



引用格式:李莹,苏钰,李军,等.不同方法制备的  $ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料电化学性能对比分析[J].轻工学报,2020,35(3):44-51.

中图分类号:TB333 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.03.006

文章编号:2096-1553(2020)03-0044-08

# 不同方法制备的 $ZnMn_2O_4/RGO$ 复合材料 电化学性能对比分析

## Comparative analysis of electrochemical properties of $ZnMn_2O_4/RGO$ composites prepared by different methods

李莹,苏钰,李军,陈成

LI Ying, SU Yu, LI Jun, CHEN Cheng

### 关键词:

$ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料;溶剂热法;水热法;石墨烯;超级电容器

上海工程技术大学 材料工程学院,上海 201600

*School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China*

### Key words:

$ZnMn_2O_4/RGO$  composites; solvothermal method; hydrothermal method; graphene; supercapacitor

**摘要:**以乙酸锰、乙酸锌和自制氧化石墨烯为原料,分别采用溶剂热法和水热法制备了  $ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料,并对其电化学性能进行对比分析.结果表明:RGO 的加入,增大了  $ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料的比表面积,改善了  $ZnMn_2O_4$  材料的电化学性能;在电流密度为 2 A/g 的条件下,采用溶剂热法和水热法所制  $ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料的比电容分别为 763.4 F/g 和 127.8 F/g,经 500 次循环实验后,这两种方法所制备的复合材料的电容保持率分别为 84.9% 和 83.0%,综合考虑,溶剂热法所制  $ZnMn_2O_4/RGO$  复合材料的综合性能较好.

收稿日期:2019-08-25;修回日期:2020-02-22

基金项目:国家自然科学基金项目(051301105,051471105);上海工程技术大学一流研究生培养项目(060303)

作者简介:李莹(1994—),女,江苏省扬州市人,上海工程技术大学硕士研究生,主要研究方向为超级电容器电极材料.

通信作者:苏钰(1977—),女,上海市人,上海工程技术大学副教授,博士,主要研究方向为金属热力学计算及钢成形性能;李军(1977—),男,上海市人,上海工程技术大学教授,博士,主要研究方向为电化学及材料的表面性能.

**Abstract:** Using manganese acetate, zinc acetate and self-made graphene oxide as raw materials,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites were prepared by solvothermal method and hydrothermal method, respectively, and their electrochemical properties were studied comparatively. The results showed that the addition of RGO increased the specific surface area of the  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites and improved the electrochemical properties of the  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  material; under the condition of a current density of 2 A/g, the  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites prepared by solvothermal method and hydrothermal method had specific capacitances of 763.4 F/g and 127.8 F/g, respectively. After 500 cycles of experiments, the capacitance retention rates of the composites made by these two methods were 84.9% and 83.0%, respectively. The  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites made by thermal method had better comprehensive properties.

## 0 引言

随着全球经济的迅速发展,煤炭、石油、天然气等化石燃料的大量使用,环境污染问题日益严重;与此同时,化石燃料的过度开采又加剧了能源危机,于是新能源产业应运而生<sup>[1-2]</sup>. 储能装置在新能源产业中占有重要地位,超级电容器作为一种新型储能装置,因功率密度和能量密度均较高,在电动汽车、移动电源、大型电力装置等领域具有广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>.

长期以来,石墨烯(RGO)材料一直被广泛应用在超级电容器、锂离子电池、燃料电池等与能源相关的电化学领域<sup>[5]</sup>. 然而,石墨烯材料片层间存在的范德华力使石墨烯片易发生堆叠,减小了其有效面积,从而导致其电化学性能降低. 双金属氧化物,如  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  等,因具有较高的氧化还原活性、更广的潜在窗口、丰富的储量,被广泛应用在高性能超级电容器制备领域<sup>[6-7]</sup>. 其中, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  具有较高的电导率,可以减少离子充电、放电过程中的能量损失<sup>[8]</sup>,但在充电、放电过程中存在体积变化较大、分散性较差等缺点,导致其电化学性能降低<sup>[9]</sup>. 因此,将石墨烯材料与  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  复合,不仅可以增加石墨烯片层的间距,有效防止其团聚,而且在导电方面二者也表现出优异的协同作用<sup>[10-11]</sup>.

