

三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的制备及电化学储能特性

曾小军,张校焯,丁俊卿

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院,江西 景德镇 333403)

摘要: 泡沫镍的良好导电性及多孔的三维骨架结构有助于电子传输和电解液接触。以泡沫镍为模板,采用水热合成法制备三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜,并对其作为超级电容器电极材料的电化学储能特性进行了实验研究。结果表明:在泡沫镍表面可控合成了超薄的三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜,该薄膜由超小的纳米颗粒组成,并具有一定的多孔结构;合成的三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜作为超级电容器电极材料表现出了优异的储能特性,如在电流密度为 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下具有 $1092.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,恒流充放电循环 1000 次后电容保留率高达 89.1%。此外,以 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜为正极材料,活性碳为负极材料,组装的非对称超级电容器表现出高的能量密度、高的功率密度以及良好的循环稳定性。该研究丰富了自支撑、无粘结剂、高储能特性的赝电容超级电容器电极材料种类,为电化学储能薄膜材料的设计提供了思路。

关键词: $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜;赝电容;比电容;电容保留率;自支撑

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)03-0402-07

引文格式: 曾小军,张校焯,丁俊卿. 三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的制备及电化学储能特性[J]. 材料研究与应用,2022,16(3):402-408.

ZENG Xiaojun, ZHANG Xiaoye, DING Junqing. Preparation and Electrochemical Energy Storage Characteristics of 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ Nanofilms[J]. Materials Research and Application,2022,16(3):402-408.

近年来,国内外专家学者对电力储能技术给予了高度关注,电力转换与存储技术已经在电力系统、可再生能源系统、航空航天电源、国防军工武器、工业控制等领域得到了广泛的应用。世界范围内电力工业的迭代重组给各类储能技术带来了新的发展机遇^[1]。超级电容器由于循环寿命长、功率密度高、充放电倍率性能好而备受关注,此外还具有容量配置灵活、工作环境友好、实现模块化设计、使用温度范围广、免维护等优点,这些特性使其更适用于严苛的工作环境^[2-4]。

根据工作原理不同,超级电容器主要分为以碳材料为代表的双电层超级电容器和以过渡金属氧化物为代表的赝电容超级电容器^[5]。其中基于过渡金属氧化物、硫化物等材料的赝电容因电极材料的丰富价态而具有相对更高的比电容,且循环寿命持续提高,因此赝电容电极材料成为研究热点^[6]。目前,报道的赝电容电极材料大部分为一元金属氧化物,

如 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 、 MnO_2 、 MoO_3 和 V_2O_5 ^[7-8],而对二元金属氧化物电极材料的深入研究相对较少。实际上,二元金属氧化物(如 NiCo_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 NiMoO_4 和 ZnMnO_4 等)可提供更多的氧化还原位点,以及更丰富的电子结构,基于此二元金属氧化物的超级电容器表现出更高的比电容^[9]。据报道^[10-12],钴酸盐具有优异的催化和电化学性质,是超级电容器的潜力电极材料。Feng 等^[10]使用非表面活性剂和采用无基底水热法大规模制备 Co_3O_4 亚原子层纳米膜(厚为 3 nm),这种超薄纳米膜的成功制备突出了钴氨配合物的重建以及游离氨和硝酸盐对膜生长控制的协同作用,随后的性能测试发现亚原子层纳米膜 Co_3O_4 可以表现出 $1400 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容。采用自组装工艺和水热法制备了三维多孔的 CuS_2 纳米框,由于合成的 CuS_2 纳米框具有均匀的破碎中空结构和良好的分散性而表现出较大的比表面积,这使得纳米框具有良好的电化学性能^[11]。然而

收稿日期:2021-12-07

基金项目:江西省主要学科学术和技术带头人-青年人才项目(No. 20212BCJ23020);江西省教育厅科学技术研究项目(No. GJJ211305);大学生创新创业训练计划项目(No. 202110408005)

