

同轴静电纺丝法制备TiN@MnO纤维及其 电化学性能研究

商超群^{1,2}, 杨海燕¹, 周新红², 满忠雷³, 韩鹏猷¹, 姚建华¹, 段玉龙¹, 崔光磊^{1*}

(1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101; 2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042; 3. 山东省出入境检验检疫局, 山东 青岛 266002)

摘要: 以钛酸丁酯和乙酰丙酮锰为起始原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂分别配制高分子溶液. 采用同轴静电纺丝法制备了 TiN@MnO 前驱体, 并经氨气处理得到了具有芯-壳结构的 TiN@MnO 同轴纤维. 采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能量色散谱(EDX)和物理吸附仪分析、观察和表征了 TiN@MnO 同轴结构纤维, 其比表面积达 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 循环伏安(CV)测试表明, 在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 倍率下, TiN@MnO 同轴纤维电极比电容保持率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 倍率下的 81%, 充分说明 TiN 和 MnO 两种组分的协同效应提高了电极的倍率性能.

关键词: 同轴静电纺丝法; 芯-壳结构; 电极材料

中图分类号: O646; TM53

文献标识码: A

静电纺丝法是一种连续制作大比表面积和多孔结构纤维的重要方法. 设备简单、操作容易, 可用于高分子纤维、无机纳米纤维以及纳米带等的制备^[1-3]. 其中同轴静电纺丝技术采用套管式针头, 能制作出同轴芯壳结构的纤维, 使两种物质有机结合在一起, 发挥其集成优点及协同效应.

近年, 同轴结构材料能有效结合芯-壳物质的特性, 已引起研究者的极大关注. 作者课题组^[4]利用电沉积法制备了同轴 MnO_2/TiN 纳米管阵列, 倍率性能优越, 在 $2000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 容量保持率可达 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 55%. Yan 等^[5]利用简单液相法制备了 $\text{SnO}_2/\text{MnO}_2$ 芯壳同轴材料, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液其比电容可达 $800 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Liu 等^[6]报道共电沉积 PEDOT(壳层)/ MnO_2 (芯层)的同轴材料, 该材料有效结合了 PEDOT 的良好导电性、机械性和 MnO_2 的高比电容性能. Guo 等^[7]用简单液相法制得 CNT/MnO_2 同轴材料, 与 MnO_2 相比, 该同轴材料的比电容性能有明显的提高. Zhou 等^[8]报道同轴静电纺丝芯壳结构 TiN/VN

的超级电容器, 在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中其比电容可达 $160.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 综上所述, 同轴结构工艺糅合了高比电容材料和高导电性材料, 使其优势互补, 从而呈现出优异的比电容与高倍率性能.

过渡金属氧化物电极材料具有高理论容量、资源丰富、价格低廉和环境友好等许多优点, 已倍受关注^[9-11]. 在众多的过渡金属氧化物中, 高理论容量的一氧化锰(MnO)作为锂电池负极材料已有广泛研究^[12-13], 但至今仍没有在超级电容器应用的相关报道. 过渡金属氮化物密度大、低成本、化学稳定性好^[14-17], 其中氮化钛(TiN)导电性更佳, 可作电子集流体, 且其理论比电容低^[18-19]. 若能制备 MnO 和 TiN 同轴结构复合材料, 将两者特点有效地结合起来构筑电子和离子快速传输的网络, 可用于探索设计新型高能的电容器材料.

本文用同轴静电纺丝法首次制得 TiN@MnO 同轴纤维, 构成超级电容器电极, 探索 TiN 倍率和 MnO 容量的协同效应.

1 实 验

1.1 试 剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均分子量 1 300 000, Aldrich), 钛酸丁酯, 异丙醇, 无水乙醇和乙酰丙酮锰均为分析纯。

1.2 溶液配制

将 1 g 钛酸丁酯加入 7 mL 异丙醇中, 在室温下磁力搅拌均匀, 然后加入 0.6 g 聚乙烯吡咯烷酮, 继续搅拌溶解后静置得透明微黏的溶液 1。

将 0.52 g 乙酰丙酮锰加入 8 mL 无水乙醇溶液中, 在室温下磁力搅拌溶解, 然后加入 0.6 g 聚乙烯吡咯烷酮, 继续搅拌溶解后静置而得微黏的溶液 2。

