

# 基于二氧化锰和金属有机框架化合物协同作用构建的 立体复合阵列超级电容器电极

唐艳茹<sup>a\*</sup> 成宝海<sup>a</sup> 高莹<sup>b</sup> 李云辉<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>长春师范大学化学学院 长春 130031; <sup>b</sup>长春理工大学化学与环境工程学院 长春 130022)

**摘要** 以硝酸锌、硝酸锰和2-甲基咪唑为原料,采用多步计时电位法和静置法,制备了氧化锌-二氧化锰-金属框架有机化合物(ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF)复合材料阵列电极。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X光电子能谱(XPS)和X射线衍射(XRD)等技术手段对比分析了该复合材料的结构和形貌,并采用循环伏安法、恒电流充放电、电化学阻抗和循环充放电法研究了电极的电化学性能。结果表明,与氧化锌-二氧化锰(ZnO-MnO<sub>2</sub>)复合材料阵列电极( $C_{sp} = 121 \text{ F/g}$ ,  $j = 2.5 \text{ A/g}$ )相比,由于二氧化锰和金属有机框架化合物(MOF)的协同作用,修饰MOF后的ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF复合材料阵列电极具有较小的内阻,电容器比电容( $C_{sp} = 146 \text{ F/g}$ ,  $j = 2.5 \text{ A/g}$ )性能提升了20%,具有更好的可逆法拉第反应和稳定性。

**关键词** 二氧化锰,金属有机框架化合物,超级电容器,电沉积,复合材料电极

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)08-0977-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30518

超级电容器又称电化学电容器(Electrochemical Capacitor),是一种性能介于二次电池和传统电容器之间的新型储能器件,具有比电池更高的功率密度,比传统电容器具有更高的比电容和能量密度、循环寿命长、可逆性高以及对环境无污染等优点<sup>[1-2]</sup>。根据储能机理的不同,超级电容器可分为双电层电容器和赝电容电容器,前者的电极材料主要为高比表面积的碳材料,后者主要为过渡金属氧化物。双电层电容器具有高功率和长循环寿命等优点,但其能量密度和比电容较小,相比之下赝电容电容器比电容是双电层电容器的10~100倍,因而受到广泛关注。二氧化锰因其成本低、来源广泛、电化学性能好和对环境友好,且其理论比电容可达1370 F/g,已成为研究热点<sup>[3]</sup>。但是,纯二氧化锰的循环稳定性和导电性差导致了其实际应用的困难,为了克服这一难题,许多科研人员进行了相应研究。研究表明<sup>[4-7]</sup>,构建特殊结构的二氧化锰和改性的二氧化锰材料可以获得更高的比电容性能和更好的循环稳定性。但将二氧化锰材料及具有高表面积和孔隙结构的金属框架有机化合物(MOF)结合构建超级电容器电极材料的研究尚未见报道,为提高二氧化锰的比电容性能和循环稳定性,利用MOF(高稳定性的分子筛咪唑酯骨架化合物(ZIF-8))高的比表面积和多孔洞性能优势,首次将其与二氧化锰纳米材料复合构建了具有阵列结构的超级电容器电极材料。本文以硝酸锌、硝酸锰和2-甲基咪唑为原料,采用多步计时电位法和静置法,制备ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF复合材料阵列电极,并对其电容性能进行了研究。由于复合阵列材料特殊的结构和二氧化锰与MOF之间的协同作用,构建的ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF复合材料阵列电极的比电容和稳定性均得到很大提高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CHI660E型电化学工作站(上海辰华,);Hitachi 600型透射电子显微镜(日本日立公司);D8 ADVANCE型广角X射线衍射仪(德国BRUKER公司);XL30型场发射环境扫描电子显微镜(美国FEI公司);Thermo ESCALAB 250型电子能谱仪(美国ThermoScientific公司)。

六水合硝酸锌、六次甲基四胺(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)和硫酸钠均为北京化工厂分析纯试剂;硝酸锰(50%溶

