

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

吴可嘉¹, 董丽敏^{*1, 2}, 张琬琪¹, 李雪蛟¹, 金立国¹, 张显友¹

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: MnO_2 为有前景的超级电容器正极材料, 具有较高的理论比电容及良好的循环稳定性, 但电子导电性不佳限制了其应用。采用一步水热法制备了还原氧化石墨烯(RGO)/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、FTIR、电化学分析等手段对制备的 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 物相组成、微观形貌和电化学性能进行了表征和分析。电化学测试结果表明: Ni 元素的引入提高了 MnO_2 的电容性能, 以水热法制备的 MnO_2 的比电容为 66 F/g (扫描速度 10 mV/s), 而 Ni 元素掺杂量 $x=0.02$ 时, $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 比电容为 111 F/g; 材料中引入 RGO 后, RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料电容性能进一步提高, 加入 2wt% 的 RGO 时, RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 136 F/g。RGO 的引入提高了活性材料的电子迁移速率, Ni 元素的掺杂造成了 MnO_2 晶格中存在适量的点缺陷, 提高了其导电性。以 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 为正极的超级电容器可同时具备双电层电容器和赝电容器的优点, 以 Ni 掺杂 MnO_2 和 RGO 的负载协同提高了该复合材料电化学性能。

关键词: 超级电容器; MnO_2 ; 还原氧化石墨烯(RGO); 水热合成; 电化学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1260-09

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

WU Kejia¹, DONG Limin^{*1, 2}, ZHANG Wanqi¹, LI Xuejiao¹, JIN Liguang¹, ZHANG Xianyou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: As a kind of promising cathode materials of supercapacitor, MnO_2 has higher theoretical capacitance and better cycle stability, but its application is limited by poorer electronic conductivity. The reduced graphene oxide (RGO)/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites were synthesized by hydrothermal method. The phase composition, microstructure and electrochemical properties of the prepared RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR and electrochemical analysis. The electrochemical tests show that, the capacitor performance of MnO_2 is enhanced by partial substitution of Mn by Ni. The specific capacitance of MnO_2 synthesized by hydrothermal method is 66 F/g (scanning speed is 10 mV/s), when $x=0.02$, the specific capacitance of $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ is 111 F/g. When the RGO is added, the capacitance performance of RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites is further improved. As a result, the specific capacitance of 2wt% RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ is 136 F/g. The addition of RGO increases the electron mobility of the active materials. Meanwhile, the conductivity is enhanced because of the doping of Ni, which results in the existence of appropriate point defects in the MnO_2 lattice. The super capacitor with RGO/

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-15; 网络出版时间: 2017-06-20 14:35

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

基金项目: 国家自然科学基金(21273060); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金(2016RQXXJ054)

通讯作者: 董丽敏, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机光电功能材料 E-mail: donglimin@hrbust.edu.cn

引用格式: 吴可嘉, 董丽敏, 张琬琪, 等. 用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1260-1268.

WU Kejia, DONG Limin, ZHANG Wanqi, et al. Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1260-1268 (in Chinese).

$\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ as the cathode material has advantages of electrical double-layer capacitor and faradaic pseudocapacitor at the same time. The electrochemical properties of $\text{RGO}/\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites are enhanced by the synergistic action of doping of Ni ions and loading of RGO.

Keywords: supercapacitor; MnO_2 ; reduced graphene oxide(RGO); hydrothermal synthesis; electrochemical properties

伴随能源供需不平衡情况加剧及环境可持续发展的需求,开发低成本、体积小、重量轻、克服普通电池“记忆效应”并且能够在短时间内实现充放电的储能设备成为研究发展趋势^[1]。超级电容器是一种新型储能设备,具有功率密度高、使用寿命长、绿色环保等特点。电极是超级电容器的重要组成部分。过渡金属氧化物是目前超级电容器电极材料的研究热点,如 RuO_2 ^[2-4]、 NiO ^[5-7]、 Co_3O_4 ^[8-10]、 MoO_3 ^[11-12]和 V_2O_5 ^[13-14]等,但由于价格昂贵、材料本身的毒性、资源紧缺等因素限制了这些氧化物的应用和发展,而 Mn 的氧化物则由于具有理论比电容高、来源广泛、电位窗口较宽且环境友好等优势在众多过渡金属氧化物中脱颖而出,成为了超级电容器电极材料的研究重点。尽管 MnO_2 具有较高的理论比容量,约为 $1\,370\text{ F/g}$,但从大部分文献报道的结果来看,实际合成的 MnO_2 的比电容通常都不高,电子导电性差是造成该类材料比容量不高的主要因素之一。Guo 等^[15]将三维多孔碳纳米管与 MnO_2 进行复合,得到高性能电极材料。这种材料在 1 A/g 的电流密度下比电容为 160.5 F/g ;Singh 等^[16]设计了 $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ 三元混合一维纳米管阵列作为高性能超级电容器的电极活性材料,等效电容为 $2\,525\text{ F/g}$;崔丽华等^[17]以水热法在阳极氧化的 TiO_2 纳米阵列上修饰 MnO_2 , $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物电极在 1 A/g 电流密度测试下比电容为 429.3 F/g ;Xiong 等^[18]设计了 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2\text{-C}$ 纳米管/纳米核壳阵列,在 2.5 A/g 电流密度测试下比电容为 880 F/g ;李赵华等^[19]以西瓜瓜瓢为碳源,制备了三维石墨烯,并以水热法构筑 $\text{CeO}_2\text{-MnO}/3\text{D}$ 石墨烯复合电极,在 1 A/g 电流密度测试下比电容为 308.5 F/g ;Naderi 等^[20]制备了 MnO_2/N 掺杂石墨烯纳米复合材料,在 2 mV/s 的扫描速度下比电容值为 522 F/g 。碳材料由于安全稳定、循环寿命长等优点多用于双电层电容器的制备。付长璟^[21]以化学原位聚合法合成了聚吡咯/氧化石墨(GO)复合材料,在 0.5 A/g 的电流密度测试下比电容值为 500 F/g ,经 $1\,000$ 次恒电流(2 A/g)充放电后复合材料的比电容保持率为 97.2% 。

