

表面活性剂对 NiMn_2O_4 电极材料形貌及超级电容性能的影响

李明伟, 杜梦蝶, 杨 芳, 董 伟, 杨绍斌

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 纳米材料的形貌可以影响其电化学性能, 设计形貌和尺寸可控、导电性良好的金属氧化物纳米结构是将其应用于电化学超级电容器等储能器件的一个挑战。采用共沉淀法制备了不同聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加量的 NiMn_2O_4 电极材料, 研究了表面活性剂 PVP 的添加量(0、0.2、0.4、0.8 g)对 NiMn_2O_4 微观形貌及电容性能的影响。结果表明: 随着 PVP 添加量的增加, 所制备的 NiMn_2O_4 的微观形貌由团聚的颗粒状变为疏松的团絮状和细粉末状。当 PVP 添加量为 0.4 g 时, NiMn_2O_4 的电容性能最佳, 在电流密度为 1 A/g 时比电容为 1 464 F/g。添加量为 0.8 g 时由于过量的 PVP 在清洗过程中容易造成残留, 在电化学测试过程中, 实际参与氧化还原反应的活性物质 NiMn_2O_4 的量相对减小, 导致 NiMn_2O_4 -0.8 的比电容降低, 在电流密度为 1 A/g 时的比电容为 1 010 F/g。

关键词: 表面活性剂; 锰酸钴; 微观形貌; 超级电容性能

中图分类号: TQ13 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1209-06

网络出版时间: 2022-03-29



Effect of Surfactant on Morphology and Supercapacitor Properties of NiMn_2O_4 Electrode Material

LI Mingwei, DU Mengdie, YANG Fang, DONG Wei, YANG Shaobin

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: The morphology of nanomaterials can affect their electrochemical performance. It is a challenge to design metal oxide nanostructures with controllable morphology/size and good electrical conductivity for their application in electrochemical supercapacitors and other energy storage devices. NiMn_2O_4 electrode materials with different amounts of polyvinylpyrrolidone (PVP) were prepared by a co-precipitation method. The effect of PVP (0, 0.2, 0.4, 0.8 g) amount on the microstructure and capacitance properties of NiMn_2O_4 was investigated. The results show that the microstructure of NiMn_2O_4 changes from an agglomerated granular to loose flocculent and fine powder with the increase of PVP content. The optimum capacitance performance of NiMn_2O_4 can be obtained at PVP amount of 0.4 g, and the specific capacitance of NiMn_2O_4 is 1 464 F/g at a current density of 1 A/g. At PVP amount of 0.8 g, the excessive amount of PVP is easy to cause residue in NiMn_2O_4 in the cleaning process. During the electrochemical test, the amount of active substances involved in the redox reaction is relatively reduced, leading to the decrease of the capacitance performance of NiMn_2O_4 -0.8. The specific capacitance is 1 010 F/g when a current density is 1 A/g.

Keywords: surfactant; manganese acid cobalt; microstructure; supercapacitor performance

随着能源的不断消耗, 对替代能源需求的不断增加, 储能设备以其理想的能量密度和高功率密度的特性引起了人们的极大关注。超级电容器具有充放电速率快和循环寿命长的特点, 正成为储能元件的理想选择。然而, 与传统电池相比, 其相对较低的能量密度使其进一步应用受到了限制^[1-3]。

过渡金属氧化物由于具有较高的理论电容, 如

RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 等, 是目前应用最广泛的高能储能材料。但是, 尽管 RuO_2 具有优良的电容性能, 但其高昂的成本阻碍了其实际应用。此外, 大多数过渡金属氧化物都面临着循环稳定性差的挑战^[4-5]。近年来, 二元过渡金属氧化物的制备得到了广泛的研究, 其中 NiMn_2O_4 因其优异的电化学性能而受到越来越多的关注。Ray 等^[6]研究了成分

收稿日期: 2021-06-10。 修订日期: 2021-07-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51274119)。

第一作者: 李明伟(1969—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-06-10. Revised date: 2021-07-29.

