

α -MnO₂@氮掺杂TiO₂/碳纸多孔结构构筑高性能超级电容器

苏小辉 谢启星 何青青 余林 骆高丹

Building a high-performance supercapacitor with α -MnO₂@nitrided TiO₂/carbon fiber paper porous structure

SU Xiaohui, XIE Qixing, HE Qingqing, YU Lin, LUO Gaodan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210707.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/Ni_xMn_{1-x/2}O₂复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

超级电容器用CeO₂-MnO/3D石墨烯复合材料的制备

Synthesis of CeO₂-MnO/3D graphene composite for supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(2): 423–429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160420.001>

NiS₂/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS₂/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

一种多功能有机蒙脱土-纳米TiO₂/环氧树脂复合材料

Versatile high-performance organo-montmorillonite-nano TiO₂/epoxy composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1769–1774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.005>

TiO₂/静电纺PAN基碳复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of TiO₂/electrospinning PAN-based carbon composite material

复合材料学报. 2020, 37(12): 3177–3183 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200429.001>

一步水热合成Sm³⁺-SrTiO₃/TiO₂复合纳米纤维及可见光催化性能

One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of Sm³⁺-SrTiO₃/TiO₂ composite nanofibers

复合材料学报. 2019, 36(9): 2139–2146 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181122.001>

α -MnO₂@氮掺杂 TiO₂/碳纸多孔结构构筑高性能超级电容器



分享本文

苏小辉, 谢启星, 何青青, 余林*, 骆高丹

(广东工业大学 轻工化工学院 广州市清洁能源化学重点实验室, 广州 510006)

摘要: MnO₂ 由于价格低廉、资源丰富、理论比电容高和环境友好等优点而成为理想的超级电容器电极材料。然而, 如何通过成本低的合成方法获得高负载量和高性能的 MnO₂ 电极材料, 仍是一项重大的挑战。因此, 通过晶种辅助水热合成及氮化处理, 在预处理碳纤维纸 (CFP) 表面生长了氮掺杂 TiO₂(N-TiO₂) 纳米棒阵列, 然后再通过水热合成在 N-TiO₂ 上生长了新颖的纳米带缠绕纳米花分级混合结构的 α -MnO₂(α -MnO₂@N-TiO₂/CFP)。这种分级多孔纳米带缠绕纳米花及纳米棒阵列混合结构能够提供合适的几何空间和电子结构, 有助于抑制高质量负载下的活性物质堆积, 提高了电极材料的比电容。在 α -MnO₂ 负载量高达 20.9 mg·cm⁻² 的情况下, 该电极材料在电流密度为 1 mA·cm⁻² 时的面积比容量高达 3.0 F·cm⁻², 且循环 5 000 次后无电容衰减, 具有优异的循环稳定性。因此, α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极材料是一种极具应用潜力的超级电容器电极材料。

关键词: 复合材料; 高负载量; 纳米材料; 水热合成; TiO₂; α -MnO₂; 分级混合结构; 超级电容器

中图分类号: TQ 152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)04-1628-10

Building a high-performance supercapacitor with α -MnO₂@nitrided TiO₂/carbon fiber paper porous structure

SU Xiaohui, XIE Qixing, HE Qingqing, YU Lin*, LUO Gaodan

(Guangzhou Key Laboratory of Clean Transportation Energy Chemistry, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: MnO₂ is considered as a promising electrode material for supercapacitors because of its low cost, high abundance, large theoretical specific capacitance and environmentally friendly nature. How to obtain high-performance MnO₂ electrode material with high mass loading via a low-cost synthesis method has attracted considerable attention and still remained a huge challenge. Herein, nitrided TiO₂ nanorod arrays (N-TiO₂) were successfully prepared on carbon fiber paper (CFP) by a novel seeded hydrothermal synthesis and thermal nitridation, and then hierarchical porous α -MnO₂ nanoflowers entwined with nanoribbons were grown on the nitrided TiO₂/CFP electrode. Hierarchical porous nanoflowers entwined with nanoribbons and nanorod arrays provide appropriate geometries and electronic structures, helping suppress stack tendency at high mass loading and improve the specific capacitance of electrode. The α -MnO₂@N-TiO₂/CFP electrode with high mass-loading of 20.9 mg·cm⁻² shows a high areal capacitance of 3.0 F·cm⁻² at 1 mA·cm⁻² and excellent cycling stability with no capacitance reduction after 5 000 cycles. The high performance makes the α -MnO₂@N-TiO₂/CFP electrode a promising electrode material for supercapacitor applications.

Keywords: composite material; high mass loading; nanophase materials; hydrothermal synthesis; TiO₂; α -MnO₂; hierarchical hybrid structure; supercapacitor

收稿日期: 2021-04-12; 修回日期: 2021-06-09; 录用日期: 2021-06-30; 网络首发时间: 2021-07-07 10:59:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210707.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21905054)

通信作者: 余林, 博士生导师, 研究方向为金属氧化复合材料的合成及应用 E-mail: gych@gdut.edu.cn

引用格式: 苏小辉, 谢启星, 何青青, 等. α -MnO₂@氮掺杂 TiO₂/碳纸多孔结构构筑高性能超级电容器 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1628-1637.

SU Xiaohui, XIE Qixing, HE Qingqing, et al. Building a high-performance supercapacitor with α -MnO₂@nitrided TiO₂/carbon fiber paper porous structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1628-1637(in Chinese).

对化石燃料的依赖不仅让人类面临能源短缺的困境,而且还带来了极为严重的环境和生态问题。为了缓解日益严重的能源危机和环境问题,人类亟需发展一种节能环保的新型能量转换与储存装置。超级电容器作为一种介于传统电容器和电池之间的新型绿色储能装置,具有功率密度高、充放电速度快、环境友好、使用温度范围较宽及超长的循环寿命等优点,因而在消费电子、电动汽车、智能电网及国防科技中有着巨大的应用价值和潜力^[1-3]。根据电容的储能机制,超级电容器可分为以高比表面积碳材料作为电极材料的双电层超级电容器和以具有快速氧化还原反应的金属氧化物/导电聚合物作为电极材料的赝电容超级电容器。电极材料是决定超级电容器性能和成本的关键因素。目前,常用的电极材料包括碳材料^[4-5]、过渡金属氧化物^[6-8]和导电聚合物^[9-11]3种类型。其中,过渡金属氧化物电极材料在充放电过程中可以发生快速可逆的氧化还原反应来储存大量的能量,从而具有较高的比电容^[12]。 RuO_2 是目前报道的过渡金属氧化物中比电容最高的超级电容器电极材料。然而, RuO_2 的价格昂贵、资源稀少、具有毒性且容易污染环境,这些缺陷制约了其广泛开发和应用^[13-14]。因此,寻找廉价、环境友好且性能优异的过渡金属氧化物来代替 RuO_2 显得尤为重要。