作者简介:曾小军(1989-),男,江西抚州人,博士,教授,主要研究方向为能量存储与转换(电催化水解、燃料电池、超级电容器)以及电磁微波吸收与屏蔽用新型纳米材料的设计与构造,E-mail: zengxiaojun@jci.edu.cn;

张校焯(2000-),男,山西太原人,本科生,主要从事能量存储与转换用纳米材料的设计与构造。

多元金属物性质复杂,可控合成其纳米材料较为困难,尤其是纳米薄膜的制备。由于纳米薄膜中丰富的反应位点,以及良好的电导性,因此预计二元金属氧化物纳米薄膜超级电容器电极材料可获得较好的电化学储能特性。

利用水热合成法,在泡沫镍表面上紧密地生长出超薄的三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜,而后直接将其用作超级电容器电极材料,且不需额外的集流器和粘结剂,方便快捷。泡沫镍的良好导电性可有效降低电极材料的内阻,其多孔性可以促进其表面负载的活性物质和电解液的有效接触。通过调控 Co 和 Mn 的比例,优化后的 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜呈现出色的超级电容器的性能。此外,其与活性炭组装成的非对称超级电容器具备很高的功率密度和能量密度。

1 实验部分

1.1 泡沫镍的预处理

将泡沫镍切割成尺寸为 $0.2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$

的薄片,而后依次在丙酮、稀盐酸溶液($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和去离子水中超声处理 0.5 h ,以去除有机残留物和杂质。将预处理过的泡沫镍放置烘箱中,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,获得预处理的泡沫镍。

1.2 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的制备

将 0.308 g 的 2-甲基咪唑溶于 3.5 mL 甲醇中,搅拌均匀获得 A 液。将 0.109 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.142 g 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Co、Mn 摩尔比为 2:3) 溶于 3.5 mL 甲醇中,搅拌均匀获得 B 液。然后将 B 液迅速加入 A 液中,搅拌 30 s 后超声处理 15 min ,将所得溶液转入容积为 50 mL 的高压反应釜中。将预处理的泡沫镍斜放于反应釜底部,而后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h 。反应结束后取出泡沫镍,并用甲醇冲洗数次,获得的产物在烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,获得在泡沫镍表面上紧密生长的超薄的三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜,其制备过程如图 1 所示。为了对比,调整添加的 Co 离子和 Mn 离子的摩尔比分别为 0:5、1:4、3:2 及 4:1,并依次标记为 $\text{Co}_0\text{Mn}_5\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_1\text{Mn}_4\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_3\text{Mn}_2\text{O}_x$ 和 $\text{Co}_4\text{Mn}_1\text{O}_x$ 。

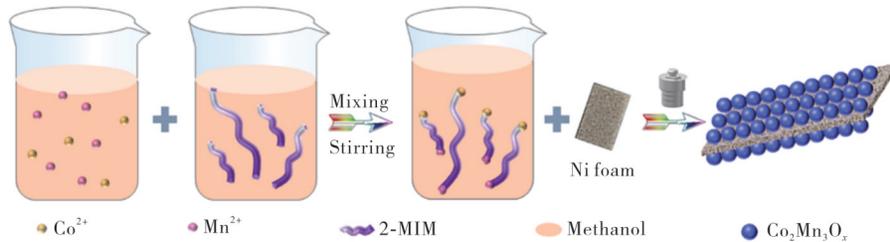


图 1 三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的制备示意图

Figure 1 Scheme showing the synthetic process of 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms

1.3 材料表征

X-射线衍射仪 (XRD, D8-Advance, Bruker, 德国) 用于表征纳米薄膜的物相组成,扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F, JEOL, 日本) 用于观察纳米薄膜的表面形貌和微观结构。

