

Ni-Mn 氧化物纳米空心球的制备及其电化学性能研究

刘晓雨¹, 陈飞^{2*}

(1.合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009;
2.衢州华海新能源科技有限公司,浙江衢州 324000)

摘要:以碳球为模板,通过吸附过渡金属阳离子在空气下煅烧后制备 Ni-Mn 氧化物纳米空心球。利用 XRD、FESEM、TEM 以及 HRTEM 对样品的形貌、结构等进行表征,并利用电化学工作站对样品的电化学性能进行测试。结果表明,Ni-Mn 氧化物纳米空心球具有较大的比容量,电流密度为 1 A/g 时的比容量为 592 F/g;电流密度为 20 A/g 时比容量仍有 418 F/g。5 A/g 电流密度下循环 1 000 次容量保持率为 92.8%,具有良好的电化学性能。

关键词:模板法;金属氧化物;空心球;超级电容器

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0191-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.038

Synthesis of Ni-Mn oxide hollow nanospheres and study on their electrochemical performance

LIU Xiao-yu¹, CHEN Fei^{2*}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2.Quzhou Huahai New Energy Technology Co., Ltd., Quzhou 324000, China)

Abstract: Ni-Mn oxide hollow nanospheres are synthesized by calcination of carbon spheres template that has adsorbed transition metal ions. Morphology and structure of the samples are characterized by XRD, FESEM, TEM and HRTEM. Electrochemical properties of the sample are tested by electrochemical workstation. It is shown that Ni-Mn oxide hollow nanospheres have higher specific capacity, with a specific capacity of 592 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹, and they still remain a specific capacity at 418 F·g⁻¹ at a current density of 20 A·g⁻¹. Their capacity retention is 92.8% after 1 000 cycles at a current density of 5 A·g⁻¹. In short, Ni-Mn oxide hollow nanospheres have good electrochemical performance.

Key words: template method; metal oxide; hollow spheres; supercapacitors

近年来,随着科技的不断发展,人们对能源需求的日益增加,现存的传统化石燃料已经满足不了全球经济发展的需求。因此,发展绿色无污染的可持续新能源迫在眉睫,这是应对能源日益枯竭以及环境污染问题的必然选择,对可持续发展具有十分深远的意义^[1-3]。在新能源领域离不开储能,因此储能装置扮演了不可或缺的角色。超级电容器是一种新型储能器件,具有充放电时间快、循环寿命长、功率密度大等优点^[4-7],是前景广泛的储能设备之一。超级电容器按照储能机理可分为双电层电容器和赝电容器。与碳材料相比,过渡金属氧化物具有更高的理论容量,因此常被用作超级电容器的电极材料,如 RuO₂^[8-9]、NiO^[10-12]、MnO₂^[13-15]、NiCo₂O₄^[16-17]等。镍、锰等过渡金属的氧化物因其价格低廉、对环境友好等优点近年来被广泛研究。通过材料结构的设计能够制备具有空心结构的过渡金属氧化物。空

心结构的材料通常比表面、孔隙率较大,结构和性能联系十分密切,该结构有利于提高材料的电化学性能^[18],因此制备具有空心结构的过渡金属氧化物具有较好的应用前景。

笔者以碳球为模板,采用简单的模板法吸附过渡金属阳离子,在空气下煅烧后制备了 Ni-Mn 氧化物纳米空心球。电化学测试结果表明,Ni-Mn 氧化物纳米空心球具有良好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 碳球模板的制备

称取 16 g 蔗糖,加入 120 mL 的蒸馏水,搅拌均匀得到澄清透明的溶液。然后将溶液转移至 150 mL 的特隆釜中,水热条件下 190℃ 保持 2 h。自然冷却至室温后,用离心机收集棕色粉末,用蒸馏水和乙醇各洗涤几次,放入烘箱中 70℃ 条件下干

收稿日期:2020-03-12;修回日期:2020-11-18

作者简介:刘晓雨(1994-),女,硕士研究生,主要从事超级电容器电极材料的研究,lrliuxiaoyu@163.com;陈飞(1989-),男,博士,工程师,主要从事电极材料的研究,通讯联系人,chenfei110653@126.com。