C. K. Sim 等<sup>[12]</sup>采用煅烧法合成了介孔碳/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  材料,该材料具有较高的孔隙率、比表

面积和较长的寿命,在电流密度为 0.3 A/g 的条件下,经过 5000 次循环实验,其电容保持率仍为 90.77%. T. Zhang 等<sup>[13]</sup>通过氨丙基三甲氧基硅烷(APS)交联促进剂制备出石墨烯包裹的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心微球材料,该材料具有较高的循环稳定性、较快的充放电速率,在电流密度为 100 mA/g 的条件下,经过 90 次循环实验,其比容量为 1082 mAh/g. P. E. Saranya 等<sup>[14]</sup>通过物理化学法合成了晶粒尺寸平均为 18 nm 的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ /石墨烯材料,该材料具有良好的导电性,在扫描速度为 5 mV/s 的条件下,其比电容达 1341 F/g. 但以上这些制备方法均存在反应时间长、工艺复杂等问题,而水热法和溶剂热法基于相转变机理,操作简单,成本低,有利于产业化应用,但目前文献仅有关于采用两种方法制备单质  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的报道<sup>[15-16]</sup>,鲜见采用这两种方法制备  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的研究. 鉴于此,本文拟以乙酸锰、乙酸锌和自制氧化石墨烯(GO)为原料,分别选用溶剂热法和水热法制备  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料,探讨采用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的电化学性能差异,以期为低成本、高性能的超级电容器产业化应用提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 浓 HCl, 宜兴市第二化学试剂厂产;  $\text{KMnO}_4$ , 乙酸锰

( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 尿素,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 无水乙醇, KOH, 国药集团化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

主要材料: 鳞片石墨(C), 青岛东凯石墨有限公司产; 泡沫镍、乙炔黑, 太原市迎泽区力之源电池生产部产; 聚偏氟乙烯(PVDF), 法国阿玛科集团有限公司产. 以上材料均为工业级.

主要仪器: KEY1/2004 型电子天平, 常州科源电子仪器有限公司产; DHG101-1 型电热恒温鼓风干燥箱, 上虞市沪越仪器设备厂产; H1850 型离心机, 湖南湘仪离心机仪器有限公司产; XTMA-1000A 型智能温度控制器, 上海自动化仪表六厂产; 25ML-1L 型水热合成反应釜, 秋佐科技有限公司产; 雷磁 JB-2A 型恒温电磁搅拌器, 上海仪电科学仪器股份有限公司产; 洁盟 JP-040 型超声波清洗机, 上海安亭科学仪器厂产; Metrohm Autolab PGSTAT 302N 型电化学工作站, 瑞士万通中国有限公司产; X Pert 型多晶粉末 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司产; JEM-2100F 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社产; BJ-30 型粉末压片机, 天津博君科技有限公司产; DXR 激光拉曼光谱仪, 美国热电公司产.

## 1.2 实验方法

**1.2.1 样品的制备** GO 的制备: 采用改良的 Hummers 法, 将 1 g 鳞片石墨、18 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 2 mL 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  于冰水浴条件下混合均匀; 低温下缓慢加入 3 g  $\text{KMnO}_4$ , 于冰水浴( $10\text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下反应 2 h; 升温至  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应 30 min 后, 加入 50 mL 去离子水; 再升温至  $98\text{ }^\circ\text{C}$ , 加入 10 mL 质量分数为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 反应 30 min 后趁热离心, 得到亮黄色粗产物; 用质量分数为 5% 的 HCl 溶液和去离子水将粗产物洗涤至中性, 且检测无  $\text{SO}_4^{2-}$  存在为止; 最后将中性粗产物置于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 12 h, 即得 GO.

