

Mn⁴⁺掺杂 Co₃O₄ 纳米纤维的静电纺丝法制备及其电化学性能

朱亚波* 唐晓彤 段连威 刘万英 曹星星 冯培忠

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 通过静电纺丝法制备 Mn⁴⁺掺杂的 Co₃O₄ 复合纳米纤维, 利用 XRD、XPS、BET、SEM 和电化学工作站等对材料的结构、成分、形貌和电化学性能进行表征与测试。研究发现, 通过 Mn⁴⁺掺杂, Co₃O₄ 复合纳米纤维的电化学性能得到明显改善。当 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=20:2$ 时, 相应的复合纤维具有较大比表面积 $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且该样品呈现出清晰的氧化还原峰, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 放电比电容量为 $585 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 这比纯 Co₃O₄ 纳米纤维的 $416 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 有显著提高; 循环 500 圈电容保持率达到 82.6%, 而纯 Co₃O₄ 纳米纤维则是 76.4%。

关键词: 静电纺丝法; Mn⁴⁺掺杂 Co₃O₄ 纳米纤维; 表征; 电化学性能

中图分类号: O614.81*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0317-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.030

Mn⁴⁺ Doped Co₃O₄ Nanofibers: Preparation by Electro-Spinning and Electrochemical Performance

ZHU Ya-Bo* TANG Xiao-Tong DUAN Lian-Wei LIU Wan-Ying CAO Xing-Xing FENG Pei-Zhong

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: Mn⁴⁺ doped Co₃O₄ nanofibers with $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=20:2$ have large surface with $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Under the current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the 20:2 sample has a maximum capacitance of $585 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, which is obviously higher than that of pure cobalt oxide nanofiber $\sim 416 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. After 500 cycles of charging and discharging, the specific capacitance of 20:2 sample is maintained about 82.6%, but that of the pure cobalt oxide nanofiber is only 76.4%. The mechanism of performance improvement of the composite fibers was analyzed concretely.

Keywords: electro-spinning method; Mn⁴⁺ doped Co₃O₄ nanofibers; characterization; electro-chemical property

0 引言

环境污染压力, 正不断推动着清洁能源和可再生能源技术的进步。超级电容器作为一种高能量密度与高循环稳定性的储能元件, 已被广泛应用于电动汽车以及混合动力汽车等汽车领域^[1]。目前广泛研究的超级电容器负极材料包括过渡金属氧化物, 导电聚合物以及碳材料等。其中, 过渡金属氧化物由于其较高的理论比电容引起广泛关注。Co₃O₄ 作为一种过渡金属氧化物, 理论比电容高达 $3\,560 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2], 并且具有长循环寿命和耐腐蚀性等优势^[3]。但是自身结构问题使得实际比电容远低于理论比电容值。MnO₂ 具有成本低、电化学性能好、环境友好等一系列优点, 也是一种很好的赝电容电极材料。其理论比电容达 $1\,370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[4], 但是二氧化锰的循环稳定性和导电性差, 这制约了其作为电容器电极的发展空间。

人们尝试制备各种形貌的氧化物纳米材料用作电容电极, 这包括 Co₃O₄ 纳米片状^[5]、三维笼状^[6]和 3D 六边形片层花状^[7]等, 以及 MnO₂ 花状^[8]、多孔^[9]和

人们尝试制备各种形貌的氧化物纳米材料用作电容电极, 这包括 Co₃O₄ 纳米片状^[5]、三维笼状^[6]和 3D 六边形片层花状^[7]等, 以及 MnO₂ 花状^[8]、多孔^[9]和

收稿日期: 2017-07-27。收修改稿日期: 2017-11-03。

中国矿业大学学科前沿专项项目(No.2015XKQY02)和国家自然科学基金中瑞国际合作交流项目(No.51611130064)资助。

*通信联系人。E-mail: zhuyabo@163.com

中空巢状纳米微球^[10]等。不过,作为单一氧化物电极材料,结构稳定性差等问题并没有得到有效解决,致使比容量一直偏低。新的尝试则是将多种过渡金属氧化物加在一起复合,以期增强材料的结构稳定性、增加离子嵌入/脱出通道及效率,并可能产生杂质能带效应,提高电极活性物质氧化还原反应效率^[11-13]。Su 等^[14]制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{MnO}_2$ 三元复合电极材料,发现当 $w_{\text{Co}_3\text{O}_4}:w_{\text{NiO}}:w_{\text{MnO}_2}=3:3:2$ 时,在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,比电容达到 $549 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Huang 等^[15]利用溶剂热法制备了生长在泡沫镍表面的核壳状 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$,在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,比电容可达到 $560 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,但制备工艺相对复杂。

