

Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子制备及其超级电容器电极特性

Ramon Alberto Paredes Camacho, 冯晨辰, 吴爱民, 黄 昊*

(大连理工大学 材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以甲烷作为碳源气体,块体锰作为原料,采用一种简单的直流电弧等离子体法成功制备了 Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子,用于高性能超级电容器的电极材料.所制备的 Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子平均直径为 30~35 nm.拉曼光谱结果显示石墨碳壳具有良好的导电性.通过循环伏安、恒电流充放电及电化学交流阻抗谱对 Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子电极材料进行电化学性能分析,结果表明其具有高比电容、快速充放电等优异的电化学性能.在扫描速率为 1 mV/s 时,比电容最高可达 185.8 F/g.同时具有良好的循环稳定性,在 100 mV/s 扫描速率下 1 000 次循环伏安测试后,比电容仍保持为最初的 88%,与单纯 Mn₇C₃(79%)相比,有明显提高. Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子电极材料优异的电化学性能归因于其良好的核壳结构,富缺陷碳层具有良好的导电性,有助于离子的传输和结构的稳定,而内核 Mn₇C₃ 主要产生赝电容,在 C 和 Mn₇C₃ 的协同作用下产生双电层和赝电容双模式储能机制.

关键词: 直流电弧等离子体; Mn₇C₃@C; 高比电容; 循环稳定性

中图分类号: TK01; TK02 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201606003

0 引言

超级电容器是一种新型绿色储能器件,具有功率密度高、循环寿命长等优点,广泛应用于电动汽车、信息技术及航空航天领域^[1-2].电极材料是影响其性能的关键因素.超级电容器的电极材料主要分为碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物^[3].其中,碳材料由于其良好的导电性及化学稳定性,来源广泛,成本较低,技术最成熟,因而商业化程度最高.碳材料主要通过物理吸附形成双电层来存储能量.但单纯的碳材料能量密度较小,使其应用受到限制.而过渡金属氧化物和导电聚合物主要是通过氧化还原反应存储能量,因此其能量密度较高,但其导电性比较差,循环稳定性不好.

为了实现超级电容器兼具高比能量密度和高比功率密度的特点,将碳材料和过渡金属氧化物

或导电聚合物复合,已经成为研究的热点.锰氧化物(包括 MnO、MnO₂、Mn₃O₄ 及 Mn₂O₃ 等)由于资源广泛、价格低廉、理论比电容高(700~1 380 F/g)及环境友好而被广泛关注和研究^[4].因此,已经有大量的研究采用不同制备方法(如溶胶-凝胶法^[5]、电沉积法^[6]、化学沉积法^[7-8]、水热法^[9-10]等)制备了锰氧化物.但是锰氧化物的电导率比较低,循环寿命也很短,充放电过程中活性材料的溶解问题等严重制约了其应用^[11-13].将其与具有大比表面积、高导电性的碳材料(如石墨烯^[14]、碳纳米管^[15]和介孔碳^[16]等)复合,使其协同作用,有效提高了材料整体的电化学性能.但是迄今为止几乎没有关于碳化锰与碳复合电极材料的报道.因此,本文采用简单易得的直流电弧等离子体法制备 Mn₇C₃ 纳米粒子及 Mn₇C₃@C核壳型纳米粒子,并将其作为电极材料运用于高性能超级电容器中.

收稿日期: 2016-03-25; **修回日期:** 2016-07-28.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT15LAB05);常州市企业领军型创新人才引进培育计划资助项目(CQ20153002);国家自然科学基金资助项目(51171033).

作者简介: Ramon Alberto Paredes Camacho(1983-),男,硕士, E-mail: ramon.paredes15@gmail.com;冯晨辰(1989-),女,硕士, E-mail: fcc890329@mail.dlut.edu.cn;吴爱民(1973-),男,副教授, E-mail: aimin@dlut.edu.cn;黄 昊*(1973-),男,教授, E-mail: huanghao@dlut.edu.cn.

1 实验方法

1.1 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的制备

实验中所用原材料是微米级的单质金属锰粉末(纯度为 99.99%),称取约 80 g 压制成块.在直流电弧等离子体设备中安装此原料块为阳极,以碳棒为阴极,抽到一定真空后,充入 0.012 MPa 的甲烷和 0.02 MPa 的氩气,在电流为 90 A 条件下起弧并稳弧,经过蒸发、冷凝、钝化工艺,收集得到 Mn_7C_3 纳米粒子.然后改变气氛,充入 0.02 MPa 的甲烷和 0.02 MPa 的氩气,制得 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子.

1.2 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的结构测试

采用 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的结构和成分,测试时采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$.晶体的对称性及晶体的结晶质量测量采用英国 Renishaw 的 inVia 激光共聚焦显微拉曼光谱仪,激发波长为 632.8 nm.微观形貌和结构通过美国 FEI 生产的 Tecnai G20 S-Twin 型高分辨率透射电镜进行分析,其加速电压为 200 kV,线分辨率为 0.144 nm,点分辨率为 0.248 nm.