溶剂热法制备  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料:

将 1 mmol 乙酸锌和 2 mmol 乙酸锰溶于 10 mL 的无水乙醇中, 磁力搅拌 1 h; 将该混合溶液缓慢加入到 60 mL 含有 0.14 g GO 的无水乙醇中, 磁力搅拌 1 h; 将此时得到的混合溶液放入  $180\text{ }^\circ\text{C}$  水热合成反应釜中, 反应 10 h 后, 将离心所得沉淀置于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 12 h, 即得  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料.

水热法制备  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料: 将 1 mmol 乙酸锌和 2 mmol 乙酸锰溶于 15 mL 去离子水中, 磁力搅拌 1 h; 将该混合溶液缓慢加入到 60 mL 含有 0.14 g GO 的无水乙醇中, 磁力搅拌 1 h; 接着将此时得到的混合溶液加入 1 mL 质量分数为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  中, 搅拌 30 min; 然后将此时得到的混合溶液放入  $180\text{ }^\circ\text{C}$  水热合成反应釜中, 反应 10 h; 最后将所得黑色产物清洗至 pH 值接近 7 后, 置于  $90\text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 24 h, 即得  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料.

**1.2.2 样品的表征** 采用扫描电子显微镜对样品的形貌进行表征: 电压 10 kV, 放大倍数 10~500 000.

采用多晶粉末 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析: 辐射源  $\text{Cu K}\alpha$ , 波长 0.154 06 nm, 管电压 40 kV, 扫描速率  $2\text{ }^\circ/\text{min}$ , 测试范围  $10^\circ \sim 100^\circ$ .

采用激光拉曼光谱仪对样品的组成和分子结构进行分析, 激光波长 532 nm.

**1.2.3 样品的电化学性能测试** 利用电化学工作站, 采用三电极的方法, 分别用汞/氧化汞电极为参比电极, 铂片为对电极, 涂覆有活性物质的泡沫镍为工作电极, 1 mol/L KOH 溶液为电解液进行样品的电化学性能测试. 循环伏安(CV)测试条件: 电压范围 0~0.6 V, 扫描速度分别为 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s; 恒电流充放电(CD)测试条件: 电压范围 -0.2~0.7 V, 电流密度分别为 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g.

工作电极的制备: 将  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合

材料、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比 16 : 3 : 1 进行超声混合,然后将其均匀涂覆于长 2 cm,宽 1 cm 的长方形泡沫镍下端,再将泡沫镍放入 120 °C 干燥箱中干燥 4 h 后,压片备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的形貌分析

图 1 为样品的 SEM 图。由图 1a) 可以看出,GO 呈花球状,其表面存在明显的褶皱结构,能够观察到片状的石墨烯层,该结构有利于电解液和离子在样品中的传输;由图 1b) 可以看出,在采用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料中,RGO 有效地连接了  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球材料,这种连接可以增大  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球之间的接触面积,改善其导电性;由图 1c) 可以看出,在采用水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料中, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球材料沉积在 RGO 上,改善了单一  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球材料的电化学稳定性。

### 2.2 样品的组成分析

图 2 为用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 XRD 图。由图 2 可以看出,在  $2\theta = 26^\circ$  和  $2\theta = 42^\circ$  处,用两种方法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料均有两个较明显的特征峰,这两个特征峰分别对应石墨烯片层在

(002) 和 (100) 晶面的衍射峰<sup>[17]</sup>。

图 3 为用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 Raman 图。由图 3 可以看出,用两种方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料均存在明显的 D 峰 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G 峰 ( $1578\text{ cm}^{-1}$ ) 和 2D 峰 ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ),这说明  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料中有石墨烯的存在<sup>[18]</sup>。在  $1020\text{ cm}^{-1}$  处有一个尖锐的峰,峰宽较窄,归属于杂质产生的衍射峰。在  $527\text{ cm}^{-1}$ ,  $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $978\text{ cm}^{-1}$  处的衍射峰归属于  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  物相所对应的特征峰。

