |
| $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{carbon cloth}$ | 2.51 | 7 | 本研究 |

为了探究制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布的稳定性,在 20 mA/cm^2 下的恒定电流下进行 5 000 圈充放电测试,并与制备的 Bi/碳织布进行对比,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布在前 1 000 圈有明显的电容值上升过程,这主要是由于负极材料的活化;在第 1 000 圈后,负极的电容值保持稳定,在 5 000 圈后 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的面积电容值在与活化后最大的电容值相比保持率为 88.73%,展现了良好的稳定性,而 Bi/碳织布在相同电流密度下

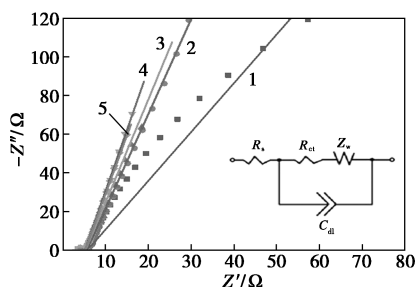


1—Bi/碳织布;2—Bi₂O₂CO₃/碳织布

图 3 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极与 Bi/碳织布稳定性测试

循环 5 000 圈后电容值只有原来的 56.74%。这主要是由于 Bi₂O₂CO₃ 与 Bi 相比,本身较大的层间距 (Bi₂O₂CO₃ 为 0.683 nm^[24],Bi 为 0.396 nm^[25]),使得在反应过程中离子的迁入迁出不会对结构造成很大的破坏。另外,Bi₂O₂CO₃ 设计成为纳米结构,极大地缩短了离子迁入迁出距离,因此,Bi₂O₂CO₃/碳织布的稳定性远远优于 Bi/碳织布。

Bi₂O₂CO₃/碳织布的交流阻抗谱图与等效电路图如图 4 所示。



1—-0.2 V;2—-0.4 V;3—-0.6 V;4—-0.8 V;5—-1.0 V

图 4 Bi₂O₂CO₃/碳织布的交流阻抗谱图与等效电路图

为了探究 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极的反应机理,采用 Randle 等效电路对交流阻抗谱进行拟合。拟合的电化学参数如表 2 所示。

表 2 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极的阻抗参数

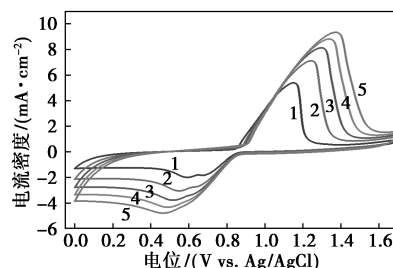
| 电位/V | -0.2 | -0.4 | -0.6 | -0.8 | -1.0 |
|---|------|------|------|------|------|
| $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 2.96 | 2.97 | 2.96 | 2.94 | 2.99 |
| $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 1.74 | 1.74 | 1.70 | 1.68 | 1.67 |
| $R_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 2.85 | 2.82 | 2.16 | 1.63 | 1.54 |
| τ_d/s | 0.12 | 0.18 | 0.19 | 0.19 | 0.24 |
| $C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 1.14 | 1.12 | 1.14 | 1.1 | 1.14 |

注: R_s 为溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; Z_w 为韦伯阻抗; R_w 为扩散阻力; τ_d 为扩散时间系数; C_{dl} 为双层电容。

从图 4 中可以看出,在低频区域,在 -1 V (vs.

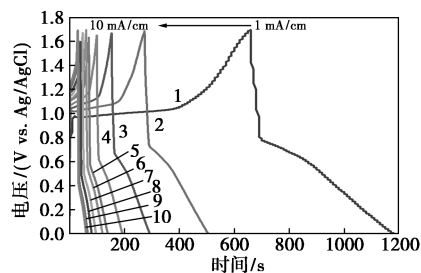
Ag/AgCl) 到 -0.2 V (vs. Ag/AgCl) 的不同施加电位下测量的 Z_w 也表现为一条直线,而相位角接近 90°,这个低频阻抗分支与电极中的阳离子扩散有关,其斜率与阳离子扩散速率成正比,因此准垂直阻抗峰值表明 Na⁺ 快速嵌入到 Bi₂O₂CO₃ 中。基于图 4 中所示的等效电路,使用 CNLS 拟合方法从 EIS Nyquist 图中估计出较小的扩散时间常数 τ_d 从 0.12 s 到 0.24 s,进一步加强了上述论证。这种简单的离子传输动力学是由于 Bi₂O₂CO₃ 的层间距离达到 0.684 nm,更重要的是,其远远超过了 Na⁺ 的离子半径,使其相变高度可逆^[26],提升了 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极的稳定性。