First author: LI Mingwei (1969—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lnlmw@163.com

变化对 Ni:Mn 氧化物(Ni、Mn 摩尔比为 1:1、1:2、1:3 和 1:4)电化学性能的影响, 其中, $n(\text{Ni}):n(\text{Mn})=1:3$ 的 Ni-Mn 氧化物孔径为 8.2 nm, 具有较大的比表面积($127 \text{ m}^2/\text{g}$), 在 2 mV/s 的扫描速率下, 比电容为 1215.5 F/g , 具有良好的长期循环稳定性(在 10 A/g 时 5 000 次循环时, 具有 87.2% 的电容保持率)。He 等^[7]采用水热法制备了不同形貌的电极用 Ni-Co-Mn 多组分金属氧化物。通过简单地调节溶液中 Ni、Co、Mn 的比例, 可以控制金属氧化物的晶体结构、形貌和电化学性能。当溶液中 Ni、Co、Mn 摩尔比为 1:1:2 时形成了一种纳米片和纳米针的组合结构, 在电流密度为 2 mA/cm^2 时, 具有 1434.2 F/g 高比电容, 超过 3 000 个周期的循环后, 具有 94% 的比电容保持率。Sun 等^[8]利用微波辅助水热法成功制备了碳纳米管@ NiMn_2O_4 核壳纳米复合材料。所制备的纳米复合材料具有较低的电荷转移电阻(2.19Ω)、较高的比电容(在 1 A/g 的充放电条件下可达 915.6 F/g)和良好的循环稳定性(在 5 A/g 的充放电条件下循环 5 000 次后容量保持率为 93.0%)。Sandhiya 等^[9]采用溶胶-凝胶法制备过渡金属离子 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂的 NiMn_2O_4 (NMO)/还原氧化石墨烯(rGO)纳米复合材料制备超级电容器。所制备的电极比电容为 710 F/g , 是 NMO (254 F/g) 的 3 倍。rGO 的加入使过渡金属离子掺杂 NMO 的循环稳定性从 51% 提高到 91%。李明伟等^[10]采用溶剂热法制备了 NiMn_2O_4 /还原氧化石墨烯($\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$)复合材料, 结果表明: 低结晶度的 NiMn_2O_4 以丝绒状均匀地沉积在 rGO 纳米片上, NiMn_2O_4 的覆盖也有效地阻止了石墨烯层之间的团聚。由于其独特的结构, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 具有较大的比表面积和良好的导电性。在 1 A/g 时的比电容是 1675 F/g 。在 5 A/g 时, 经过 2 000 个充放电循环后, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的比电容保持率为 91%。

纳米材料的形貌可以影响其电化学性能, 因此, 设计形貌和尺寸可控、导电性良好的金属氧化物纳米结构是将其应用于电化学超级电容器等储能器件的一个挑战。本工作采用共沉淀法制备了 NiMn_2O_4 纳米电极材料, 通过改变表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的添加量, 研究其对 NiMn_2O_4 形貌及电容性能的影响。

1 实验

1.1 MnNi_2O_4 的制备

NiMn_2O_4 的制备: 将 1 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 2 mmol 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和添加量分别为 0、0.2、0.4、

0.8 g PVP, 加入到无水乙醇中, 磁力搅拌 30 min, 形成混合溶液, 将 2 mL 氨水滴加入上述溶液中, 将得到的沉淀物用乙醇和去离子水各洗涤 3 遍, 然后在干燥机中干燥。将干燥后的沉淀物在空气中 300°C 煅烧 2 h (加热速率为 2°C/min), 得到不同 PVP 添加量的 NiMn_2O_4 纳米材料, 分别标记为样品 NiMn_2O_4 、样品 $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-0.2}$ 、样品 $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-0.4}$ 、样品 $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-0.8}$ 。活性物质涂覆在泡沫镍上的负载量分别为 2.9、3.2、3.1、 2.8 mg/cm^2 。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD-6100, 日本岛津公司, 电压为 40 kV , 电流为 200 mA , $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长 0.154 nm)对样品的物相结构进行表征, 采用扫描电镜(SEM, JSM-7500F, 日本电子公司)对样品的微观形貌进行表征。以氧化汞电极为参比电极, 铂箔为对电极的三电极体系, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 使用 CHI660E 型电化学工作站(上海陈华仪器有限公司)对样品进行电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