本文采用 Hummers 法制备 GO,然后以水热

法进行还原制备还原氧化石墨烯(RGO)。采用一步水热法以 Ni 掺杂来提高 MnO_2 的电容性能,并与 RGO 复合以进一步提高其导电性,研究了 RGO 对 MnO_2 电化学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的制备

将 MnSO_4 与 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置成一定比例的溶液缓慢加入到 KMnO_4 的溶液中, Ni^{2+} 的掺杂摩尔比分别为 $1:100$ 、 $2:100$ 、 $4:100$ 和 $8:100$,利用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓慢调节 pH 值到 7,磁力搅拌 6 h ,陈化,去掉上层清液,放入反应釜中反应若干小时,将所得产物离心(高速离心机, TG16G,盐城市凯特实验仪器有限公司),水洗 3 次,乙醇洗 3 次, 80°C 烘干,利用玛瑙研钵磨样待用。本实验所用药品均为分析纯,且使用时未进行进一步纯化处理。

1.2 RGO 的制备

采用 Hummers 法制备 GO,首先将箱式电阻加热炉(SX2-2.8-8,哈尔滨丞焱热处理设备制造有限公司)升温至 800°C ,石英坩埚放入加热炉中加热 30 s ,进而将天然石墨放入石英坩埚中,移至加热炉持续加热 30 s ,即得到膨胀石墨;取 2 g 膨胀石墨加入三口瓶,加入 120 mL 浓 H_2SO_4 和 40 mL 浓 HNO_3 (确保体积比 $V(\text{浓 H}_2\text{SO}_4)$ 与 $V(\text{浓 HNO}_3)=3:1$),在冰水浴中机械搅拌,称取 12 g 的 KMnO_4 ,分 6 次加入,每次相隔 5 min ,待 KMnO_4 全部加入后,继续强烈搅拌 1 h ;将三口瓶转入 35°C 水浴锅(DK-98-1,天津市泰斯特仪器有限公司)内继续搅拌 1.5 h ,进而把水浴锅升温至 85°C ,加入 200 mL 去离子水,继续搅拌 2 h ,将产生的亮黄色产物放入烧杯中,随室温冷却后缓慢滴加 H_2O_2 ,直至不再有气泡产生;将样品灌入透析袋(注意透析袋两端留有少许余地),在去离子水中透析至 $\text{pH}=7$,利用电热恒温干燥箱(DHG202-0,沪越仪器设备厂) 60°C 干燥即得到 GO。

采用水热法将 GO 还原。首先将实验制得的 GO 分散于去离子水中,浓度为 0.2 mg/mL ,超声 30 min (数控超声波清洗器, KQ-400KDB, 昆山市超声仪器有限公司)后,将分散液移至聚四氟乙烯

为内衬的高压反应釜中，在 180℃ 的水热温度下反应 24 h，然后利用真空干燥箱(DZ-3BCⅡ，天津市泰斯特仪器有限公司)在 60℃ 的条件下烘干样品，研磨待用。

1.3 RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ 的制备

将 MnSO₄ 与一定摩尔比(1 mol%、2 mol%、4 mol%和 8 mol%)的 NiCl₂·6H₂O 充分混合配置成溶液 A，并且 A 中加入一定质量比(RGO:(Mn-SO₄+NiCl₂·6H₂O)=1:100、2:100、4:100、8:100)的 RGO，将 KMnO₄ 溶解后充分搅拌得到溶液 B，缓慢的将溶液 A 加入到溶液 B 中，利用数显 pH 计(PHS-25，上海精密科学仪器有限公司)调节 pH 值到 7，继续搅拌 6 h，陈化，去掉上层清液，将下层沉淀放入高压反应釜中水热若干小时，将所得产物离心，水洗 3 次，乙醇洗 3 次，80℃ 烘干，即得到所需的电极活性材料。

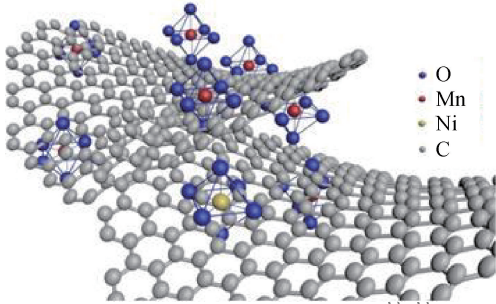


图 1 RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ 的结构示意图
Fig.1 Schematic drawing of RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂

1.4 测试与表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X' Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对样品物相进行表征；采用荷兰 Philips 公司的 Sirion200 型扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察样品的形貌及尺寸；采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Avatar370 型红外光谱仪，检测 GO 被还原前后的官能团变化；实验利用循环伏安(CV)曲线对活性材料的电化学性能进行判断，通过测得的 CV 曲线可以判断反应的可逆性及所制样品的比电容。本实验利用三电极进行测试，以甘汞电极为参比电极，铂片为辅助电极。实验选用的测试仪器来自思瑞科技公司，型号为 RST5000。活性材料比电容的计算方法如下式：

$$C = \frac{\int IdV}{2mv\Delta U} \tag{1}$$

式中：C 为活性材料比电容(F/g)； $\int IdV$ 为 CV 曲线积分面积；v 为扫描速度(V/s)；ΔU 为电位范围(V)；m 为泡沫镍上所涂覆的样品质量。实验利用交流阻抗对所制的不同活性材料进行检测，测试仪器为思瑞科技公司 RST5000 型电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 RGO 的特征官能团表征

图 2 为 GO 与利用水热法还原的 RGO 的红外光谱图。可见，GO 在 3 387 cm⁻¹和 3 132 cm⁻¹处出现的较宽红外吸收峰来自于水分子的伸缩振动和与含氧官能团形成的 O—H 的伸缩振动峰，1 719 cm⁻¹处出现的吸收峰源于 C=O 的伸缩振动，1 617 cm⁻¹处的吸收峰为未经氧化的石墨碳骨架 C=C 的红外吸收峰，1 400 cm⁻¹处为 C—OH 中 O—H 的变形振动吸收峰，而 1 061 cm⁻¹处存在的吸收峰则归于 C—O—C 中 C—O 的伸缩振动。对比 GO 的红外吸收光谱可以发现，利用水热法还原得到的 RGO 在 3 387 cm⁻¹及 3 132 cm⁻¹处的吸收峰较还原前强度下降。含氧官能团的伸缩振动峰，包括 1 719 cm⁻¹处的 C=O 吸收峰、1 400 cm⁻¹处的 O—H 吸收峰及 1 061 cm⁻¹处的 C—O 吸收峰也较还原前出现了强度下降的现象。1 617 cm⁻¹处的 C=C 吸收峰几乎完全消失。然而在 1 560 cm⁻¹附近出现了一个吸收峰，该峰源于 RGO 片层骨架—C=C—的伸缩振动，综上所述可以证实，利用 Hummers 法制备的 GO 在很大程度上被有效还原。

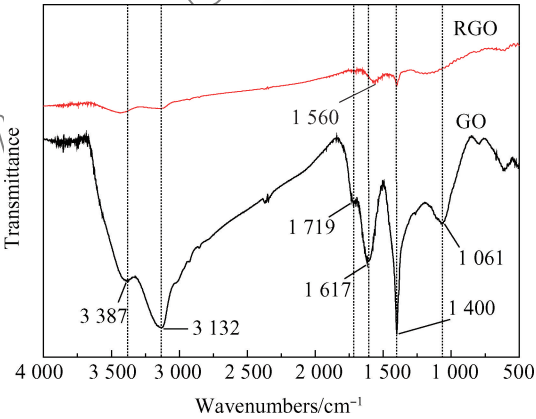


图 2 氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO)的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of graphene oxide(GO) and reduced graphene oxide(RGO)

2.2 GO 与 RGO 的物相及微观形貌

图 3 为 Hummers 法制备的 GO 和水热法还原的 RGO 的 XRD 图谱。可见，GO 在 11°左右出现

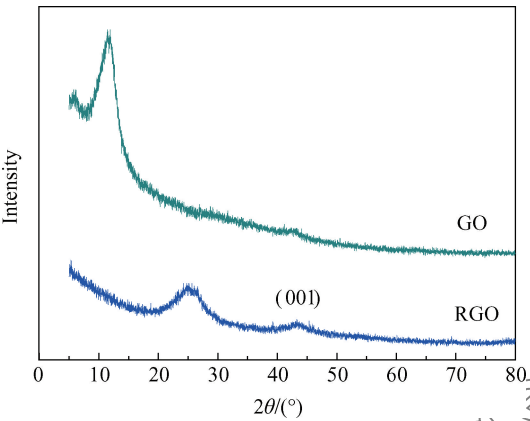


图3 GO和RGO的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of GO and RGO

了一个尖锐的衍射峰, 利用布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 进行计算, 层间距 d 约为 0.77 nm , 相比石墨的层间距 0.34 nm 左右^[21], GO 的层间距有明显增加, 这是由于 KMnO_4 的强氧化特性与强酸的插层作用相结合致使 GO 的片层间形成了大量的含氧官能团, 从而导致 GO 的片层间距变大^[23]。实验利用水热法还原 GO 后, 发现 XRD 图谱在 25° 左右出现了一个比较宽泛的衍射峰, 衍射峰的强度明显下降。利用布拉格方程计算, RGO 的层间距为 0.351 nm 左右, 略大于石墨的层间距, 这是由于还原后的 RGO 并不能完全的去氧含氧集团, 而且 RGO 还有为数不少的褶皱结构, 因此衍射峰的位置与石墨相比略有不同。同时还可以发现, 25° 处的特征峰比较宽泛, 这说明经过还原后 RGO 的片层无序排列, 并且堆积的不够紧密, 43° 附近出现的衍射峰对应于 RGO 的 (001) 晶面, 表明由于 GO 的还原, RGO 片层之间的范德华力致使 RGO 的片层变得团聚、堆积, 形成了较差的石墨化材料^[24]。