1.4 电化学性能测试

纳米薄膜的电化学储能特性,利用电化学工作站 (CHI760E, 上海辰华仪器有限公司),采用典型的三电极体系测试,其中铂片 (尺寸 $0.1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极,浓度 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液为电解液。在 $-0.1\text{—}0.5\text{ V}$ 的电压范围内,在不同的扫描速率 ($5、10、20、50、100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下进行循环伏安 (CV) 测试。在 $0\text{—}0.44\text{ V}$ 的电压范围内,不同的电流密度 ($2、5、10、20、50、$

$100\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) 下,进行恒流充放电 (GCD) 测试。稳定性测试是在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,进行 1000 次的 GCD 测试。

纳米薄膜的比电容可根据公式 $C_s = I\Delta t / m\Delta V$ 计算。式中: C_s 代表比电容,单位为 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$; I 代表恒流充放电的电流,单位为 A ; Δt 代表恒流充放电的放电时间,单位为 s ; m 代表活性物质的质量,单位为 g ; ΔV 代表恒流充放电的工作电压窗口,单位为 V 。纳米薄膜的能量密度及功率密度,可分别根据公式 $E = C_s\Delta V^2 / 7.2$ 和 $P = 3600E / \Delta t$ 计算。式中: E 代表能量密度,单位为 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; P 代表功率密度,单位为 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5 非对称超级电容器的组装和性能测试

以泡沫镍上生长的 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜为正极材料,活性炭电极为负极材料,组装成非对称超级电

容器(ASC)。活性炭电极的制备,首先将活性炭、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTEF)按照质量比为8:1:1混合均匀,然后将其均匀的涂抹在预处理过的泡沫镍上,再将泡沫镍放置于烘箱中在60℃下真空干燥12 h,最后在8 MPa的压力下压成薄片。

GCD测试是以浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液为电解液,在0—1.6 V的电压范围内,以及不同的电流密度(5、10、20、50、100 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)下进行测试。稳定性测试是在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行1000次的GCD测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的制备和显微结构

图2为 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的微观形貌图。从图2可见,水热反应后在泡沫镍表面均匀地生长了一层超薄、致密的薄膜,并借助于泡沫镍而形成三维形态;该薄膜是由均匀、超小的纳米颗粒(尺寸约13 nm)组装而成,并且纳米颗粒间连接紧密,表面粗糙多孔。这非常有利于暴露活性位点,以及电子的传输和电解液的接触,从而提高薄膜的电化学储能性能。

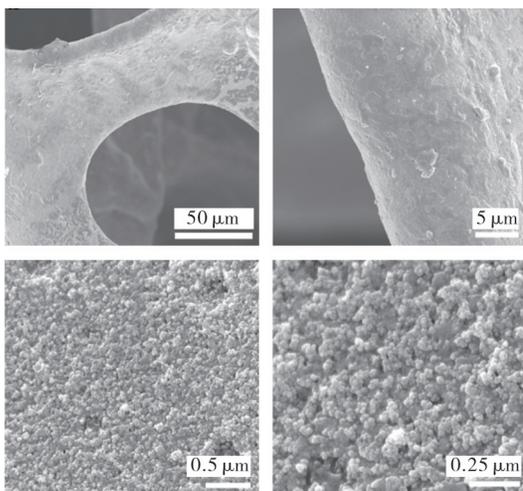


图2 不同倍率下三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的SEM图像

Figure 2 SEM images of 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms

图3为三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的XRD图谱。从图3可见,分别在44.4、51.8和76.4°处观察到3个很强的衍射峰,这些衍射峰属于泡沫镍(PDF#04-0850)。然而 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 相关物质(CoMn_2O_4 , PDF#

