

磷酸根掺杂 MnFe_2O_4 及其赝电容特性

费明婕¹, 张任平², 朱归胜¹, 俞兆喆¹, 颜东亮¹

(1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004; 2. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

摘要: 采用水热法先合成 MnFe_2O_4 (MFO), 然后通过与 PH_3 反应制备了磷酸根离子掺杂的 MnFe_2O_4 (PMFO), 以提高它的电化学性能。研究表明, 磷酸根掺杂不仅增大了 MnFe_2O_4 的比表面积, 也增加了材料的电导性。在 1 A/g 电流密度下, PMFO 比容量为 750 F/g, 与 MFO 相比, 比电容提高了近 70%, 同时循环稳定性也得到了极大改善。以 PMFO 为正极、活性碳为负极的非对称超级电容器(ASCs), 在功率密度为 2.7 kW/kg 时, 能量密度达到 168.8 Wh/kg。因此, PMFO 是有极大应用前景的超级电容器电极材料。

关键词: MnFe_2O_4 ; 磷酸根; 掺杂; 超级电容器

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation and Pseudocapacitive Properties of Phosphate Ion-doped MnFe_2O_4

FEI Mingjie¹, ZHANG Renping², ZHU Guisheng¹, YU Zhaozhe¹, YAN Dongliang¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance, the phosphate ion doped MnFe_2O_4 (PMFO) was synthesized by a hydrothermal method combined with a subsequent phosphatization treatment. Both the specific surface area and electrical conductivity of electrode material are improved by the phosphate ion functionalization. Furthermore, the specific capacitance is 750 F/g at 1 A/g for PMFO, which is almost 1.7% higher than that of MFO. Besides, the cyclic stability of PMFO electrode is also improved. The asymmetric supercapacitors (ASCs) assembled by positive electrode PMFO and activated negative electrode carbon (AC) display an ultrahigh energy density of 168.8 Wh/kg at a power density of 2.7 kW/kg. The PMFO is demonstrated as a promising electrode material for supercapacitor applications.

Key words: MnFe_2O_4 ; phosphate ion; doping; supercapacitor

超级电容器具有高功率密度, 是新一代高效的储能装置, 其中电极材料对超级电容器的发展至关重要^[1-2]。作为重要的电极材料, 过渡金属氧化物因其丰富的资源储量和易于制备等优点而得到了广泛研

究^[3-5]。在众多过渡金属氧化物电极材料中, MnFe_2O_4 (MFO)具有高理论容量、环境友好及低成本等优势, 成为关注的重点^[6]。然而 MFO 仍然存在较低的电导率、电化学活性低等不足, 限制了它的实际

收稿日期: 2020-01-09; 收到修改稿日期: 2020-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51974098, 51564006, 51764011, 21805055); 广西自然科学基金(2017GXNSFDA198021, AA17204063, AD19110077)

National Natural Science Foundation of China (51974098, 51564006, 51764011, 21805055); Natural Science Foundation of Guangxi (2017GXNSFDA198021, AA17204063, AD19110077)

作者简介: 费明婕(1995-), 女, 硕士研究生。E-mail: mjfyjs@163.com

FEI Mingjie(1995-), female, Master candidate. E-mail: mjfyjs@163.com

通讯作者: 颜东亮, 教授。E-mail: dlyan@guet.edu.cn

YAN Dongliang, professor. E-mail: dlyan@guet.edu.cn

应用^[7-8]。近年来,为了改善这些问题,人们通过采用复合导电性高的材料来提高 MFO 的电化学性能。例如,Lei 等^[7]合成了 $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$, 在 1 A/g 电流密度下比容量可达到 605 F/g; Tran 等^[5]报道了 MFO 复合 PPy 电极材料,在 0.5 A/g 电流密度下达到 66.1 F/g 的比容量。尽管有了这些进展,但要实现对 MFO 的实际应用仍然需要进一步努力。