### 2.3 样品的电化学性能分析

为研究  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的氧化还原性和可逆性,分别在 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s 的扫描速率下进行了 CV 实验。图 4 为用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 CV 曲线。由图 4 可以看出,当扫描速率逐渐增大时,闭合曲线所包围的面积也逐渐增大。 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料在 0 ~ 0.6 V 固定电位窗口之间出现了明显的氧化还原峰,这表明  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  发生了强烈的电极反应且反映出赝电容特性。由于受电解液中离子扩散阻力的影响,随着扫描速率的增大,强阳离子  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  氧化峰的位置会向电压增大的方向移动。比电容值的计算公式如下:

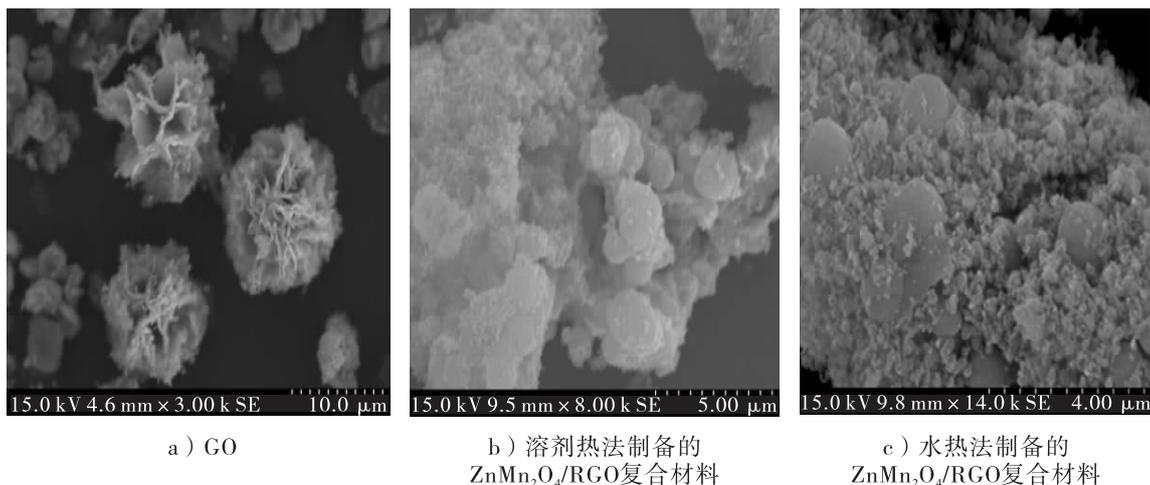
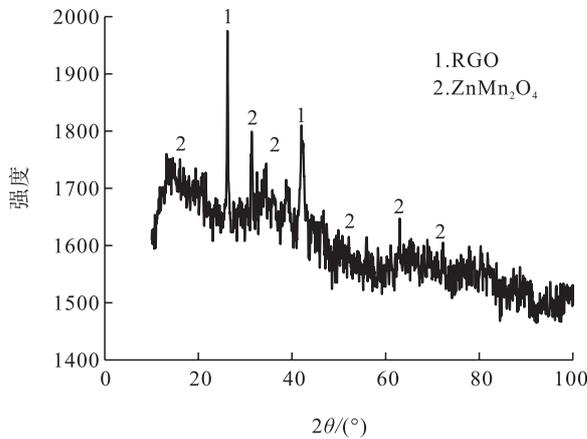
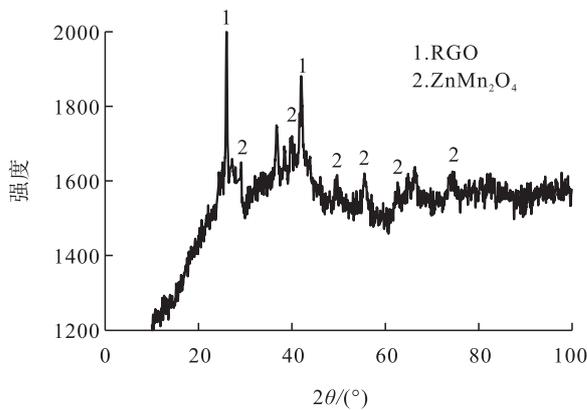


