

(Mn₇C₃, Ni)@C 核壳型纳米粒子制备及超级电容器电化学特性

王玲玲¹, 黄昊¹, Ramon Alberto Paredes Camacho¹, 吴爱民¹, 曹国忠^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 华盛顿大学材料科学与工程学院, 美国 WA98195)

摘要: 采用直流电弧法, 在 CH₄ 气氛下以钨棒为阴极蒸发锰镍混合物阳极靶材, 制备了 (Mn₇C₃, Ni)@C 纳米粒子, 并用作超级电容器电极材料。(Mn₇C₃, Ni)@C 纳米粒子具有明显的核壳结构, 平均粒径 50 nm。在碳外壳包覆下, 内核为 Mn₇C₃ 和 Ni 的混合物。镍有催化作用, 促进碳源形成, 影响 C 壳厚度, 锰容易与碳结合生成具有赝电容特性的 Mn₇C₃。镍因其催化作用促进碳壳成长, 使纳米粒子具有双电子层电容。Mn-C 化合形成的 Mn₇C₃ 具有赝电容特性。因此, 不同锰镍比例对电极电化学性能有极大影响: 锰比例越高, 材料比电容越好(485.12 F/g), 但循环寿命随之变差; 镍比例越高, 材料循环稳定性越好(303.57 F/g), 1000 次循环后其比电容保持为原来的 70%。

关键词: (Mn₇C₃, Ni)@C 核壳纳米粒子; 电极材料; 直流电弧法; 超级电容器

中图分类号: TK01 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Properties of Core-shell (Mn₇C₃, Ni)@C Nanoparticles

WANG Ling-Ling¹, HUANG Hao¹, Ramon Alberto Paredes Camacho¹, WU Ai-Min¹, CAO Guo-Zhong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA)

Abstract: (Mn₇C₃, Ni)@C nanoparticles were synthesized for electrode material in a supercapacitor. Using DC arc-discharge method, in which the anodic target of Ni-Mn mixture was evaporated in the methane atmosphere by a tungsten cathode. The prepared nanoparticles own a well-defined core/shell structure with average diameter of 50 nm. Encapsulated inside of the carbon shell, the core of the nanoparticles is composed of Mn₇C₃ and Ni. Owing to its catalytic effect, Ni promotes the growth of carbon shell which has the typical double-layer capacitance. Meanwhile Mn₇C₃ as the product of Mn-C reaction is able to provide pseudo-capacitance. The proportion of Ni-Mn in the nanoparticles consequently affects the overall electrochemical performance of the electrodes. The specific capacitance of the electrode increases with the promotion of Mn content (485.12 F/g). The results shows that the nanoparticles with more Ni have better cycle stability (303.57 F/g) and retain 70% of the initial capacitance after 1000 cycles.

Key words: (Mn₇C₃, Ni)@C core-shell nanoparticles; electrode material; arc-discharge method; supercapacitor

超级电容器具有高功率密度和快速充放电等优点, 是重要的能量存储装置^[1], 但低能量密度严重

限制其实际应用, 因此寻找高能量密度和高功率密度的能源存储设备尤其重要^[2]。电极材料是影响超

收稿日期: 2016-04-25; 收到修改稿日期: 2016-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(51171033); 国家中央高校基本科研业务费专项资金(DUT15LAB05, DUT16LAB03)

National Natural Science Foundation of China (51171033); The Fundamental Research Funds for the Central Universities(DUT15LAB05, DUT16LAB03)

作者简介: 王玲玲(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: Wang_LL4585@163.com

通讯作者: 黄昊, 教授. E-mail: huanghao@dlut.edu.cn; 吴爱民, 副教授. E-mail: aimin@dlut.edu.cn

级电容器性能的关键因素,主要分为碳基材料、过渡金属氧化物和导电聚合物。其中碳基材料应用最广泛,如活性炭^[3]、碳纳米管^[4]和石墨烯^[5]等。碳基材料具有高表面积、优异导电性和电化学稳定性^[6],制成的电极功率密度高,充放电速度快,但能量密度低。过渡金属氧化物比电容高,但导电性差、循环寿命差且功率密度低^[7]。导电聚合物由于循环过程中有限的稳定性降低其初始性能。随着超级电容器在汽车领域的应用,碳材料作为超级电容器电极材料,其容量已不能满足要求,必须开发高比电容、高能量密度、高循环稳定性的电极材料。