近期, Lu 等^[9]报道了磷酸根功能化的 Co_3O_4 纳米阵列,降低了 Co_3O_4 在电化学过程中电荷转移的阻力、增加了表面活性位点,进一步提高了材料的反应活性和赝电容性能。Yu 等^[10]报道了氮掺杂的 Co_3O_4 纳米阵列,通过磷酸根离子功能化提升了材料的电化学性能; Bu 等^[11]报道了掺杂磷的 Fe_2O_3 材料,通过掺杂磷增加了材料的活性位点,提升了材料的催化性能。Kang 等^[12]报道了磷酸根掺杂 TiO_2 纳米阵列材料,通过掺杂改善了材料的循环稳定性。这些研究表明:通过引入磷酸根,构建材料的缺陷并产生足够的电化学活性位点,可以改善并提升材料的电化学性能^[13-15]。

基于前期这些研究,本研究探索通过对 MnFe_2O_4 材料进行磷酸根掺杂,比较掺杂前后材料的物理性能变化,并对掺杂前后活性物质的超级电容特性进行研究,为超级电容器电极材料的深入研究与应用提供支持。

1 实验方法

1.1 MFO 的制备

分别称取 3.5 mmol 硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、7 mmol 硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、0.3 g NH_4F 和 0.3 g 尿素溶解于 50 mL 去离子水中,再缓缓加入 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 13,搅拌 30 min 后,再将混合物移至不锈钢高压反应釜内,180 °C 水热反应 12 h,待冷却至室温后将沉淀物用去离子水和乙醇反复离心清洗,70 °C 干燥后即得到 MnFe_2O_4 。

1.2 PMFO 的制备

取 1 g 次磷酸钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$)与 2 g MnFe_2O_4 充分混合,再将混合物在氢氩混合气下于 230 °C 退火处理 1 h。

1.3 材料的表征

采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Tecnai-450 型扫描电子显微镜(SEM)对所制备的材料进行物相检测及形貌观察;使用 Thermo K-Alpha+型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)对样品的元素组成及化学价态等进行分析,并运用 XPS Peak 软件对数据进行分峰、拟合;采用 Micromeritics

ASAP2020 型 N_2 吸脱附仪测量材料比表面积。

1.4 电极的制备与电化学性能的测试

PMFO/MFO、乙炔黑和聚四氟乙烯按照质量比 8 : 1 : 1 混合,加入无水乙醇研磨混合后获得电极浆料,并将浆料均匀涂敷在泡沫镍上。活性物质负载量约为 2.5 mg/cm²。在室温条件下进行电化学测试,使用 CHI660E 电化学工作站构建三电极体系,其中对电极与参比电极分别为铂电极和氧化汞电极,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液,电位窗口为 0~0.6 V (vs. Hg/HgO),测试电化学阻抗(EIS)的频率为 0.01~100000 Hz,最大振幅为 5 mV。根据公式(1)计算电极比容量(I 为放电电流, Δt 放电时间, m 活性物质质量)。分别根据公式(2, 3)计算电极的能量密度和功率密度。

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1(a)为 PMFO 和 MFO 的 XRD 图谱($2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$),从图中可知, $2\theta=17.9^\circ, 29.5^\circ, 34.4^\circ, 36.4^\circ, 42.4^\circ, 56.0^\circ, 61.3^\circ, 61.5^\circ, 72.7^\circ$ 和 73.7° 的衍射峰与 MnFe_2O_4 标准卡片的衍射峰(PDF#38-0430) (111)、(202)、(311)、(222)、(400)、(333)、(404)、(440)、(533)和(622)晶面对应,说明所得产物为 MnFe_2O_4 晶相。但对比 MFO 和 PMFO 的 XRD 图谱发现,掺杂后的衍射峰的强度明显减弱,且峰位向右偏移,半峰宽变宽(图 1(a)中插图),这可能是由于引入了磷酸根离子后致使材料的正负电荷分布发生变化,进而导致材料的晶格间距减小^[16-17]。

从 SEM 的观察结果(图 1(b))可以看出, MFO 为多边形的颗粒形貌,大小为 300~500 nm;当磷酸根离子掺杂后(图 1(c)),颗粒表面出现大量的凸起,并且边缘模糊,这是由于掺杂离子由外向里渗透较慢,发生了柯肯达尔效应,最终导致粉体颗粒的表面发生变化^[9,18-19]。同时,通过对掺杂前后的粉体进行比表面测试,发现 PMFO 的 BET 比表面积为 23.4 m²/g,远大于 MFO(13.5 m²/g)的比表面积,说明通过磷酸根离子掺杂后,材料的比表面积增大。比表面积的增大有利于增大电化学反应过程中材料与电解液之间的接触面积,提升材料的利用率,从而