图 4 为 RGO 的 TEM 图像。可以观察到, 利用水热法还原后得到的 RGO 整体出现了大量的褶皱, 并且褶皱程度较大, 由图 2 的红外光图谱分析可以发现, GO 在还原的过程中去掉了大量的官能团, 此时在范德华力的强烈作用下, 造成 RGO 的片层出现大量且明显的褶皱现象, 严重时甚至可以引起少量的团聚、堆叠, 导致 RGO 形成了较差的石墨化现象, 这也与图 3 中 RGO 的 XRD 图谱在 43° 处出现的宽泛衍射峰相符合。

褶皱状态的 RGO 拥有更大的比表面积, 与电解液的接触面积也有所增长, RGO 表面与电解液可以形成性能良好的双电层电容; 同时, 褶皱状态

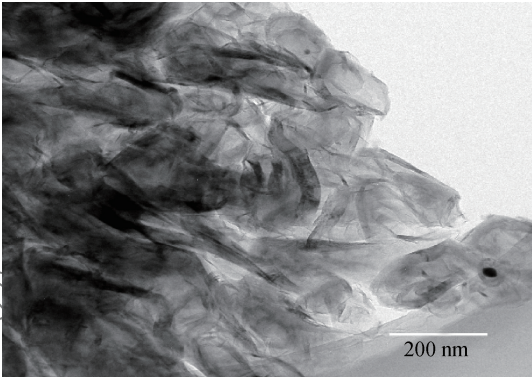


图4 RGO 的 TEM 图像
Fig. 4 TEM image of RGO

的 RGO 也可以起到缓冲作用, 避免在充放电的过程中产生较大的形变。

2.3 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的物相及形貌

图 5(a)为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 对比图谱。对比图中的两条 XRD 图谱可以观察到, 掺杂 Ni 元素后的 XRD 图谱在 2θ 为 12.6° 、 18.2° 、 28.6° 、 37.5° 、 42.3° 、 50.1° 、 56.5° 和 60.2° 存在衍射峰, 与纯 MnO_2 (PDF72-1982, α 相) 相比衍射峰的位置并没有出现明显的移动, 也没有出现 Ni 氧化物的衍射峰, 或是新的其他杂质成分, 推测 Ni^{2+} 与 Mn^{4+} 之间形成了置换型固溶体的结构, 而不是引入了新的物相。

图 6 为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱的局部图。结合图 5(a)和图 6 还可以发现, 虽然衍射峰的位置并没有发生明显移动, 但掺杂 Ni 元素后, 相同位置的衍射峰强度存在一定的减弱, 导致这种现象的原因可能是 Ni^{2+} 扩散到 MnO_2 中时造成了 MnO_2 的晶格缺陷, 导致结晶度降低。通过对 MnO_2

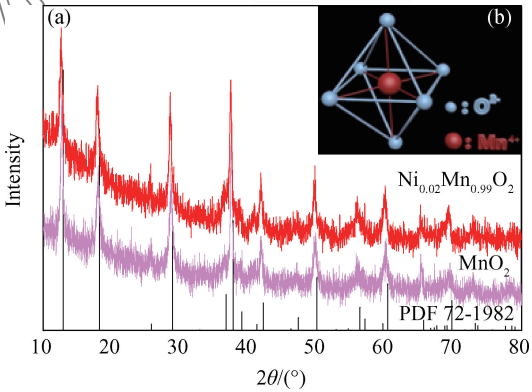


图5 MnO_2 、 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱(a)和 MnO_2 的结构示意图(b)

Fig. 5 XRD patterns of MnO_2 and $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ (a) and schematic drawing of MnO_2 (b)

和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 谱线的拟合计算, 水热合成的 MnO_2 的晶胞参数为 $a=b=0.984854\text{ nm}$, $c=0.286248\text{ nm}$; $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的晶胞参数为 $a=b=0.986198\text{ nm}$, $c=0.285609\text{ nm}$. XRD 分析结果表明, Ni 的引入不会显著改变 MnO_2 的晶体结构。

图 7 为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的 SEM 图像。将掺杂 Ni 元素前后两张 SEM 图像对比可见, 少量 Ni 的加入后, MnO_2 颗粒由球状变为

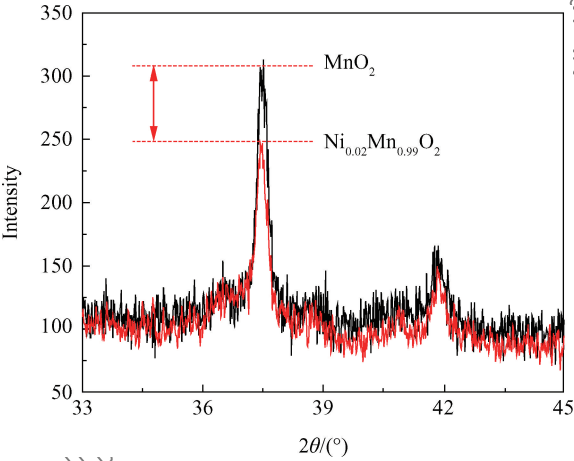


图 6 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱的局部图

Fig. 6 Local XRD patterns of MnO_2 and $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$