MnO_2 作为良好的赝电容电极材料(理论容量约为 1370 F/g)^[8],得到了广泛研究。但是, MnO_2 导电性较差($10^{-5}\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$)^[9],限制其在大功率充放电中的应用。碳化锰作为过渡金属碳化物,比 MnO_2 具有更好的稳定性和导电性,作为超级电容器电极材料具有很好的研究价值。Zhang 等^[10]报道了一种新颖的 $\text{Mn}(\text{MnO})/\text{Mn}_5\text{C}_2/\text{carbon nanotube}$ 纳米复合材料,其电阻比 $\text{MnO}_2/\text{碳复合材料}$ 小 90%,并且这种材料的中间层 Mn_5C_2 使导电性较差的 MnO 内核和导电性较好的碳纳米管外壳得到很好的连接,大大提高了材料的导电性和稳定性。目前关于锰碳化物的研究很少,对其作为超级电容器电极材料的应用探索将是一项新颖且有趣的研究工作。

本工作设计合成一种碳包覆锰碳化物与镍的纳米复合材料,在碳壳和锰碳化物的协同作用下,该材料兼有双电层电容和赝电容两种特性。研究采用自动控制直流电弧金属纳米粉体生产设备,加入适量金属锰镍合金原料,在惰性气体和含碳气体混合气氛中蒸发原料,获得 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 核壳型纳米粒子。

1 实验方法

1.1 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 核壳型纳米粒子制备

采用自动控制直流电弧金属纳米粉体生产设备,以 $\text{Ar}(0.02 \text{ MPa})$ 为保护性气体, $\text{CH}_4(0.01 \text{ MPa})$ 为碳源,钨极为阴极,锰镍混合物为阳极制备 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 核壳型纳米粒子。其中锰镍混合物质量比分别为 $\text{Mn}:\text{Ni}=3:2, 1:1, 2:3$,主要研究锰镍比例对该纳米粒子电化学性能的影响,对应所得纳米粒子分别记为样品 1、2、3。

1.2 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 核壳型纳米粒子表征

用 XRD-6000 X 射线衍射仪和 Raman 谱仪分析样品的结构和相组成。用 X 射线光电子能谱分析(XPS)

对元素进行定性、定量分析,并对化合物的结构进行分析。用 Tecnai G20 S-Twin 高分辨透射电子显微镜(TEM)观察样品的精细结构,加速电压为 200 kV 。

1.3 纳米粒子电极的制备及测试

将 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 核壳型纳米粒子、导电剂超级炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯按质量比 90: 5: 5 分散在 N-甲基吡咯烷酮中,在研钵中研磨 30 min 后涂在泡沫镍上, 80°C 真空烘干,最后在 10 MPa 压力下压制成电极。

用 CHI760E 电化学工作站分析电极电化学性能,在三电极体系中以制备的电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片为对电极,在 30wt% KOH 电解液中测试。电压扫描范围为 $-0.8\sim 0.6 \text{ V}$,循环伏安扫描速率分别为 2、5、 10 mV/s ,恒流充放电电流密度分别为 2、3、 5 A/g 。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@\text{C}$ 材料的结构和形貌分析

图 1(a)为样品 1、2、3 的 XRD 图谱,由图可知,纳米粒子主要由 Mn_7C_3 、Ni 和 C 三种物相组成。其中样品 1 的 Mn_7C_3 峰强度最大,表示随样品中锰比例增加 Mn_7C_3 结晶性越好。在样品 2 和 3 的衍射谱中没有出现石墨 C 的特征衍射峰,这是由于碳壳太薄或周期边界沿径向方向发生自分解导致碳壳很难发生完全衍射^[11-12]。图 1(b)为样品 1、2、3 的 Raman 光谱,由图可见,随着锰比例减少,石墨 C 的 2D 峰向高波数偏移,表明石墨 C 层数增加^[13]。通常用拉曼图谱中 D 峰和 G 峰强度比(I_D/I_G)(表 1)评价碳材料石墨化程度^[14], I_D/I_G 值越小,表示石墨化程度越高,结构有序性越好。由表 1 数据可见,随着锰比例减小, I_D/I_G 值逐渐增加,表明碳材料石墨化程度越低,结构有序性越差,这与 XRD 图谱中石墨峰的逐渐减弱相对应。