1.3 TiN@MnO 同轴纤维

同轴静电纺丝装置采用同轴套管式针头(如图 1)^[8], 由高压直流电源、接收铝箔、同轴针头和注射装置等部件构成。同轴内针头 $d = 0.34$ mm, 外针头 $d = 0.90$ mm, 外针头比内针头长约 0.5 mm。将溶液 1 注入芯层注射器 1, 通过聚乙烯管连接内针头; 溶液 2 注入壳层注射器 2, 通过聚乙烯管连接外针头, 注射泵的灌注速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。针头与接收铝箔之间距离为 20 cm, 施加电压 20 kV, 所得纤维在 50 °C 烘箱烘干除去溶剂。

将前驱体纤维放入瓷舟, 置于管式炉内, 氨气气氛下, 按程序升温: $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 由室温升至 300 °C; $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 由 300 °C 升至 800 °C; 至 800 °C 保温 2 h, 然后冷却即可。

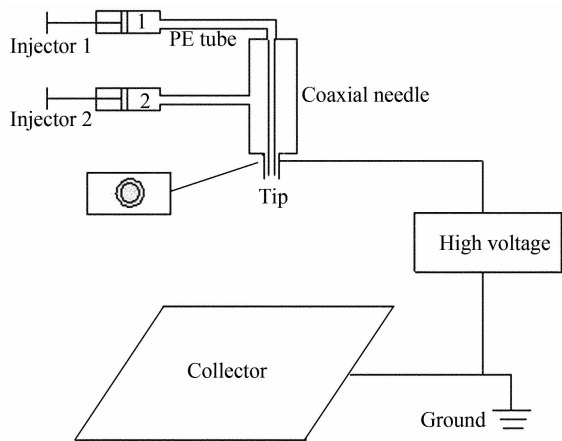


图 1 同轴静电纺丝装置图

Fig. 1 A schematic illustration of coaxial electrospinning

1.4 样品表征

使用 X 射线衍射仪 (BRUKER D8 ADVANCE) 分析物相结构, 扫描范围 $25^{\circ} \sim 95^{\circ}$, 扫描速率 $3^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。使用冷场发射扫描电子显微镜 (HITACHI S-4800) 和透射电子显微镜 (JEOL 4000EX) 观察样品形貌, X 射线能量色散谱 (EDX) 分析样品组分, 物理吸附仪 (ASAP2020 M + C) 测定纤维材料的比表面积及孔径分布。使用三电极体系测试电化学性能, 铂电极作对电极, 汞/氧化汞电极作参比电极。将制备的 TiN@MnO 纤维、乙炔炭黑导电剂和 PTFE 粘结剂按质量比 85: 5: 10 混合研磨, 然后制成 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 极片在 15 MPa 下压于泡沫镍网, 作为工作电极。同时, 用相同处理条件制备的 MnO 以及用商品 TiN 工作电极作为对照, 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾电解液中, 使用电化学工作站 (CHI 440A, 上海辰华) 测试电极循环伏安曲线, 使用电化学工作站 (ZAHNER ZENNIUM) 测试电极交流阻抗谱图。

2 结果与讨论

2.1 物化性能

图 2 为同轴静电纺丝制备的 TiN@MnO 纤维 XRD 谱图。如图所示, 其谱峰窄又尖, 说明样品晶型较好。谱图的 36.662° 、 42.596° 、 61.812° 、 74.068° 、 77.962° 和 93.139° 衍射峰与 TiN 标准谱图吻合 (JCPDS38-1420), 而谱图的 34.910° 、 40.547° 、 40.547° 、 58.722° 、 70.176° 、 87.736° 衍射峰和 MnO 标准谱图完全一致 (JCPDS07-0230)。TiN 与 MnO 均归属为 $Fm3m$ 晶系, 由 (111)、(200) 和 (220) 晶面计算 TiN@MnO 纤维 TiN 和 MnO 的晶粒尺寸分别为 17 nm 和 32 nm。谱图中并未发现其它杂相, 表明同轴纤维材料仅为纯相 TiN 与 MnO。