液);聚乙炔吡咯烷酮(PVP)(Aldrich,  $M_w \approx 5500$ );2-甲基咪唑( $C_4H_6N_2$ )(阿拉丁,97%)。

### 1.2 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列电极的制备

氧化锌纳米棒阵列的制备<sup>[8]</sup>。铟锡氧化物玻璃(ITO)依次经水,10%的KOH醇溶液,丙酮超声20 min净化处理之后,将其浸入到混匀的硝酸锌(5 mmol/L)和六次甲基四胺(5 mmol/L)摩尔比1:1混合液中,采用计时电位法90 °C,  $0.25 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 条件下电沉积50 min。

将制备好的氧化锌阵列浸入到混匀的硝酸锰(40 mmol/L)和六次甲基四胺(40 mmol/L)摩尔比1:1混合液中,采用计时电位法将二氧化锰电镀到氧化锌表面,电流密度为  $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,时间100 s,之后进行150 °C处理120 min。

### 1.3 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极的制备

将制备好的 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列浸入 PVP 30 min,之后用水和甲醇依次冲洗,再放入硝酸锌(50 mmol/L)和2-甲基咪唑(50 mmol/L)的甲醇混合液中静置90 min。

### 1.4 复合材料电极的电化学性能测试

循环伏安测试和恒电流充放电测试均用化学工作站测试,采用复合材料为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为对电极的三电极体系,电解质为0.5 mol/L的硫酸钠溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料修饰电极的表征

图1A显示了ZnO阵列的SEM图片。由图1A可知,制备的氧化锌纳米棒直径约为200 nm,长度可达1.5 μm。结合图1A和图2A可知,氧化锌纳米棒具有结晶结构并且更倾向于沿(001)方向生长。随后以氧化锌纳米棒阵列为前驱体,采用计时电位法将纳米片层结构的二氧化锰电沉积到氧化锌纳米棒表面,如图1B所示。对于二氧化锰片层结构形成的机理猜测可能类似于氧化锌形成机理<sup>[8-10]</sup>,如下:

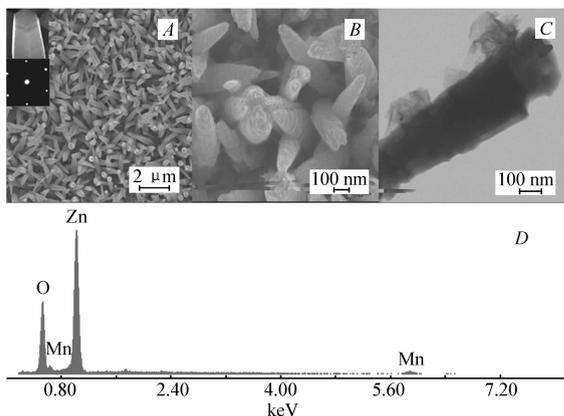


图1 ZnO(A)、ZnO-MnO<sub>2</sub>(B)样品的SEM图,ZnO-MnO<sub>2</sub>样品的TEM(C)和能谱图(D)

Fig.1 SEM images of ZnO(A) and ZnO-MnO<sub>2</sub>(B); TEM image(C) and EDS spectrum(D) of ZnO-MnO<sub>2</sub>

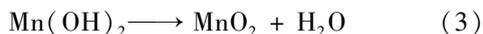
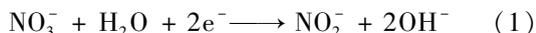
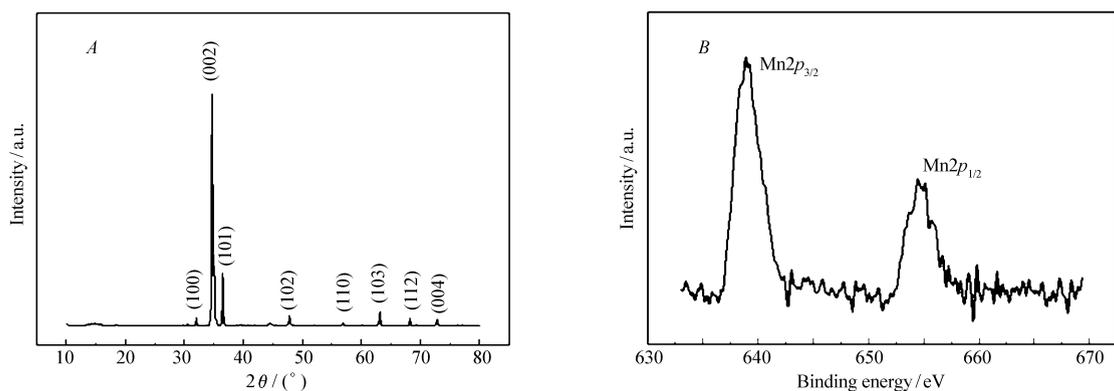


