

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.01.004

高比电容 Mn-MOF 材料的制备及其电化学性能

石燕君, 赵亚欣, 许娟, 曹剑瑜, 陈智栋

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以四水合硝酸锰为锰源, 以 2, 5-吡嗪二羧酸为配体, 在 N, N-二甲基甲酰胺溶剂中经由溶剂热反应合成了一系列金属有机骨架化合物材料 Mn-PDC MOF。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和 N_2 吸脱附对 Mn-PDC MOF 进行了结构、形貌及比表面积与孔径分析, 通过循环伏安和恒流充放电测试等电化学技术研究 Mn-PDC MOF 的超电容性能。研究结果显示, 合成时间为 11 h 的 Mn-PDC-11 表现出了较高的比电容, 其在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 383.8 F/g, 且在 1 A/g 的电流密度下经 500 圈充放电循环之后, 电化学比容量仍能达到原来的 78%。

关键词: 超级电容器; MOF 材料; 溶剂热反应; 电化学性能

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)01-0028-06

Preparation of Mn-MOF with high specific capacitance and its electrochemical performances

SHI Yanjun, ZHAO Yaxin, XU Juan, CAO Jianyu, CHEN Zhidong

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of Mn-based metal organic framework (MOF) materials (Mn-PDC MOF) were prepared via solvothermal reaction in N, N-dimethylformamide with manganese nitrate tetrahydrate as manganese source and 2, 5-pyrazine dicarboxylic acid as ligand. The Mn-PDC MOF were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption-desorption isotherm analysis. The electrochemical capacitance performance of Mn-PDC MOF was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge studies. The experimental results showed that Mn-PDC-11 presented a higher specific capacitance of 383.8 F/g at a current density of 0.5 A/g, and the retention ratio of specific capacitance can maintain 78% after 500 galvanostatic charge-discharge cycles at 1 A/g.

Key words: supercapacitor; MOF materials; solvothermal reaction; electrochemical performance

收稿日期: 2022-02-11。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21773018)。

作者简介: 石燕君(1991—), 女, 河北邢台人, 博士, 讲师。通信联系人: 曹剑瑜(1976—), E-mail: jyuc@cczu.edu.cn

引用本文: 石燕君, 赵亚欣, 许娟, 等. 高比电容 Mn-MOF 材料的制备及其电化学性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(1): 28-33.

超级电容器是一种介于传统电容器和充电电池之间的新型储能装置,因具有较高的功率密度、良好的可逆性能、优异的循环稳定性和可快速充放电性能等优点而受到了广泛关注^[1]。然而,由于超级电容器存在电解液泄露及不满足交流电路的运行要求等明显缺点,因而限制了其进一步的发展和应用。根据存储机理,超级电容器可分为 2 大类:① 以高比表面积碳材料作为电极材料的双电层超级电容器;② 以具有快速氧化还原能力的金属氧化物作为电极材料的赝电容超级电容器^[2]。相对于双电层超级电容器来说,赝电容超级电容器具有更高的面电容,因而赝电容超级电容器的电极材料备受关注。

金属有机骨架化合物(Metal-Organic Framework,简称 MOF)作为一种多功能有机-无机杂化材料,由于其具有高比面积、规则可控的孔结构、高密度金属位点等优势,在气体分离、高效催化、化学传感以及能量存储等领域都具有很好的应用前景^[3-5]。通常 MOF 多是作为模板或前体来合成多孔金属氧化物^[6]、碳或金属氧化物等复合材料^[7],从而应用在超级电容器上。如 CHEN 等^[8]将 Mn-MOF 作为前体进行高温煅烧制备形貌可控的 MnO_x 来提高比电容,ZHANG 等^[9]通过水热反应制备 CNTs@Mn-MOF 来提高导电性和固有比电容。然而 MOF 自身的金属离子也具有氧化还原活性,可以直接作为超级电容器的电极材料。相比于其作为前体或模板来制备金属氧化物或其他复合材料,直接将 MOF 作为电极材料更具经济环保性。