77-0471)的衍射峰却很微弱,这是由于强的镍XRD衍射峰掩盖了他们的衍射信号,这与文献[13]报道的相一致。

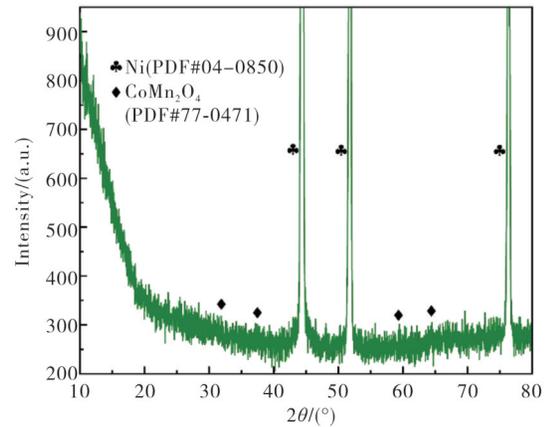


图3 三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的XRD图谱

Figure 3 XRD patterns of 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms

2.2 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的电化学储能特性

为了验证三维纳米薄膜高效的电化学储能特性,进行了系统的电化学性能测试。图4为在扫描速率为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、电位范围为-0.1—0.5 V及电流密度为 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的CV曲线和GCD曲线。从图4可见:CV曲线在正负电位处具有较强的峰,这归因于 Co^{2+} 或 Mn^{2+} 在电化学过程中的氧化还原导致的;此外,从CV曲线的面积可知,5个样品的比电容由大到小依次为 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x > \text{Co}_3\text{Mn}_2\text{O}_x > \text{Co}_1\text{Mn}_4\text{O}_x > \text{Co}_4\text{Mn}_1\text{O}_x > \text{Co}_0\text{Mn}_5\text{O}_x$,这一点在样品的GCD曲线中可以得到进一步的验证。

通过计算可知,在电流密度为 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{Co}_0\text{Mn}_5\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_1\text{Mn}_4\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_3\text{Mn}_2\text{O}_x$ 及 $\text{Co}_4\text{Mn}_1\text{O}_x$ 的比电容分别为686.1、788.75、1092.5、935.0和719.4 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可知,随着Mn含量的增加,样品的比电容先增加后减小。这主要是因为Mn的掺入可以产生新的堆垛层错无序化并提高材料的导电性^[14]。但是,掺入过多的Mn会导致样品组分的不均和微观形貌的变化,从而导致电化学性能降低。

图5为不同扫描速率及电流密度下 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 的CV曲线和GCD曲线。从CV曲线可见:在0.19和0.35 V附近出现了明显的氧化还原峰,这是典型的赝电容材料的特征峰;随着扫描速率的增加,曲线的形状几乎保持不变,表明 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 具有良好的倍率性能。从GCD曲线可见:在0.3 V附件出现赝电

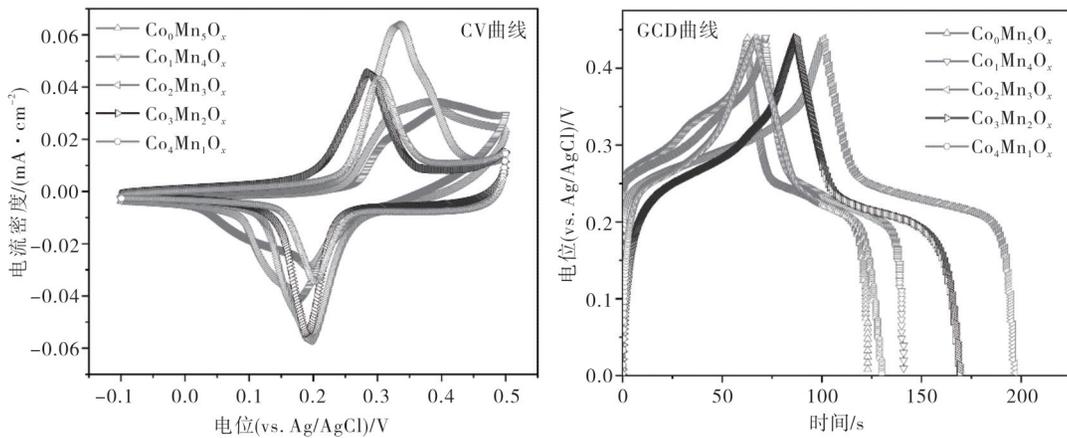


图 4 $\text{Co}_x\text{Mn}_{5-x}\text{O}_y$ 纳米薄膜的 CV 曲线和 GCD 曲线

Figure 4 CV curves and GCD curves of $\text{Co}_x\text{Mn}_{5-x}\text{O}_y$ nanofilms