图 2 为样品 2 的 XPS 图谱,图 2(a)中结合能为 284.6 eV 的化学键,对应石墨 C-C 键,表明样品中有石墨相;结合能为 285.22 eV 的化学键,对应石墨表面水分子悬挂键 C-OH,原因是 XPS 灵敏度高,可以表征出附着在石墨 C 表面的空气中微量水分子^[15]。图 2(b)中结合能为 852.2 、 870.18 eV 的化学键分别对应不同轨道的 Ni 单质的 Ni-Ni 键,即 $\text{Ni}2\text{p}3/2$ 和 $\text{Ni}2\text{p}1/2$ ^[16];但在 $\text{Ni}2\text{p}3/2$ 轨道中有结合能为 853.2 eV 的 Ni-O 键,表明样品中生成了 NiO,这是由于纳米粒子在钝化过程中少量 O_2 穿过外层石墨 C 与 Ni 反应生成 NiO_x ,但由于含量少,无法被 XRD 探

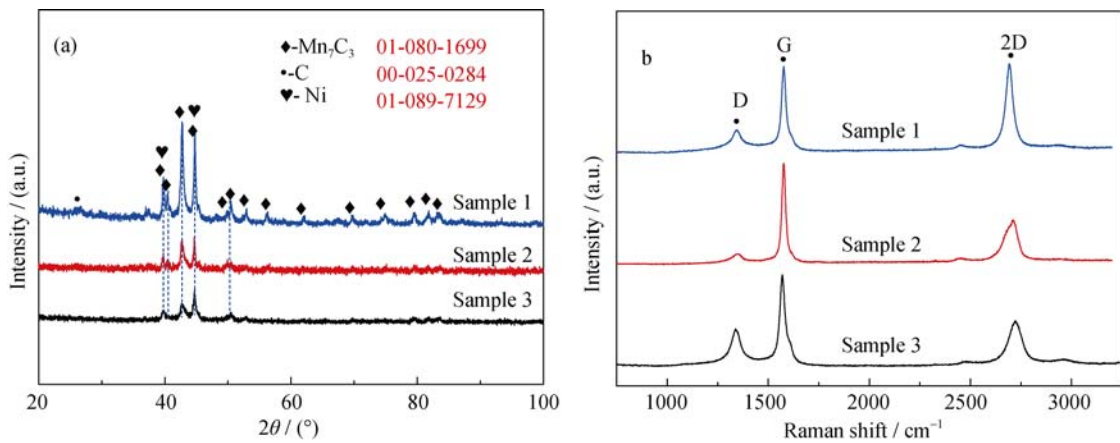


图 1 样品 1~3 的 XRD (a)和 Raman (b)图谱

Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of sample 1-3

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

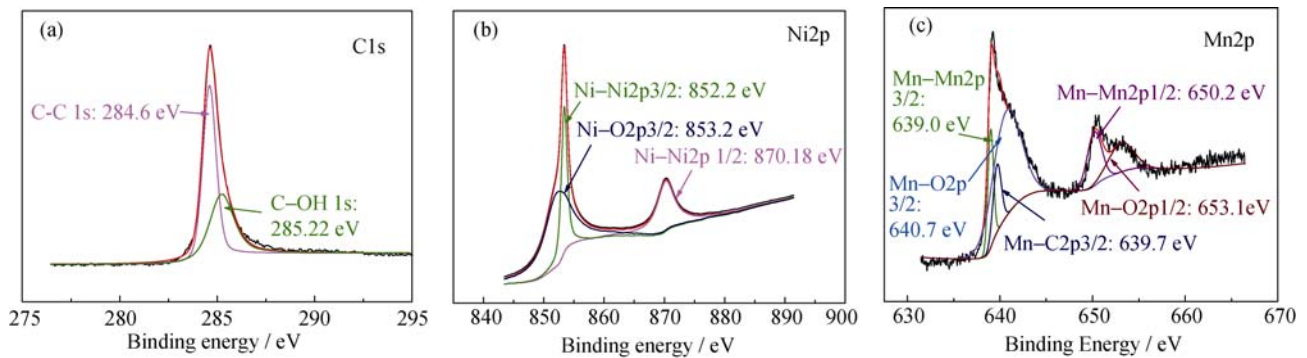


图 2 样品 2 的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of sample 2 (Mn:Ni=1:1)