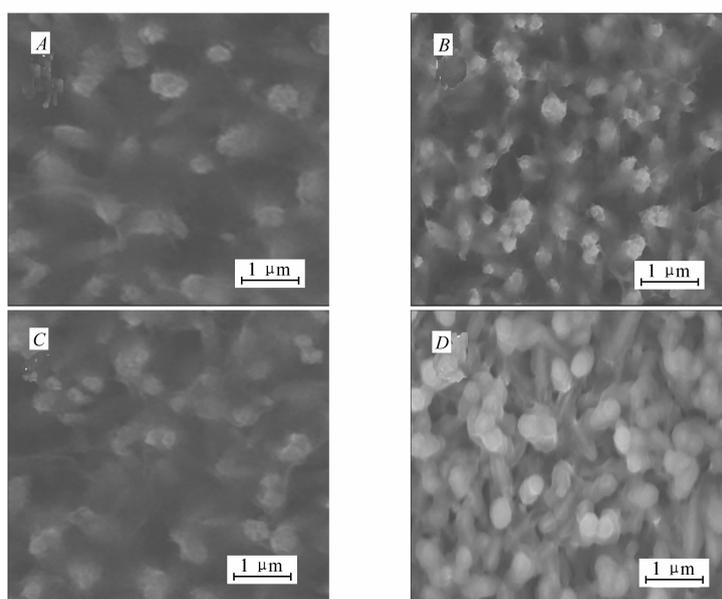
图1C给出了二氧化锰片层沉积的TEM照片。结合EDS的结果(图1D)可以进一步证明二氧化锰成功沉积到了氧化锌纳米棒表面,片层结构的二氧化锰具有大的表面积,同时由于热处理作用紧附在氧化锌纳米棒表面的二氧化锰对于电子的传递起到促进作用,有助于提升二氧化锰材料的电容器性能。

为了进一步表征ZnO-MnO<sub>2</sub>阵列的形成,图2给出了材料的XRD和XPS。图2A中并没有显示二氧化锰的XRD峰,这说明电化学沉积制备的二氧化锰是无定形结构。图2B中640和653.6 eV两个峰是Mn2p的两个特征峰<sup>[11]</sup>,这进一步表明二氧化锰已成功修饰到氧化锌纳米棒表面。

为说明ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF复合材料阵列电极的制备,对其进行了SEM表征。从图3可以看出,ZnO-MnO<sub>2</sub>复合材料阵列浸泡在硝酸锌和2-甲基咪唑的甲醇混合液中,随着静置时间的延长,ZnO-MnO<sub>2</sub>纳米棒表面有ZIF-8 MOF的包覆,当静置时间达到90 min时,ZnO-MnO<sub>2</sub>纳米棒表面ZIF-8已可以较明显看出,为了进一步表征ZIF-8的包覆,将静置时间延长到180和450 min,从图3D可以明显看出,ZIF-8已包覆在ZnO-MnO<sub>2</sub>纳米棒阵列表面。推测MOF包覆ZnO-MnO<sub>2</sub>纳米棒形成ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF复合材料阵列电极的机理和之前的报道类似<sup>[12-14]</sup>,PVP功能化的ZnO-MnO<sub>2</sub>纳米棒表面吸附有大量PVP,PVP是两亲性的非离子聚合物,具有极性基团(吡咯烷酮环)和非极性基团的结构,正是由于极性基团的吡咯烷酮环(C=O)容易与锌离子相互作用,同时又存在PVP表面非极性基团的疏水协同作用,两方面共同