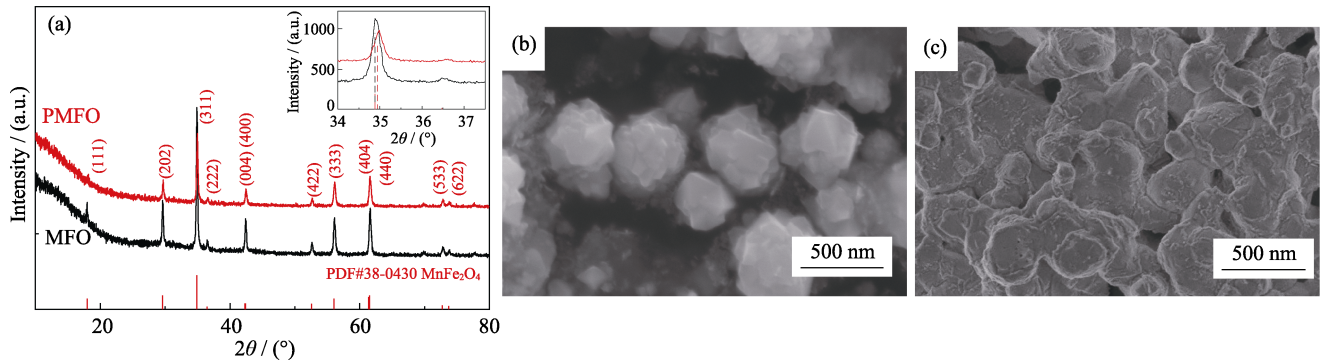
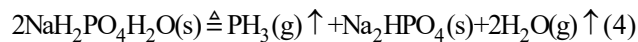


图 1 MFO 及 PMFO 的 XRD 图谱(a)、MFO (b)及 PMFO (c)的扫描电镜照片
Fig. 1 XRD patterns of MFO and PMFO (a), and SEM images of MFO (b) and PMFO (c)

提高活性物质的电化学性能^[20]。

2.2 XPS 表征

图 2 为掺杂前后材料表面的 XPS 分析结果。从图 2(a)可以看出, PMFO 在 132.55 eV 出现了 P2p 峰, 并且从图 2(b)中可以划分出结合能为 133.71 和 132.92 eV 的 PO₃⁻和 H₂PO₄⁻峰, 证实在 MFO 表面存在多种形式的磷酸根; 从图 2(c)可以看出, O1s 的各分峰强度有所改变, 并且可以划分出结合能为 531.6 eV 的 PO₃⁻峰, 进而证实了 PO₃⁻存在于 MFO 表面。由于次磷酸钠在一定温度下会分解(式(4)), 其中水蒸气在管内充分流动, 进而使 MFO 被 PH₃ 还原成 MnFe₂O_{4-x} 和 H₃PO₄(式(5)), 覆盖在 MFO 表面。



通过上述结果证实磷酸根离子(H₂PO₄⁻、PO₃⁻)被成功掺入 MFO。由于磷酸根离子的掺杂使材料表面发生晶格缺氧, 在电化学反应过程中更容易发生价态的转变, 进而加速了氧化还原反应^[21]。

2.3 材料的电化学性能分析

图 3(a)为 MFO 和 PMFO 在电压窗口为 0~0.6 V, 扫描速率为 10 mV/s 的循环伏安(CV)曲线图。对比 CV 曲线可以看出, 材料均出现明显的氧化还原峰, 表明材料具有法拉第赝电容特性。另外, 掺杂后电