静电纺丝法^[16]是一种简单、高效与低成本的制备复合纳米材料的方法。该方法制备的复合纤维,复合充分,分散均匀,并且拥有高长径比,表面可呈现多孔形貌。这均有利于材料电化学性能的改善。本文利用静电纺丝方法,制备 Mn^{4+} 掺杂的 Co_3O_4 复合纳米纤维,并进行表征和电化学性能测试,探讨该复合纤维体系电化学性能改善的途径,分析改善的机理,尤其弄清 Mn^{4+} 在体系内协同作用。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验中用到的试剂: N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四水合乙酸钴,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四水合乙酸锰,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,阿拉丁试剂有限公司。按照设定的物质的量的比值,在 15 mL DMF 中加入 1 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.098 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。经磁力搅拌器搅拌 4 h 后,加入 2.2 g 的 PVP 继续搅拌 4 h ,由此制备出样品的前驱体。将前驱体注入 5 mL 的注射器中,采用内径为 0.5 mm 的针头喷丝。静电纺丝仪(型号 LSP01-2A)的静电电压选择 15 kV ,极板间距选择 20 cm 。

将所得的纺丝样品放入干燥箱 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h ,再移至马弗炉中,以 $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 3 h 后自然冷却到室温。最后得到 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=20:2$ 的复合纳米纤维,记作 20:2 样品 (20:2 sample)。重复上述实验步骤,通过前驱体和质量配比选择,制备出 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$ 分别为 20:1、20:3 的复合纳米纤维,分别记作 20:1 样品 (20:1 sample),20:3 样品 (20:3 sample)。另外还制备了纯 Co_3O_4 纳米纤维和

MnO_2 纳米纤维等。

1.2 结构、形貌与成分表征

用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8-Advance; 德国 Bruker 公司)对样品的相组成进行测试,选择 X 射线管电压 40 kV 、管电流 30 mA 的阳极 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$),扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 。用 SAM-800 型光电子能谱仪(XPS, SAM-800; 日本岛津 KRATOS)对样品进行表面分析,电子结合能用碳的 $\text{C}1s$ 峰(284.6 eV)校正;用 JSM-IT300 扫描电镜(加速电压 20 kV)和 JEM-201 透射电镜(加速电压 200 kV)观察形貌;用 F-Sorb2400 BET 比表面积测量仪器测试 N_2 吸附-脱附曲线。

1.3 电池组装及电化学性能测试

将制得的样品与碳黑和聚氟乙烯一起,按 8:1:1 (w/w)混合,并加入一定量的乙醇,制成浆料,均匀涂覆于镍网上,再经过 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 6 h , 6 MPa 的压力压片,制成工作电极。用饱和甘汞作为参比电极、铂作为辅助电极,电解质溶液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH。采用上海辰华 CH1660E 电化学工作站进行测试。实验主要测量材料的循环伏安曲线和恒流充放电曲线。循环伏安曲线测量参数:电势差范围 $0.1\sim 0.5 \text{ V}$,扫描速率为 $10, 20, 30, 40, 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。恒流充放电测量参数:电位窗口 $0\sim 0.4 \text{ V}$,电流密度为 $1, 2, 3, 4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌与成分

2.1.1 样品的 XRD 分析

图 1 是 3 种掺 Mn^{4+} 的 Co_3O_4 纳米纤维以及纯 Co_3O_4 纳米纤维的 XRD 图。该图显示,它们的 XRD 图均相同,有 4 个主要特征衍射峰,峰位分别位于 $18.8^\circ, 37.5^\circ, 43.5^\circ$ 和 63.2° 处,峰形尖锐。经过 PDF 标准卡片比对,这 4 个峰完全对应 Co_3O_4 (PDF No. 42-1467) 的 (111), (311), (222) 和 (440) 衍射晶面。说明 4 个样品中 Co_3O_4 晶体的晶格结构及晶格常数相同。

2.1.2 样品的 XPS 分析

为了证实 Mn^{4+} 的存在及样品的结构信息,我们针对 20:2 样品进行 XPS 表征。XPS 测量结果如图 2 所示,所测样品结合能使用 $\text{C}1s$ (284.8 eV) 校准。图 2 (a) 是全谱分析数据,分别对应于 Co, Mn, O, C 的结合能峰位,且所占比例 (n/n) 分别是 16.73% (Co), 10.85% (Mn), 52.46% (O), 17.09% (C)。表明样品含有 Co, Mn 和 O 元素,其中 Mn 原子占比符合实际添加