图 1 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the samples



a) 溶剂热法制备的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO复合材料



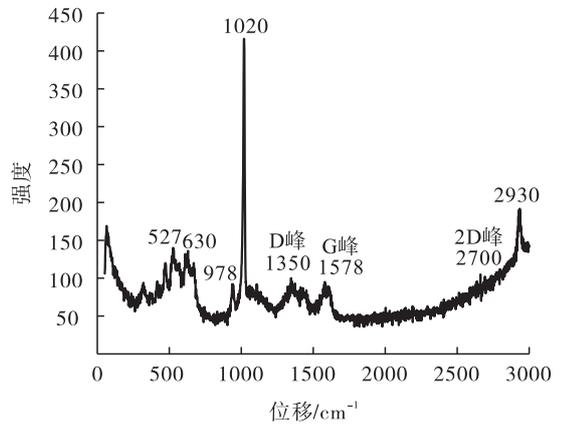
b) 水热法制备的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO复合材料

图2 用不同方法制备的 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料的 XRD 图

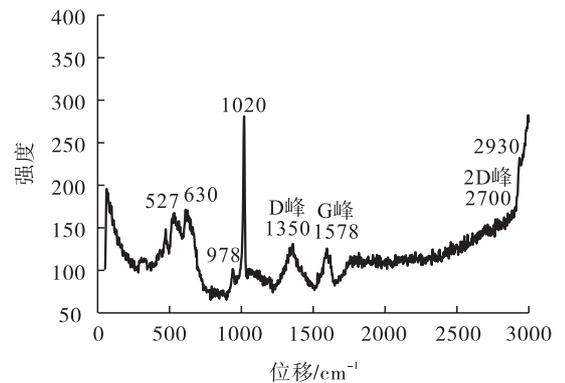
Fig.2 XRD spectrum of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO composites prepared by different methods

$$C = \frac{Q^+ - Q^-}{2m\Delta V} \quad \text{①}$$

其中,  $C$  代表复合材料的比电容值/( $F \cdot g^{-1}$ );  $Q^+$  和  $Q^-$  分别代表泡沫镍电极材料在电化学循环时正极与负极的电荷转移量/ $C$ ;  $m$  为泡沫镍电极材料上 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料活性物质的质量/ $g$ ;  $\Delta V$  为测试 CV 曲线时的最大电压差/ $V$ . 由式 ① 可分别算得在 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s 的扫描速率下, 溶剂热法所制备的 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料相应的比电容值分别为 117 F/g, 100 F/g, 69 F/g, 44 F/g; 水热法所制备的