容材料特有的电压平台,这与 CV 曲线的结果相吻合;此外,在不同的电流密度下 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 电极的

GCD 曲线均是非线性对称,表现出的赝电容特性与 CV 曲线结果一致。

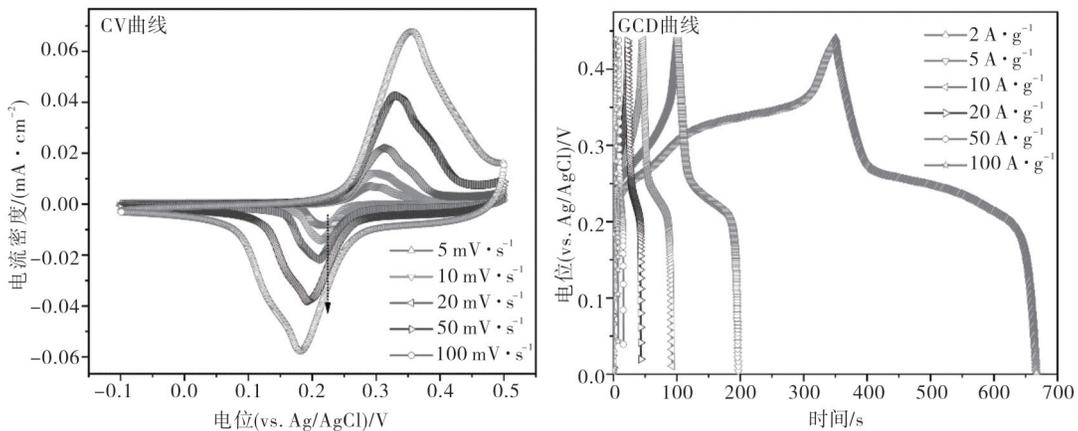


图 5 在不同扫描速率下 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜的 CV 曲线及不同电流密度下的 GCD 曲线

Figure 5 CV curves at different scan rates and GCD curves at different current densities

通过计算可知,在电流密度为 2、5、10、20、50 及 $100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 比电容分别为 1438.5、1092.5、1044.8、979.1、886.4 和 $818.2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出优异的倍率性能。值得注意的是,在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 电极经 1000 次的 GCD 测试后仍然能够保留 89.1% 的比电容(图 6)。 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜优异的电化学储能特性归因于泡沫镍的良好导电性可有效降低电极材料的内阻,以及泡沫镍的多孔性可促进其表面负载的活性物质与电解液的有效接触。此外,通过调控 Co 和 Mo 元素的摩尔比, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 的活性位点可得到充分的暴露。因此, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜超高的比电容远优于报道的大部分 Co 基和 Mn 基电极材料(表 1)。

为进一步证明 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜在实际产品

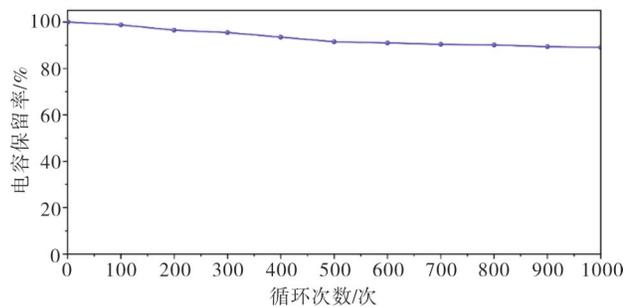


图 6 电流密度 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下恒流充放电 1000 次的比电容保留率

Figure 6 Capacitance retention of $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms after 1000 cycles at a current density of $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