采用 X 射线衍射仪研究了不同 PVP 添加量的 NiMn_2O_4 样品的晶体结构, 如图 1 所示。 NiMn_2O_4 的特征衍射峰分别标引为(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)、(622)晶面, 与 NiMn_2O_4 (JCPDS 71-0852)的谱一致, 表明不同 PVP 添加量的 NiMn_2O_4 的成功制备。但添加 PVP 制备的 NiMn_2O_4 样品, 衍射峰的高度较没添加 PVP 的有所降低, 表明添加 PVP 后, 所制备的 NiMn_2O_4 晶体结构完整度降低, 缺陷增多, 结晶度降低。

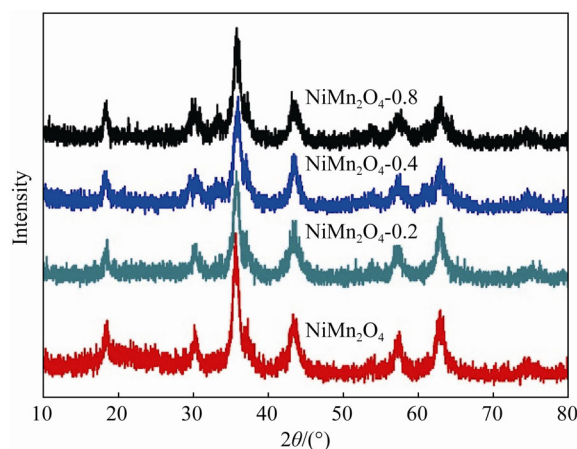


图1 不同聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加量的 NiMn_2O_4 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of NiMn_2O_4 with different amount of polyvinylpyrrolidone (PVP)

2.2 微观结构与形貌分析

由图 2a 可以观察到不添加 PVP 制备的 NiMn_2O_4 为颗粒状结构, 颗粒间团聚严重。添加 0.2 g PVP 制备的样品 NiMn_2O_4 -0.2 (图 2b), 由于表面活性剂 PVP 的作用, 使得在制备样品 NiMn_2O_4 -0.2 的过程中, 反应物在溶液中分散的较均匀, 阻止了反应物在溶液中的聚集, 颗粒状变为团絮状结

构, 结构较疏松^[7]。添加 0.4 g PVP 制备的样品 NiMn_2O_4 -0.4 (图 2c), 由于 PVP 的加入量较图 2b 中得多, 反应物在溶液中分散得均匀, 虽然形貌仍为团絮状, 但结构更为疏松。添加 0.8 g PVP 制备的样品 NiMn_2O_4 -0.8, 由于 PVP 的加入量更多, 反应物在溶液中分散更加均匀, 样品 NiMn_2O_4 -0.8 形貌为面粉状细粉末, 粉末聚集在一起。