通常与其他金属基材料相比,Mn 基材料具有更宽的电势窗^[9],在超级电容器材料中长期发挥着重要作用。如 WANG 等^[10]通过简单的溶液反应制备了层状 Mn-MOF 电极,最大电化学比容量可达 1 178 F/g。SUNDRIYAL 等^[11]利用溶剂热反应制备了 Mn-BDC MOF,电化学比容量达到 177.9 F/g。同时,针对二元、三元金属 MOF 基材料如 Co-Mn-MOF^[12-13],Ni-Mn-MOF^[14]和 Ni-Co-Mn-MOF^[15]等用作超级电容器的电极材料也进行了初步的研究。Mn 基配合物金属来源丰富、合成简单、价格低廉且毒性较低,但 Mn-MOF 材料作为超级电容器的研究仍处于基础阶段。因此文章采用溶剂热反应制备了 Mn-PDC MOF,并详细研究了其作为电极材料时的电化学性能。此制备方法简单易行,并且所得样品为层状纳米花结构,可增大其与电解液接触面积从而提高其电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

2,5-吡嗪二羧酸(CP),四水合硝酸锰(AR),氢氧化钾(KOH,GR),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR),无水乙醇(AR)均购于国药集团化学试剂有限公司。所有溶液均由去离子水配制。

1.2 样品的制备与表征

采用溶剂热法,称取四水合硝酸锰(0.95 mmol)溶于 7 mL DMF 中,混合均匀,再称取 2,5-吡嗪二羧酸(0.475 mmol)置于上述溶液中,超声使溶液混合均匀,将溶液转移至 100 mL 溶剂热反应釜中,在 180 °C 下分别反应 8,9,10,11,12 h。反应完成后,自然冷却至室温,将所得沉淀进行抽滤,并用 DMF 和无水乙醇多次洗涤(至少 3 次),置于烘箱内在 60 °C 下真空干燥,即得到样品,用来制备标准电极。其中,样品依据反应时间的不同,分别记为 Mn-PDC-8, Mn-PDC-9, Mn-PDC-10, Mn-PDC-11, Mn-PDC-12。

采用日本理学 Rigaku D/MAX-2000 型粉末 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction,简称 XRD)对样品进行结构表征,测试条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 2 (°)/min。采用 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy,简称 SEM)对样品进行形貌表征。采用 ASAP 2460 型比表面积孔径分析仪对样品进行比表面和孔径分布分析。

1.3 超电容电极的制备

将活性物质、XC-72R 碳和聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, 简称 PTFE)以质量比为 75 : 20 : 5 混合均匀,加入适量的无水乙醇,超声 1 h 后将溶液转移至研钵中,研磨至干,破乳。用药匙将所得固体刮下,转移至小试管中,接着加入乙醇,然后放入水浴锅里 100 °C 下加热 3 min。将活化后的固体在泡沫镍电极上涂覆均匀,置于烘箱中在 60 °C 下真空干燥 6 h。最后用压片机以 10 MPa 压 3 min,即得到工作电极。负载的活性物质的质量控制在 0.6~1 mg。

1.4 电化学性能测试

将上述工作电极作为研究电极,铂片和 HgO/Hg 电极分别作为辅助和参比电极,电解液使用 6 mol/L 的 KOH 溶液,采用常规的三电极体系进行电化学性能测试。电化学测试在室温下进行。

采用上海辰华公司 CHI 660B 电化学工作站进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, 简称 CV)测试与恒电流充放电测试。电极的 CV 测试在 0~0.6 V,扫描速度分别为 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 200 mV/s;电极的恒电流充放电测试在 0~0.5 V,电流密度分别为 0.5, 1, 2, 5, 10 A/g。

在 Interface 5000 电化学工作站(美国 Gamry 公司)上进行电化学阻抗谱测试,频率为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,交流信号振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