图 2 ZnO-MnO<sub>2</sub>样品的 XRD(A) 和 XPS(B) 图谱Fig. 2 XRD pattern(A) and XPS spectra(B) of ZnO-MnO<sub>2</sub>

作用促进了 ZIF-8 的形成。

图 3 在硝酸锌和甲基咪唑的甲醇混合液浸泡不同时间的 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 样品的 SEMFig. 3 SEM images of ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF at impregnation time of 45 min(A), 90 min(B), 180 min(C) and 450 min(D) in zinc nitrate, methylimidazole and methanol mixture

## 2.2 复合材料修饰电极超电容性能测试

图 4 显示了 ZnO-MnO<sub>2</sub> 和 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极在不同扫速的循环伏安测试和不同电流密度下恒电流充放电测试。由图 4A 和 4C 可以看出,随扫速的增加两复合材料修饰电极的循环伏安曲线均有对称的类矩形形状,并且在 100 mV/s 的扫速下仍具有好的类矩形曲线形状,这说明两修饰电极材料具有好的电容性质<sup>[11]</sup>。由图 4B 和 4D 可以看出,两修饰电极材料充放电电流密度在 5 A/g 时仍具有良好的充放电性能,且在不同电流密度下,ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极相比于 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列电极具有更好的对称关系,并且没有出现明显的大的 IR 降,这说明 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列具有小的内阻,更好的可逆法拉第反应和更好的电容性能<sup>[15-16]</sup>。ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列具有大的 IR 降这也可以由图 5C 可以得到印证。

为了进一步表征 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列增强的电容性质,对 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列和 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列电极进行了稳定性和材料阻抗测试。从图 5A 可以看出,相比于氧化锌纳米棒阵列和 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列,ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列具有更好的电容性能。从图 5B 恒电

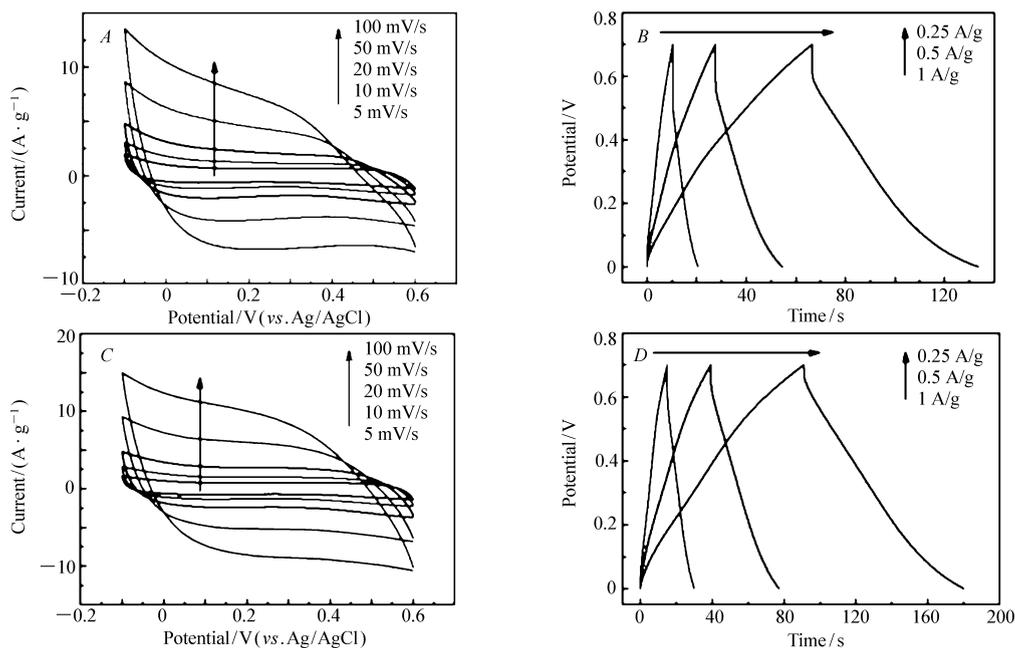


图4 ZnO-MnO<sub>2</sub> (A), ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (C) 样品的循环伏安曲线和 ZnO-MnO<sub>2</sub> (B), ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (D) 样品的恒流充放电曲线图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of ZnO-MnO<sub>2</sub> (A), ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (C) and galvanostatic charge/discharge curves of ZnO-MnO<sub>2</sub> (B), ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (D)