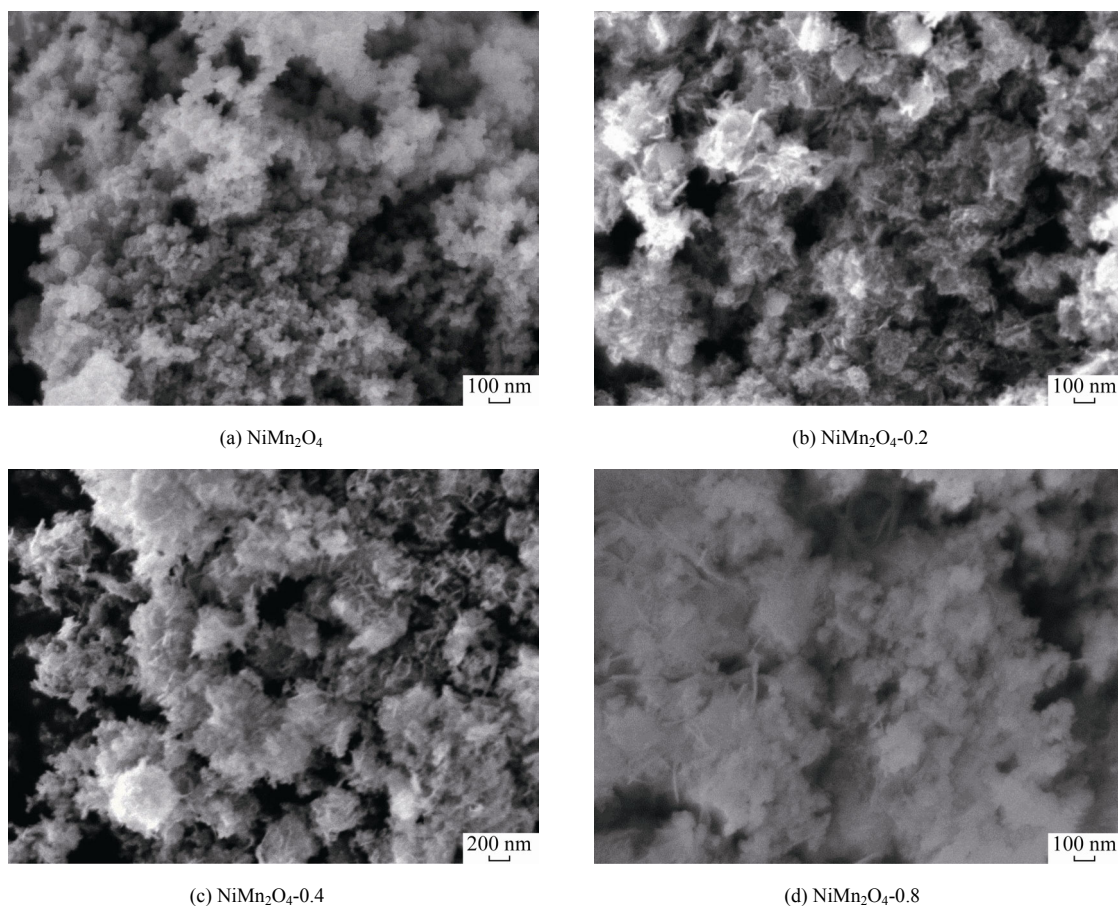


图 2 不同 PVP 添加量 NiMn_2O_4 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of NiMn_2O_4 with different amount of PVP

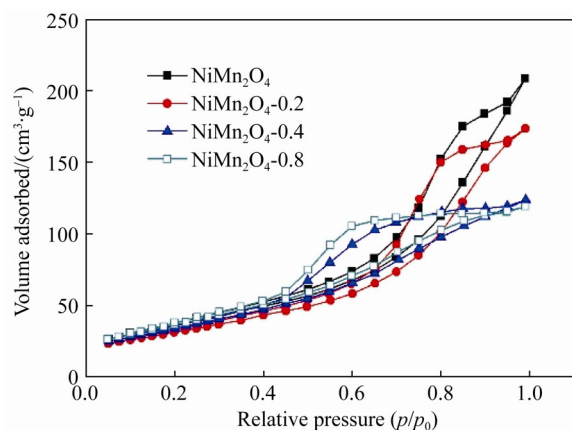
2.3 比表面积及孔径分布分析

由图 3a 可见, 4 条曲线都是 IV 等温曲线。 NiMn_2O_4 、 NiMn_2O_4 -0.2、 NiMn_2O_4 -0.4、 NiMn_2O_4 -0.8 的比表面积分别为 68.3、79.3、87.6、97.4 m^2/g 。由图 3b 可见, NiMn_2O_4 、 NiMn_2O_4 -0.2、 NiMn_2O_4 -0.4、 NiMn_2O_4 -0.8 的孔径主要分布在 10、8、6、6 nm 左右。