图 1 为合成的 Mn-PDC-11 样品和配体 2, 5-吡嗪二羧酸的 XRD 图。如图 1 所示,在 2, 5-吡嗪二羧酸单体的 XRD 谱图上最强峰,次强峰,第三强峰分别在 29.3°, 18.9°, 15.3° 处, Mn-PDC-11 样品的最强峰、次强峰和第三强峰分别在 14.7°, 25.7°, 19.4°。2 个 XRD 谱图所对应的前三强峰位置完全不同,表明配体已经与中心金属离子结合形成配位键相连接的 MOF 结构。此外, Mn-PDC-11 对应 2, 5-吡嗪二羧酸上第三强峰的位置上仍有微弱的峰存在,表明合成的 MOF 样品中可能仍有少量单体残留。

图 2(a) 为 Mn-PDC-11 的 SEM 图,可以看出 Mn-PDC-11 是由层状的纳米片堆叠在一起的,组成了层次分明的纳米花状结构,层与层之间的间隙有助于增加 Mn-PDC-11 与电解液的接触面积,从而提升其电化学性能。为了进一步探究 Mn-PDC-11 的多孔结构,对其进行了比表面积和孔隙分布测试,图 2(b) 为 Mn-PDC-11 的 N_2 吸脱附等温曲线和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线。Mn-PDC-11 的比表面积为 6.774 6 m^2/g ,吸脱附曲线为 IV 型。由于高压端曲线出现了迟滞现象,表明材料内介孔结构的存在。结合 BJH 曲线也可以看出,在 4 nm 附近出现了尖锐的孔径峰,在 5~9 nm 有一个宽且平缓的孔径峰,也证明 Mn-PDC-11 具有介孔材料的特征。虽然 Mn-PDC-11 的比表面积不大,但是其介孔材料的特征仍能促进其电化学性能的提高。

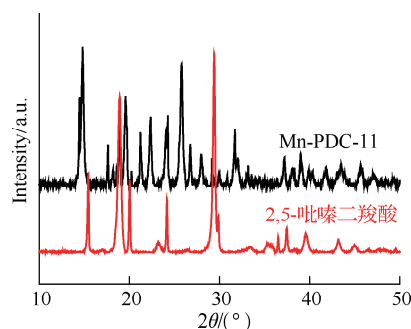


图 1 Mn-PDC-11 和 2, 5-吡嗪二羧酸单体的 XRD 对比图

Fig.1 XRD patterns of 2, 5-pyrazinedicarboxylic acid monomer and Mn-PDC-11

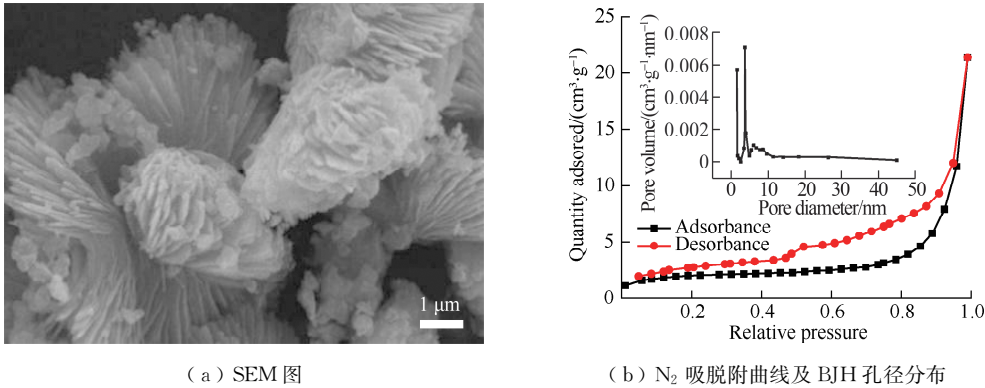


图 2 Mn-PDC-11 的 SEM 图和 N₂ 吸脱附曲线及 BJH 孔径分布

Fig.2 SEM image, N₂ adsorption-desorption isotherm and BJH distribution of pore size of Mn-PDC-11