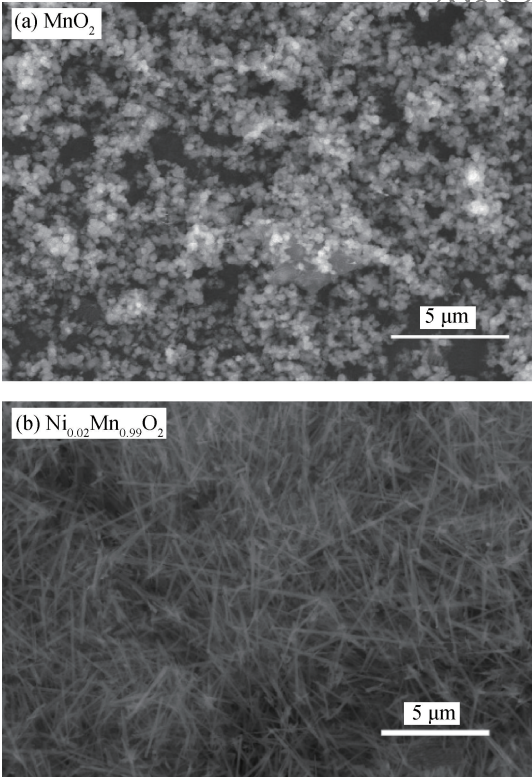


图 7 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ and MnO_2

线状, 分析为 Ni 的引入诱导水热合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶体发生了沿着 c 轴生长的特性, 形成了一维线状形貌^[25-26]。结合 XRD 分析与 SEM 分析证明, 活性材料已经成功的掺杂了 Ni 元素。

2.4 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料的电化学性能

图 8 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的循环伏安曲线, 扫描速度为 10 mV/s 。根据式(1)计算, $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$ 的 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的比电容分别为 66、93、111、98 和 91 F/g。图 9 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的比电容值变化。可见, 当 MnO_2 掺杂不同摩尔比的 Ni 元素后, 所制得的活性材料比电容有不同程度的提高, 其中 $x=0.02$ 时, 即 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容达到测试系列中的最高值 (111 F/g), 与 MnO_2 相比, 比电容提高了近 68%, 但随着 Ni 掺杂量的继续增加, 活性材料的比电容呈现下降态势。这种现象的原因可能是掺杂的 Ni 原子作为电子的施主改善了 MnO_2 的电子结构, 同时, Ni 的引入导致 MnO_2 晶格出现氧空位, 氧空位缺陷把 $\alpha\text{-MnO}_2$ 自身具有用于电解质离子传输的通道结构相连接, 进而提升了活性材料的电导率。但过量的 Ni 原子掺杂会造成过多的不必要缺陷, 降低活性材料的结晶度, 同时过量的掺杂也使电荷转移阻力增大, 影响电解质离子在通道中的输运, 这解释了 $x=0.02\sim0.08$ 样品出现比电容下降的现象^[27-28]。

图 10 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的交流阻抗图谱 (起始频率为 100 kHz 。

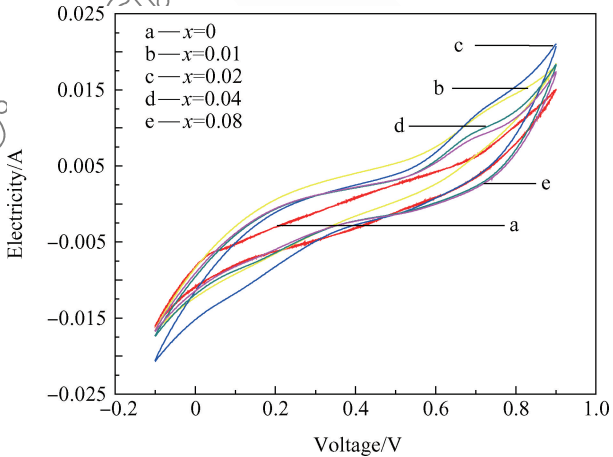


图 8 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的

循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$

($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$)

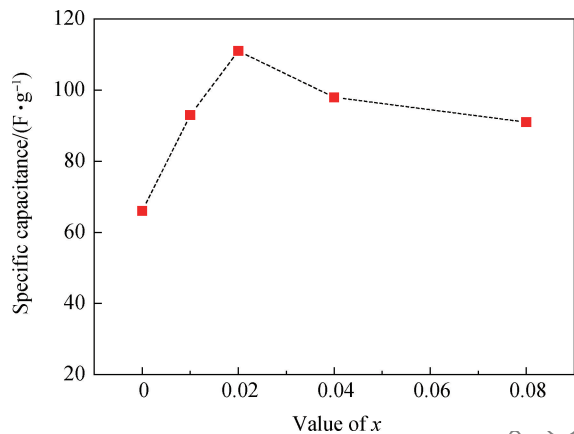


图 9 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的比电容值变化
Fig. 9 Specific capacitance changing curve of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$)