MnO_2 是一种价格低廉的过渡金属氧化物,具有与 RuO_2 相似的电化学性能,理论容量高达 $1\,370\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,且资源丰富、环境友好,被认为是极具发展潜力的赝电容电极材料^[15-18]。研究者们采用不同方法合成了不同晶型和形貌的纳米 MnO_2 电极材料,例如,Devaraj等^[19]采用不同的原料制备了数种晶型的 MnO_2 并研究了电容性能,结果显示 α - MnO_2 电容性能最好,比电容可达 $150\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Yao等^[20]采用简单的水热合成法制备了 α - MnO_2 纳米线薄膜纸,在电流密度为 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时其比电容可达 $118\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Cremonezz等^[21]制备了 δ - MnO_2 电极材料,在电流密度为 $0.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时其比电容可达 $190\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而,目前制备的 MnO_2 电极材料的比电容都远低于其理论值且循环性能也不是很理想,这主要是由于 MnO_2 的导电性较差,不利于充放电过程中电子的传输,从而降低了能量效率;此外, MnO_2 本身的力学性能较差,在充放电过程中会发生不可逆的体积和结构变化,造成了极大的容量衰减。

研究发现,将 MnO_2 与活性炭、石墨烯和其

他高导电性碳材料等进行复合是改善其电化学性能的有效途径^[22]。例如,Wan等^[23]制备了基于棉基碳布的 MnO_2 三维多孔复合电极材料,棉基碳布作为导电骨架,缩短了离子扩散路径,加速了电解质离子的有效渗透,这种新型的三维复合材料在电流密度为 $0.1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比容量高达 $202\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Lei等^[24]制备了 MnO_2 @碳纳米管(CNTs)复合电极材料,该材料在电流密度为 $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比容量高达 $274\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。显然,这些研究在一定程度上改善了纳米 MnO_2 电极材料的电化学性能,但其比电容值仍然较低。近年来,由于氮化 TiO_2 ($30\,000\sim35\,000\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)具有比化学转化石墨烯($210\sim1\,000\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和碳纳米管($60\sim170\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)更好的导电性^[25],且具有良好的化学稳定性、氧化稳定性和低成本等优点,在超级电容器中有着广泛的应用前景。Li等^[26]报告了一种 MnO_x /Nitrided TiO_2 /碳纸CFP复合电极材料在电流密度为 $0.25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比容量高达 $327\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。SU等^[27]之前报导的 α - MnO_2 /Nitrided TiO_2 /SCFP复合电极材料在电流密度为 $1.34\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的面积比容量高达 $400.3\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这些研究结果表明,将 MnO_2 与三维网络结构的多孔高导电性氮化 TiO_2 材料进行复合可以改善其电化学性能。因此,仍需进一步优化 MnO_2 @N- TiO_2 复合材料的电极结构,以期能够进一步提高复合材料在高质量负载下的电化学性能。

从实际应用来看,理想的电极材料应具有高有效质量负载($\geq 5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)、低内阻、大比容和长循环寿命。在实际实验过程中,在基底上涂覆大量的活性材料,不可避免地会增加电极的厚度,从而对离子扩散速率产生不利影响,导致死区质量和电阻增加。因此,优化活性材料的微观结构,抑制活性材料的堆叠、团聚现象,保持其比电容具有重要意义。本研究采用一种简单、绿色的晶种辅助水热合成及氮化处理,在预处理碳纸表面生长了氮掺杂 TiO_2 (N- TiO_2)纳米棒阵列,然后再通过水热合成在N- TiO_2 上生长了新颖的纳米带缠绕纳米花的多孔混合结构 α - MnO_2 。这种分级多孔纳米带缠绕纳米花以及纳米棒阵列混合结构能够提供合适的几何空间和电子结构,有助于抑制高质量负载下的活性物质堆积,提高了电极材料的比电容。在 α - MnO_2 负载量高达 $20.9\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下,该电极材料在电流密度为 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比容量高达 $3.0\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,且循环5000次后无电

容衰减，具有优异的循环稳定性和良好的速率能力。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

高锰酸钾、钛酸正丁酯、十二烷基硫酸钠、硫酸氧钛、乙醚、乙醇、1,2,3-丙三醇、浓 HCl (广州化学试剂有限公司，分析纯)；碳纤维纸 (CFP，上海河森电气有限公司)。

1.2 CFP 的预处理及晶种化

将 CFP 分别在丙酮、0.1 mol·L⁻¹ 浓 HCl 溶液和去离子水中超声清洗 20 min，80℃ 下烘干 12 h。然后将 CFP 浸渍在 0.1 g·L⁻¹ 纳米 TiO₂ 悬浮液中

2 min，取出烘干备用。

1.3 N-TiO₂/CFP 复合材料的制备

分别量取 30 mL 浓 HCL 和 3 mL 钛酸正丁酯加入 30 mL 去离子水中，磁力搅拌 20 min 后，将所得溶液转移到容量为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中。将晶种化的 CFP 置入该溶液，密封，并将其放入温度为 150℃ 的烘箱中反应 9 h。反应结束后，将高压釜取出并冷却至室温。将所合成的样品用去离子水反复洗涤，然后在 60℃ 下烘干。最后，将上述样品在氨气中 750℃ 煅烧 1 h 得到 N-TiO₂/CFP (见图 1 合成示意图)。