2.2 电化学性能

2.2.1 不同合成时间对 Mn-PDC MOF 电化学性能的影响

图 3 为在 180 ℃ 下历经不同时间合成的 5 个 Mn-PDC MOF 样品,在 1 A/g 的电流密度下的充放电图。可观察到,Mn-PDC-11 样品恒流充放电曲线最为对称,其充放电时间近似相等,且放电比容量最大,约 200 F/g。因此在随后的实验中选择 Mn-PDC-11 为主要研究对象来分析其电化学性能。

2.2.2 Mn-PDC-11 的电化学性能

图 4 是 Mn-PDC-11 在不同扫描速度下的 CV 图和电流与扫描速度的关系曲线图。从图 4 (a) 中可知,在不同扫描速度下的电极材料都含有氧化还原峰,且非常对称,说明该样品的电化学电容主要是赝电容。如图 4 (b) 所示,随扫描速度的不断增大,峰电流也在不断增大,峰电流与扫描速度的平方根成良好线性关系,这表明在 Mn-PDC-11 电极上发生的电化学反应主要受扩散控制。对图 4 (a) 中不同扫描速度下的 CV 曲线积分可以得到样品的比电容数据 (图 5),可以看出,5 mV/s 扫描速度下其比电容高达 472.1 F/g,当扫描速度增大到 200 mV/s 时,比电容降至 204.4 F/g。随着扫描速度的增大,Mn-PDC-11 样品比电容逐渐减小。

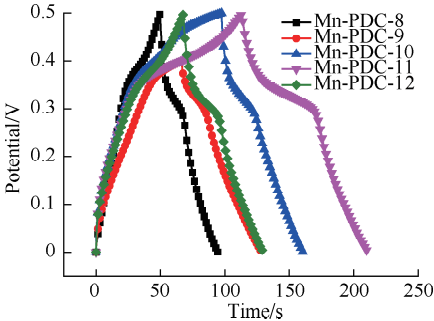


图 3 不同合成时间的 Mn-PDC MOF 的恒电流充放电图

Fig.3 Galvanostatic charge-discharge curves of Mn-PDC MOF that was synthesized at different time

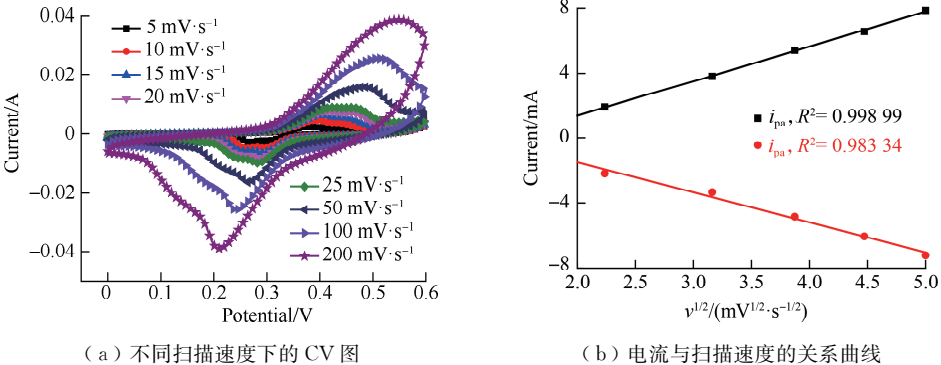
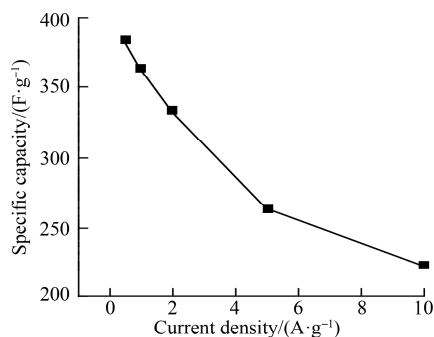