表 1 (Mn₇C₃, Ni)@C 核壳型纳米粒子拉曼光谱数据

Table 1 Data from Raman spectra of the core-shell (Mn₇C₃, Ni)@C nanoparticles

	D peak /cm ⁻¹	G peak/cm ⁻¹	I _D / I _G
Sample 1	1348	1577	0.22
Sample 2	1342	1576	0.27
Sample 3	1341	1565	0.60

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

测。图 2(c)中结合能为 639.0、650.2 eV 的化学键分别对应不同轨道的 Mn 单质的 Mn-Mn 键, 即 Mn2p_{3/2} 和 Mn2p_{1/2}。同时在 Mn2p_{3/2} 和 Mn2p_{1/2} 的轨道中分别出现了结合能为 640.7、653.1 eV 的 Mn-O 化学键, 表明样品中含有少量锰的氧化物, 其钝化过程中少量 O₂ 穿过了外层石墨 C 与 Mn 反应生成锰氧化物, 但含量少, 在 XRD 中未发现这两种物相^[17-18]; 在 Mn2p_{3/2} 轨道中出现的结合能为 639.7 eV 的化学键为 Mn-C 键^[18], 对应化合物为 Mn₇C₃。653.1 eV 所对应氧化物为 Mn₃O₄, 峰位 640.7 eV 对应着 MnO。

图 3 为不同样品的 TEM 照片。其中样品 1、2、3 的石墨 C 壳厚度分别为 1.41、1.67、4.52 nm, 表

明随着锰比例减小, 石墨 C 壳厚度逐渐增加, 结晶性越来越差, 这与 XRD 及 Raman 分析结果一致。

2.2 (Mn₇C₃, Ni)@C 材料的电化学测试

图 4(a~c)是不同样品在扫描速率 2、5、10 mV/s 下的 CV 曲线图。电压窗口-0.8~0.6 V, 有明显的氧化还原峰, 表现出良好的赝电容特性^[16]。石墨 C 的氧化还原峰分别出现在 0 V 和-0.3 V 左右, 对应石墨 C 中吸附氧及含氧官能团(C-O)的氧化还原反应峰^[19]; Mn₇C₃ 的氧化还原峰分别出现在 0 V 和-0.1 V 左右, 其还原峰与石墨碳的还原峰距离较近或几乎重合; NiO 的氧化还原峰分别出现在 0.45 V 和 0.3 V 附近^[20]。对比图 4(a~c)可以看出, 随着样品中锰比例减小, Mn₇C₃ 和 NiO 的还原峰变弱, C 的还原峰尖锐程度增加。这是由于镍作为催化剂能促进碳源形成, 随着样品中镍比例减小, 碳源形成量减少, 石墨 C 壳层数减少, 其氧化还原峰减弱; 而石墨 C 壳层数减少, 电解液离子更易进入纳米核与 Mn₇C₃ 和 NiO 发生反应, 其氧化还原峰增强, 赝电容特性增加, 比电容增加。

由 CV 曲线根据公式 $C = \frac{S}{2 \times m \times v \times (\varphi_2 - \varphi_1)}$ ^[21] 计算