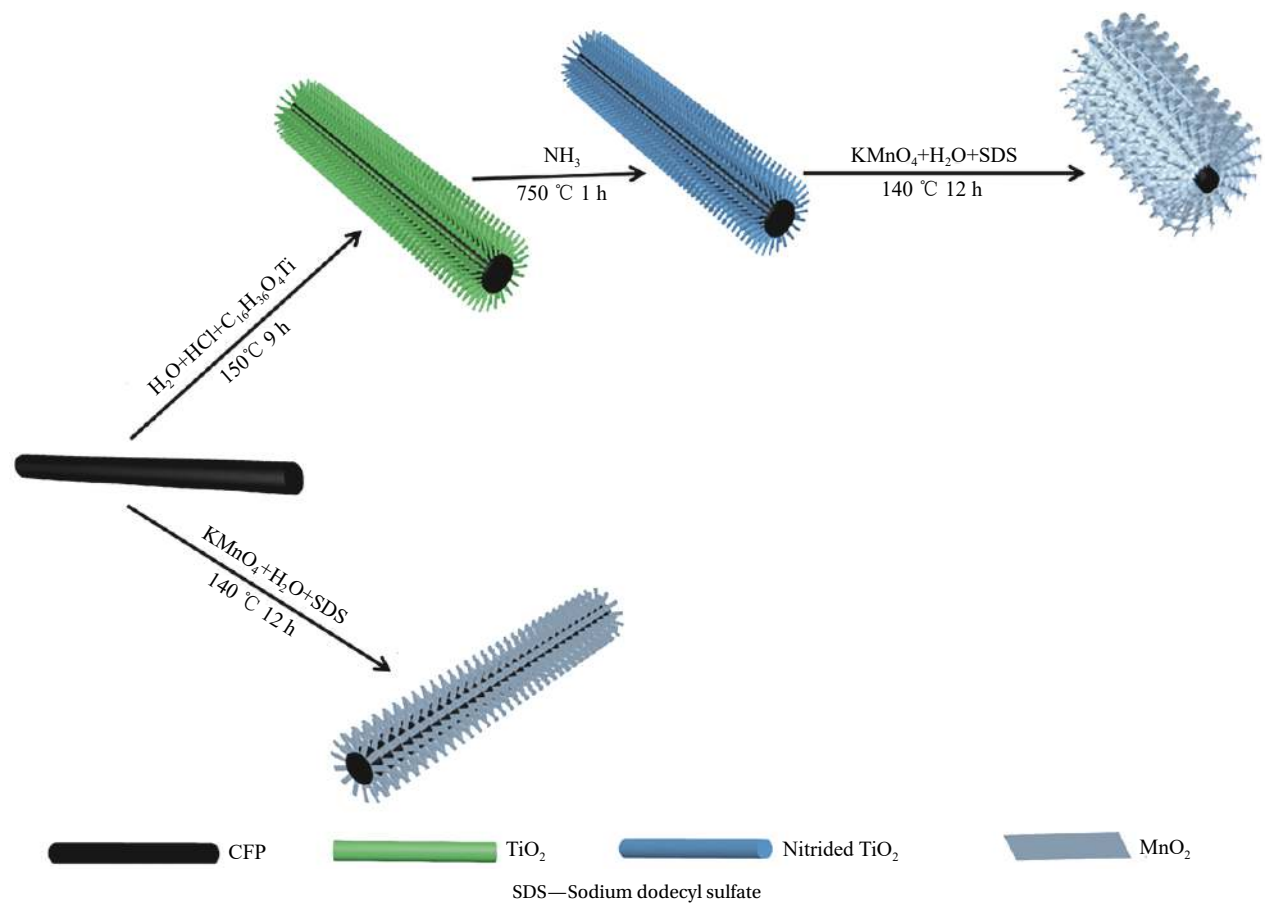


图 1 α-MnO₂@氮掺杂 TiO₂(N-TiO₂)/碳纤维纸 (CFP) 和 α-MnO₂/CFP 合电极材料的合成示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesis procedure of α-MnO₂@nitrided TiO₂ (N-TiO₂)/carbon fiber paper (CFP) and α-MnO₂/CFP composite electrode materials

1.4 α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 复合材料的制备

准确称取 0.08 g 十二烷基硫酸钠溶于 20 mL 去离子水中，准确称取 1.2 g 高锰酸钾溶于 40 mL 去离子水中。在磁力搅拌下将高锰酸钾溶液缓慢加入十二烷基硫酸钠溶液中，搅拌 20 min 后，将

所得溶液转移到容量为 100 mL 聚四氟乙烯内衬中。将制备的 N-TiO₂/CFP 放入该溶液，密封，并将其放入温度为 140℃ 的烘箱中反应 12 h。反应结束后，将高压釜取出并冷却至室温。将所合成的样品用去离子水反复洗涤，然后在 60℃ 下烘干备用，

记作 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 。用万分之一天平精确称量反应前后样品的质量, 计算得到负载在 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 上的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 样品的质量为 $20.9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。作为比较, 以空白 CFP 为载体生长 MnO_2 , 其他合成条件与合成 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 相同 (图 1), 记作 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$, 负载在 CFP 上的 MnO_2 样品的质量为 $7.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.5 材料表征

采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测定分析所得样品的晶型结构。采用拉曼光谱技术作为辅助手段来验证 MnO_2 的结构信息, 测试设备为法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR800 型激光显微拉曼光谱仪。采用日本日立 S3400N 型扫描电子显微镜观察样品的微观结构和形貌。

1.6 电化学性能测试

采用瑞士万通的 PGSTAT302N 电化学工作站进行电化学性能测试。电化学测试采用三电极体系, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 以制备的复合材料作为工作电极, 电解液为 1 mol L^{-1} 的 Na_2SO_4 溶液。使用循环伏安 (CV)、恒电流充放电 (GCD) 和交流阻抗测试 (EIS) 来考察电极的比容量、电极材料内阻和循环寿命等性能。设定循环伏安曲线的电位窗口为 $0\sim0.8\text{ V}$, 电流密度为 $5\sim100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 恒流充放电测试的电位窗口为 $0\sim0.8\text{ V}$, 电流范围为 $1\sim16\text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$, 电化学阻抗谱测试前先将电极浸泡于电解液中, 使其电位趋于稳定, 测试的频率范围为 $0.01\text{ Hz}\sim100\text{ kHz}$, 扰动振幅为 5 mV , 测试电位为电极系统的开路电位。

2 实验结果与讨论

2.1 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 复合材料微观结构

通过 XRD 测试确定 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 的化学组成和结晶状态, 结果如图 2(a) 所示。在 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的 XRD 图谱中, $2\theta=27.4^\circ$ 、 36.2° 、 39.4° 、 41.6° 、 44.5° 、 54.6° 、 57.0° 、 63.0° 、 64.3° 、 69.3° 和 70.1° 处的衍射峰可归属为 TiO_2 (JCPDS 卡片号为 75-1749), 这些衍射峰分别对应的是金红石型结构的 (110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)、(310)、(301) 和 (112) 衍射晶面。可以看到 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的 XRD 图谱比 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 图谱多了两个衍射峰, 分别为 $2\theta=12.8^\circ$ 和 37.5° 的两处衍射峰, 它们可归属为 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 卡片号为 44-0141), 分别对应的是单斜钾水钠锰矿的 (001) 和 (111) 衍射晶面。

可知, 通过两步水热合成法成功的在 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 上成功制备了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。而在 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 样品的 XRD 图谱中, $2\theta=26.6^\circ$ 和 54.5° 两处尖锐的衍射峰对应碳的 (002) 和 (004) 晶面, 没有出现 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的特征峰, 可能是碳的特征峰特别强覆盖了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的衍射峰。图 2(b) 为 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 的拉曼图谱。在 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 图谱中, 位于 144 、 234 、 443 和 609 cm^{-1} 附近的 4 个尖锐的拉曼光谱峰可归属于金红石 TiO_2 。在 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的拉曼图谱中, 位于 578 和 646 cm^{-1} 左右的 2 个尖锐的拉曼图谱峰, 表明产物是具有四方晶型 (2×2) 的结构 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。图谱中没有出现 TiO_2 和碳的特征峰, 可能是由于拉曼测试的有效深度只有几百纳米而 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的负载厚度为几微米, 因此无法检测到 TiO_2 和碳。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在金红石 TiO_2 上的成功生长通过拉曼图谱得到进一步证实, 这种 (2×2) 结构有利于电解液