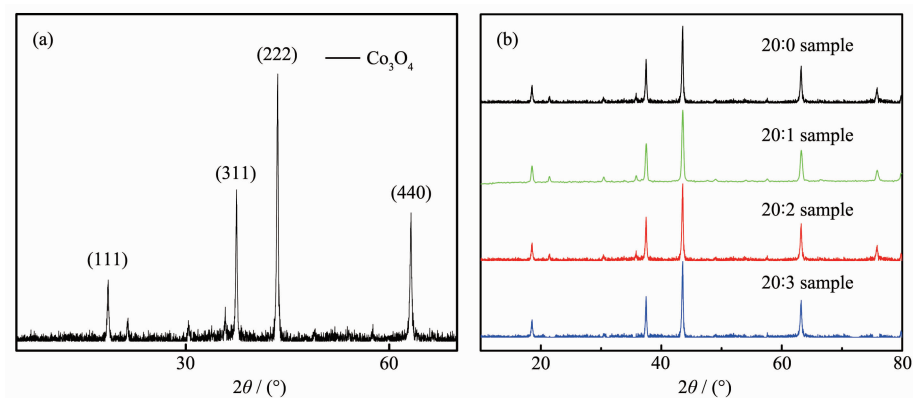
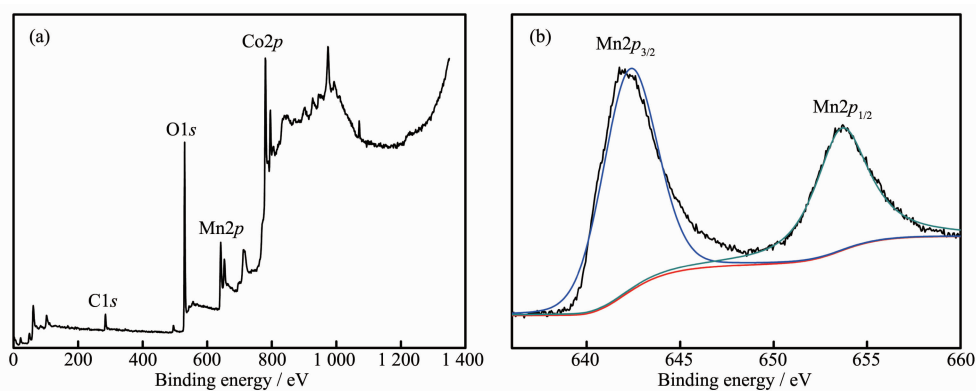
图 1 纯 Co_3O_4 纳米纤维和掺 Mn^{4+} 的 Co_3O_4 复合纳米纤维的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of the pure Co_3O_4 nanofiber (a) and Mn^{4+} doped Co_3O_4 composite nanofibers (b)

图 2 20:2 样品的 XPS 谱图: (a) 全谱, (b) Mn 高分辨图谱

Fig.2 (a) XPS spectra of 20:2 sample and (b) Mn spectra of 20:2 sample

比例, Co 原子含量相对较低, 这与 Mn 原子在表面对 Co 原子进行替代有关。图 2(b) 是 Mn 的高分辨 XPS 图谱, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 642.2 eV 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 653.8 eV 峰都对应于 Mn 元素在 Mn-O 键中的结合能峰位, 显示 Mn^{4+} 价态^[17-18]。这证明利用静电纺丝法成功实现了 Mn^{4+} 离子与 Co_3O_4 纳米纤维的复合。结合 XRD 和 XPS 观测, 可以判断, 在复合纤维中, Mn^{4+} 离子没有进入到氧化钴晶格, 它只存在于纤维表面和晶体晶界界面处。Mn 原子取代部分 Co 原子, 以 1 个 Mn^{4+} 取代 2 个 Co^{2+} 原子的形式, 通过与 O 结合, 形成 O-Mn-O 结构。事实上, XPS 揭示出 Mn 原子占比为 10.85%(n/n), 这可以代替 $2 \times 10.85\% = 21.7\%$ 的 Co 原子, 考虑到表面附近仍存留 16.73% Co 原子, 可以算得表面 $n_{\text{Co}}/n_{\text{O}} = (21.7\% + 16.73\%) (\text{Co}) / 52.46\% (\text{O}) = 0.733$, 这与 Co_3O_4 纳米纤维的 Co/O 原子比 0.75 十分接近, 这个数据支持“在界面处 Mn^{4+} 取代部分 Co^{2+} 并与 O^{2-} 结合, 形成 O-Mn-O 结构”的判断。

2.1.3 样品的 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 20:1, 20:2 和 20:3 样品以及纯 Co_3O_4 纳

米纤维的 SEM 和 TEM 图。由扫描电镜图, 可以看到, 作为产物的纤维长度一般大于 5 μm , 尺度均匀, 纤维直径位于 100~300 nm 之间, 长径比大于 30:1。相比较, 复合纤维表面更粗糙, 见图 3(b, d), 图 3(e) 能清晰展现复合纤维的粗糙表面(20:2 样品), 显示纤维由许多氧化钴纳米颗粒堆砌, 颗粒形貌无规则, 尺度在 30~50 nm 之间, 结晶性良好。图 3(f) 是 20:2 样品的透射电镜图, 其中透光不均匀, 这说明纤维的颗粒之间存在孔隙, 这是煅烧有机物燃烧所留下的。