图 3A 示出 50 °C 干燥的同轴静电纺丝纤维的扫描电镜照片。从照片看到, 一维结构十分明显, 纤维直径分布广泛, 平均约为 $1.40 \text{ }\mu\text{m}$, 表面光滑, 纤维各自独立, 相互间没有粘结。800 °C 氨气处理 2 h, TiN@MnO 同轴纤维的扫描电镜照片如图 3B 所示。纤维平均直径 660 nm, 聚乙烯吡咯烷酮碳化和分解使原粗长纤维明显变细变短, 表面变粗糙, 同时产生许多直径约 25 nm 的小颗粒和直径约 20 nm 的介孔。这些介孔可有效缩短离子传输

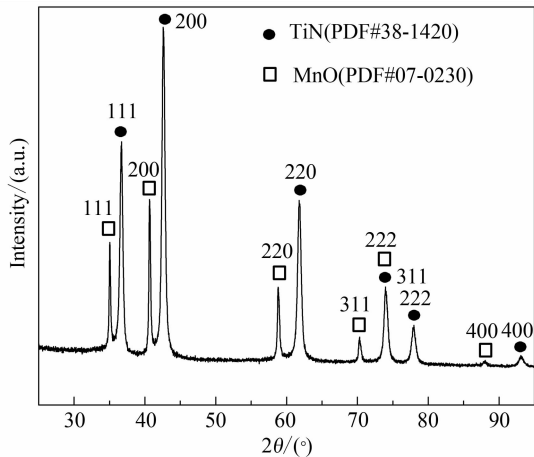


图 2 TiN@MnO 同轴纤维 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of coaxial TiN@MnO fibers

通道,利于电解质离子的通过和吸附.

图 4 为 TiN@MnO 同轴纤维材料的 SEM 照片 (A)、定性组分分析 (B) 和谱图 EDX (C). 从 SEM 照片中选取 30 μm × 27 μm 区域进行组分分析, TiN@MnO 同轴纤维材料 Ti: N 和 Mn: O 的原子比均为 1:1,与纯相的 TiN 和 MnO 的 XRD 数据吻合,此外,Ti: Mn 的原子比约为 2: 1,也与原始投料比一致.

图 5 给出氨气处理 TiN @ MnO 同轴纤维的

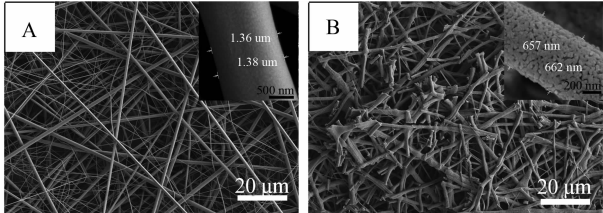


图 3 TiN@MnO 同轴纤维氨气处理前 (A) 后 (B) 扫描电镜照片

Fig. 3 Typical SEM images of coaxial TiN@MnO fibers before (A) and after (B) calcination under ammonia

TEM 照片. 从照片看出,纤维呈现明显的芯-壳结构,纤维直径约 660 nm(与图 3B 氨气处理纤维直径吻合),芯层直径约为 300 nm,壳层厚度约为 130 nm,纤维表面粗糙带孔. 经氨气高温煅烧处理的纤维芯层纯相 TiN 有良好的导电性,而壳层多孔状纯相 MnO 能提供电容量. 通过构建同轴结构,预期该材料能兼顾比电容与倍率性能. 从较高放大倍数的照片(图 5 插图)可看出,纤维外表面附着一极薄碳层,而 XRD 谱图和 EDX 谱图均无明显的 C 衍射峰. 这可能是材料中含碳量较少或聚乙烯吡咯烷酮分解产生的碳为无定形碳. 这一无定形碳层可改善同轴纤维的导电性.