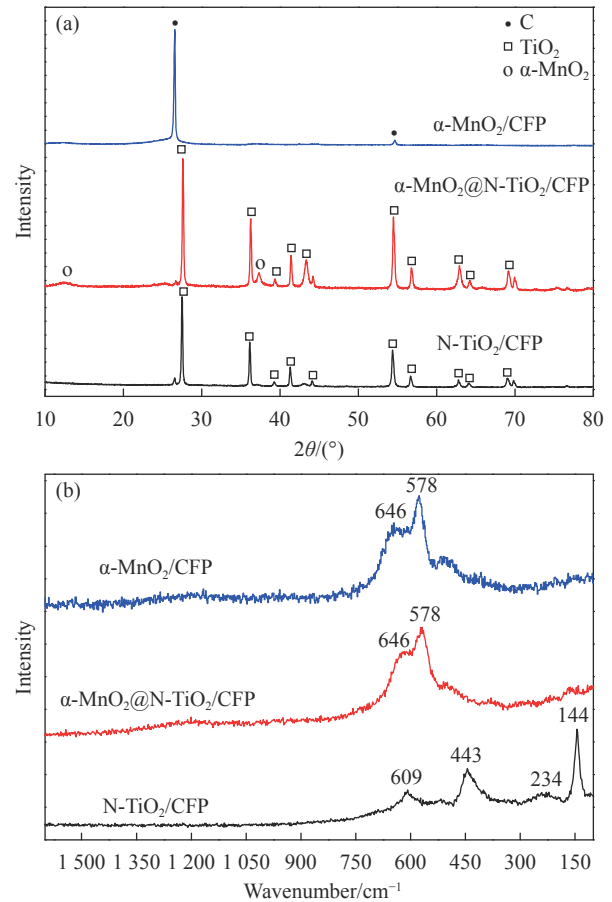


图 2 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 的 XRD 图谱 (a) 和拉曼图谱 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra of $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$, $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ and $\text{MnO}_2\text{/CFP}$

中阳离子进入到 MnO_2 本体中。在 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 的拉曼图谱中，也同样有位于 578 和 646 cm^{-1} 附近的 2 个尖锐的拉曼图谱峰，因此表明产物也是具有四方晶型 (2×2) 的结构 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

图 3(a)、图 3(b) 为 N-TiO_2 /CFP 的 SEM 图像。可以看到碳纤维的表面均匀地生长了直径约为 $300\sim 500\text{ nm}$ 的 N-TiO_2 纳米棒。图 3(c)、图 3(d) 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 的 SEM 图像。碳纤维的表面均匀地生长了厚度约为 10 nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米片，这些纳米片之间相互连接在一起，形成一种类似“墙壁”的结构。图 3(e)、图 3(f) 为生长在 N-TiO_2 /CFP 上的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 SEM 图像。可以看到纳米带缠绕纳米花混合结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 完全覆盖了 N-TiO_2 /CFP 的表面，并呈现出多孔网络结构，包覆的厚度大约为

$4\text{ }\mu\text{m}$ 。这种纳米带缠绕纳米花混合结构的形成可能是由于 N-TiO_2 /CFP 基底中 Ti^{4+} 离子的存在造成的，根据“奥斯特瓦尔德熟化过程”原理，反应物中 KMnO_4 为氧化剂， MnSO_4 为还原剂，反应体系中存在游离的 K^+ 和 SO_4^{2-} ，当 MnSO_4 和 KMnO_4 开始反应时，产生了初始的小晶核和较大的颗粒。这些粒子聚集在一起最终形成薄的纳米片，然后自组装成具有层次结构的纳米花状 MnO_2 。但是少量 Ti^{4+} 存在可能有利于纳米带的形成，从而形成了纳米带缠绕纳米花混合结构，这种三维多孔网状结构不仅能够给电极材料提供快速的电子传输通道，而且使溶液中的阳离子更容易进入到电极材料内部从而与电极材料充分接触，有利于电极材料电化学性能的提高。

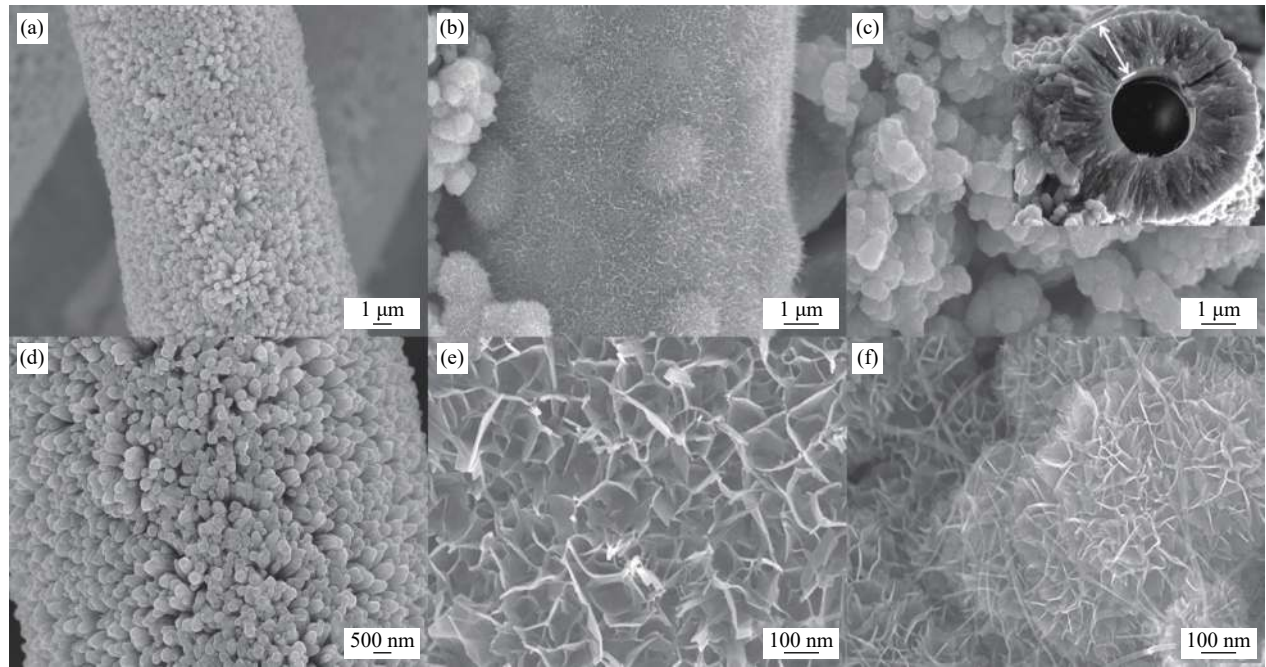


图 3 N-TiO_2 /CFP((a)、(b))、 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP((c)、(d))、 $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP((e)、(f)) 在低倍率下及高倍率下的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of N-TiO_2 /CFP ((a), (b)), $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP ((c), (d)) and $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP ((e), (f)) at lower and higher-magnification

图 4 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP 表面的 SEM 图像并利用 EDS 的元素扫描对材料表面主要组成元素分布进行分析。可以看到样品中含有 Mn、O、N、K、Ti 和 C 6 种元素，这些元素的分布与材料轮廓非常相似，说明这些元素为复合材料的基本成分，且均匀分布，其中 Mn、O、N、K 和 Ti 主要来源于复合材料中的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 N-TiO_2 。此外，还可以看到 C 的分布非常微弱，由此可以推测出 CFP 表面被大量 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 N-TiO_2 包覆。K 的出现是由于反应物高锰酸钾产生的，这在 MnO_2 的合成