2.1.4 样品的比表面积及孔隙率

图 4 是纯 Co_3O_4 纳米纤维和 20:2 样品的等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。 p 是氮气平衡气压, p_0 是液氮温度饱和蒸汽压, 以相对压强 p/p_0 做为横坐标, 样品吸附脱附量为纵坐标。可以看出两组样品与吸附质之间的相互吸附作用较小, 在低压区吸附量少。随着相对压力的升高吸附量也增加, 均表现出有孔填充。当 p/p_0 小于 0.3 时, 吸附和脱附曲线基本重合, 说明样品存在中微孔(<2 nm)比例较

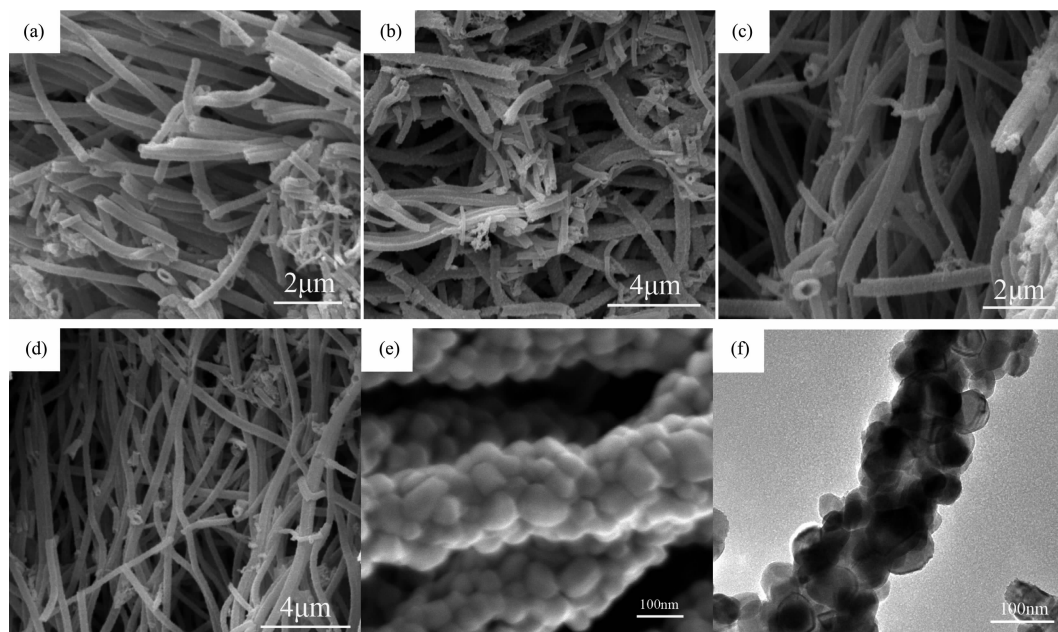


图 3 (a~c)纯 Co_3O_4 纳米纤维、20:1 和 20:3 样品的 SEM 图, (d~f) 20:2 样品 SEM 和 TEM 图

Fig.3 SEM images of pure Co_3O_4 nanofibers, 20:1 sample, 20:3 sample (a~c); SEM and TEM images of 20:2 sample (d~f)