为了验证 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极的实际应用性,将 Bi₂O₂CO₃/碳织布负极与实验室早期制备的 Co_xNi_{1-x}(OH)₂ 正极进行组装^[27],并且耦合 NaOH 胶态电解质组装制备了 Bi₂O₂CO₃//Co_xNi_{1-x}(OH)₂ 混合式超级电容器,并对实际性能进行了电化学测试,结果如图 5 所示。



1—1 mV/s;2—2 mV/s;3—3 mV/s;4—4 mV/s;5—5 mV/s

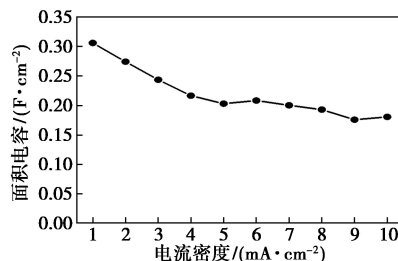
(a) 扫描频率 1 mV/s 到 5 mV/s 下的 CV 图



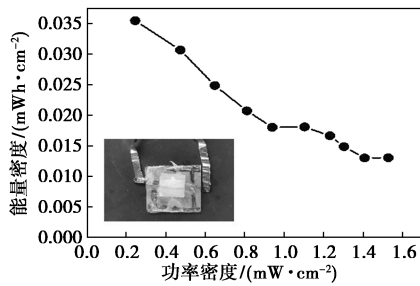
1—1 mA/cm²;2—2 mA/cm²;3—3 mA/cm²;4—4 mA/cm²;5—5 mA/cm²;6—6 mA/cm²;7—7 mA/cm²;8—8 mA/cm²;

9—9 mA/cm²;10—10 mA/cm²

(b) 1 mA/cm² 到 10 mA/cm² 的充放电曲线图



(c) 1 mA/cm² 到 10 mA/cm² 的面积电容值

(d) 1 mA/cm² 到 10 mA/cm² 的雷根图以及实际装置图图 5 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3//\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 混合式超级电容器电化学性能测试结果

从图 5 (a) 中可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3//\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 混合式超级电容在 1 mV/s 到 5 mV/s 下的 CV 循环图像稳定, 充电过程与放电过程的储电量基本相同, 电压窗口可以达到 1.7 V, 这主要由于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极的宽电化学窗口的特点。从图 5(b)、图 5(c) 中可以看出, 在 1 mA/cm² 下, 混合式超级电容面积电容值达到 0.31 F/cm², 展现了良好的面积电容值。另外, 从图 5(d) 中可以看出, 该装置最大能量密度可达到 0.036 mW/cm², 最大功率密度可达到 1.53 mW·h/cm², 并且基于碳织布集流体和胶态电解质, 该装置具有良好的柔性特点, 在便携式储能、车载储能等领域具有广阔的应用前景。

4 结论

采用电化学电镀的方法在碳织布表面生长了纳米片状的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 纳米片厚度在 10 nm 左右, 高度在 200~300 nm, 为电化学反应提供了较大的比表面积; 经过循环伏安、恒电流充放电测试后的结果表明, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /碳织布负极依靠法拉第反应进行储能, 在 7 mA/cm² 下, 其面积电容值可达 2.51 F/cm², 远超目前已报道的铋基材料的面积电容, 在 20 mA/cm² 下循环 5 000 圈电容值仍可以保持最大电容的 88.73%, 与相同电镀条件下制备的 Bi/碳织布相比, 稳定性提升了 31.99%, 成功地解决了铋基材料本身稳定性差的问题, 在与 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 正极组装为混合式柔性超级电容以后, 最大能量密度可达到 0.036 mW/cm², 最大功率密度可达到 1.53 mW·h/cm², 结合胶态电容以及柔性基底材料, 在柔性储能领域展现了广阔的应用前景。

参考文献

[1] Dubal D P, Chodankar N R, Kim D H, *et al.* Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 2065–2129.