过程中经常发生。

2.2 $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP 复合材料的电化学性能

在三电极体系下，以 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液为电解液，测试了制备复合电极材料的电化学性能。图 5(a) 为氮掺杂 TiO_2 /CFP、 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP 复合电极材料在 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线。可以看到氮掺杂 TiO_2 /CFP、 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ @ N-TiO_2 /CFP 的 CV 曲线由于扫速较大呈梭形，阴极过程和阳极过程基本对称，说明电极材料在充放电过程中所发生反应基本可逆。另外可

以观察到 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP 围成的 CV 曲线面积最大, 远大于 N-TiO₂/CFP, 因此可以推测 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP 的电容性能主要来源于活性物质 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。而且可以看到 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP 围成的 CV 曲线面积比 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 大得多, 可能

是由于多孔纳米带缠绕纳米花结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 能够提供更多的电子/离子通路和快速的电荷运输, 而且 N-TiO₂ 纳米棒阵列增加了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的有效负载及 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 CFP 之间的电荷传递从而提升了复合电极材料的电化学性能。图 5(b) 和图 5(c) 分

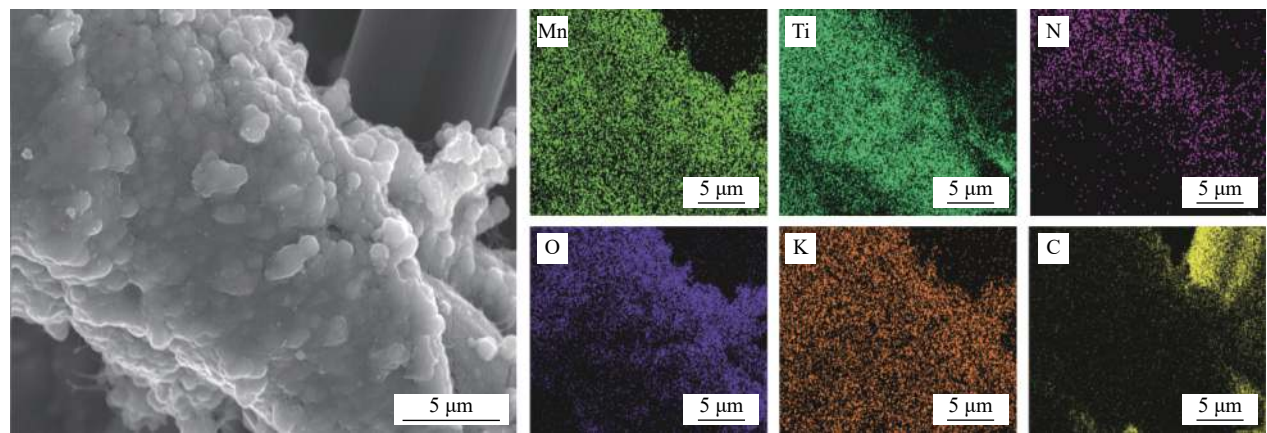


图 4 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP 的 SEM 图像及 EDS 图谱

Fig. 4 SEM image and EDS mapping of $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP

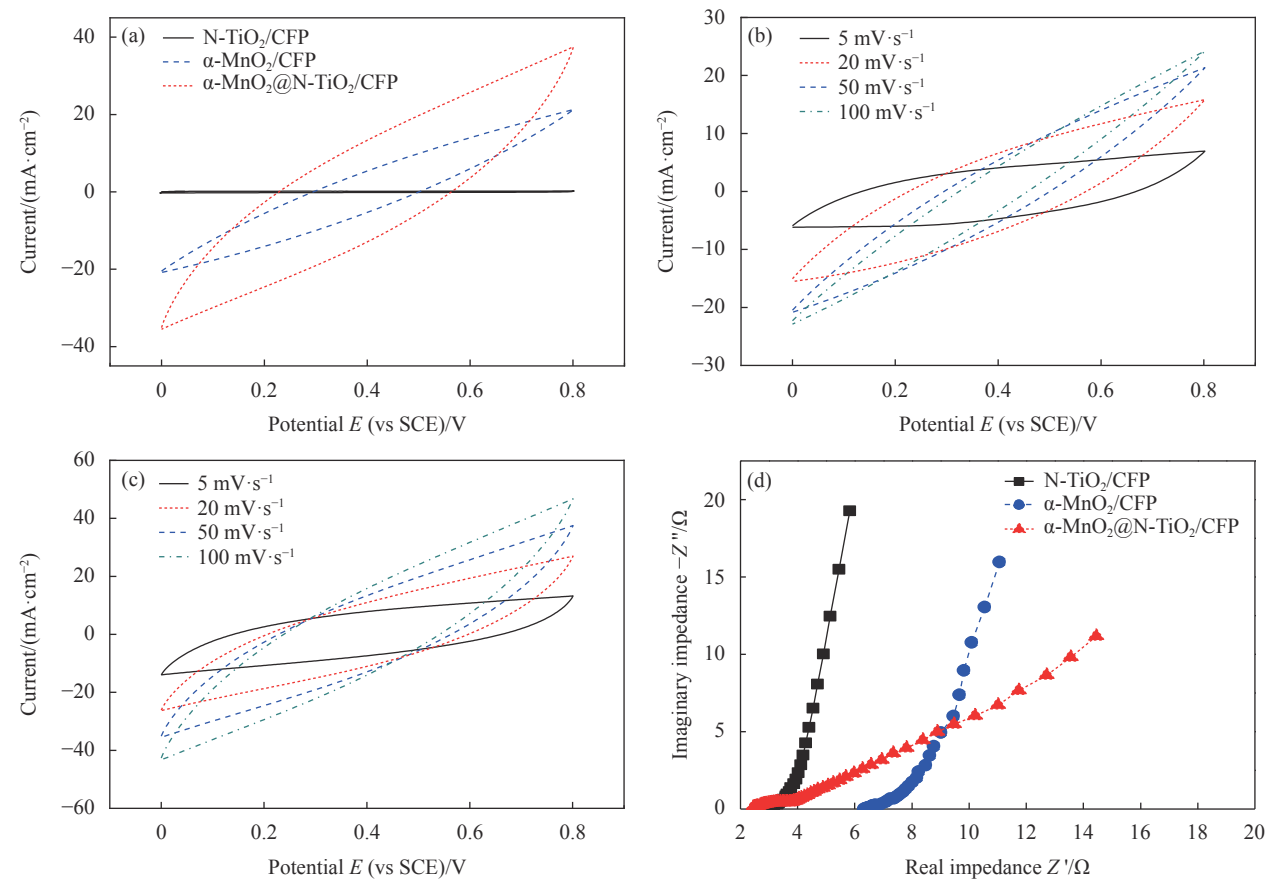


图 5 N-TiO₂/CFP、 $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP 复合电极材料在 50 mV·s⁻¹ 下的 CV 曲线 (a) 和复合材料的交流阻抗谱 (d); $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP (b) 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP (c) 在不同扫速下的 CV 曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the N-TiO₂/CFP, $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP and $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP electrode at a scan rate of 50 mV·s⁻¹ (a) and nyquist plots of the electrodes (d); Cyclic voltammograms of the $\alpha\text{-MnO}_2$ /CFP (b) and $\alpha\text{-MnO}_2$ @N-TiO₂/CFP (c) electrodes at different scan rates