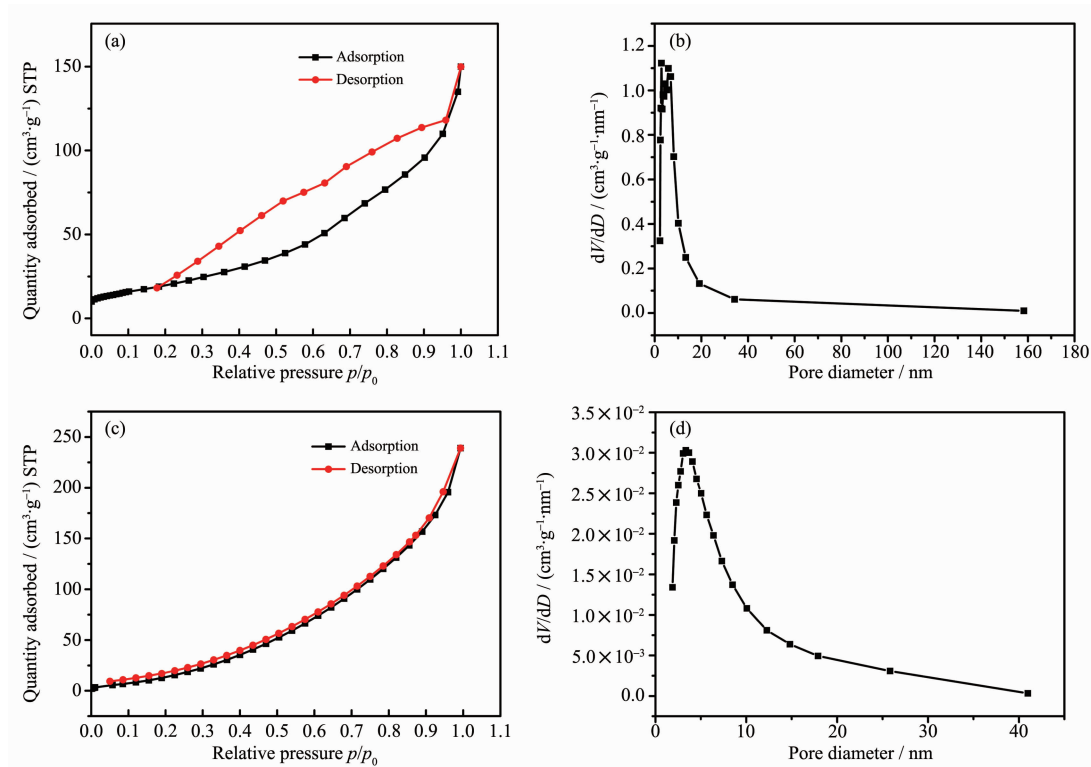


图 4 样品的等温 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线: (a,b) 纯 Co_3O_4 纳米纤维, (c,d) 20:2 样品

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of pure Co_3O_4 nanofiber (a, b) and 20:2 sample (c, d)

高。当相对压力较高时,吸附相对于脱附曲线存在滞后,则表明样品存在一定数量的介孔(2~50 nm),以及少量的大孔(>50 nm)。

F-Sorb2400 可以自动算出比表面积,一点法算

出的比表面积存在误差,Langmuir 适合单分子层计算比表面积,从图 4(a,c)可看出样品的等温吸附和脱附曲线属于 III 型,适合 BET 理论,据此可以求出纯 Co_3O_4 纳米纤维的 BET 比表面积为 $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而

20:2 样品的比表面积为 $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比图 4(b)和(d), 20:2 样品中纤维表面孔径分布以微孔、介孔比例较高, 不存在大孔, 吸附的平均孔径为约 14 nm ; 纯 Co_3O_4 纳米纤维表面以介孔为主, 并存在少量大孔。由图 4 可知, 20:2 样品表面的微孔、介孔比例高, 尺度分布范围宽($2 \sim 40 \text{ nm}$), 无大孔。这归因于氧化钴晶体界面处存在 Mn^{4+} 及其掺杂后形成的相关非晶结构, 这可以阻止因有机物燃烧形成大孔, 提高材料的结构稳定性, 并带来较大的比表面积。

2.2 样品的电化学性能

不同扫描速率下, 测得的纯 Co_3O_4 纳米纤维和复合纤维样品的循环伏安曲线如图 5。由曲线形状可以判断, 所有样品均基于赝电容方式储存能量, 呈现出清晰的氧化还原峰。当不断增大扫描速率时, 峰电流强度呈逐渐增强趋势, 但峰位偏移小。较小偏移意味着较好的可逆性和相同的氧化-还原机制。比较它们的循环曲线集成面积, 可见在相同扫描速率下, 20:2 样品面积最大(见图 5(c)), 有最大的比电容性能。

图 6(a~d)是纯 Co_3O_4 纳米纤维、20:1 样品、20:2 样品和 20:3 样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线。由公式

$$C = It / (m \Delta V) \quad (1)$$

式中 C 为电极材料的电化学质量比容量(单位为 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), I 为放电电流(A), t 为放电时间(s), m 为电极活性材料的质量(g), ΔV 为电位窗口区间(V), 计算得到在 $1, 2, 3, 4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 纯 Co_3O_4 纳米纤维的比电容分别为 $416, 393, 386, 348 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 20:1 样品的比电容分别为 $454, 414, 384, 364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 20:2 样品的比电容, 分别为 $585, 515, 475, 469 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 20:3 样品的比电容分别为 $429, 406, 381, 365 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

可见随电流密度增大, 被测样品比电容值均呈下降趋势, 且下降幅度逐步减小。 Mn^{4+} 掺杂样品的比电容均得到一定程度的提高, 且 20:2 样品比电容提升最明显。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 对比 4 个样品的比电容值, 可算得 20:1、20:2 和 20:3 样品比纯 Co_3O_4 纳米纤维的比电容分别提高 9.13% 、 40.63% 和 3.13% 。

进一步就 20:2 样品与纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维的循环伏安曲线进行对比分析。由图 7(a)所示, 在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 20:2 样品循环曲线面积显然大于纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维的循环曲线面积, 且 MnO_2 对应面积最小。图 7(b)是 20:2 样品、纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环充放电曲线。经过 500 圈循环之后, 20:2 样品电容保持率