TiN@MnO同轴纤维的表面粗糙,由一些细小

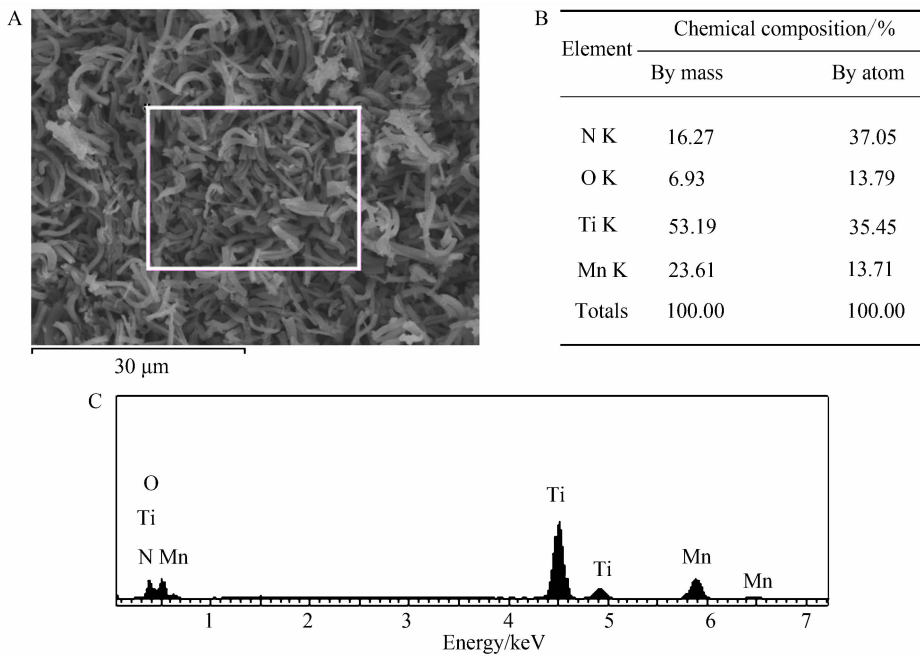


图 4 TiN@MnO 同轴纤维 SEM 照片 (A)、EDX 定性组分分析 (B) 及 EDX 谱图 (C)
Fig.4 SEM image (A), EDX qualitative analysis (B) and EDX (C) of coaxial TiN@MnO fibers

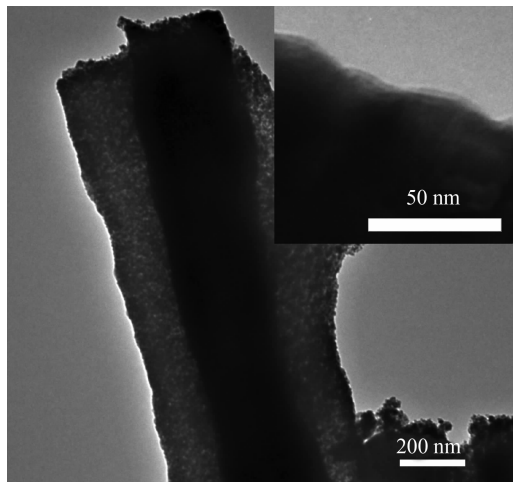


图5 氨气处理 TiN@MnO 同轴纤维的透射电镜照片

Fig. 5 Typical TEM image of coaxial TiN@MnO fibers after calcination under ammonia

颗粒介孔结构构成,有利于离子传输和储存. 图6示出 TiN@MnO 纤维的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线. 从图看出,在 P/P_0 为 0.1 ~ 0.5 时,该纤维有明显的微孔吸附; P/P_0 为 0.5 ~ 0.9 时则为介孔吸附(A),其微孔孔径约为 3.5 nm,介孔孔径约为 20 nm, BET 比表面积为 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (B),这种微孔与介孔复合的结构更有利于电量存储和离子传输.

2.2 电化学性能

图7是 TiN@MnO 纤维电极在不同扫速的循环伏安曲线. 从图7可以看出,曲线具有明显的氧化还原峰,说明材料有双电层电容的行为,并且还有一部分赝电容容量贡献. 电容器容量可按式计算^[20]:

$$C = \frac{\int (I \cdot d\varphi)}{2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (1)$$

式中, C 为电容器比电容, m 为 TiN@MnO 活性物质质量, I 为充放电平均电流, v 为扫描速率, ΔV 为电位差, φ 为电位变化率.