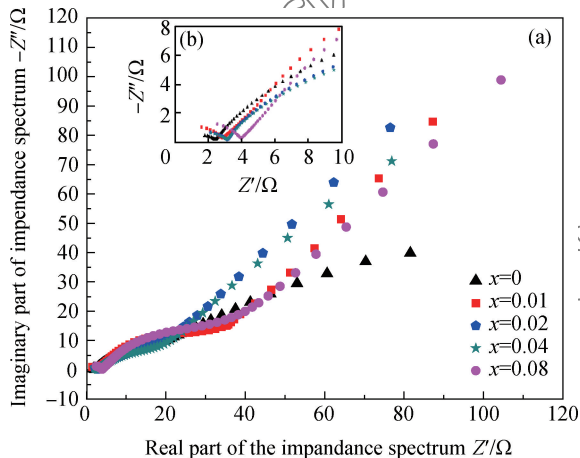


图 10 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的交流阻抗谱(a)及其局部放大图(b)
Fig. 10 Alternating current impedance spectroscopy of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) (a) and the partial enlarged drawing (b)

终止频率为 0.01 Hz, 交流振幅为 0.005 V)。可知, 交流阻抗谱的高频区为一个不完整的半圆状, 经过对比可以发现, $x=0.02$ 与 $x=0.04$ 时, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料的半圆直径基本一致, 在测试系列中处于较小水平, 说明此时活性材料的电荷转移电阻较低, 同时观察交流阻抗的低频区可以发现, 低频区的图谱为一条笔直的直线, 并且与实轴成一定的角度, 对比图中五条曲线可以看出, 当未掺杂 Ni 元素时, 阻抗图谱低频区的直线倾斜角度小于 45° , 说明这种活性材料的离子扩散电阻较大, 电容性较差, 但掺杂 Ni 元素后发现, 剩下的四条阻抗图谱在低频区所表现出的直线与实轴的倾斜角

全部都在 45° 左右, 说明此时的扩散电阻较小, 电容性能良好, 但从图中也可以发现, 并不是 Ni 元素的含量越多活性材料的电容性能越好, 这可能是由于 Ni 掺杂比例的增加提高了质子传递过程中的阻力^[27], 使 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料导电性变差, 致使活性材料的电容性能下降, 这也与上文所述的循环伏安曲线的结果相匹配, 结合图 8、图 9 和图 10 可以证明, $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 是性能较优异的电极活性材料。

2.5 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的微观形貌

图 11 为 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的 TEM 图像。可以观察到, MnO_2 颗粒均匀分布于 RGO 片层上, 没有出现明显的团聚现象, RGO 存在大量的褶皱结构, 这样的结构可以缓冲 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料在形成赝电容的过程中发生氧化还原反应时引起的体积变化, 不过实验所得的 RGO 片层较厚, 较厚的片层会降低 RGO 比表面积, 减小与电解液接触面积, 从而影响 RGO 的电化学性能。由图 11 可以证明, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 已经成功与 RGO 进行了复合。

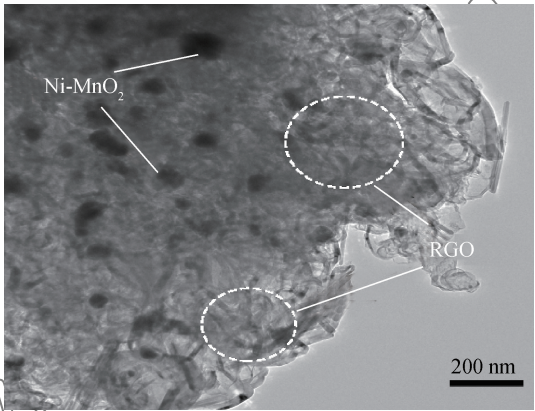


图 11 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的 TEM 图像
Fig. 11 TEM image of RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$

2.6 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的电化学性能

图 12 为复合不同质量比 RGO 的 RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 循环伏安曲线 (扫描速度为 10 mV/s)。利用式(1)计算比电容, 比电容值如图 13 所示。可以看出未复合 RGO 的活性材料比电容为 111 F/g, 按照质量比复合 RGO 后, 1% RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 126 F/g, 复合少量的 RGO 后, RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的比电容有所提高, 按照倍率提高 RGO 的复合质量比, 经计算, RGO 复合量为 2% 时, 所制材料比电容可达 136 F/g, RGO

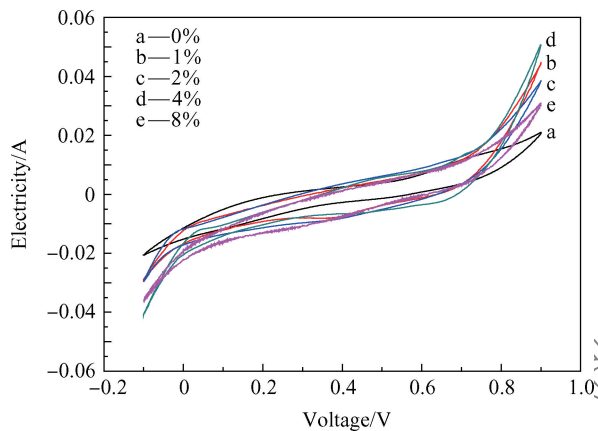


图 12 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的循环伏安曲线
Fig. 12 Cyclic voltammetry curves of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ with different RGO mass ratios