别为 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 在不同扫速下的 CV 曲线。可以看到, 当扫描速度从 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, CV 曲线的形状基本保持不变, 说明电极有良好的倍率性能和较小的内阻。图 5(d) 为 3 种复合电极的电化学阻抗谱。高频区阻抗曲线与实轴的截距表示等效串联电阻 R_s , 包括电极材料的内部电阻、电解液的离子电阻和集流体之间的接触电阻。可知, $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的 R_s 最小, 表明其具有良好的导电性。同时可以看到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, $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的直线倾斜角度最小, 这可能是其负载最多最厚造成的, 但是在负载量这么大的时候其直线倾斜角度仍在 45° 左右, 说明此时的扩散电阻较小, 电容性能良好^[3], 也说明多孔纳米带缠绕纳米花结构能够有效解决材料堆积而不利于离子迁移的问题。

恒电流充放电是测试电极材料电容行为的重要方法, 是测试电容容量的一种较准确的方法。图 6(a) 为 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 复合电极材料在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的恒电流充放电曲线, 电解液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液, 测试电位范围为 $0\sim 0.8\text{ V}(\text{vs SCE})$ 。可知, $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的放电时间远长于 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$, 与 CV 的结果一致, 进一步证明 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的电容性能主要来源于活性物质 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。而且也可以看到 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 的放电时间比 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 长得多, 与 CV 结果相符。

图 6(b) 和图 6(c) 分别是 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 复合电极材料在不同的电流密度下的恒电流充放电曲线。可以看到样品具有理想电容器的典型特征, 当电流密度从 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 所有恒电流充电和放电曲

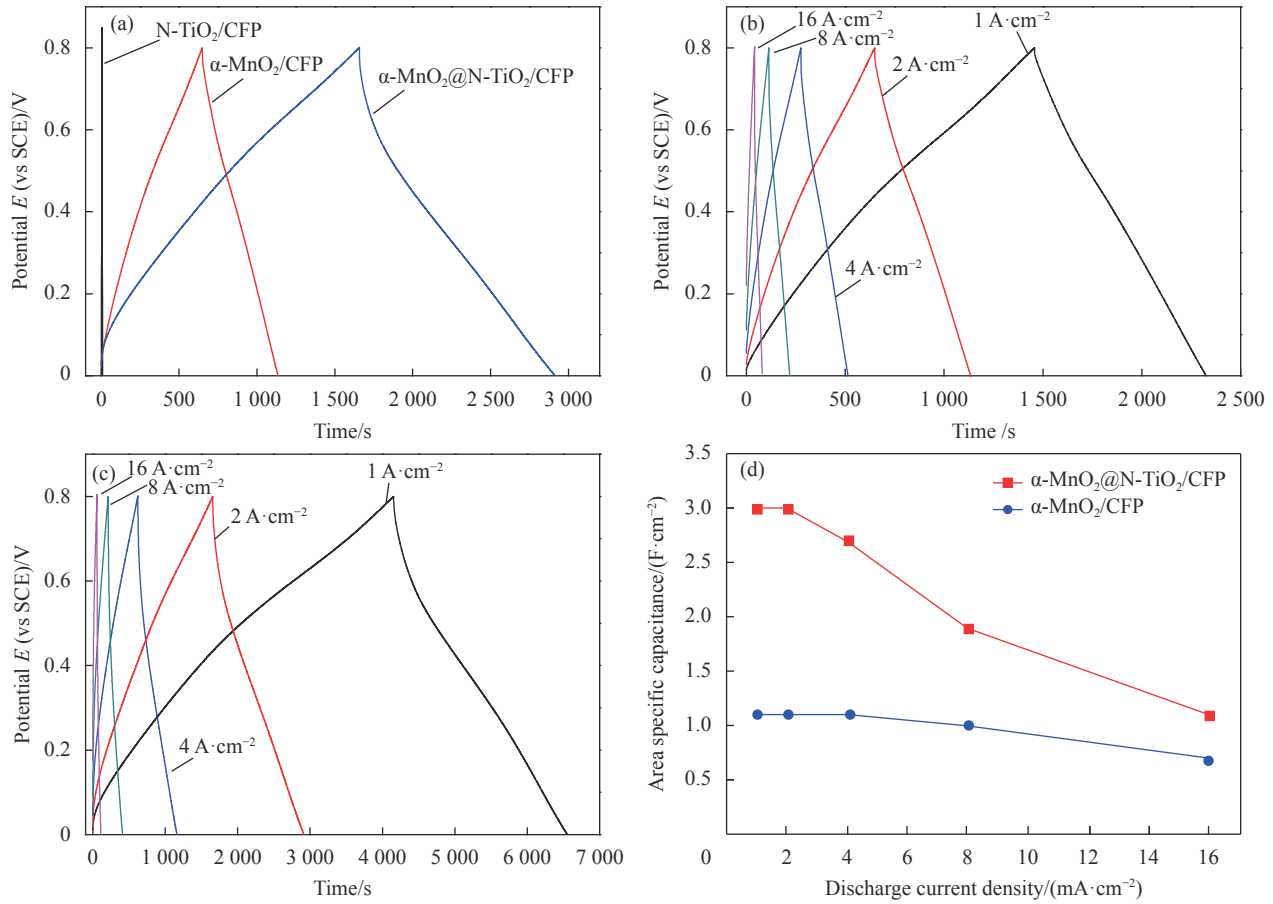


图 6 $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的充放电曲线 (a)、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ (b) 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ (c) 的充放电曲线、 $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ 在不同的电流密度下的面积比电容 (d)

Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge profiles of $\text{N-TiO}_2\text{/CFP}$, $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ and $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ electrodes at a current density of $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), galvanostatic charge-discharge profiles of $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ (b) and $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ (c) electrodes at different charge/discharge current densities, areal capacitance of $\alpha\text{-MnO}_2\text{/CFP}$ and $\alpha\text{-MnO}_2\text{@N-TiO}_2\text{/CFP}$ electrodes at different charge/discharge current densities (d)

线均呈现对称关系, 电位随时间几乎呈线性变化, 说明这些电极有较好的可逆性和较低的极化内阻。根据恒电流充放电曲线可计算电极活性物质的面积比容量为

$$C = \frac{It}{s\Delta V} \tag{1}$$

其中: C 为面积比电容 ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$); I 为电流 (A); t 为放电时间 (s); s 为电极面积 (cm^{-2}); ΔV 为充放电电位窗口 (V)。根据式 (1) 计算 α -MnO₂/CFP 和 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 的面积比电容如图 6(d) 所示, 可以看到在不同电流密度下 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 的比电容都大于 α -MnO₂/CFP。在电流密度为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, α -MnO₂/CFP 和 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 的比电容分别为 $1.1\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $3.0\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 的比电容是 α -MnO₂/CFP 的 2.7 倍。此外, 本研究中的 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极材料的比电容比文献报道的 N-TiO₂ 基复合电极材料的比电容也大得多, 例如 MnO₂/TiO₂/SGF^[28](电流密度为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比电容为 $196.25\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、超长 TiN_xO_y/MnO₂^[29](电流密度为 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比电容为 $550.8\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、MnO_x/nitrided TiO₂/CFP 电极材料^[27](电流密度为 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比电容为 $327\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、MnO₂/H-TiO₂ 纳米异质