由图8可看出, TiN@MnO 纤维电极 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的比电容为 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 扫速增至 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 其比电容还保持约 $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. MnO 电极 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的比电容 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 扫速增至 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 其比电容迅速衰减至 $90 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 倍率性能较差. TiN 电极 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的比电容仅有 $63 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 而当扫速增至 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, TiN@MnO 纤维电极的比电容

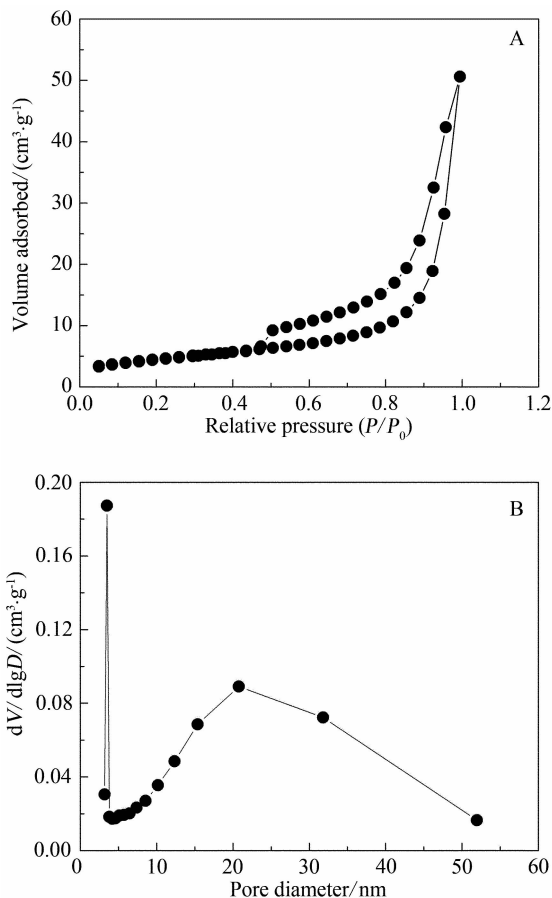


图6 TiN@MnO 同轴纤维的氮气吸脱附等温曲线(A)和对应的孔径分布图(B)

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of coaxial TiN@MnO fibers (A) and their pore-size distribution (B)

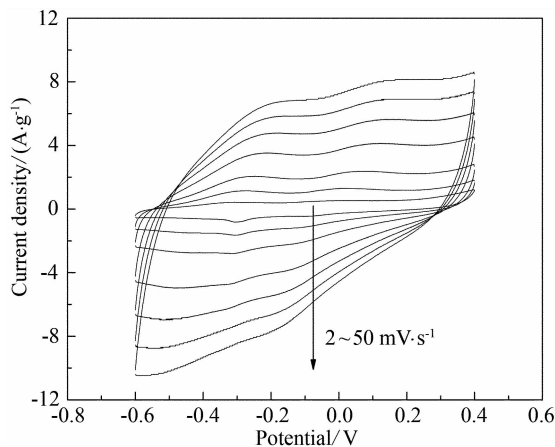


图7 TiN@MnO 同轴纤维的循环伏安曲线(扫描速率: 2 ~ 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 7 CV curves of coaxial TiN@MnO fibers (scan rate: 2 ~ 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

仍较 MnO 电极的高出 $20 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明 TiN@

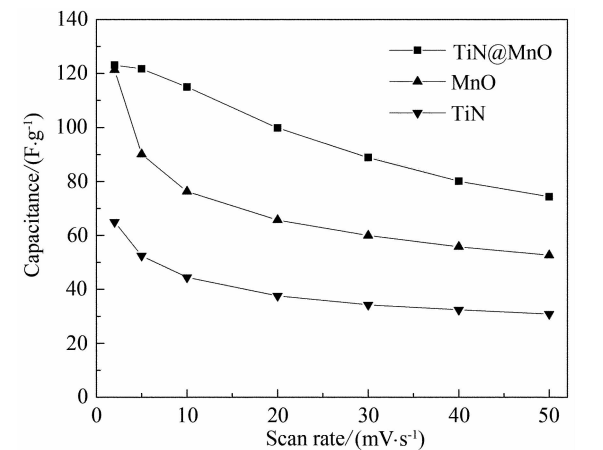


图 8 TiN@MnO 同轴纤维、MnO 和 TiN 电极不同扫描速率(2 ~ 50 mV · s⁻¹)的比电容曲线

Fig. 8 Specific capacitances of TiN@MnO, MnO and TiN respectively at progressive scan rates (2 ~ 50 mV · s⁻¹)

表 1 TiN@MnO 同轴纤维电极交流阻抗参数
Tab. 1 Kinetic parameters of TiN@MnO electrode before and after 200 cycles

Sample	R_1/Ω	R_2/Ω	R_{ct}/Ω	C/F	Q/F
Before cycling	0.856	159.9	0.91	0.00287	0.091
After 200 cycling	0.908	17.3	2.44	0.00619	0.046

MnO 纤维电极结合了 MnO 与 TiN 的优势,具有快速有效的离子与电子混合传输网络,经优化将可制成超级电容器电极的极佳材料.