a) 溶剂热法制备的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO复合材料



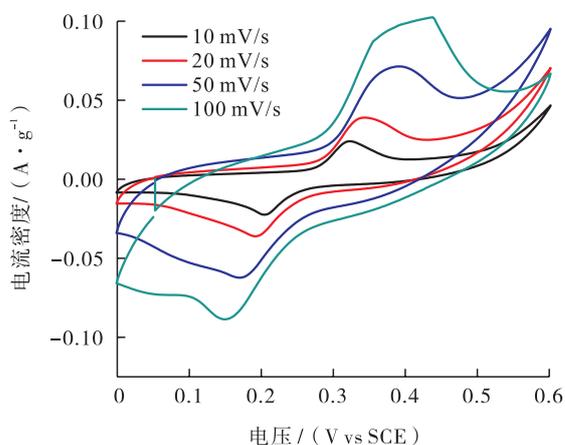
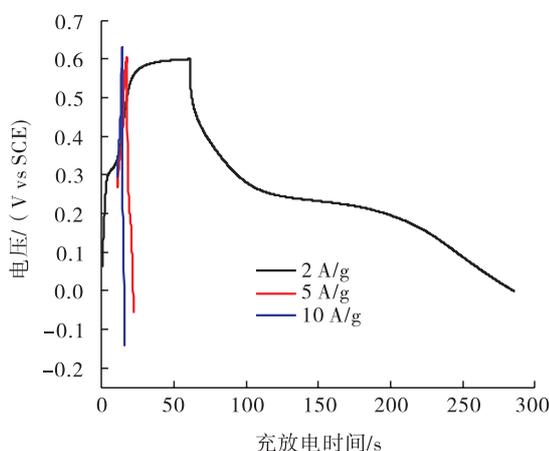
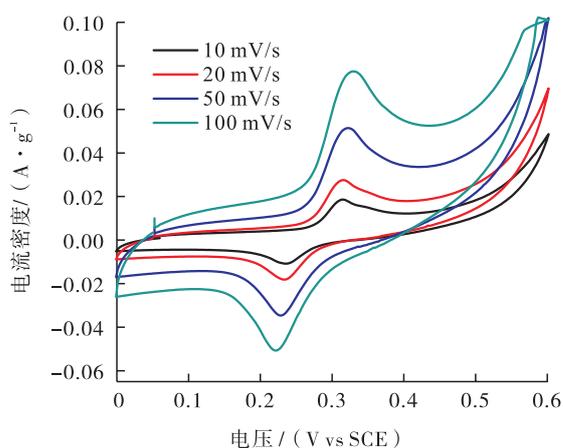
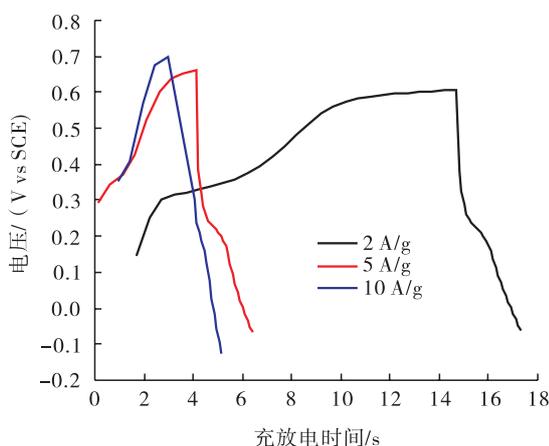
b) 水热法制备的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO复合材料

图3 用不同方法制备的 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料的 Raman 图

Fig.3 Raman spectrum of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO composites prepared by different methods

ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料相应的比电容值分别为 99 F/g, 91 F/g, 51 F/g, 37 F/g. 由此可知, 随着扫描速率的增大, 两种方法所制备的 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料的比电容值均呈减小的趋势, 这可能是因为扫描速率越大, 电极表面电子反应越不充分, 其内部电阻也就越大, 从而导致其充放电性能降低; 在相同扫描速率下, 溶剂热法所制 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料的比电容值较高, 电化学性能较好.

为进一步证实 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO 复合材料具有优良的电容性能, 分别在 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g 的电流密度下进行了 CD 实验. 图 5

a) 溶剂热法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料a) 溶剂热法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料b) 水热法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料b) 水热法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料图4 用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 CV 曲线图5 用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 CD 曲线Fig. 4 The CV curves of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites prepared by different methodsFig. 5 The CD curves of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  composites prepared by different methods

为用不同方法制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的 CD 曲线. 由图 5 可以看出, 随着电流密度的增大, 用两种方法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的充放电时间均变小, 但在不同电流密度条件下, 充放电所需的时间间隔相差较大, 而充放电曲线呈现非线性变化, 这说明  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的电容特性主要由  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  发生氧化还原反应而表现出强烈的赝电容行为<sup>[19]</sup>. 另外, CD 曲线出现了电势降(平行于 y 轴的直线部分), 这可能是由内电阻造成的电势变化引起的. 根据图

中数据与公式②可计算复合材料的比电容值.

$$C = \frac{It}{m\Delta V} \quad (2)$$

其中,  $C$  代表复合材料的比电容值/( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $I$  代表电流/A;  $t$  代表放电时间/s;  $m$  代表泡沫镍电极材料上  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料活性物质的质量/g;  $\Delta V$  代表放电时的电压区间/V. 随着电流密度的增大, 用两种方法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值基本呈减小的趋势, 这是因为电化学反应