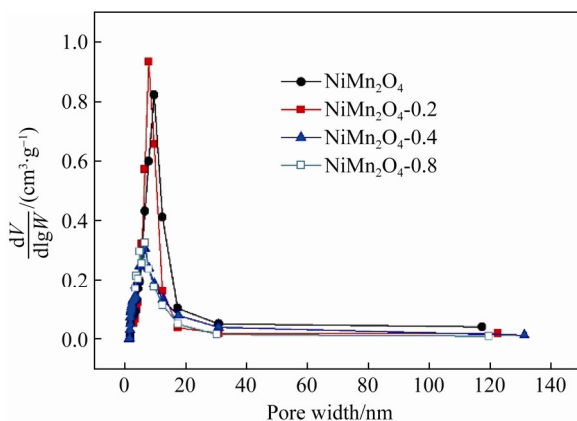
2.4 电化学性能分析

从图 4a 可见, 随着 PVP 添加量从 0 增加到 0.2 g 再到 0.4 g, NiMn_2O_4 、 NiMn_2O_4 -0.2、 NiMn_2O_4 -0.4 在 1 A/g 电流密度时比电容分别为 1 138、1 309、1 464 F/g, 逐渐增大, 这可能是由于随着 PVP 的增

加, 反应物在溶液中的分散逐渐均匀, 所制备的 NiMn_2O_4 的结构由团聚的颗粒状变为疏松的团絮状, 比表面积由 68 m^2/g 增加到 87 m^2/g 。随着比表面积的增大, 活性物质与电解液的接触面积增大, 缩短了离子扩散的通道, 可以使电解质快速渗透到电极材料的内部^[11-15]。此外, 电解质可以获得更多的电活性位点, 从而提高了 NiMn_2O_4 的利用率。但当 PVP 添加量为 0.8 g 时, 虽然比表面积最大, 由于过量的 PVP 在清洗过程中容易造成残留, 在电化学测试过程中, 实际参与氧化还原反应的活性物质 NiMn_2O_4 的量相对减少, 导致样品 NiMn_2O_4 -0.8 的比电容降低, 在 1 A/g 电流密度时的比电容为 1 010 F/g。



(a) Adsorption-desorption isotherm

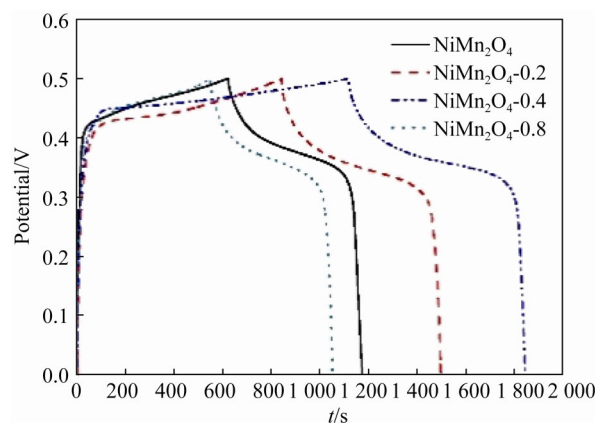


(b) Pore size distribution

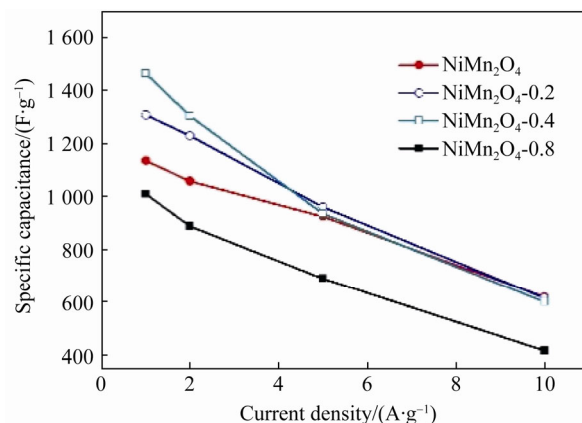
图 3 不同 PVP 添加量的 NiMn₂O₄ 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve of NiMn₂O₄ with different PVP amount