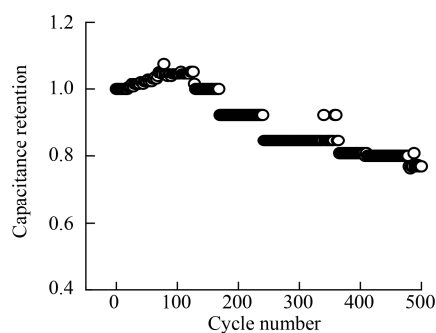
图 4 Mn-PDC-11 在不同扫描速度下的 CV 图和电流与扫描速度的关系曲线

Fig.4 CV curves and the current at different scanning rates for Mn-PDC-11

图 6 (a) 为 Mn-PDC-11 在不同电流密度下的比电容。该电极在 0.5, 1, 2, 5, 10 A/g 电流密度下的比电容分别为 383.8, 364.0, 333.0, 263.2, 222.7 F/g, 且随电流密度的增大比电容逐渐变小, 与 CV 测试的结果相一致。这可能是由于在较低的电流密度下活性物质有足够充裕的时间与电解液充分接触, 因此反应能够充分进行, 而在较高的电流密度下, 活性物质来不及与电解液充分接触就迅速发生氧化还原反应, 电极表面与电解液本体间产生了浓差极化, 活性物质利用率降低, 从而导致电化学比电容也随之下降^[16-17]。图 6 (b) 为 Mn-PDC-11 电极的充放电循环寿命图。在 1 A/g 电流密度下经过 500 圈循环后, 电化学比容量保留了原来的 78%, 表明该电极材料的循环稳定性较好。



(a) 不同电流密度下的比电容



(b) 在 1 A/g 下的循环寿命图

图 6 不同电流密度下 Mn-PDC-11 的比电容和在 1 A/g 下的循环寿命图

Fig.6 Specific capacitance plot at different current densities and cycle performance at a current density of 1 A/g for Mn-PDC-11

根据电化学阻抗图, 可以得到电极材料的电荷转移阻抗、溶液阻抗和扩散阻抗等信息, 以评价电极材料的性能和稳定性。图 7 为 Mn-PDC-11 电极在 1 A/g 下历经 500 圈循环寿命测试前后的交流阻抗图。实轴上的截距表示溶液阻抗, 实轴上的半圆直径对应于电荷转移阻抗, 低频区域阻抗谱的斜率表示电极材料的扩散阻抗, 斜率越大, 扩散阻抗越小^[10]。从图 7 可以看出, 在高频到中频区之间有难以肉眼观测到的微小的半圆, 在低频区测试后的图谱实轴截距变小, 在低频区域斜率变大, 表明电极材料在循环测试后溶液阻抗小, 扩散电阻变小, 电极材料的导电性并未变差。由此推测电极材料在经过 500 圈循环后比容量降低有可能是材料分解所致。

3 结 论

文章经由简单的溶剂热反应合成了 MOF 材料 Mn-PDC MOF。电化学实验结果表明:

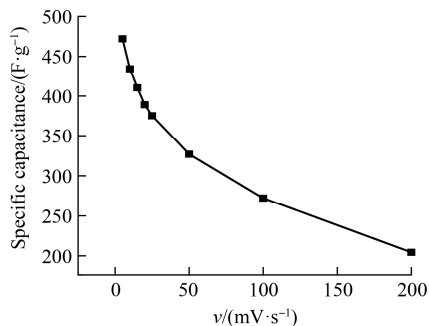


图 5 Mn-PDC-11 在不同扫描速度下的比电容曲线图

Fig.5 Specific capacitance at different scanning rates for Mn-PDC-11

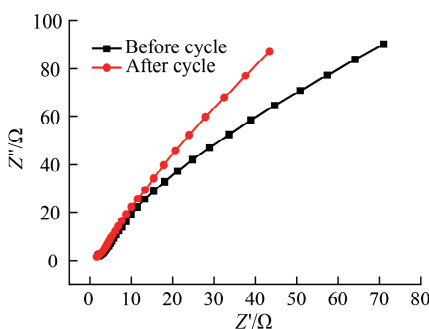


图 7 Mn-PDC-11 电极的交流阻抗图

Fig.7 AC impedance spectra of Mn-PDC-11 electrode

Mn-PDC-11具有优异的电化学容量和循环性能。在 0.5 A/g 的电流密度下其比电容为 383.8 F/g,且在 1 A/g 的电流密度下循环 500 圈之后,电化学比容量保持率为 78%,说明其具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] POONA M, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: materials and devices[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 801-825.
- [2] 曹剑瑜, 陈利娟, 赵卫芳, 等. 牺牲模板法制高比电容的氮修饰石墨烯及其电化学性能研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2015, 27(3): 56-60.
- [3] ZHAO Y J, LIU J Z, HORN M, et al. Recent advancements in metal organic framework based electrodes for supercapacitors[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 159-184.
- [4] XU B, ZHANG H B, MEI H, et al. Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 420: 213438.
- [5] MOHANTY A, JAIHINDH D, FU Y P, et al. An extensive review on three dimension architectural metal-organic frameworks towards supercapacitor application[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229444.
- [6] YUAN Y K, ZHU J Y, WANG Y, et al. Facile synthesis of manganese oxide nanostructures with different crystallographic phase and morphology for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154524.
- [7] ZHAO K M, XU Z Q, HE Z, et al. Vertically aligned MnO₂ nanosheets coupled with carbon nanosheets derived from Mn-MOF nanosheets for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53 (18): 13111-13125.
- [8] CHEN L D, ZHENG Y Q, ZHU H L. Manganese oxides derived from Mn(II)-based metal-organic framework as supercapacitor electrode materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(2): 1346-1355.
- [9] ZHANG Y D, LIN B P, SUN Y, et al. Carbon nanotubes@metal-organic frameworks as Mn-based symmetrical supercapacitor electrodes for enhanced charge storage[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(72): 58100-58106.
- [10] WANG X M, LIU X X, RONG H R, et al. Layered manganese-based metal-organic framework as a high capacity electrode material for supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(47): 29611-29617.
- [11] SUNDRIYAL S, MISHRA S, DEEP A. Study of manganese-1, 4-benzenedicarboxylate metal organic framework electrodes based solid state symmetrical supercapacitor[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5817-5824.
- [12] SEO Y, SHINDE P A, PARK S, et al. Self-assembled bimetallic cobalt-manganese metal-organic framework as a highly efficient, robust electrode for asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 335: 135327.
- [13] KAZEMI S H, HOSSEINZADEH B, KAZEMI H, et al. Facile synthesis of mixed metal-organic frameworks: electrode materials for supercapacitors with excellent areal capacitance and operational stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(27): 23063-23073.
- [14] WANG Y, CHEN L J, LIN S M, et al. Bimetallic Ni_{0.4}Mn_{1.6}P derived from nickel functionalized a new Mn metal-organic framework for supercapacitor[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102057.
- [15] NAGARAJU G, SEKHAR S C, RAMULU B, et al. Ternary MOF-based redox active sites enabled 3D-on-2D nanoarchitected battery-type electrodes for high-energy-density supercapatteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 17.
- [16] 许娟, 薛宇飞, 王国鑫, 等. 柔性氢氧化镍/石墨烯膜的制备及超电容性能研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2015, 27(3): 7-12.
- [17] 陈智栋, 高兰, 曹剑瑜, 等. 超级电容器电极材料 γ -MnO₂ 纳米管的制备及性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(5): 503-507.

(责任编辑:谭晓荷)