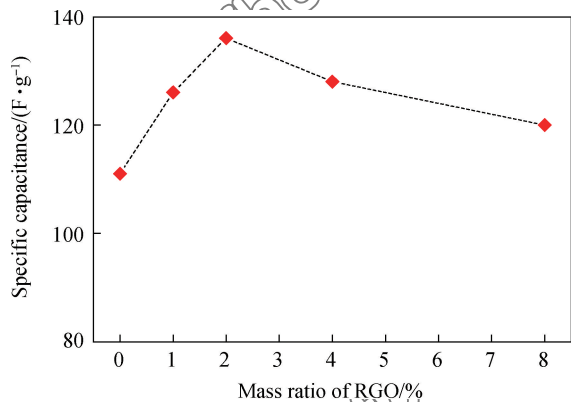


图 13 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ (y=0、1、2、4、8) 复合材料的比电容值变化曲线
Fig. 13 Specific capacitance changing curve of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ (y=0、1、2、4、8) with different RGO mass ratios

复合量为 4% 时, 比电容下降至 128 F/g, 增大 RGO 的复合质量比至 8% 时, 比电容继续下降至 120 F/g, 这是由于 RGO 本身具有优异的导电性, 电子迁移速度快且电阻率低, 因此复合后活性材料的比电容有显著提高, 但当 RGO 的复合量过高时, 片层间的堆叠导致电解液在活性材料内部的传质阻力增加, 导致电极/电解液界面上极化不均匀, 因此要选择适当复合质量比。

图 14 为 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的交流阻抗谱。可知, 未复合 RGO 的 Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 活性材料在低频区的角度最小, 表明这种材料的电容性能比其余四种稍差一些, 但是相差不大, 五种材料在低频区的倾斜角都大于 45°, 均为良好的电极活性材料; 当 RGO 的复合质量比为 2% 时, 材料的交流阻抗

谱在高频区的半圆直径最小, 低频区的斜率最大, 相比而言是优异的电极活性材料。RGO 的复合量过多时, 材料的电容性能反而变差, 这可能是由于 RGO 的堆积与团聚会导致比表面积下降, 降低材料的比电容, 这也与循环伏安的结果一致, 两者结合可以证明 2% RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 为电化学性能较好的电极活性材料。

图 15 为 MnO₂、Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂、2% RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的电极活性材料比电容对比图。可见, 掺杂 Ni 元素可以提高 MnO₂ 的比电容, 复合 RGO 后可以有效的提高 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O 活性材料的比电容。

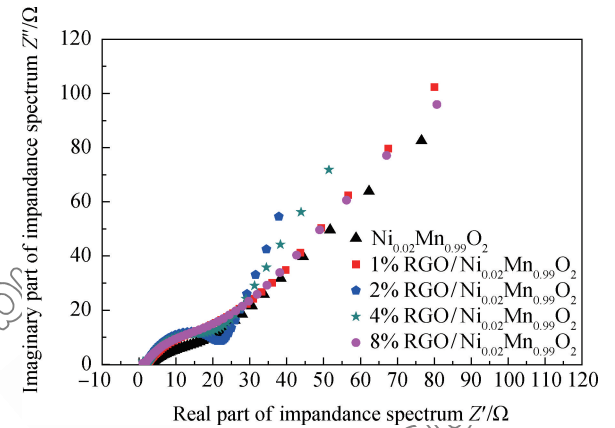


图 14 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的交流阻抗谱
Fig. 14 Alternating current impedance spectroscopy of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ with different RGO mass ratios

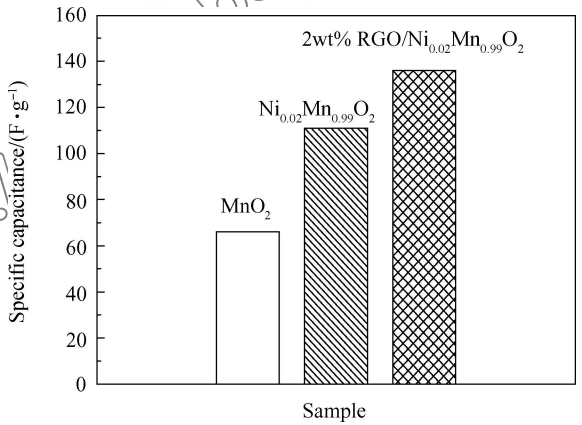


图 15 不同正极材料的比电容对比
Fig. 15 Specific capacitance of different positive electrode active material

3 结 论

(1) 对 MnO₂ 进行 Ni 元素掺杂后发现, 少量的元素掺杂可以有效提高 MnO₂ 活性材料的电容

性能,其中 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 比电容为 111 F/g,与 MnO_2 相比,比电容提高了 68%。

(2) 将 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料与还原氧化石墨烯(RGO)复合后发现,复合适当质量比的 RGO 可以有效提高 $\text{RGO}/\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电容性能,2% $\text{RGO}/\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 136 F/g。

参考文献:

- [1] ZHANG L L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] WANG Y G, WANG Z D, XIA Y Y. An asymmetric supercapacitor using $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube composite and activated carbon electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(28): 5641-5646.
- [3] XIANG D, YIN L, WANG C, et al. High electrochemical performance of $\text{RuO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles embedded ordered mesoporous carbon as a supercapacitor electrode material[J]. *Energy*, 2016, 106: 103-111.
- [4] MUNIRAJ V K A, KAMAJA C K, SHELKE M V. $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles anchored on carbon nano-onions: An efficient electrode for solid state flexible electrochemical supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2528-2534.
- [5] ZHANG X, SHI W, ZHU J, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes[J]. *Nano Research*, 2010, 3(9): 643-652.
- [6] KAHIMBI H, HONG S B, YANG M, et al. Simultaneous synthesis of NiO /reduced graphene oxide composites by ball milling using bulk Ni and graphite oxide for supercapacitor applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 786(1): 14-19.
- [7] HU Q, GU Z, ZHENG X, et al. Three-dimensional Co_3O_4 @ NiO hierarchical nanowire arrays for solid-state symmetric supercapacitor with enhanced electrochemical performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 223-231.
- [8] XU K, YANG X, YANG J, et al. Synthesis of hierarchical Co_3O_4 @ NiCo_2O_4 core-shell nano-sheets as electrode materials for supercapacitor application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 700(5): 247-251.
- [9] XIA X H, TU J P, MAI Y J, et al. Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co_3O_4 nanowire arrays with high supercapacitor capacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9319-9325.
- [10] XU D, MU C, XIANG J, et al. Carbon-encapsulated Co_3O_4 @ CoO @ Co nanocomposites for multifunctional applications in enhanced long-life lithium storage, supercapacitor and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 322-330.
- [11] PUJARI R, LOKHANDE V, KUMBHAR V, et al. Hexagonal microrods architected MoO_3 thin film for supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(4): 3312-3317.
- [12] ZHOU K, ZHOU W, LIU X, et al. Ultrathin MoO_3 nanocrystals self-assembled on graphene nano-sheets via oxygen bonding as super-capacitor electrodes of high capacitance and long cycle life[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 510-520.
- [13] WEE G, SOH H Z, CHEAH Y L, et al. Synthesis and electrochemical properties of electrospun V_2O_5 nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6720-6725.
- [14] PANDIT B, DUBAL DP, GOMEZ P, et al. V_2O_5 encapsulated MWCNTs in 2D surface architecture: Complete solid-state bendable highly stabilized energy efficient supercapacitor device[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43430.
- [15] GUO C, LI H, ZHANG X, et al. 3D porous CNT/ MnO_2 composite electrode for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitor application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 407-414.
- [16] SINGH A K, SARKAR D, KARMAKAR K, et al. High-performance supercapacitor electrode based on cobalt oxide-manganese dioxide-nickel oxide ternary 1D hybrid nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 20786-20792.
- [17] 崔丽华, 王岩, 舒霞, 等. $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物电极的制备及超级电容性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(8): 1794-1802.
- [18] CUI L H, WANG Y, SHU X, et al. Preparation and supercapacitive performance of $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ composite electrodes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(8): 1794-1802 (in Chinese).
- [19] XIONG Q, ZHENG C, CHI H, et al. Re-construction of $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ -C nanotube/nano-flake core/shell arrays as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2016, 28(5): 055405.
- [20] 李赵华, 刘成宝, 钱君超, 等. 超级电容器用 CeO_2 - MnO /3D 石墨烯复合材料的制备[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 423-429.
- [21] LI Z H, LIU C B, QIAN J C, et al. Synthesis of CeO_2 - MnO /3D graphene composite for super-capacitors[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 423-429 (in Chinese).
- [22] NADERI H R, NOROUZI P, GANJALI M R. Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO_2 /nitrogen-doped graphene nanocomposite[J]. *Applied*

- Surface Science, 2016, 366: 552-560.
- [21] 付长璟, 李爽, 宋春来, 等. 聚吡咯/氧化石墨复合材料的制备及其电容性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 572-579.
FU C J, LI S, SONG C L, et al. Preparation of polypyrrole/graphite oxide composite and its capacitive properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 572-579 (in Chinese).
- [22] 李兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 61-65.
LI X A, WANG B L, LIU Z R. Research progress in preparation, characterization and properties of graphene[J]. Materials Review, 2012, 26(1): 61-65 (in Chinese).
- [23] 张苏. 基于液相氧化法的石墨烯基功能材料的设计[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG S. Preparation of graphene-based functional materials by liquid phase chemical oxidation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016 (in Chinese).
- [24] CHEN Z, LI J, CHEN Y, et al. Microwave-hydrothermal preparation of a graphene/hierarchy structure MnO_2 composite for a supercapacitor[J]. Particuology, 2014, 15: 27-33.
- [25] 陈俊磊. Ni 掺杂及立方形貌 MnO_2 的制备及其微波电磁性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
CHEN J L. Study of synthesis and microwave electromagnetic property of Ni-doped and cube-shaped MnO_2 [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [26] DAVID P, SOPHIE C, EMMANUEL B, et al. Morphology control of cryptomelane type MnO_2 nanowires by soft chemistry: Growth mechanisms in aqueous medium[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(22): 5410-5417.
- [27] WANG Z, WANG F, LI Y, et al. Interlinked multiphase Fe-doped MnO_2 nanostructures: A novel design for enhanced pseudocapacitive performance[J]. Nanoscale, 2016, 8(13): 7309-7317.
- [28] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2433-2437.
PANG X, MA Z Q, ZUO L. Sn doped MnO_2 electrode material for supercapacitors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(12): 2433-2437 (in Chinese).