由图 4b 可见, NiMn₂O₄、NiMn₂O₄-0.2、NiMn₂O₄-0.4 和 NiMn₂O₄-0.8 的倍率性能分别为 54%、41%、41% 和 47%。添加了 PVP 制备的 NiMn₂O₄ 的倍率性能低于没有添加的, 这是由于添加 PVP 后的 NiMn₂O₄ 结晶度(从 XRD 谱可以观察到)较没添加的低, 晶体结构不完整, 结构疏松, 在充放电过程中, 电极材料的结构容易坍塌, 结构稳定性降低, 导致倍率性能降低。PVP 添加量为 0.8 g 的 NiMn₂O₄-0.8 的倍率性能高于 NiMn₂O₄-0.2、NiMn₂O₄-0.4。可能是由于过量没有被清洗掉的 PVP, 在充放电过程中起到了支撑 NiMn₂O₄ 的作用, 使得所获得的 NiMn₂O₄-0.8 结构稳定性增加, 循环稳定性得到提高。从图 4c 可见, 5 000 次循环后, NiMn₂O₄、NiMn₂O₄-0.2、NiMn₂O₄-0.4、NiMn₂O₄-0.8 的比电容保持率分别为 75%、71%、68%、66%。NiMn₂O₄ 具有更好的循环稳定性。这是由于添加 PVP 后, 所制备的 NiMn₂O₄ 结晶度降低, 晶体结构完整度降低, 缺陷增多, 充