图 9 给出 TiN@MnO 纤维电极 50 mV · s⁻¹ 循环寿命曲线. 从图看出, TiN@MnO 纤维电极 200 循环周期后,其比电容仅衰减 4%. TiN@MnO 同轴纤维电极零周期与 200 周期的交流阻抗谱图如图 10 所示(相应电极交流阻抗参数列于表 1). 从图看出,循环前的低频区曲线近乎垂直直线,循环扫描后其直线斜率明显变小,在高频区(电极和电解液界面上的电荷转移电阻)其圆弧直径增大. 其电荷转移电阻由 0.91 Ω 增至 2.44 Ω,这可能是 TiN@MnO 电极的 TiN 被氧化影响电极的导电性^[8]. 同时, MnO 被氧化而溶解^[5, 22-23], 其活性物质减少,均造成其容量衰减.

3 结 论

用静电纺丝法构筑有芯壳结构的 TiN@MnO 同轴纤维,其比表面积 16 m² · g⁻¹. 该纤维将 TiN 优异的导电性和 MnO 的高比电容融合为一体, 50

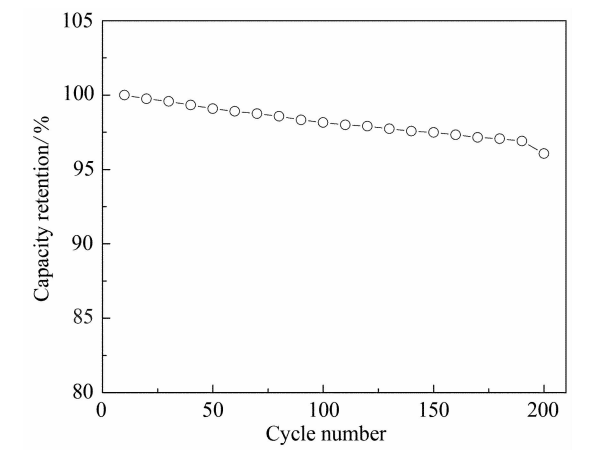


图 9 TiN@MnO 同轴纤维电极 50 mV · s⁻¹ 的循环寿命曲线

Fig. 9 Cycling performance of coaxial TiN@MnO fibers under a scan rate of 50 mV · s⁻¹

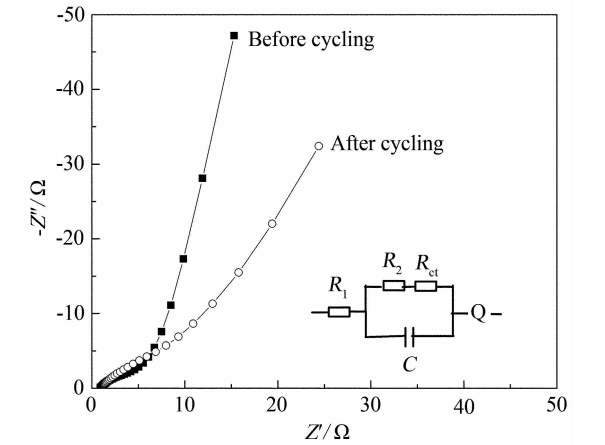


图 10 TiN@MnO 同轴纤维电极 200 循环周期前后的交流阻抗谱图(阻抗测试频率:0.1 Hz ~ 100 kHz)

Fig. 10 Nyquist plots for coaxial TiN@MnO fibers before and after 200 cycles from 0.1 Hz to 100 kHz

mV · s⁻¹ 扫速下, TiN@MnO 同轴纤维电极首周期比电容 75 F · g⁻¹, 200 周期其比电容衰减 4%, 有望组装成高性能超级电容器.

参考文献(References):

[1] Zhao Y, Jiang L. Hollow micro/nanomaterials with multi-level interior structures[J]. Advanced Materials, 2009, 21(36): 3621-3638.

[2] Ji L W, Zhang X W. Manganese oxide nanoparticle-loaded porous carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(4): 795-798.