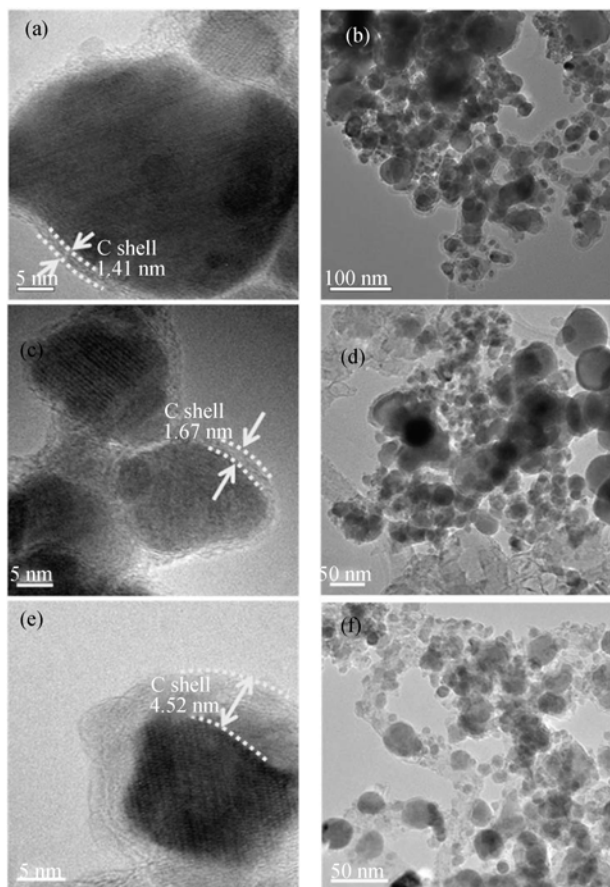


图3 样品 1(a, b)、样品 2(c, d)和样品 3(e, f)的 HRTEM 和 TEM 照片

Fig. 3 HRTEM and TEM images of sample 1(a, b), sample 2(c, d), and sample 3(e, f)

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

不同样品的质量比电容, 其结果如表 2 所示。其中, m 为活性物质的质量, v 为扫描速率, s 为 CV 曲线面积, $\varphi_2 - \varphi_1$ 为电势窗口绝对值。由表 2 可见, 样品均在扫描速率为 2 mV/s 获得最大比电容, 分别为 485.12、328.31、303.57 F/g, 样品 1 比电容最大。随着扫描速率增加, CV 曲线面积增加, 但比电容减小^[9]。图 4(d~f)显示了不同样品在电流密度为 2、3、5 A/g 时的 DC 曲线图, 从图中看出曲线有明显的氧化还原峰, 有赝电容特性。随电流密度增加, 充放电时间降低, 比电容降低, 原因是电流密度增加, 电解液离子很难到达核壳型纳米粒子内部, 只能与表面及表面附近接触, 有一部分活性材料未得到有效利用, 导致容量降低。

图 5(a)为样品 1、2、3 的循环寿命曲线, 电压窗口 -0.8~0.6 V, 扫描速率 0.1 V/s。从图 5 可以看出, 随着循环次数增加, 比电容减小, 原因是材料具有赝电容特性, 在充放电过程中发生氧化还原反应, 造成一部分活性物质损耗; 在 1000 次循环过程中,

表 2 ($\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni}$)@C 核壳型纳米粒子的比电容/($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 2 Specific capacitance of the core-shell ($\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni}$)@C nanoparticles / ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)

$v/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	2	5	10
Sample 1	485.12	448.64	414.54
Sample 2	328.31	299.81	282.99
Sample 3	303.57	297.19	281.25