中可以很好的被应用,将其作为正极电极材料,以商业活性炭(AC)作为负极电极材料,组装成非对称超

表1 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜与报道的Co基和Mn基电极材料的比电容对比
Table 1 Comparison of specific capacitance of $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms and Co/Mn-based electrodes

样品	形貌	KOH电解液 $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	电流密度 $/(\text{A}\cdot\text{g}^{-1})$	比电容 $/(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
Ni-Co-Mn	纳米片	6	5	46.7	[15]
CoFe-LDH	颗粒	6	5	115	[16]
$\text{MnO}_2/\text{C}/\text{ZnCO}$	海胆状	2	5	162	[17]
Mn_3O_4	纳米棒	6	5	186	[18]
MXene/Ni-Co-Al-LDH	纳米片	1	5	252.5	[19]
Mn-MOF	微米棒	6	5	310	[20]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$	纳米颗粒	2	5	350	[21]
Cu^0/Cu^+ doped CoO	海胆状	3	5	570	[22]
$\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{G}$	纳米片	2	5	890	[23]
$\text{Co}_3\text{S}_4/\text{CoMo}_2\text{S}_4\text{-rGO}$	纳米片	3	5	1020	[24]
Ni/Mn LDHs	微球	6	5	1039	[25]
$\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$	纳米膜	2	5	1092.5	—
$\text{CoMoO}_4/\text{NiMoO}_4$	纳米线	2	5	1470	[26]

级电容器(ASC)。图7为不同电流密度下ASC的GCD曲线(电位范围为0—1.6 V)、Ragone图及电容保留率。从GCD曲线可发现,在不同电流密度下曲线几乎对称,表明 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\text{AC}$ 具有良好的电容行为。这是因为 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 的赝电容行为使充放电

曲线呈现非线性, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\text{AC}$ 在5、10、20、50及 $100\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的比电容分别为733.5、636.1、545.5、428.1和 $318.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。能量密度和功率密度是评估ASC器件电化学性能的关键参数。从Ragone图可以发现,在 $4\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的功率密度下

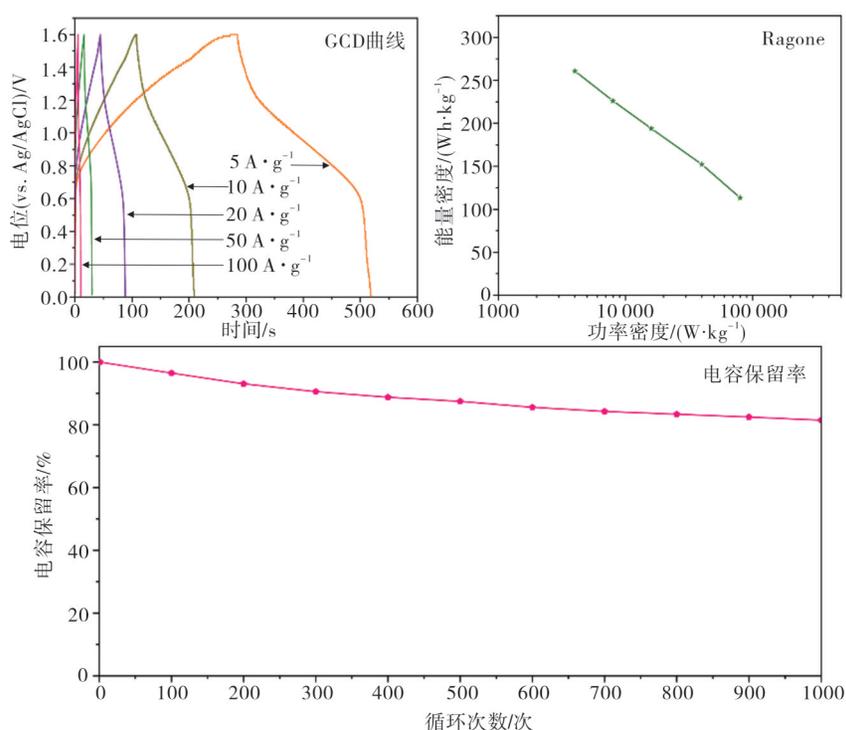


图7 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\text{AC}$ ASC器件在不同电流密度下的GCD曲线、Ragone图以及5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下1000次的电容保留率