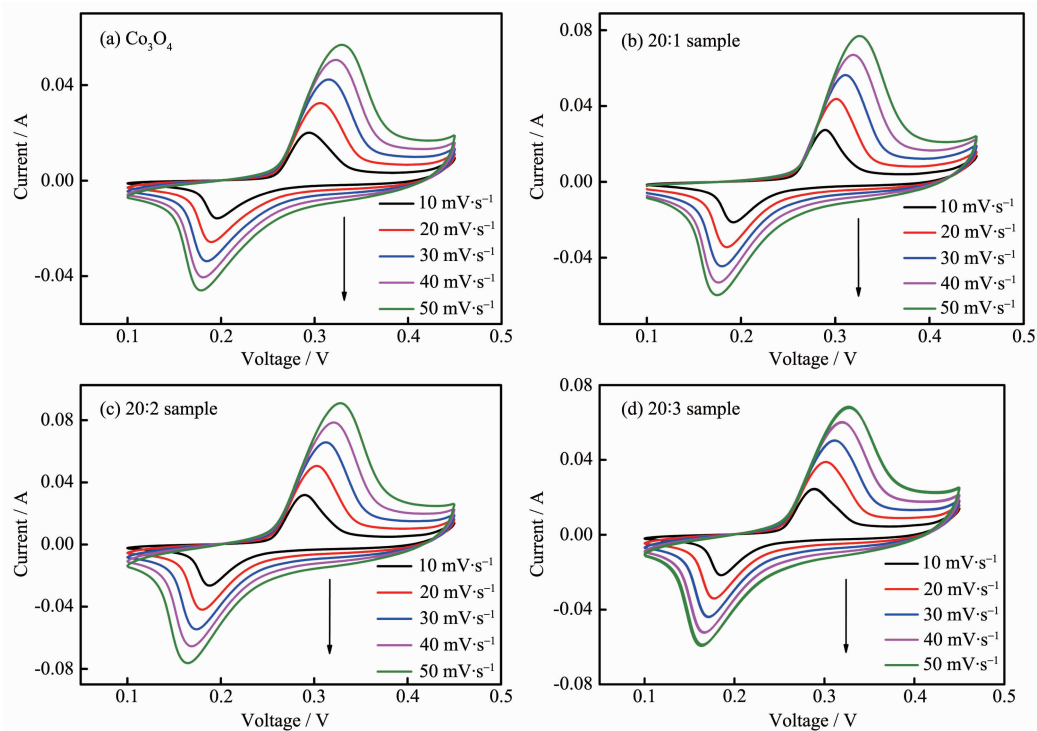


图 5 样品在不同扫描速率下的循环伏安曲线: (a) 纯 Co_3O_4 纳米纤维, (b) 20:1 样品, (c) 20:2 样品和 (d) 20:3 样品

Fig.5 CV curves of pure Co_3O_4 nanofibers (a), 20:1 sample (b), 20:2 sample (c), 20:3 sample (d) at different scan rates

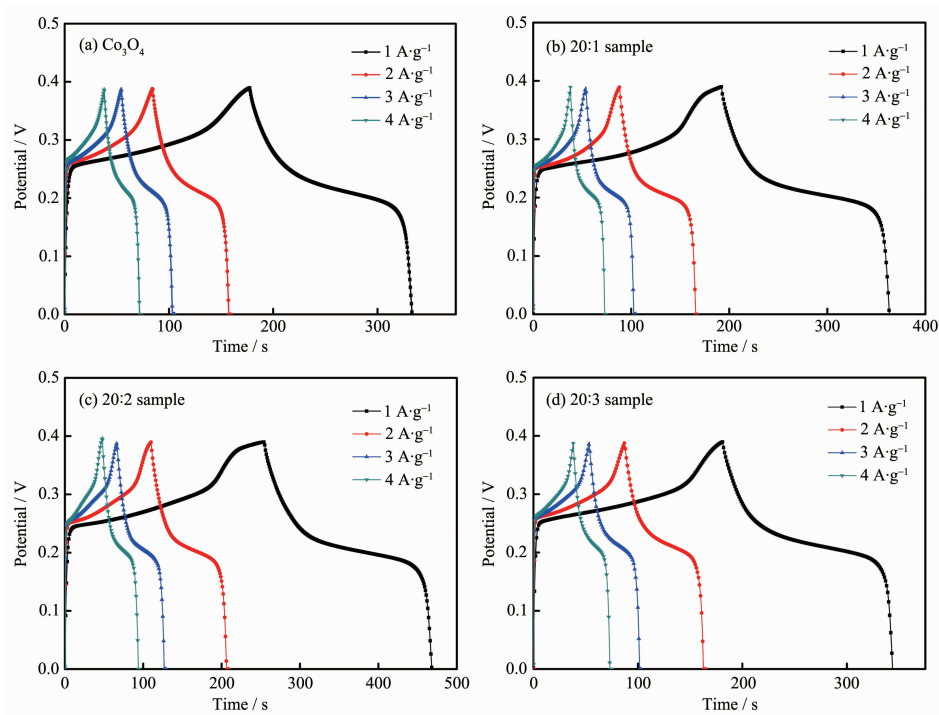


图 6 不同样品恒流充放电曲线: (a) 纯 Co_3O_4 纳米纤维, (b) 20:1 样品, (c) 20:2 样品和 (d) 20:3 样品

Fig.6 Charge-discharge curves of different electrodes: (a) pure Co_3O_4 nanofiber, (b) 20:1 sample, (c) 20:2 sample and (d) 20:3 sample