阵列^[30](电流密度为 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比电容为 $7.5\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) 及 MoS₂ 纳米薄片/TiN 纳米棒复合材料^[31](电流密度为 $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积比电容为 $662.2\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

采用恒电流充放电法在 $16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下对 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 和 α -MnO₂/CFP 电极材料进行了循环稳定性测试, 结果如图 7(a) 所示。可以看到 3 000 圈以前 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极材料的面积比电容随着循环次数的增加而增大, 这可能是由于电极材料的活化造成的, 然后比电容再开始慢慢下降并趋于稳定, 循环 5 000 次之后, 比电容与第一次循环相比并没有下降, 电极材料在 5 000 次循环后的循环寿命为 100%, 表现出优异的电化学稳定性。 α -MnO₂/CFP 电极材料的面积比电容随着循环次数的增加而缓慢下降, 循环 5 000 次之后, 该电极材料的电容保有率为 97%。 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 和 α -MnO₂/CFP 经过 5 000 次循环后的 SEM 图像如图 7(b)~7(e) 所示。可以看到 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 仍然均匀地负载在 CFP 上, 外层 MnO₂ 纳米带消失但是很好地保护了里面纳米花使复合材料在经历 5 000 次循环比电容未下降。但是 α -MnO₂/CFP 复合材料中 α -MnO₂ 发生部分脱落而且部分纳米片坍塌为 α -MnO₂

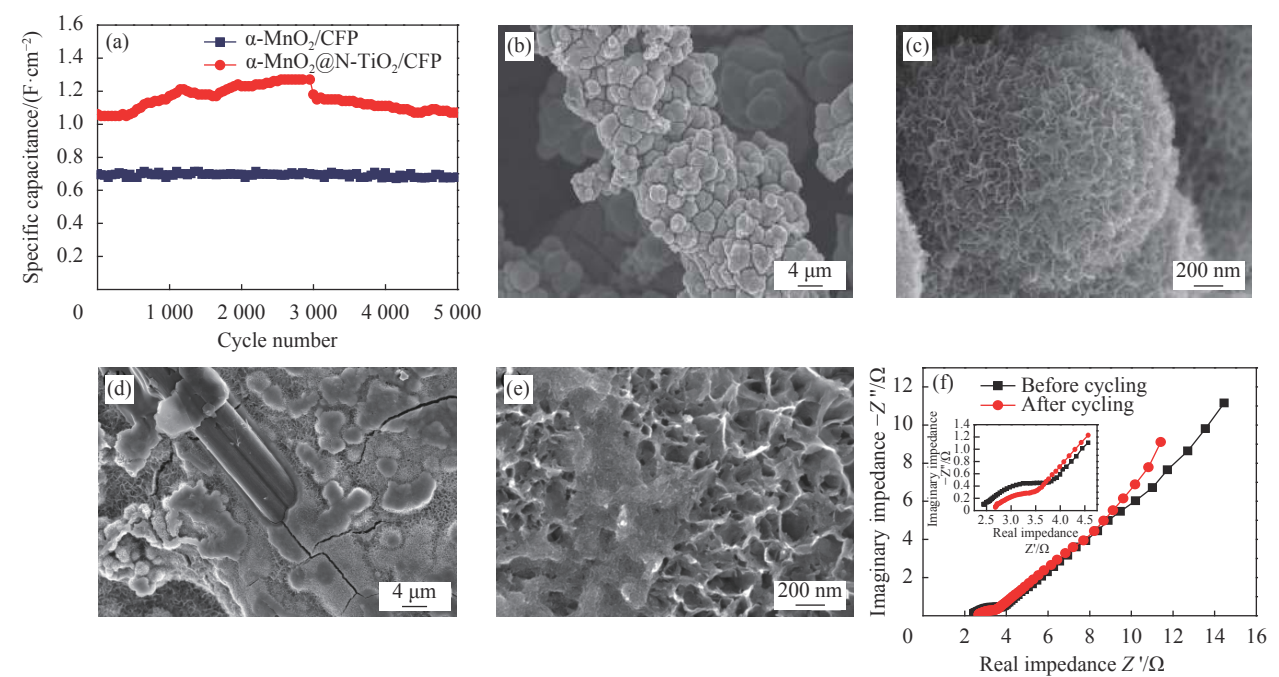


图 7 α -MnO₂/CFP 和 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 在 $16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的循环性能 (a)、 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP ((b)、(c)) 和 α -MnO₂/CFP ((d)、(e)) 5 000 次循环后的 SEM 图像、 α -MnO₂@N-TiO₂/CFP 在 5 000 次循环前后的交流阻抗图 (f)

Fig. 7 Cycle life of α -MnO₂/CFP and α -MnO₂@N-TiO₂/CFP electrodes at a current density of $16\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), SEM images of α -MnO₂@N-TiO₂/CFP ((b), (c)) and α -MnO₂/CFP ((d), (e)) after 5 000 cycles, nyquist plots of α -MnO₂@N-TiO₂/CFP electrode before and after 5 000 cycles (f)

颗粒。这说明了 N-TiO₂/CFP 纳米棒阵列结构和分级纳米带缠绕纳米花多孔结构 α-MnO₂ 的协同作用能够有效释放电解液中阳离子的可逆嵌入和脱出所引起的机械应力, 具有更好的结构稳定性。材料的循环稳定性能与界面的电荷传递、离子扩散直接相关。为了进一步获得电化学反应过程中的传质动力学特征, 测试了电极的交流阻抗特性。通过交流阻抗测试考察了 α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极在循环测试前后的内阻的变化, 如图 7(f) 所示。可以看到 α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 在循环 5 000 次后的扩散阻抗和电荷转移电阻都稍微减少了, 说明电极材料在 5 000 次循环后具有良好的电子传输能力。这些结果进一步说明 α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极的良好的电化学循环稳定性。

3 结论

(1) 以预处理碳纤维纸 (CFP) 为载体, 通过晶种辅助水热合成及氮化处理, 在 CFP 载体上生长了氮掺杂 TiO₂(N-TiO₂) 纳米阵列, 再通过水热合成在 N-TiO₂/CFP 上生长了分级纳米带缠绕纳米花多孔结构的 α-MnO₂。

(2) 在 α-MnO₂ 负载量高达 20.9 mg·cm⁻² 的情况下, α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极材料在电流密度为 1 mA·cm⁻² 时的比电容仍高达 3.0 F·cm⁻²。且经 5 000 次恒电流充放电后, 依然保持 100% 的初始容量。

(3) α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 电极具有如此优异的电容性能主要归因于以下因素: ①α-MnO₂ 的分级纳米带缠绕纳米花多孔结构能够提供更多的电子/离子通路和快速的电荷运输; ②具有高表面积和贯通孔的高导电网络 N-TiO₂/CFP 可以为快速的氧化还原反应提供理想的电子传输通道; ③N-TiO₂/CFP 网络结构和 α-MnO₂ 纳米带缠绕纳米花多孔结构的协同作用能够有效释放电解液中阳离子的可逆嵌入和脱出所引起的机械应力。

(4) α-MnO₂@N-TiO₂/CFP 是一种具有潜在应用价值的超级电容器电极材料。

参考文献:

[1] WANG F, WU X, YUAN X, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6816-6854.