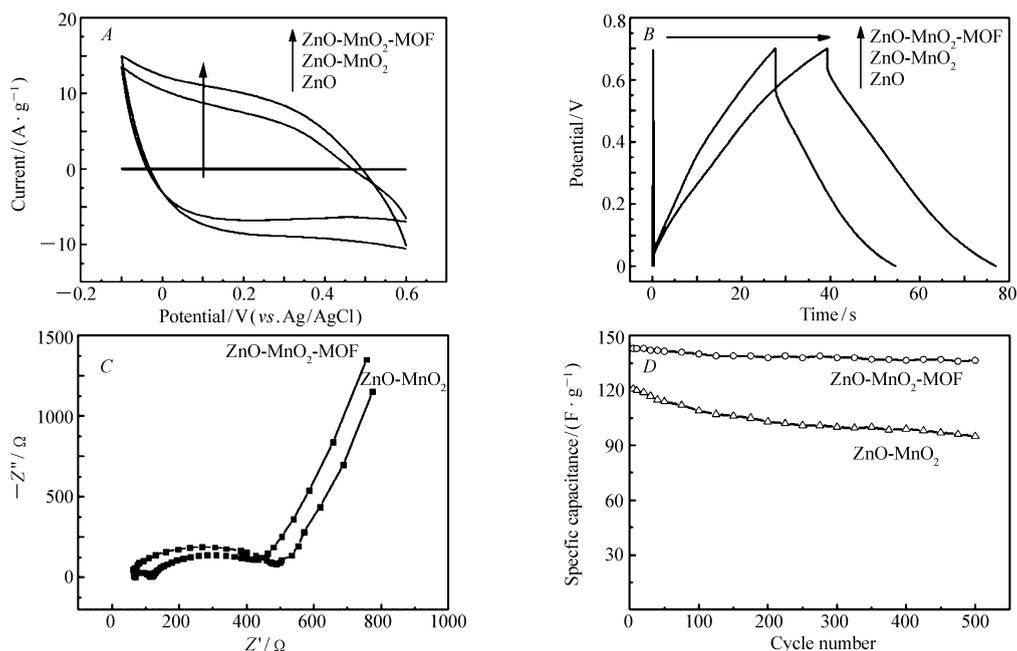


图5 样品的循环伏安曲线(A. 100 mV/s), 恒流充放电曲线(B. 2.5 A/g), 电化学阻抗图(C) 和充放电循环测试图(D)

Fig. 5 Cyclic voltammograms (A. 100 mV/s), galvanostatic charge/discharge curves (B. 2.5 A/g), electrochemical impedance spectroscopy (C), and charge-discharge cycle tests (D) of samples

流充放电测试(电流密度: 2.5 A/g), 可以得到 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列比电容值为 146 F/g, 高出 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列 (121 F/g) 20%, 并且 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列具有较小的内阻(图 5C)。此外, 发现 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列具有两个扩散半圆弧, 推测这可能与 MOF 具有多孔结构和

MOF 和二氧化锰之间的协同作用有关。图 5D 充放电循环曲线可以看出, ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列具有更稳定的电容性能。综上推测, ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列之所以具有好的超电容性能主要归因于: 1) 表面包覆的 MOF 具有多孔结构, 对电极材料的电容性能起到储存离子作用, 增大了材料的电容; 2) MOF 和二氧化锰之间的协同作用, 有利于电子传递增强超电容性能; 3) 在长期电容性能测试方面, MOF 的包覆对于二氧化锰的损失起到防止作用。由此可见, MOF 的修饰对于 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列电容性质的提升和稳定性方面起到增强作用。