速率落后于电子传输的速率. 在电流密度为  $2 \text{ A/g}$  的条件下, 用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值高达  $763.4 \text{ F/g}$ , 而用水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值为  $127.8 \text{ F/g}$ , 明显低于用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料; 当电流密度升至  $10 \text{ A/g}$  时, 溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值为  $89.3 \text{ F/g}$ , 水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值为  $87.22 \text{ F/g}$ . 由此可知, 在同一电流密度下, 溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值高于水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料, 这可能是由于在溶剂热法中, 电解质离子在活性材料中的扩散和迁移运动, 改善了复合材料的电化学性能<sup>[20]</sup>.

图 6 为样品的 EIS 曲线. 在低频区, 与频率相关的离子会从电解液中扩散到电极表面, 即样品的 EIS 曲线斜率越小, 阻抗值越小, 表明该样品具有更理想的电容行为. 由图 6 可以看出, 用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的阻抗值较小, 对电流的阻碍作用较小, 这也说明添加 RGO 后,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的电化学性能得到了较好的改善.

图 7 为样品的循环寿命曲线(电流密度为  $2 \text{ A/g}$ , 充放电循环 500 次). 由图 7 可以看出, 在电流密度为  $2 \text{ A/g}$  的条件下, 溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的初始比电容值为  $763.4 \text{ F/g}$ , 经过 500 次充放电循环后, 其比电容值为  $647.7 \text{ F/g}$ , 电容保持率为  $84.9\%$ . 水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的初始比电容值为  $127.8 \text{ F/g}$ , 经过 500 次充放电循环后, 其比电容值为  $105.4 \text{ F/g}$ , 电容保持率为  $83.0\%$ . 这表明两种方法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料均具有良好的循环性能. 这可能是因为  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的

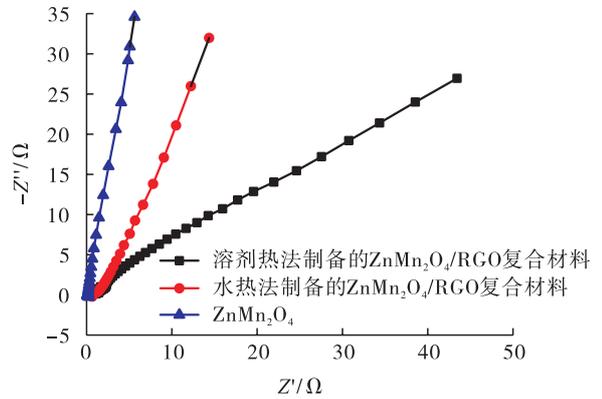


图 6 样品的 EIS 曲线

Fig. 6 The EIS curves of samples

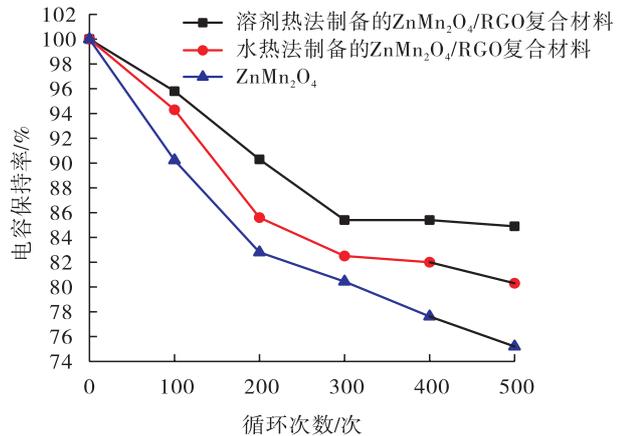


图 7 样品的循环寿命曲线

Fig. 7 The cycle life curves of the samples

特殊结构, 即石墨烯与  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的复合形成了球孔结构, 这不仅提高了  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的导电性, 而且改善了界面电子的传输速率和传质速率, 使其具有更高的接触面积, 从而具有良好的循环稳定性.