[3] Zhao Y, Cao X Y, Jiang L. Bio-mimic multichannel mi-

- crotubes by a facile method[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(4): 764-765.
- [4] Dong S M, Chen X, Cui G L, et al. One dimensional MnO_2 /titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3502-3508.
- [5] Yan J A, Khoo E, Lee P S, et al. Facile coating of manganese oxide on tin oxide nanowires with high-performance capacitive behavior [J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4247-4255.
- [6] Liu R, Lee S B. MnO_2 /Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 2942-2943.
- [7] Bi R R, Guo Y G, Wan L J, et al. Synthesis of flake-like MnO_2 /CNT composite nanotubes and their applications in electrochemical capacitors [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(3): 1996-2002.
- [8] Zhou X H, Shang C Q, Cui G L, et al. Mesoporous coaxial titanium nitride-vanadium nitride fibers of core-shell structures for high-performance supercapacitors [J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(8): 3058-3063.
- [9] Binotto G, Larcher D, Tarascon J M, et al. Synthesis, characterization, and Li-electrochemical performance of highly porous Co_3O_4 powders [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(12): 3032-3040.
- [10] Lou X W, Deng D, Archer L A, et al. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes [J]. Advanced Materials, 2008, 20(2): 258-262.
- [11] Zhou W, Cheng C, Fan H J, et al. Epitaxial growth of branched $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ nano-heterostructures with improved lithium-ion battery performance [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(13): 2439-2445.
- [12] Liu Y M, Zhao X Y, Xia D G, et al. Facile synthesis of MnO/C anode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(18): 6448-6452.
- [13] Fang X, Lu X, Chen L, et al. Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(11): 1520-1523.
- [14] Pereira N, Dupont L, Amatucci G G, et al. Electrochemistry of Cu_3N with lithium [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(9): A1273-1280.
- [15] Choi D, Blomgren G E, Kumta P N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2006, 18(9): 1178-1182.
- [16] Zhou X, Chen H, Nan J, et al. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(2): 495-500.
- [17] Liu T C, Pell W G, Conway B E, et al. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors-comparison with ruthenium oxide [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(6): 1882-1888.
- [18] Dong S M, Chen X, Cui G L, et al. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(1): 93-98.
- [19] Cui G L, Gu L, Maier J, et al. A carbon/titanium vanadium nitride composite for lithium storage [J]. ChemPhysChem, 2010, 11(15): 3219-3223.
- [20] Chen W, Fan Z L, Wang C L, et al. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes [J]. Chemical Communications, 2010, 46(22): 3905-3907.
- [21] Wang L, Wang H B, Cui G L, et al. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO_4 /graphene composites for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2010, 181(37/38): 1685-1689.
- [22] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: Comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(2): 444-450.
- [23] Era A, Takehara Z, Yoshizawa S. Discharge mechanism of the manganese oxide electrode [J]. Electrochimica Acta, 1967, 12(9): 1199-1212.

Preparation and Electrochemical Performance of TiN@MnO Fibers by Coaxial Electrospinning

SHANG Chao-qun^{1,2}, YANG Hai-yan¹, ZHOU Xin-hong², MAN Zhong-lei³,
HAN Peng-xian¹, YAO Jian-hua¹, DUAN Yu-long¹, CUI Guang-lei^{1*}

(1. *Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong, China*; 2. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China*;

3. *Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, Shandong, China*)

Abstract: In this study, the titanium nitride (TiN)@manganese oxide (MnO) core-shell structured fibers were prepared by the coaxial electrospinning using tetrabutyl titanate and manganese acetylacetonate as raw materials, and polyvinylpyrrolidone (PVP) as the template. And then the fibers were annealed in ammonia to finally obtain the coaxial TiN@MnO fibers. XRD, FESEM, TEM, EDX and physical adsorption instrument were used to characterize the phase structure, morphology, composition and specific surface areas and pore sizes of the samples. It was demonstrated that the as-synthesized TiN@MnO fibers with possessed coaxial structure with a surface area of $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. As indicated from the cyclic voltammetry (CV) test, the capacitances of these fibers displayed $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (TiN $38 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, MnO $66 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) at a scan rate of $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and $82 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a higher rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, which were resulted by efficiently combining the large capacitance of MnO with good electronic conductivity of TiN.

Key words: coaxial electrospinning; core-shell structure; electrode materials