Figure 7 GCD curves, Ragone plots, and capacitance retention after 1000 cycles at a current density of 5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ for $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\text{AC}$ ASC

ASC 器件的高能量密度为 $260.8 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 即使在 $80 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下 ASC 器件的能量密度也高达 $113.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由此可见, ASC 器件在能量密度保持方面具有优越性。从 ASC 器件在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 GCD 测试 1000 次的电容保留率可以看出, 器件经 1000 次循环后电容保持率为 81.5%, 表明其循环稳定性良好。

3 结论

通过水热合成法在泡沫镍上制备了超薄的三维 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜, 其可以作为自支撑、无粘结剂、高储能特性的赝电容电极材料。通过调控 Co 和 Mo 的比例, 优化后的 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 纳米薄膜呈现出出色的超级电容器性能。当电流密度为 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{Co}_0\text{Mn}_5\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_1\text{Mn}_4\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Co}_3\text{Mn}_2\text{O}_x$ 及 $\text{Co}_4\text{Mn}_1\text{O}_x$ 的比电容分别为 686.1、788.75、1092.5、935.0 和 $719.4 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 在电流密度为 2、5、10、20、50 及 $100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容分别为 1438.5、1092.5、1044.8、979.1、886.4 和 $818.2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明其具有优异的倍率性能。值得注意的是, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ 电极在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行 1000 次的 GCD 测试后仍然能够保留 89.1% 的比电容。组装的 $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\text{AC}$ 非对称超级电容器, 在 $4 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的功率密度下其高能量密度为 $260.8 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices [J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11): 1151-1163.
- [2] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(6): 1-10.
- [3] LAN K, LIU L, ZHANG J Y, et al. Precisely designed mesoscopic titania for high-volumetric-density pseudocapacitance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143:14097-14105.
- [4] FENG X, BAI Y, LIU M Q, et al. Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 2036-2089.
- [5] 戎红仁, 王先梅, 魏英华, 等. 一种高容量的层状 Co-MOF 基超级电容器电极材料 [J]. *无机化学学报*, 2021, 37(12): 2227-2234.
- [6] 赵悦, 张海燕, 陈建飞, 等. 三维碗状 CoS_2/C 复合材料的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. *材料研究与*
- [7] WANG C Y, ZENG X J, JIANG G M, et al. General self-template synthesis of transition-metal oxide microspheres and their excellent charge storage properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 190-196.
- [8] ZENG X J, YANG B, LI X P, et al. Solvothermal synthesis of hollow Fe_3O_4 sub-micron spheres and their enhanced electrochemical properties for supercapacitors [J]. *Materials and Design*, 2016, 101: 35-43.
- [9] GUAN C, LIU X M, REN W N, et al. Rational design of metal-organic framework derived hollow NiCo_2O_4 arrays for flexible supercapacitor and electrocatalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017(7): 1602391.
- [10] FENG C, ZHANG J F, HE Y, et al. Sub-3 nm Co_3O_4 nanofilms with enhanced supercapacitor properties [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1730-1739.
- [11] ZENG X J, YANG B, LI X P, et al. Three-dimensional hollow CoS_2 nanoframes fabricated by anion replacement and their enhanced pseudocapacitive performances [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 341-349.
- [12] 杨先军, 聂午阳, 白杨, 等. $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及电化学性能研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(11): 4045-4050.
- [13] SAMBASIVAM S, GOPI C V V M, ARBI H M, et al. Binder-free hierarchical core-shell-like $\text{CoMn}_2\text{O}_4@\text{MnS}$ nanowire arrays on nickel foam as a battery-type electrode material for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36: 102377.
- [14] ZHANG Z G, HUO H, WANG L G, et al. Stacking fault disorder induced by Mn doping in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128617.
- [15] YANG S R, WU C, CAI J J, et al. Seed-assisted smart construction of high mass loading Ni-Co-Mn hydroxide nanoflakes for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017(5): 16776-16785.
- [16] ABELLAN G, JOSE A. CARRASCO J A, et al. Alkoxide-intercalated CoFe-layered double hydroxides as precursors of colloidal nanosheet suspensions: structural, magnetic and electrochemical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014(2): 3723-3731.
- [17] DAHAL B, MUKHIYA T, OJHA G P, et al. A multicore-shell architecture with a phase-selective ($\alpha+\delta$) MnO_2 shell for an aqueous-KOH-based supercapacitor with high operating potential [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124028.