- [2] Jiang Q M, Zhang M R, Luo L Q, *et al.* Electrosynthesis of bismuth nanodendrites/gallium nitride electrode for non-enzymatic hydrogen peroxide detection [J]. *Talanta*, 2017, 171: 250–254.
- [3] Wang S, Li W, Song H, *et al.* Nitrogen-enriched carbon-coated flower-like bismuth sulfide architectures towards high-performance lithium-ion battery anodes [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6: 1275–1281.
- [4] Feng J K, Lu L, Lai M O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 501: 255–258.
- [5] Koochi-Fayegh S, Rosen M A. A review of energy storage types, applications and recent developments [J]. *The Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101047.
- [6] Arun Kumar S, Ankita Mohanty, Balasubramaniam Saravanakumar, *et al.* Three-dimensional $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ microspheres as an advanced negative electrode for hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 12973–12976.
- [7] Liu R, Ma L, Niu G, *et al.* Oxygen-deficient bismuth oxide/graphene of ultrahigh capacitance as advanced flexible anode for asymmetric supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (29): 1701635.
- [8] Shaikh N S, Ubale S B, Mane V J, *et al.* Novel electrodes for supercapacitor: Conducting polymers, metal oxides, chalcogenides, carbides, nitrides, MXenes, and their composites with graphene [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 161998.
- [9] Higashiya S, Devarajan T S, Ranefondacaro M V, *et al.* Eutectic mixtures of room temperature ionic liquids for electrolytes of electric double layer capacitors [J]. *Electrochemical Society*, 2011, 02: 223.
- [10] Zarshad N, Rahman A U, Wu J. Enhanced energy density and wide potential window for K incorporated MnO_2 @ carbon cloth supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415(18): 128967.
- [11] A L G, B S A, A J J W. Synthesis of reduced graphene oxide supported flower-like bismuth subcarbonates microsphere ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -RGO) for supercapacitor application-science direct [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 244: 209–221.
- [12] Ni Jiangfeng, Bi Xuanxuan, Jiang Yu, *et al.* Bismuth chalcogenide compounds Bi_2X_3 (X = O, S, Se): Applications in electrochemical energy storage [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 356–366.
- [13] Nda B, Srsa B. Performance of bismuth-based materials for supercapacitor applications: A review [J]. *Materialstoday Communications*, 2020, 25: 101691.
- [14] A S V, B B S, A M K, *et al.* Facile solvothermal synthesis of BiOI microsquares as a novel electrode material for supercapacitor applications [J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 109–112.
- [15] Deng L, Ma Z, Liu Z H, *et al.* Battery-type graphene/BiOBr composite for high-performance asymmetrical supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 812: 152087.
- [16] Hong, Weifeng, Wang, *et al.* Asymmetric supercapacitor constructed by self-assembled camellia-like BiOCl and activated carbon microspheres derived from sweet potato starch [J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics*, 2018, 746: 292–300.

(下转第 189 页)