燥 10 h。

1.2 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的制备

称取上述合成的碳球 0.1 g, 加入 60 mL 氯化镍 (0.05 mol/L) 和 10 mL 氯化锰 (0.05 mol/L), 超声分散 30 min, 转入三口烧瓶中 40°C 条件下加热搅拌 12 h。冷却至室温后用离心管收集, 用蒸馏水和乙醇洗涤后离心, 放入烘箱中烘干得到棕色前驱体。将前驱体放入电阻炉中, 在 600°C、1°C/min 的升温速率下煅烧 2 h, 最终得到 Ni-Mn 氧化物纳米空心球。

1.3 电极的制备及电化学性能测试

将合成的样品 (活性物质)、乙炔黑以及 PTFE (粘结剂) 按照 8:1:1 的质量比混合, 以适量乙醇为溶剂, 充分超声混合之后放入真空干燥箱中干燥, 然后利用辊压机进行均匀压片, 切成 1 cm×1 cm 的电极片, 置于真空干燥箱中 80°C 条件下干燥 6 h。将干燥好的电极片与泡沫镍压合, 得到超级电容器电极。

在电化学工作站 (CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司生产) 上, 采用循环伏安法 (CV) 和恒电流充放电法 (GCD) 对制备的样品进行电化学性能测试。在三电极体系下, 以 Hg/HgO 电极为参比电极, Pt 片电极为对电极, 以 6 mol/L KOH 水溶液为电解质。由充放电曲线可计算出电极材料的比容量:

$$C = I\Delta t / m\Delta V$$

其中: C 为比容量, F/g; I 为放电电流, A; t 为放电时间, s; m 为电极材料活性物质的质量, g; V 为测试的电压窗口, V。

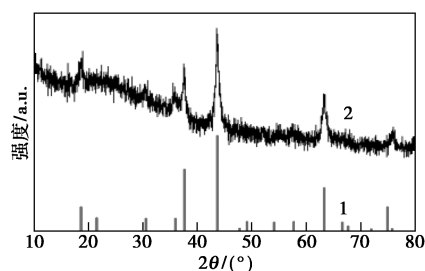
1.4 产物的表征

利用日本岛津公司生产的 D/max- γ B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试制备样品的晶体结构, Cu K α 为辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 80 mA ($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$)。利用场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi SU8020 型) 对产物的形貌进行表征。利用透射电镜 (TEM, JEM-1400flash 型) 和高分辨透射电镜 (HRTEM, JEM-2100F 型) 对 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的结构进行研究。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

为了研究样品的晶体结构, 利用 X 射线衍射仪对样品进行了表征。Ni-Mn 氧化物纳米空心球的 XRD 图如图 1 所示。



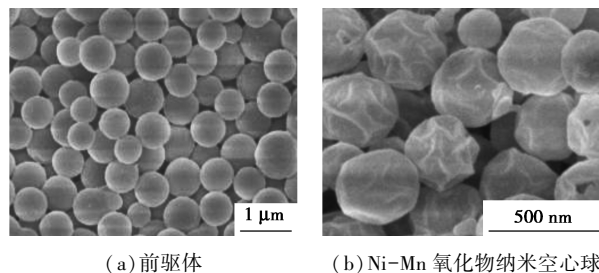
1—JCPDS No.42-0479; 2—Ni-Mn 氧化物纳米空心球

图 1 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的 XRD 图

由图 1 中可以看出, 样品的衍射峰与立方相的 Ni_6MnO_8 (JCPDS No.42-0479) 对应一致, XRD 图中没有出现其他杂相, Ni_6MnO_8 2θ 在 18.5°、35.8°、37.5°、43.5°、63.3° 和 75.9° 处的衍射峰分别对应于 (111)、(311)、(222)、(400)、(440)、(622) 晶面。