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

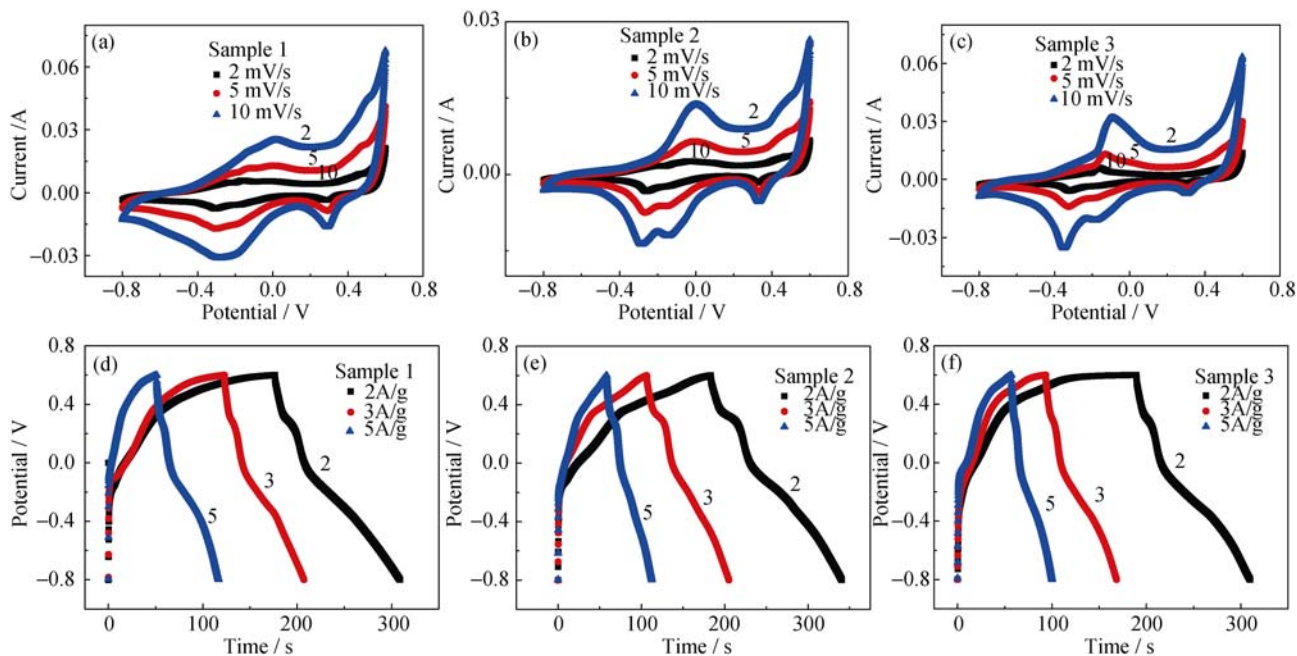


图4 样品 1~3 的 CV 曲线(a~c)(扫描速率分别为 2、5、10 mV/s)和样品 1~3 的 DC 曲线(d~f)(充放电电流密度分别为 2、3、5 A/g)

Fig. 4 CV curves of samples 1-3 at scanning rates of 2, 5, 10 mV/s(a-c), and DC curves of samples 1-3 at charge and discharge current densities of 2, 3, 5 A/g(d-f)

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

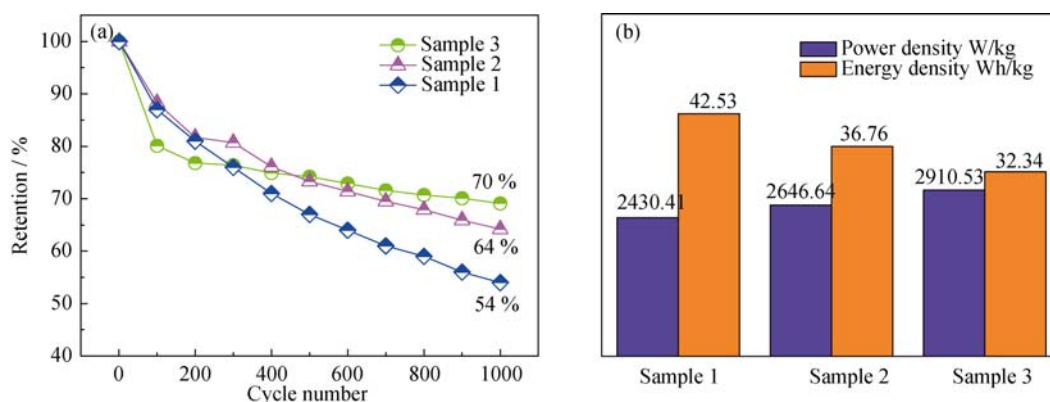


图 5 样品 1~3 的循环寿命曲线(a)和能量密度与功率密度柱形图(b)

Fig. 5 Cycle stability curves (a) and histograms of energy and power densities (b) of samples 1-3

Note: Sample 1-3 is Mn:Ni=3:2, 1:1, 2:3, respectively

样品 1 的比电容衰减较快, 样品 2 次之, 样品 3 最慢, 这是由于样品 3 的石墨 C 壳层最厚, 石墨 C 具有双电层特性, 其充放电过程是通过电解液离子吸/脱附完成, 具有良好循环寿命, 所以样品 3 循环寿命最好。图 5(b)是三种样品在电流密度 5 A/g 下计算所得的能量密度与功率密度图, 发现随样品中镍比例增加, 样品能量密度减小, 功率密度增加。这是因为镍能促进 CH_4 中碳的形成, 使得 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@C$ 的石墨 C 外壳层数增加, 而石墨 C 具有双电层特性, 增加了样品的功率密度; 但石墨 C 层数的增加, 使得电解液离子传输距离增加, 难以进入内部与内核活性物质反应, 在一定程度上削弱了样品的赝电容特性, 降低了样品能量密度。