为了进一步验证 MOF 包覆的作用, 测试了静置时间不同的情况下制得的 MOF 包覆厚度不同的 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极的循环伏安和恒流充放电性能。结合图 3 可以看出, 随静置时间延长 MOF 厚度增加, 但其比电容性能并没有一直增大, 而是呈现出先增大后减小的现象 ( $C_{\text{MOF } 45 \text{ min}} = 131 \text{ F/g}$ ,  $C_{\text{MOF } 90 \text{ min}} = 146 \text{ F/g}$ ,  $C_{\text{MOF } 180 \text{ min}} = 113 \text{ F/g}$ ), 之所以出现减小现象推测原因可能是: 随着 MOF 包覆厚度的增加, MOF 的多孔和协同效应性能优势逐渐减小, 同时 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极导电性能降低, 厚度较大的 MOF 阻碍了离子向电极的扩散, 造成电容器电容性能降低。

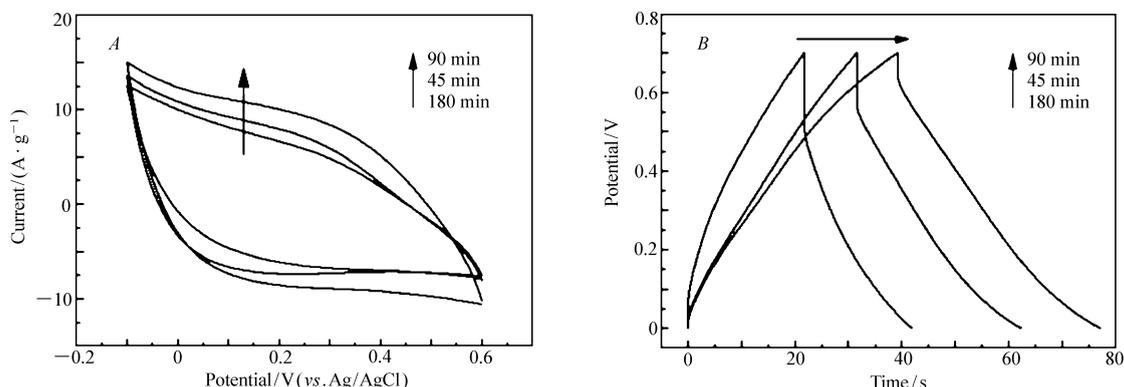


图 6 不同浸泡时间的 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 样品(与图 3 同)的循环伏安曲线(A)和恒流充放电曲线图(B)(电流密度 2.5 A/g)

Fig. 6 Cyclic voltammograms(A) and galvanostatic charge/discharge curves(B) of ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (same as the samples in Fig. 3) ( $j = 2.5 \text{ A/g}$ )

### 3 结论

采用多步计时电位法和静置法, 制备了 ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料修饰阵列电极, 相比于 ZnO-MnO<sub>2</sub> 复合材料阵列, MOF 的包覆提升了材料的超电容性质, 在 2.5 A/g 电流密度下, ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列电极的比电容提高了 20%。此外, ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF 复合材料阵列在法拉第反应可逆性和稳定性方面有很大提高。

### 参 考 文 献

- [1] Miller J R, Simon P. Electrochemical Capacitors for Energy Management[J]. *Science*, 2008, **321**: 651-652.
- [2] Li J, Wang X Y, Huang Q H. Studies on Preparation and Performances of Carbon Aerogel Electrodes for the Application of Supercapacitor[J]. *J Power Sources*, 2006, **158**(1): 784-788.
- [3] LI Siheng, LIU Qinghe, QI Li, et al. Progress in Research on Manganese Dioxide Electrode Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2012, **40**(3): 339-346 (in Chinese).  
李四横, 刘庆鹤, 齐力, 等. 电化学电容器中二氧化锰电极材料研究进展[J]. *分析化学*, 2012, **40**(3): 339-346.
- [4] Hou Y, Cheng Y W, Hobson T, et al. Design and Synthesis of Hierarchical MnO<sub>2</sub> Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrode[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**: 2727-2733.
- [5] Choi B G, Yang M H, Hong W H, et al. 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(5): 4020-4028.
- [6] Cheng Y W, Lu S T, Zhang H B, et al. Synergistic Effects from Graphene and Carbon Nanotubes Enable Flexible and Robust Electrodes for High-Performance Supercapacitors[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**: 4206-4211.