- [16] Pandya R, Mane R, Rode C V. Cascade dehydrative amination of glycerol to oxazoline catalysis [J]. *Science & Technology*, 2018, 8 (11): 2954–2965.
- [17] Sun D, Yamada Y, Sato S, *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 75–92.
- [18] Gole V L, Gogate P R. Intensification of glycerolysis reaction of higher free fatty acid containing sustainable feedstock using microwave irradiation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 118: 110–116.
- [19] Hidalgo-Carrillo J, Estevez S, Toledano O R C, Lopez-Tenllado F J, *et al.* Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 125: 297–303.
- [20] Possato L G, Cassinelli W H, Garetto T, *et al.* One-step glycerol oxidation to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 492: 243–251.
- [21] Arda, Ulgen, And, *et al.* Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, (4): 5–10.
- [22] Wang F, Dubois J L, Ueda W J J O C. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen [J]. *General of Catalysis*, 2009, (2): 268.
- [23] Song-Hai C, Hao-Peng W, Yu L, *et al.* Sustainable production of acrolein: Investigation of solid acid base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol [J]. *Green Chemistry*, 2007, 371: 243–251.
- [24] Wang X, Li M, Wang F, *et al.* Effect of Bi promoter on the performances of selective oxidation of isobutane to methacrolein over MoVO/AlPO₄ catalysts [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21 (2): 165–169.
- [25] Foo G S, Wei D, Sholl D S, *et al.* Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4 (9): 3180–3192.
- [26] Lin M M. Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 250 (2): 305–318.
- [27] Ishikawa S, Kobayash D, Konya T, *et al.* Redox treatment of orthorhombic Mo₂₀V₁₁O₁₁₂ and relationships between crystal structure, microporosity and catalytic performance for selective oxidation of ethane [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (13): 7195–7206.
- [28] Rasteiro L F, Vieira L H, Possato L G, *et al.* Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid [J]. *Catalysis Today*, 2017, (1): 10–18.
- [29] Nadji L, Masso A, Delgado D, *et al.* Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis [J]. *RSC Advances*, 2018, 157: 81–99.
- [30] Perez-Barrado E, Salagre P, Marsal L F, *et al.* Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 116–123.
- [31] Salvador F, Martin-Sanchez N, Sanchez-Hernandez R, *et al.* Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 202: 259–276.
- [32] 刘永威, 李双明, 卢自轩, 等. 亚临界水快速合成 MoVO_x 复合金属氧化物及其催化苯甲醇气相氧化性能研究 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2021, 35 (4): 294–303.
- [33] Tang W, Liu Y, Ding S, *et al.* Solvothermal synthesis of microcuboid MoV₂O₈ for vapor-phase ammoxidation of p-chlorotoluene [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48 (10): 4105–4118.
- [34] Zhang L, Wang R, Song L, *et al.* Aerobic oxidative dehydrogenation of ethyl lactate over reduced MoVNbO_x catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149 (3): 236–251.
- [35] Wang C, Li Y, Qiu P, *et al.* Controllable synthesis of highly crystallized mesoporous TiO₂/WO₃ heterojunctions for acetone gas sensing [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31 (5): 5. ■
- (上接第 183 页)
- [17] Zhu G, Wen H, Ma M, *et al.* A self-supported hierarchical Co-MOF as a supercapacitor electrode with ultrahigh areal capacitance and excellent rate performance [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54: 10499–10502.
- [18] Zhang S, Pan N. Supercapacitors performance evaluation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, (5): 1401401–1401419.
- [19] Adnadjevi B, Vukievi J, Filipovi-Rojka Z, *et al.* The influence of NaX zeolite particle size on crystallinity measured by the XRD method [J]. *Zeolites*, 1990, 10 (7): 699–702.
- [20] Liu H, Chen P, Yuan X, *et al.* Pivotal roles of artificial oxygen vacancies in enhancing photocatalytic activity and selectivity on Bi₂O₃/CO₃ nanosheets [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40 (5): 620–630.
- [21] Sun H, Yang G, Chen J, *et al.* Facile synthesis of BiSI and Bi₁₃S₁₈I₂ as stable electrode materials for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 13253–13262.
- [22] Wen J, Sun S, Zhang B, *et al.* Facile synthesis of a Bi₂MoO₆/TiO₂ nanotube arrays composite by the solvothermal method and its application for high-performance supercapacitor [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (9): 4693–4699.
- [23] Chen J, Nakate U T, Que T N. Electrodeposited Bi(OH)₃@Mo(OH)₄ nanostructured electrode for high-performance supercapacitor application [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (15): 22417–22425.
- [24] 新疆大学. 碳酸氧铋纳米材料的固相化学合成及光催化性能 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
- [25] Han X, Li X, Zhang Y, *et al.* Bridging evolution of the solvation sheath to rigid-soft coupling and low-resistance solid electrolyte interface for fast-charging and ultrastable Bi anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, (22): 32.
- [26] Ye J, Li Z, Dai Z, *et al.* Facile synthesis of hierarchical CuO nanoflower for Supercapacitor Electrodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45: 4237–4245.
- [27] Yichen F, Zhuang Y, Yuhung F, *et al.* High-mass-loading CoNi-layered double hydroxide directly grown on brush-like Cu nanowires/carbon cloth as high-areal-capacitance supercapacitor electrode [J]. *Battery & Supercaps*, 2023, 6: e202300068. ■