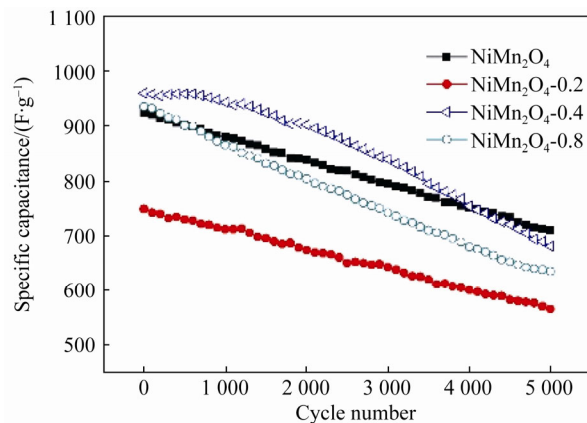
放电过程中稳定性较差, 容易发生结构变形和塌陷, 影响了循环稳定性。



(a) Charge-discharge curves



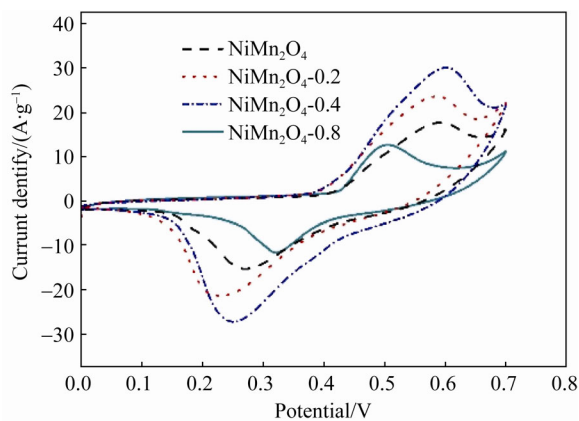
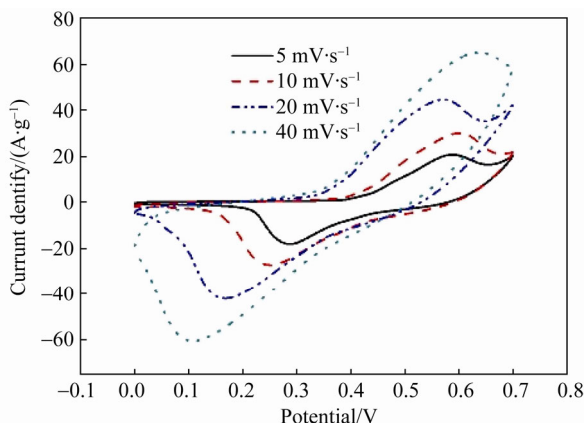
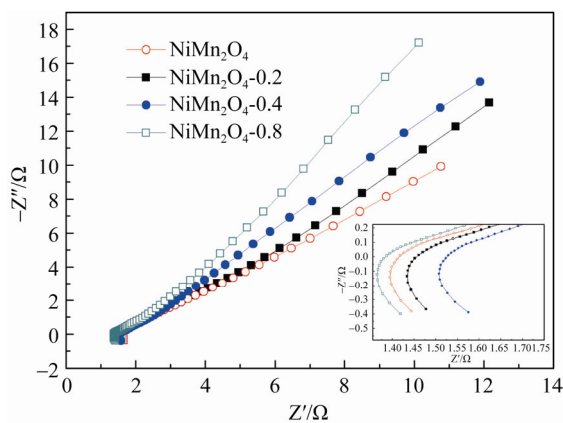
(b) Rate performance curves



(c) Cycling performance curves

图 4 不同 PVP 含量 NiMn₂O₄ 的恒流充放电曲线、倍率性能曲线和循环性能曲线Fig. 4 Charge-discharge curves, rate performance curves and cycling performance curves of the NiMn₂O₄ with different amount of PVP

由图 5a 可见, 随着 PVP 添加量的从 0 增加 0.2 g 再到 0.4 g, NiMn₂O₄ 的循环伏安曲线所包围的曲线面积逐渐增大, 电容性能逐渐提高。PVP 添加

(a) CV curves of NiMn_2O_4 with different amount of PVP(b) CV curves of NiMn_2O_4 -0.4 at different scan rates

(c) EIS curves

图 5 不同 PVP 添加量 NiMn_2O_4 的循环伏安曲线和交流阻抗谱及 NiMn_2O_4 -0.4 在不同扫描速率下的循环伏安曲线Fig. 5 Cyclic voltammetry (CV) curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves of NiMn_2O_4 with different amount of PVP, CV curves of NiMn_2O_4 -0.4 at different scan rates

为 0.8 时, NiMn_2O_4 -0.8 所包围的曲线面积最小, 电容性能较其他添加量时稍差。这与前面恒流充放电的电容性能趋势一致。由图 5b 可见, 随着扫描速率

的增大氧化峰、还原峰分别向更高和更低的电位移动, 这是因为扫描速率增大, 参加反应的离子数量减小、离子扩散速率相对变慢造成活性物质利用率下降的缘故。

由图 5c 可见, 高频区半圆弧代表电极与电解液界面的电化学阻抗, 反映的是电荷转移被限制的过程, 圆弧直径越小说明阻抗数值越小, 每种 PVP 添加量制备的 NiMn_2O_4 在高频区半圆弧差别不大, 表明所制备的电极材料电化学阻抗差别不大。低频时直线的斜率可以反映离子的扩散速率, 随着 PVP 添加量增加而增大, 这表明离子传输速率随着 PVP 添加量的增加而加快。由于 PVP 的添加使得材料的结晶度降低, 结构疏松, 缺陷增多, 离子的传输通道增多及离子传输速率加快^[16]。