- [7] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**:797-828.
- [8] Zhan W W, Kuang Q, Zhou J Z, *et al.* Semiconductor@Metal-Organic Framework Core-Shell Heterostructures: A Case of ZnO@ZIF-8 Nanorods with Selective Photoelectrochemical Response[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**:1926-1933.
- [9] Cui J B, Gibson U J. Enhanced Nucleation, Growth Rate, and Dopant Incorporation in ZnO Nanowires[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**:22074-22077.
- [10] Zhai Y L, Zhai S Y, Chen G F, *et al.* Effects of Morphology of Nanostructured ZnO on Direct Electrochemistry and Biosensing Properties of Glucose Oxidase[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, **656**:198-205.
- [11] Lei Z B, Shi F H, Lu L. Incorporation of MnO<sub>2</sub>-Coated Carbon Nanotubes Between Graphene Sheets as Supercapacitor Electrode[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**:1058-1064.
- [12] Lu G, Li S Z, Guo Z, *et al.* Imparting Functionality to a Metal Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation[J]. *Nat Chem*, 2012, **4**:310-316.
- [13] He L, Liu Y, Liu J, *et al.* Core Shell Noble-Metal@Metal-Organic-Framework Nanoparticles with Highly Selective Sensing Property[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **52**(13):3741-3745.
- [14] Wang J, Zhong H X, Qin Y L, *et al.* An Efficient Three-Dimensional Oxygen Evolution Electrode[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **52**(20):5248-5253.
- [15] Toupin M, Brousse T, Belanger D. Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor [J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(16):3184-3190.
- [16] Qu Q, Zhang P, Wang B, *et al.* Electrochemical Performance of MnO<sub>2</sub> Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(31):14020-14027.

## Three-dimensional Nanocomposite Array Supercapacitor Electrode Based on the Synergistic Effects of Manganese Dioxide and Metallorganic Frameworks

TANG Yanru<sup>a\*</sup>, CHENG Baohai<sup>a</sup>, GAO Ying<sup>b</sup>, LI Yunhui<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130031, China;

<sup>b</sup>School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract** ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF (metallorganic frameworks) nanocomposite array electrode was fabricated by multi-step chronopotentiometry and standing without disturbance, in which zinc nitrate, manganese nitrate and hexamethylenetetramine were the raw materials. The morphology and structure of the composite were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction, respectively. The electrochemical properties of the electrode were studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical impedance spectroscopy in 0.5 mol/L sodium sulfate. The results show that, in comparison with ZnO-MnO<sub>2</sub> composite ( $C_{sp} = 121 \text{ F/g}$ ,  $j = 2.5 \text{ A/g}$ ), ZnO-MnO<sub>2</sub>-MOF nanocomposite array electrode shows a lower internal resistance, a higher reversible Faradic reaction, and a better rate performance owing to synergistic effects between MnO<sub>2</sub> and MOF, and its specific capacitance ( $C_{sp} = 146 \text{ F/g}$ ,  $j = 2.5 \text{ A/g}$ ) is 20% higher than that of the ZnO-MnO<sub>2</sub> composite.

**Keywords** manganese dioxide, metallorganic frameworks, supercapacitor, electrodeposition, nanocomposite electrode

Received 2013-10-18; Revised 2013-12-09; Accepted 2014-01-29

Supported by Changchun Science and Technology(No. 2011-43)

Corresponding author: TANG Yanru, associate professor; Tel: 0431-86168230; E-mail: tangyanru123@126.com; Research interests: electroanalytical chemistry