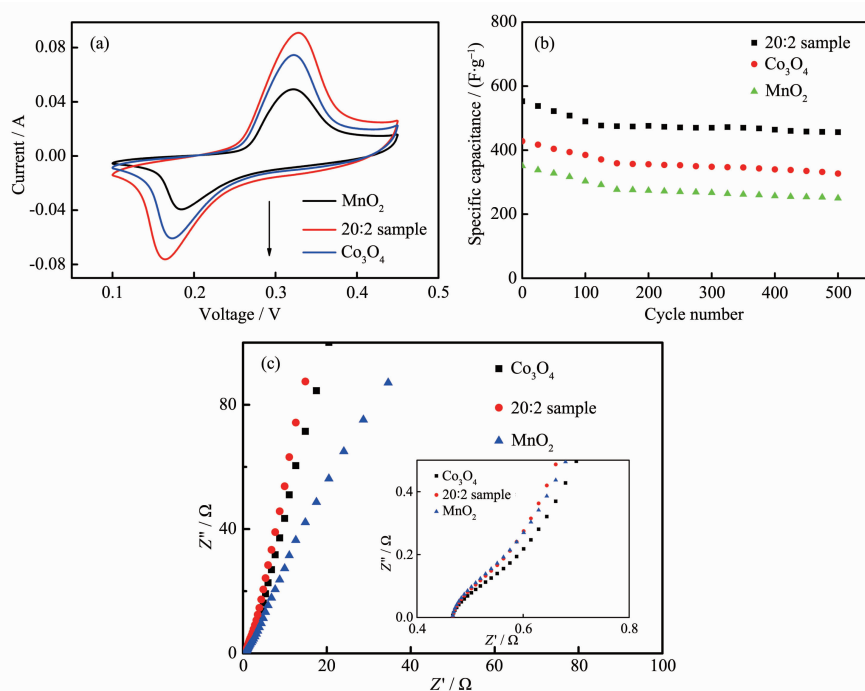


图 7 (a) 20:2 样品、纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下的循环伏安曲线; (b) 20:2 样品、纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环充放电性能; (c) 20:2 样品、纯 Co_3O_4 纳米纤维和纯 MnO_2 纳米纤维的交流阻抗谱

Fig.7 (a) CV curves for 20:2 sample, pure Co_3O_4 nanofibers and pure MnO_2 nanofibers at the scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) Cycling stability of Co:Mn=20:2 sample, pure Co_3O_4 nanofibers and pure MnO_2 nanofibers at a GCD current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, and (c) Nyquist plots of Co:Mn=20:2 sample, pure Co_3O_4 nanofibers and pure MnO_2 nanofibers, and the inset is enlarged view

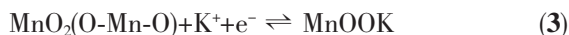
为 82.6%, Co₃O₄ 纳米纤维和 MnO₂ 纳米纤维的电容保持率分别为 76.4% 和 71.3%, 可见 20:2 样品电容保持率最高。

2.3 样品电化学性能的机理分析

每个 Co₃O₄ 分子内包含 1 个 Co²⁺ 原子和 2 个 Co³⁺ 原子。作为活性物质, Co₃O₄ 在 1 mol·L⁻¹ KOH 碱性介质中的电极反应^[19]为:



充/放电时, 对应的氧化还原过程为, $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$, 可见, Co₃O₄ 中 Co²⁺ 直接参与氧化-还原反应, 并发生价态改变, 这自然会影响 Co₃O₄ 结构稳定性, 也造成其实际比电容容量较低。若对 Co₃O₄ 纳米纤维进行 Mn⁴⁺ 掺杂, 前面指出, 在样品的界面处, 部分 Co²⁺ 被 Mn⁴⁺ 取代, Mn 与 O 结合, 形成 O-Mn-O 非晶结构。该结构也参与充放电过程^[20]:



而在(3)式反应中, Mn⁴⁺ 价态在反应前后保持不变。事实上循环伏安曲线(见图 5)已反映, 所有样品氧化还原峰位均相同, 说明即使 Mn⁴⁺ 掺杂的样品, 其氧化还原反应依然是 $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$, Mn⁴⁺ 没有参与该化学反应。