极的氧化还原峰的强度增大, 表明磷酸根掺杂后, 电极材料储存电荷的能力得到提高。在 1 A/g 的电流密度下, 通过公式(1)计算得出 MFO 与 PMFO 的比容量分别为 442、750 F/g, 这说明在通过简单的磷酸根离子掺杂后, 材料的比容量提高了近 70% (图 3(b))。阻抗分析(EIS)曲线由代表高频区的半圆弧和代表低频区的直线组成, 其中高频曲线的直径代表了电荷转移的阻抗, 低频曲线代表了材料表面的电化学反应^[22]。从实验数据可知 PMFO 的高频区曲线半圆直径更小(图 3(c)), 并且低频区曲线更接近 90°, 说明在电化学反应过程中离子具有更快的迁移速率^[23], 可以认为掺杂磷酸根提高了材料的电导。图 3(d)为电极循环曲线图, 经过 2000 次循环后, MFO 与 PMFO 电极容量保持率分别为初始比容量的 52% 与 86%, 说明掺杂后电极材料的循环稳定性也得到了改善。除此之外, 电流密度从 1 A/g 增加到 10 A/g, PMFO 的比容量维持率为 61.7%, 相同条件下 MFO 的比容量维持率仅为 50.1% (图 3(e)), 说明掺杂后 MFO 的倍率性能得到提高。其原因可能是掺杂磷酸根提高了电极材料的电导性^[18]。

2.4 应用性能表征

为了研究 PMFO 电极材料的实用性, 将 PMFO 和 AC 分别作为正极、负极材料组装成非对称超级电容器(ASC) (图 4(a~b))。在 1 A/g 电流密度下,

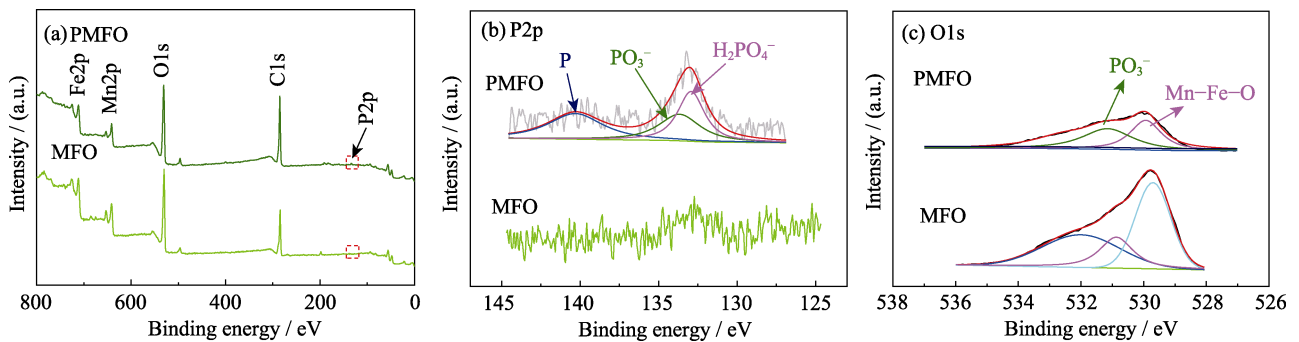


图 2 掺杂前后样品的全谱图(a)、P2p (b)和 O1s (c)的 XPS 图谱
Fig. 2 Survey (a), P2p(b) and O1s (c) of XPS spectra for MFO and PMFO