2.2 样品的 FESEM 分析

为了研究样品的形貌, 利用场发射扫描电子显微镜对样品进行了测试, 结果如图 2 所示。



(a) 前驱体

(b) Ni-Mn 氧化物纳米空心球

图 2 前驱体及 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的 FESEM 图

由图 2(a) 中可以看出, Ni-Mn 氧化物纳米空心球的前驱体为大小比较均匀的纳米球, 形貌与碳球基本一致。由图 2(b) 中可以看出, Ni-Mn 氧化物纳米空心球的大小约为 300 nm, 形貌较为均一, 分散性较好。

2.3 样品的 TEM 分析

Ni-Mn 氧化物纳米空心球的 TEM 图及元素分布图如图 3 所示。

由图 3(a) 中可以看出, Ni-Mn 氧化物纳米空心球为空心结构, 样品为单层纳米空心球, 形貌较为均一, 大小为 300 nm 左右, 与场发射扫描照片的大小对应一致。由图 3(b) 中可以看出, 晶面间距为 0.24 nm, 对应于立方晶型的 Ni_6MnO_8 (JCPDS No.42-0479) 的 (222) 晶面。由图 3(c) 中可以看出, Ni-Mn 氧化物纳米空心球中有 3 个较为明显的衍射环, 说明样品的多晶特征, 衍射环分别对应于 Ni_6MnO_8 的 (222)、(440) 和 (400) 晶面。由图 3(e) ~ 图 3(g) 中可以看出, Ni、Mn、O 元素的分布较为均匀。

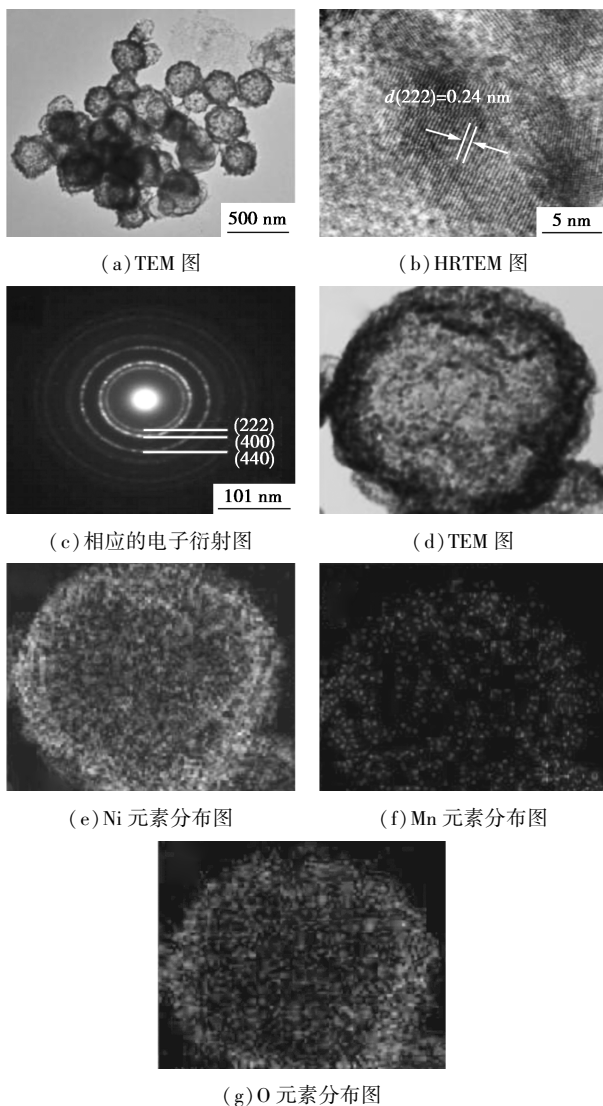
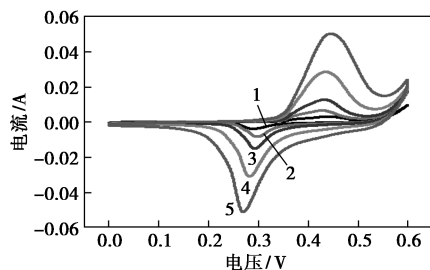