3 结论

用直流电弧法制备 $(\text{Mn}_7\text{C}_3, \text{Ni})@C$ 核壳型纳米粒子, 其外壳是石墨 C, 内核为 Mn_7C_3 和镍的混合物。随着锰含量增加, 材料比电容增大(样品 1 在扫描速率为 2 mV/s 时, 其 485.12 F/g), 但其循环寿命则随之变差。镍比例越高, 材料循环稳定性越好, 循环 1000 次后, 样品 3 的比电容保持为原来的 70%。其优异电化学性能来源于以下两点: (1)外层碳壳石墨化程度较高, 增加电极材料导电性, 有助于离子传输, 并且能维持结构稳定; (2)外层 C 壳具有双电层特性, Mn_7C_3 内核具有赝电容特性, 在两者协同作用下产生双电层和赝电容双模式储能机制, 使存储容量增加。这种核壳型碳包覆锰镍纳米结构有效提高超级电容器电极的电化学性能, 有望实现工业应用。

参考文献:

- [1] MARTIN WINTER, RALPH J BRODD. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.*, 2004, **104(10)**: 4245–4270.
- [2] RASINES G, LAVELA P, MACIAS C, *et al.* Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water. *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **671(5)**: 92–98.
- [3] ELZBIETA FRACKOWIAK, FRANCOIS BEGUIN. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, **39(6)**: 937–950.
- [4] ELZBIETA FRACKOWIAK, FRANCOIS BEGUIN. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 2002, **40(10)**: 1775–1787.
- [5] WANG Y, SHI Z Q, HUANG Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(30)**: 13103–13107.
- [6] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, *et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, **332(6037)**: 1537–1541.
- [7] LI M, MA K Y, CHENG J P, *et al.* Nickel-cobalt hydroxide nanoflakes conformal coating on carbon nanotubes as a supercapacitive material with high-rate capability. *J. Power Sources*, 2015, **286**: 438–444.
- [8] TOUPIN M, BROUSSE T, BELANGER D. Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem. Mater.*, 2004, **16(16)**: 3184–3190.
- [9] HE Y M, CHEN W J, LI X D, *et al.* Freestanding three-dimensional graphene/ MnO_2 composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes. *ACS Nano*, 2013, **7(1)**: 174–182.
- [10] ZHANG J, ZANG J, WANG Y, *et al.* One-pot synthesis of a $\text{Mn}(\text{MnO})/\text{Mn}_5\text{C}_2$ /carbon nanotube nanocomposite for supercapacitors. *RSC Adv.*, 2014, **4(109)**: 64162–64168.
- [11] LIU X G, OR S W, JIN C G, *et al.* NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 2013, **60**: 215–220.

- [12] LIU X G, BI N N, FENG C, *et al.* Onion-like carbon coated CuO nanocapsules: a highly reversible anode material for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2014, **587**: 1–5.
- [13] HUANG W W, FRECH ROGER. in situ Raman studies of graphite surface structures during lithium electrochemical intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(3): 765–770.
- [14] LIU T T, LIU E H, DING R, *et al.* Highly graphitic clew-like nanocarbons for supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2015, **2**(6): 852–858.
- [15] WANG Z H, QIE L, YUAN L X, *et al.* Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance. *Carbon*, 2013, **55**: 328–334.
- [16] WAN H Z, LV L, PENG L, *et al.* Hollow spiny shell of porous Ni-Mn oxides: A facile synthesis route and their application as electrode in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2015, **286**: 66–72.
- [17] LEE S W, KIM J, CHEN SHUO, *et al.* Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, **4**(7): 3889–3896.
- [18] LEI Z B, SHI F H, LU L. Incorporation of MnO₂-coated carbon nanotubes between graphene sheets as supercapacitor electrode. *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 2012, **4**(2): 1058–1064.
- [19] YAN J, WEI T, SHAO B, *et al.* Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 2010, **48**(6): 1731–1737.
- [20] KIM S I, LEE J S, AHN H J, *et al.* Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology. *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 2013, **5**(5): 1596–1603.
- [21] LU Q, LATTANZI MICHAEL W, CHEN Y P, *et al.* Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic NiO/Ni nanocomposites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(30): 6847–6850.