### 3 结论

本文以乙酸锌、乙酸锰和自制氧化石墨烯为原料, 分别采用溶剂热法和水热法制备了  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料, 通过对比其电化学性能可知: 二元材料的复合可有效提高电极材料的综合电化学性能, RGO 的加入提供了更多的负载位点, 也为  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比

表面积提供了较大的贡献;相比较而言,用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的综合性能更好,在电流密度为  $2 \text{ A/g}$  的条件下,用溶剂热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值高达  $763.4 \text{ F/g}$ ,用水热法所制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的比电容值为  $127.8 \text{ F/g}$ ;经 500 次充放电循环实验后,这两种方法所制备的复合材料的电容保持率分别为  $84.9\%$  和  $83.0\%$ . 本研究制备  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{RGO}$  复合材料的两种方法均工艺简单,易于实现产业化生产,作为超级电容器电极材料,均具有较好的应用潜力,有望广泛应用于新能源汽车、轨道交通、升降设备等生产领域.

#### 参考文献:

- [1] 梁启超,乔芬,杨健,等. 太阳能电池的研究现状与进展[J]. 中国材料进展,2019,38(5):505.
- [2] 张雪. CdS 基光催化材料的制备及其光催化制氢性能的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2018.
- [3] 谢金磊. 基于  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  复合材料的柔性固态超级电容器器件制备与储能性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2019.
- [4] 周恩民,程正富,田亮亮,等. 介孔  $\text{NiO}$  纳米片/泡沫镍复合电极的构建及其在超级电容中的应用[J]. 电子元件与材料,2019,38(1):16.
- [5] 张宇帆. 多孔碳纳米复合材料电化学传感器制备及应用研究[D]. 长春:东北师范大学,2015.
- [6] 周晖. 基于超级电容器的石墨烯-氢氧化物复合材料制备、性能及机理研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
- [7] 陈贵靖,邱孝涛,邱宇涵,等. 电化学沉积制备氧化石墨烯/聚吡咯复合材料及其用于超级电容器的研究[J]. 化学研究与应用,2019,31(1):101.
- [8] 郭娜.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微/纳米结构的制备及其特性研究[D]. 济南:济南大学,2016.
- [9] 陈爱莲. 含锰金属氧化物介孔负极材料的制备和锂电性能研究[D]. 济南:山东大学,2015.
- [10] 宋文涛.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{Zn}_2\text{SnO}_4)/$ 石墨烯复合负极材料制备表征及掺杂提高磷酸铁锂低温性能[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [11] 李莹,苏钰,李军,等. 石墨烯/金属氧化物在超级电容器中的应用[J]. 人工晶体学报,2019,48(5):794.
- [12] SIM C K, RAZALI S A, MAJID S R, et al. Synthesis and characterization of ternary mesoporous carbon/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  for supercapacitor application[J]. J Electron Mater,2019(10):1007.
- [13] ZHANG T, YUE H J, QIU H L, et al. Synthesis of graphene-wrapped  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  hollow microspheres as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. Rsc Adv, 2015, 5(120):99107.
- [14] SARANYA P E, SELLADURAI S. Efficient electrochemical performance of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles with rGO nanosheets for electrodes in supercapacitor applications[J]. J Mater Sci-Mater El,2018,29(4):3326.
- [15] 陈元峻,陈学法,李斌.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的水热法合成及其在锂离子电池中的性能[J]. 广州化工,2013,41(2):79.
- [16] 郭娜.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微/纳米结构的制备及其特性研究[D]. 济南:济南大学,2016.
- [17] 廖健铭. 抗菌防水纸基功能材料的制备与性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.
- [18] 潘启亮,赵建国,邢宝岩,等. 孔状氧化锌/石墨烯复合材料制备及其电化学性能研究[J]. 应用化工,2016,45(8):1434.
- [19] 田戈,贾明波,李娟,等. 钒液流电池在不同温度下的充放电特性[J]. 当代化工,2014,43(11):2228.
- [20] 王思琼. 多孔炭的制备及其在不同电解质体系的电容性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2016.