图 3 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的 TEM 图及元素分布图

2.4 样品的电化学及循环性能测试

为了研究样品的电容性能,在三电极体系下对样品进行了电化学测试。Ni-Mn 氧化物纳米空心球在不同扫描速度下(5、10、20、50、100 mV/s)的循环伏安曲线如图 4 所示。

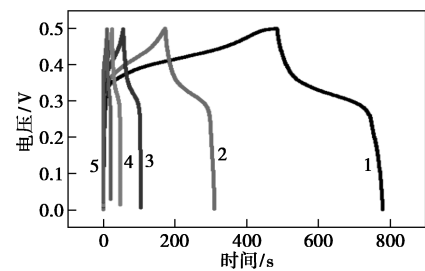


1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—50 mV/s; 5—100 mV/s

图 4 Ni-Mn 氧化物纳米空心球在不同扫速下的循环伏安曲线

由图 4 中可以看出,在参比电极为 Hg/HgO 电极,电解液为 6 mol/L KOH 水溶液的条件下,在电压窗口在 0~0.6 V 可以看出明显的氧化还原峰,证明样品的法拉第电容行为。

Ni-Mn 氧化物纳米空心球在不同电流密度下的恒流充放电图如图 5 所示。



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—5 A/g; 4—10 A/g; 5—20 A/g

图 5 Ni-Mn 氧化物纳米空心球的恒流充放电图

由图 5 中可以看出,通过放电时间可以计算出电极材料在不同电流密度下样品的比容量。在 1、2、5、10、20 A/g 电流密度下的比容量分别为 592、551、498、462、418 F/g,具有较高的比容量。当电流密度达到 20 A/g 时,与 1 A/g 电流密度下的比容量相比,容量保持率达到 70.6%。

Ni-Mn 氧化物纳米空心球的循环性能图如图 6 所示。

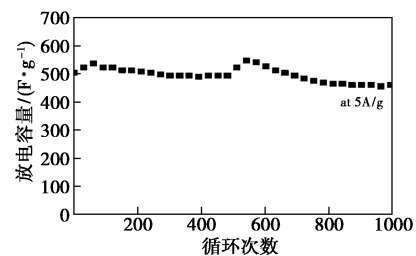


图 6 Ni-Mn 氧化物纳米空心球循环性能图

由图 6 中可以看出,在电流密度为 5 A/g 下,循环充放电 1 000 次后, Ni-Mn 氧化物纳米空心球的容量保持率达到 92.8%,循环性能较好。总之, Ni-Mn 氧化物纳米空心球具有良好的电化学性能。其良好的电化学性能与其空心结构有关,该结构有助于电解质离子的快速扩散及电子的传输,有助于性能的提高。

3 结论

以碳球为模板,通过吸附过渡金属阳离子并在空气下煅烧后制备了 Ni-Mn 氧化物纳米空心球,通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、透射电