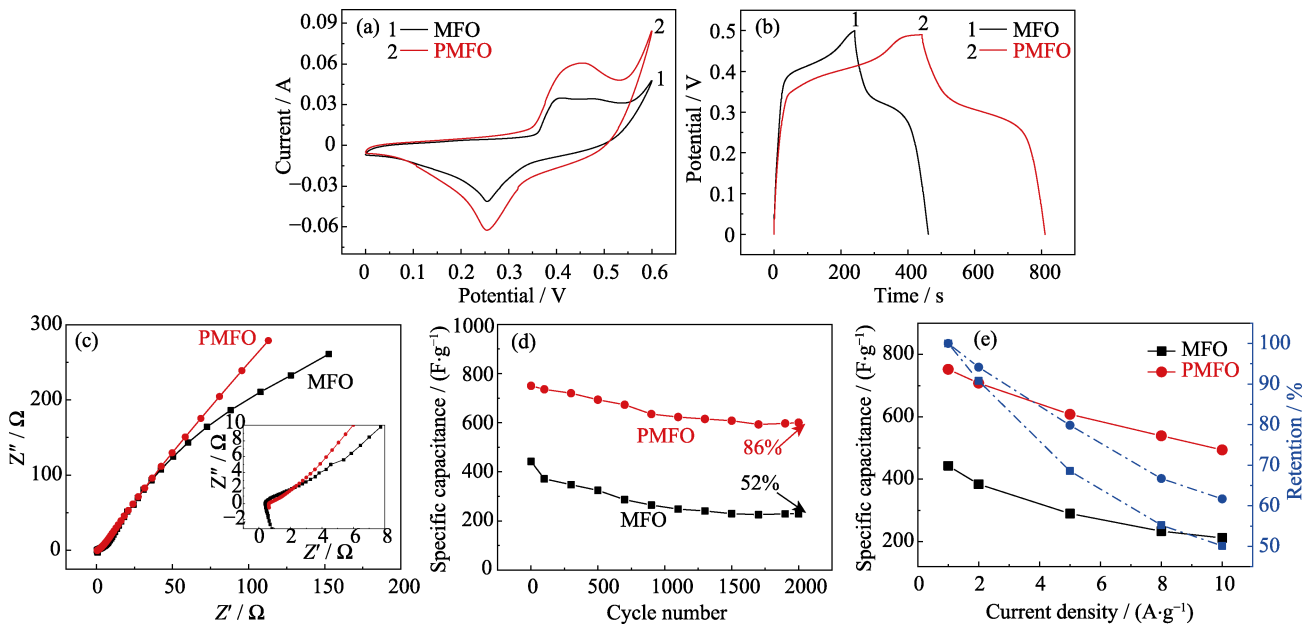


图 3 MFO 和 PMFO 的循环伏安(a)、恒流充放电(b)、阻抗分析(c)、循环寿命(d)和比容量与库伦效率(e)的电化学性能
Fig. 3 CV (a), CP (b), EIS (c), cycle life, (d) specific capacitance and coulombic efficiency (e) curves for MFO and PMFO