3 结论

采用共沉淀法制备了不同 PVP 添加量的 NiMn_2O_4 , 随着 PVP 添加量的增加, 微观结构由团聚的颗粒状变为疏松的团絮状及细粉末状。电容性能测试结果表明, 随着 PVP 添加量由 0 增加到 0.4 g, 电化学性能逐渐得到改善, 在电流密度为 1 A/g 时比电容为 1464 F/g。当添加量增加到 0.8 g 时, 电容性能反而降低, 在电流密度为 1 A/g 时的比电容为 1010 F/g。这是由于 PVP 的含量较大, 在清洗过程中容易造成残留, 在电化学测试过程中, 实际参与氧化还原反应的活性物质 NiMn_2O_4 的量相对减小, 导致 NiMn_2O_4 -0.8 的比电容降低。

参考文献:

- [1] SARAF M, RAJAK R, MOBIN S M. A fascinating multitasking Cu-MOF/rGO hybrid for high performance supercapacitors and highly sensitive and selective electrochemical nitrite sensors[J]. J Mater Chem A, 2016, 4 (42): 16432–16445.
- [2] IMTIAZ M, ZHU C, LI Y, et al. Functionalized bioinspired porous carbon with graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. J Alloy Comp, 2017, 724: 296–305.
- [3] IMTIAZ M, CHEN Z, ZHU C, et al. In situ growth of β -FeOOH on hierarchically porous carbon as anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 283: 401–409.
- [4] JIANG W, YU D, ZHANG Q, et al. Ternary hybrids of amorphous nickel hydroxide-carbon nanotube-conducting polymer for supercapacitors with high energy density, excellent rate capability, and long cycle life[J]. Adv Func Mater, 2015, 25(7): 1063–1073.
- [5] FENG L, ZHU Y, DING H, et al. Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes[J]. J Power Sources, 2014, 267: 430–444.
- [6] RAY A, ROY A, SAHA S, et al. Electrochemical energy storage properties of Ni-Mn-oxide electrodes for advance asymmetric supercapacitor application[J]. Langmuir, 2019, 35(25): 8257–8267.

- [7] HE P, HUANG Q, HUANG B, et al. Controllable synthesis of Ni-Co-Mn multi-component metal oxides with various morphologies for high-performance flexible supercapacitors[J]. RSC adv, 2017, 7(39): 24353–24358.
- [8] SUN Y, DU X, ZHANG J, et al. Microwave-assisted preparation and improvement mechanism of carbon nanotube@NiMn₂O₄ core-shell nanocomposite for high performance asymmetric supercapacitors[J]. J Power Sources, 2020, 473: 228609.
- [9] SANDHIYA M, SUBRAMANI K, SATHISH M. Augmenting the electrochemical performance of NiMn₂O₄ by doping of transition metal ions and compositing with rGO[J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 598: 409–418.
- [10] 李明伟, 杨绍斌. 低结晶度 NiMn₂O₄/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 503–510.
LI Mingwei, YANG Shaobin. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 503–510.
- [11] ZHANG W, QUAN B, LEE C, et al. One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite-graphene composite as a high-performance supercapacitor material[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(4): 2404–2414.
- [12] LIU S, JUN S C. Hierarchical manganese cobalt sulfide core-shell nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J Power Sources, 2017, 342: 629–637.
- [13] XU Y, WANG L, CAO P, et al. Mesoporous composite nickel cobalt oxide/graphene oxide synthesized via a template-assistant co-precipitation route as electrode material for supercapacitors[J]. J Power Sources, 2016, 306: 742–752.
- [14] YAO J, GONG Y, YANG S, et al. CoMoO₄ nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanocomposites as anodes for long-life lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(22): 20414–20422.
- [15] LI L, HU H, DING S. Facile synthesis of ultrathin and perpendicular NiMn₂O₄ nanosheets on reduced graphene oxide as advanced electrodes for supercapacitors[J]. Inorganic Chem Front, 2018, 5(7): 1714–1720.
- [16] LU Y, YAN H, ZHANG D, et al. Hybrid nanonet/nanoflake NiCo₂O₄ electrodes with an ultrahigh surface area for supercapacitors[J]. J Solid State Electrochem, 2014, 18(11): 3143–3152.