子显微镜以及高分辨透射显微镜对样品进行了表征。利用电化学工作站对样品的电化学性能进行了测试,结果表明,Ni-Mn 氧化物纳米空心球在 1 A/g 的电流密度下比容量为 592 F/g; 电流密度达到 20 A/g 时的比容量仍有 418 F/g。在电流密度为 5 A/g 下,循环 1 000 次容量保持率为 92.8%。其良好的电化学性能与其多层空心的结构有关,空心结构有助于电解质离子的快速扩散及电子的传输。Ni-Mn 氧化物纳米空心球作为电极材料在超级电容器上有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Leggett J.A guide to the Kyoto protocol:A treaty with potentially vital strategic implications for the renewables industry[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,1998,2(4):345-351.
- [2] Hoffert M I, Caldeira K, Benford G, et al. Advanced technology paths to global climate stability:Energy for a greenhouse planet[J]. Science,2002,298(5595):981-987.
- [3] Béguin F, Presser V, Balducci A, et al. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors[J]. Advanced Materials,2014,26(14):2219-2251.
- [4] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage:The merging of battery and supercapacitor chemistries[J]. Chemical Society Reviews,2015,44(7):1777-1790.
- [5] Shao Y, El-Kady M F, Sun J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. Chemical Reviews,2018,118(18):9233-9280.
- [6] 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.
- [7] Sun Z, Huang F, Sui Y, et al. Cobalt oxide composites derived from zeolitic imidazolate framework for high-performance supercapacitor electrode[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2017,28(18):14019-14025.
- [8] Wu Z S, Wang D W, Ren W, et al. Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors[J]. Advanced Functional Materials,2010,20(20):3595-3602.
- [9] Subramanian V, Hall S C, Smith P H, et al. Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material[J]. Solid State Ionics,2004,175(1-4):511-515.
- [10] Yan X Y, Tong X L, Wang J, et al. Rational synthesis of hierarchically porous NiO hollow spheres and their supercapacitor application[J]. Materials Letters,2013,95:1-4.
- [11] Ren B, Fan M, Liu Q, et al. Hollow NiO nanofibers modified by citric acid and the performances as supercapacitor electrode [J]. Electrochimica Acta,2013,92:197-204.
- [12] Yang Z, Xu F, Zhang W, et al. Controllable preparation of multi-shelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application [J]. Journal of Power Sources,2014,246:24-31.
- [13] Qu Q, Zhang P, Wang B, et al. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors [J]. Journal of Physical Chemistry C,2009,113(31):14020-14027.
- [14] Yu Z, Duong B, Abbitt D, et al. Highly ordered MnO₂ nanopillars for enhanced supercapacitor performance [J]. Advanced Materials,2013,25(24):3302-3306.
- [15] Ming B, Li J, Kang F, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of birnessite-type MnO₂ nanospheres as supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Power Sources,2012,198:428-431.
- [16] Li J, Xiong S, Liu Y, et al. High electrochemical performance of monodisperse NiCo₂O₄ mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2013,5(3):981-988.
- [17] Zhu Y, Ji X, Yin R, et al. Nanorod-assembled NiCo₂O₄ hollow microspheres assisted by an ionic liquid as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. RSC Advances,2017,7(18):11123-11128.
- [18] Ren H, Yu R. Hollow multi-shelled structures for energy conversion and storage applications [J]. Inorganic Chemistry Frontiers,2019,6:2239-2245. ■

科莱恩 CATOFIN™ 催化剂再次中标宁波金发丙烷脱氢项目

2021年1月5日,科莱恩宣布获得宁波金发新材料有限公司的一份合同,为其两套新建丙烷脱氢(PDH)装置以及一套于2014年开车的现有PDH装置换剂提供CATOFIN催化剂和发热材料(HGM)。该项目是科莱恩与其长期工艺技术合作伙伴鲁姆斯技术(Lummus Technology)的合作成果。

科莱恩催化剂业务中国区副总裁陈志鹏表示:“能与我们的合作伙伴鲁姆斯技术一起被宁波金发再次选中,用于其开创性的新项目,对此我们倍感荣幸。这一持续增长的需求要归功于CATOFIN卓越的运行可靠性,以及其经证实超越设计产能的实际生产能力。”

CATOFIN是一种全球领先的用于生产丙烯等烯烃的催化剂技术。该工艺技术采用科莱恩催化剂和发热材料(HGM),在有利于热力学平衡的反应压力和温度下运行,

以实现丙烷制丙烯的最高转化率,同时降低投资和运营成本。

HGM是由科莱恩专门研发的一种创新型金属氧化物,可显著提高Catofin装置的选择性和产量。HGM材料与催化剂一同装入催化剂床层,产生热量并驱动脱氢反应。这不仅能提升产量、降低能耗,同时也减少了排放。

“几年前,我们成为首家采用HGM与CATOFIN催化剂相结合技术的PDH用户。自开车运行以来,催化剂的寿命与其他技术相比延长了40%。”宁波金发董事长兼总经理杨楚周表示,“该新建PDH项目是我司重大分段投资项目的一部分,运行可靠性、生产率和催化剂寿命对于我们至关重要,因此我们决定再次选择科莱恩和鲁姆斯技术的CATOFIN工艺和催化剂。”(何玮)