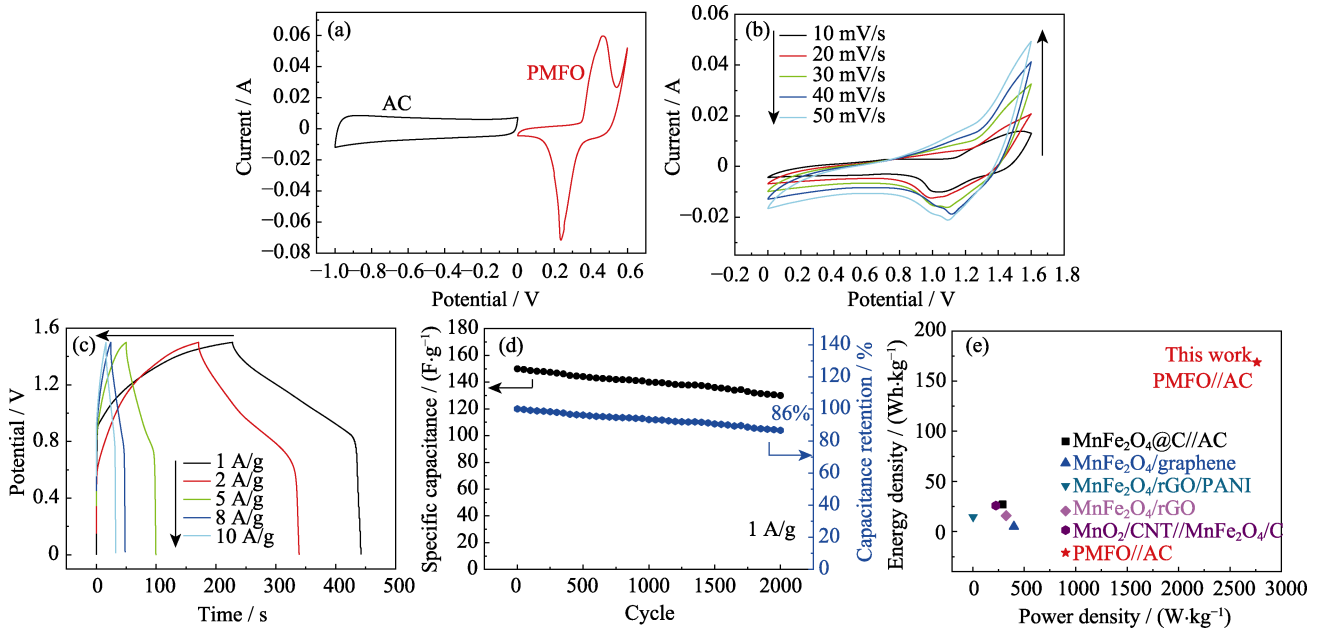


图 4 PMFO//AC 非对称超级电容器的 PMFO 与 AC 的 CV 曲线(a)、不同扫描速率的 CV 曲线(b)、不同电流密度的 CP 曲线(c)、循环性能曲线(d)和 Ragone plots 及与其他 ASC 对比图(e)
Fig. 4 CV curves of PMFO and AC (a); CV at different scan rates (b), CP at different densities (c), cyclic life (d) for PMFO//AC ASC, and Ragone plots and other previously reported ASCs (e)

ACS 拥有 150 F/g 比容量(图 4(c)), 并且循环 2000 次后, 比容量保持率为 86% (图 4(d))。从图 4(e)可以看出 PMFO//AC 非对称超级电容器在 2.7 kW/kg 的功率密度下展现出 168.8 Wh/kg 的能量密度, 性能优于相关报道^[7,24-27]。

3 结论

采用两步法制备了磷酸根掺杂的 MnFe_2O_4 , 并

研究了磷酸根离子对 MFO 材料的结构和电化学性能的影响。结果表明, 磷酸根的引入不仅增大了 MFO 的比表面积, 也提升了它的电导性。掺杂后的电极比电容达到了 750 F/g, 与没掺杂的相比, 比容量提升了 70%。此外, 掺杂后电极的循环性能也有了较大的提高。以掺杂后的 MFO 为正极, 活性碳为负极组装的非对称超级电容器, 在 1 A/g 电流密度下, 拥有 168.8 Wh/kg 能量密度和 2.7 kW/kg 的功率密度, 并且在 2000 次循环后仍有 86% 的容量保持率。

参考文献:

- [1] YAN D L, ZHANG H, LI S, *et al.* Formation of ultrafine three-dimensional hierarchical birnessite-type MnO_2 nanoflowers for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **607**: 245–250.
- [2] YAN D L, ZHANG H, CHEN L, *et al.* Biomorphic synthesis of mesoporous Co_3O_4 microtubules and their pseudocapacitive performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(18)**: 15632–15637.
- [3] LIU W, ZHENG K, WANG D H, *et al.* Co_3O_4 Nanowire arrays@activated carbon fiber composite materials: facile hydrothermal synthesis and its electrochemical application. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(5)**: 487–492.
- [4] WANG J X, ZHAO J W, QIN L R, *et al.* Synthesis and supercapacitor property of Ni-doped Co_3O_4 nanowire array. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(5)**: 501–506.
- [5] THU T V, NGUYEN T VAN, LE X D, *et al.* Graphene- MnFe_2O_4 -polypyrrole ternary hybrids with synergistic effect for supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 2019, **314**: 151–160.
- [6] ZHANG W, FU Y, LIU W, *et al.* A general approach for fabricating 3D MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$)/graphitic carbon nitride covalently functionalized nitrogen-doped graphene nanocomposites as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **57**: 48–56.
- [7] GENG L, YAN F, DONG C, *et al.* Design and regulation of novel MnFe_2O_4 @C nanowires as high performance electrode for supercapacitor. *Nanomaterials*, 2019, **9(5)**: 777.
- [8] GHADIMI, L S, ARSALANI N, TABRIZI A G, *et al.* Novel nanocomposite of MnFe_2O_4 and nitrogen-doped carbon from polyaniline carbonization as electrode material for symmetric ultra-stable supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2018, **282**: 116–127.
- [9] ZHAI T, WAN L, SUN S, *et al.* Phosphate ion functionalized Co_3O_4 ultrathin nanosheets with greatly improved surface reactivity for high performance pseudocapacitors. *Advanced Materials*, 2017, **29(7)**: 1604267.
- [10] YU M, WANG Z, HOU C, *et al.* Nitrogen-doped Co_3O_4 mesoporous nanowire arrays as an additive-free air-cathode for flexible solid-state zinc-air batteries. *Advanced Materials*, 2017, **29(15)**: 1602868.
- [11] BU X, GAO Y, ZHANG S, *et al.* Amorphous cerium phosphate on P-doped Fe_2O_3 nanosheets for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **355**: 910–919.
- [12] KANG M, RUAN Y, LU Y, *et al.* An interlayer defect promoting the doping of the phosphate group into TiO_2 nanowires with unusual structure properties towards ultra-fast and ultra-stable sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(28)**: 16937–16946.
- [13] YI T F, WEI T T, LI Y, *et al.* Efforts on enhancing the Li-ion diffusion coefficient and electronic conductivity of titanate-based anode materials for advanced Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **26**: 165–197.
- [14] YI T F, ZHU Y R, TAO W, *et al.* Recent advances in the research of $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{2Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, **399**: 26–41.
- [15] YAN D L, LI S C, ZHU G S, *et al.* Synthesis and pseudocapacitive behaviors of biomorphic mesoporous tubular MnO_2 templated from cotton. *Materials Letters*, 2013, **95**: 164–167.
- [16] JIN C, TENG G, GU Y, *et al.* Functionalized hollow MnFe_2O_4 nanospheres: design, applications and mechanism for efficient adsorption of heavy metal ions. *New Journal of Chemistry*, 2019, **43(15)**: 5879–5889.
- [17] DING L, ZHANG K X, CHEN L, *et al.* Formation of three-dimensional hierarchical pompon-like cobalt phosphide hollow microspheres for asymmetric supercapacitor with improved energy density. *Electrochimica Acta*, 2019, **299**: 62–71.
- [18] LUO X W, ZHANG X Y, CHEN L, *et al.* Mesoporous ZnMn_2O_4 microtubules derived from a biomorphic strategy for high-performance lithium/sodium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(39)**: 33170–33178.
- [19] LU S Q, YAN D L, CHEN L, *et al.* One-pot fabrication of hierarchical Ag/MnO_2 nanoflowers for electrochemical capacitor electrodes. *Materials Letters*, 2016, **168**: 40–43.
- [20] ZHOU S X, LUO, X W, CHEN L, *et al.* MnCo_2O_4 nanospheres for improved lithium storage performance. *Ceramics International*, 2018, **44(15)**: 17858–17863.
- [21] WANG Z, MA H, ZHANG C, *et al.* Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosphene MnFe_2O_4 materials: performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 42–52.
- [22] YAN D L, GUO Z L, ZHU G S, *et al.* MnO_2 film with three-dimensional structure prepared by hydrothermal process for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2012, **199**: 409–412.
- [23] YAN D L, ZHANG Y, ZHANG X Y, *et al.* Co_3O_4 microtubules derived from a biotemplated method for improved lithium storage performance. *Ceramics International*, 2017, **43(12)**: 9235–9240.
- [24] CAI W, LAI T, DAI W, *et al.* A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on MnFe_2O_4 /graphene hybrids. *Journal of Power Sources*, 2014, **255**: 170–178.
- [25] XIONG P, HU C, FAN Y, *et al.* Ternary manganese ferrite/graphene/polyaniline nanostructure with enhanced electrochemical capacitance performance. *Journal of Power Sources*, 2014, **266**: 384–392.
- [26] GOLJANIAN TABRIZI A, ARSALANI N, MOHAMMADI A, *et al.* Facile synthesis of a MnFe_2O_4 /rGO nanocomposite for an ultra-stable symmetric supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41(12)**: 4974–4984.
- [27] LI B, FU Y, XIA H, *et al.* High-performance asymmetric supercapacitors based on MnFe_2O_4 /graphene nanocomposite as anode material. *Materials Letters*, 2014, **122**: 193–196.