综合以上观测与分析, Mn⁴⁺ 掺杂 Co₃O₄ 能协同提高复合纤维的充放电容量和循环稳定性, 其原因可以归结为以下几方面: (1) Mn⁴⁺ 掺杂形成的 O-Mn-O 结构(MnO₂) 直接参与充放电, 并保持 Mn⁴⁺ 价态不变, 这促进了复合材料的结构稳定性; (2) Mn⁴⁺ 仅存在于界面处, 使得 O-Mn-O 结构客观上在 Co₃O₄ 晶粒表面, 形成界面维护层, 这会制约 Co²⁺ 因价态变化所带来的结构不稳定性的发展, 维护着 Co₃O₄ 晶粒结构稳定; (3) Mn⁴⁺ 进入 Co₃O₄ 晶粒间隙, 有助于复合纤维体内产生更多的缺陷活性位以及离子通道, 使得更多 Co²⁺ 参与充放电过程, 提高活性物质的反应效率。此外, 由图 7(c) 交流阻抗谱, 可以发现 20:2 样品、纯 Co₃O₄ 纳米纤维和纯 MnO₂ 纳米纤维的阻抗图谱相似, 且电子传导电阻相差不大(高频区呈半圆弧形, 半圆弧直径代表电子传导电阻, 直径越大电子传导电阻越大), 但在低频区, 20:2 样品的斜线的斜率大于纯 Co₃O₄ 纳米纤维和 MnO₂ 纳米纤维的斜率, 这表明复合纤维样品的离子扩散电阻小于纯氧化物样品的扩散电阻。这正是 Mn⁴⁺ 掺杂所带来的直接的积极效果。当然, 若增大 Mn⁴⁺ 离子在 Co₃O₄ 复合纳米纤维中的掺杂浓度, 可能会因为更多的富余 Mn⁴⁺ 离子不能进入 O-Mn-O 结构, 这反而会削弱复合材料的充

放电反应效率。若减小 Mn⁴⁺ 离子在 Co₃O₄ 纤维中的掺杂, 会不利于充分实现 Mn⁴⁺ 离子的掺杂效果, 即稳定 Co₃O₄ 结构并促进反应效率的提升。

3 结 论

采用静电纺丝法, 经 600 °C 煅烧, 制备出 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$ 分别为 20:1、20:2 和 20:3 的 3 种掺 Mn⁴⁺ 的 Co₃O₄ 复合纳米纤维。电化学性能测试结果显示, 样品均呈现出清晰的氧化还原峰, 其中 20:2 样品在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下, 有最大放电比电容, 容量达 585 F·g⁻¹。该样品经过 500 圈循环后, 比电容保持率达到 82.6%, 这明显优于纯的 Co₃O₄ 纳米纤维和纯 MnO₂ 纳米纤维。复合纤维电化学性能的改善主要归因于 Mn⁴⁺ 能通过取代表面 Co²⁺, 形成 O-Mn-O, 参与充放电过程, 并以非晶形式存在于 Co₃O₄ 界面上, 维护晶体结构稳定, 同时, Mn⁴⁺ 掺杂产生更多的离子通道, 有利于减少离子扩散电阻。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Feng H, Wu X B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, **34**(11):4889-4899
- [2] Zhang F, Yuan C Z, Lu X J, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **203**:250-256
- [3] HUANG Guo-Yong(黄国勇), XU Sheng-Ming(徐盛明), YANG Yue(杨越), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(10):1693-1703
- [4] LI Si-Heng(李四横), LIU Qing-He(刘庆鹤), QI Li(齐力), et al. *Chin. J. Anal. Chem.*(分析化学), **2012**, **40**(3):339-346
- [5] Wang R, Qi J Q, Sui Y W, et al. *Mater. Lett.*, **2016**, **184**:181-184
- [6] Liang Y R, Yang Y Y, Hu Z G, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, **11**(5):4092-4109
- [7] Wang S S, Li Q H, Chen M, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **215**:473-482
- [8] Ni J P, Lu W C, Zhang L M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(1):54-60
- [9] Zuo L X, Jiang L P, Abdel-Halim E S, et al. *Ultrason. Sonochem.*, **2017**, **35**:219-225
- [10] Ke B, Wang J X, Li D R, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2017**, **28**:418-425
- [11] Venkateswarlu P, Umeshbabu E, Kumar U N, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **503**:17-27
- [12] Feng M Y, Zhang G W, Du Q H, et al. *Ionics*, **2017**, **23**:1637-1643
- [13] Liu J P, Jiang J, Cheng C W, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**

- (18):2076-2081
- [14]Su L H, Wang Y, Sha Y F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**656**: 585-589
- [15]Huang M, Zhang Y X, Li F, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **252**:98-106
- [16]SUN Li-Ping(孙丽萍), ZHAO Hui(赵辉), WANG Wen-Xue (王文学), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(4):757-762
- [17]Hou D, Tao H S, Zhu X Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**419**: 580-585
- [18]Nguyen V H, Charmaine L, Neuyen H N, et al. *Mater. Lett.*, **2017**,**208**:102-106
- [19]Du H H, Zhou C, Li H, et al. *New J. Chem.*, **2017**,**41**:5161-5167
- [20]Benhaddad L, Makhloufi L, Messaoudi B, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2011**,**27**(7):585-593