- [18] LI D W, MENG F H, YAN X L, et al. One-pot hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 nanorods grown on Ni foam for high performance supercapacitor applications [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013 (8): 535.
- [19] ZHAO R Z, WANG M Q, ZHAO D Y, et al. Molecular-level heterostructures assembled from titanium carbide MXene and Ni-Co-Al layered double-hydroxide nanosheets for all-solid-state flexible asymmetric high-energy supercapacitors [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(1): 132-140.
- [20] XU J, YANG Y H, WANG Y, et al. Enhanced electrochemical properties of manganese-based metal organic framework materials for supercapacitors [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49: 1091-1102.
- [21] ZHAO Y, XU Y G, ZENG J, et al. Low-crystalline mesoporous $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite with oxygen vacancies for high energy density asymmetric supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2017(7): 55513-55522.
- [22] LIU W F, ZHANG Z, ZHANG Y N, et al. Interior and exterior decoration of transition metal oxide through Cu^0/Cu^+ Co-doping strategy for high-performance supercapacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1-14.
- [23] YU F, CHANG Z, YUAN X H, et al. Ultrathin NiCo_2S_4 @graphene with a core-shell structure as a high performance positive electrode for hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018(6): 5856-5861.
- [24] YANG X J, SUN H M, ZAN P, et al. Growth of vertically aligned $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{CoMo}_2\text{S}_4$ ultrathin nanosheets on reduced graphene oxide as a high-performance supercapacitor electrode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016(4): 18857-18867.
- [25] LI T, WANG J, XU Y, et al. Hierarchical structure formation and effect mechanism of Ni/Mn layered double hydroxides microspheres with large-scale production for flexible asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 2242-2253.
- [26] WANG J, ZHANG L P, LIU X S, et al. Assembly of flexible CoMoO_4 @ $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and Fe_2O_3 electrodes for solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-11.

Preparation and Electrochemical Energy Storage Characteristics of 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ Nanofilms

ZENG Xiaojun, ZHANG Xiaoye, DING Junqing

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: The good electrical conductivity and porous three-dimensional (3D) framework of Ni foam promote electron transport and electrolyte contact. 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms were prepared by hydrothermal method with Ni foam as a template, and their electrochemical energy storage properties as electrode materials for supercapacitors were experimentally studied. The results show that ultrathin 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms can be controllably synthesized on the surface of Ni foam, which is composed of ultrasmall nanoparticles and has a certain porous structure. The synthesized 3D $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms as a supercapacitor electrode exhibits excellent energy storage performances, such as a specific capacitance of $1092.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and a capacitance retention of 89.1% after 1000 cycles of galvanostatic charge-discharge. In addition, using $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms as the cathode and activated carbon as the anode, the assembled asymmetric supercapacitor provides high energy density, high power density, and good cycle stability. This work enriches the electrode material species of pseudocapacitor supercapacitors with self-supporting, binder-free, and high energy storage characteristics, and provides ideas for the design of electrochemical energy storage films.

Keywords: $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ nanofilms; pseudocapacitor; specific capacitance; capacitance retention; self-supporting

(学术编辑: 褚欣)