[2] LIU M, CONG Z, PU X, et al. High-energy asymmetric supercapacitor yarns for self-charging power textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(41): 1806298.

[3] 吴可嘉, 董丽敏, 张婉祺, 等. 用于超级电容器的还原氧化石墨烯/Ni_xMn_{1-x/2}O₂复合材料的电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1260-1268.

WU K J, DONG L M, ZHANG W Q, et al. Electrochemical properties of reduced graphene oxide/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ composites for supercapacitors[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5): 1260-1268(in Chinese).

[4] GUO H, GAO Q. Porous carbon synthesized through chemical vapor deposition of ferrocene and its electrochemical capacitance behavior[J]. *Rare Metals*, 2011, 30(1): 35-37.

[5] ZHU Z, HU Y, JIANG H, et al. A three-dimensional ordered mesoporous carbon/carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 402-408.

[6] JIANG H, LI C, SUN T, et al. A green and high energy density asymmetric supercapacitor based on ultrathin MnO₂ nanostructures and functional mesoporous carbon nanotube electrodes[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 807-812.

[7] JIANG H, LI C, SUN T, et al. High-performance supercapacitor material based on Ni(OH)₂ nanowire-MnO₂ nanoflakes core-shell nanostructures[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(20): 2606-2608.

[8] XIAO J, YANG S. Sequential crystallization of sea urchin-like bimetallic (Ni, Co) carbonatehydroxide and its morphology conserved conversion to porous NiCo₂O₄ spinel for pseudocapacitors[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(4): 588-595.

[9] LIU T, FINN L, YU M, et al. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2522-2527.

[10] 李越, 郝晓刚, 王忠德, 等. 单极脉冲电合成聚苯胺膜及其超级电容性能[J]. *化工学报*, 2010, 61(S1): 120-125.

LI Y, HAO X G, WANG Z D, et al. Unipolar pulse electrochemical polymerization of polyaniline nanofiber films for supercapacitor applications[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2010, 61(S1): 120-125(in Chinese).

[11] 张妍兰, 王令云, 王茜, 等. 聚苯胺/石墨烯复合材料的制备及应用[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(8): 1-3.

ZHANG Y L, WANG L Y, WANG H, et al. Preparation and application of polyaniline/graphene composites[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(8): 1-3(in Chinese).

[12] YU G, XIE X, PAN L, et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 213-234.

[13] HUANG Y, LI Y, HU Z, et al. A carbon modified MnO₂ nanosheet array as a stable high-capacitance supercapacit-

- or electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34): 9809-9813.
- [14] WEI W, CUI X, CHEN W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1697-1721.
- [15] ZHANG Q Z, ZHANG D, MIAO Z C, et al. Research progress in MnO₂-carbon based supercapacitor electrode materials[J]. *Small*, 2018, 14(24): 1702883.
- [16] 王易, 霍旺晨, 袁小亚, 等. 二氧化锰与二维材料复合应用于超级电容器[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(2): 1904007.
- WANG Y, HUO W, YUAN X Y, et al. Composite application of MnO₂ and 2D materials in supercapacitor[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 36(2): 1904007(in Chinese).
- [17] SARI F N I, So P R, TING J M, et al. MnO₂ with controlled phase for use in supercapacitors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(4): 1642-1652.
- [18] GHODBANE O, PASCAL J L, FAVIER F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(5): 1130-1139.
- [19] DEVARAJ S, MUNICHANDRAIAH N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [20] YAO W, WANG J, LI H, et al. Flexible α -MnO₂ paper formed by millimeter-long nanowires for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 824-830.
- [21] DE O C J M, TIBA D Y, DOMINGUES S H. Fast synthesis of δ -MnO₂ for a high-performance supercapacitor electrode[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(10): 1-9.
- [22] UKE S J, AKHARE V P, BAMBOLE D R, et al. Recent advancements in the cobalt oxides, manganese oxides, and their composite as an electrode material for supercapacitor: A review[J]. *Frontiers in Materials*, 2017, 4: 21.
- [23] WAN C, JIAO Y, LIANG D, et al. A high-performance, all-textile and spirally wound asymmetric supercapacitors based on core-sheath structured MnO₂ nanoribbons and cotton-derived carbon cloth[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 262-271.
- [24] LEI R, GAO J, QI L, et al. Construction of MnO₂ nanosheets@graphenated carbon nanotube networks core-shell heterostructure on 316L stainless steel as binder-free supercapacitor electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 28930-28939.
- [25] WANG Z, LI Z, FENG J, et al. MnO₂ nanolayers on highly conductive TiO_(0.54)N_(0.46) nanotubes for supercapacitor electrodes with high power density and cyclic stability[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(18): 8521-8528.
- [26] LI L, ZHANG X, WU G, et al. Supercapacitor electrodes based on hierarchical mesoporous MnO_x/nitrided TiO₂ nanorod arrays on carbon fiber paper[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(6): 1400446.
- [27] SU X, FENG G, YU L, et al. Seed-assisted synthesis of hierarchical α -MnO₂/nitride TiO₂ taper nanorod arrays on carbon fiber paper with enhanced supercapacitor performance[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(4): 1800933.
- [28] QU Y, TONG X, YAN C, et al. Hierarchical binder-free MnO₂/TiO₂ composite nanostructure on flexible seed graphite felt for high-performance supercapacitors[J]. *Vacuum*, 2020, 181: 109648.
- [29] ZHANG J, LI Y, ZHANG Y, et al. The enhanced adhesion between overlong TiN_xO_y/MnO₂ nanoarrays and Ti substrate: Towards flexible supercapacitors with high energy density and long service life[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 91-102.
- [30] 徐娟, 刘家琴, 李靖巍, 等. MnO₂/H-TiO₂纳米异质阵列的调控制备及超电容特性[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(10): 2545-2554.
- XU J, LIU J Q, LI J W, et al. Controlled synthesis and supercapacitive performance of heterostructured MnO₂/H-TiO₂ nanotube arrays[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 32(10): 2545-2554(in Chinese).
- [31] YU M, ZHAO S, FENG H, et al. Engineering thin MoS₂ nanosheets on TiN nanorods: Advanced electrochemical capacitor electrode and hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1862-1868.