1.3 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的电化学性能测试

工作电极的制备是将活性物质、导电炭黑和黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 85:10:5 分散在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中,超声分散,充分搅拌使其混合均匀,得到的浆料均匀涂于泡沫镍集流体上,100 $^\circ\text{C}$ 的真空下干燥 12 h,再将其放在粉末压机上压片,压力为 15 MPa,时间为 1 min,得到极片,称重.所制备的电极作为工作电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,金属 Pt 电极作为对电极,质量分数为 30% 的 KOH 水溶液作为电解液,采用三电极测试体系,在 CHI760e 电化学工作站上进行测试.循环伏安测试(CV)是在不同的扫描速率 1、5、10、50 和 100 mV/s 下进行的,电势窗口为 $-0.4\sim 0.4 \text{ V}$.恒电流充放电测试是在不同的电流密度 0.5、0.8、1.0、2.0 和 3.0 A/g 下进行的,电势窗口同样为 $-0.4\sim 0.4 \text{ V}$.电化学交流阻抗谱(EIS)测试频率为 $10^{-2}\sim 10^6 \text{ Hz}$,扰动信号的振幅为 5 mV.

2 实验结果及分析

2.1 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的微观形貌和结构分析

为了确定所制备 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的化学组成和晶相,对其进行 XRD 测试分析,结果如图 1 所示.从图中可以看出 Mn_7C_3 纳米粒子呈现出两个主要的典型特征峰,分别位于 $2\theta=40.35^\circ, 42.60^\circ$ 处,对应于 Mn_7C_3 的 (201)、(105) 晶面.而 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 样品在 $2\theta=39.76^\circ, 40.35^\circ, 42.60^\circ, 44.66^\circ, 49.64^\circ, 50.36^\circ, 55.70^\circ, 67.13^\circ, 74.19^\circ$ 处呈现出典型的尖锐的特征峰,分别对应于斜方晶系的 Mn_7C_3 的 (015)、(201)、(105)、(115)、(133)、(204)、(205)、(118) 和 (109) 晶面.这有力地表明 Mn 是一种相对较活泼的元素,通过电弧放电过程中的气相生长,极易与碳反应形成稳定的碳化锰,这是由纳米结构分子具有更高的表面能和在腔室中的快速冷却过程造成的^[17-18].而在 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 样品图中并没有发现碳的峰,这可能是由于碳壳太薄或周期边界沿径向方向发生自分解导致碳壳很难发生完全的衍射^[17,19].值得注意的是图中出现的一个弱峰和两个或两个以上的重叠峰,对应于 MnO_2 的典型特征峰,这可能是由于放电结束后,在空气钝化过程中金属锰被氧化.

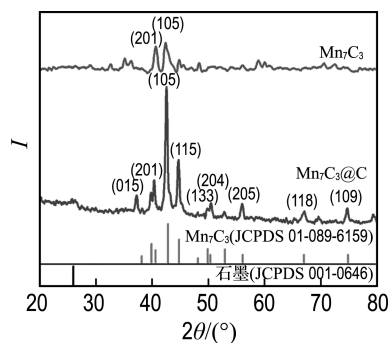


图 1 Mn_7C_3 纳米粒子及 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Mn_7C_3 nanoparticles and core-shell $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ nanoparticles

为了进一步确定所制备样品的微观形貌和结构,对其进行透射电镜(TEM)分析,结果如图 2 所示.从图 2(a)、(b)中可以明显看出 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 纳米粒子为核壳型,粒子平均直径为 30~35 nm,

这归因于快速冷却过程中高比表面能对极小化区域的尺寸效应^[20]. 从图 2(b)插入的放大图可以明显地看出粒子有很好的核壳结构, 主要分为两个部分. 区域 I 是最外层的碳壳, 约为 1.4 nm, 是一个具有大量缺陷的碳层(正如之前通过各种方法制备的一样)^[21-22], 这在很大程度上有利于提高纳米粒子的电化学性能. 区域 II 对应于 Mn_7C_3 , 具有良好的结晶性, 其晶面间距为 0.235 nm, 对应于 Mn_7C_3 的(114)晶面. 较厚的 Mn_7C_3 层的形成主要是碳不断沉积过程中会在界面发生扩散反应, 碳原子不断扩散, 与较活泼的金属元素在高温下发生反应生成该金属的碳化物^[23]. 这种碳化物的出现是很重要的, 也是很有意义的, 这是因为在 Mn-C 相图中 Mn_7C_3 是一个极稳定的相, 拥有最高的分解温度^[20]. 图 2(c)、(d)为 Mn_7C_3 纳米粒子的透射电镜图. 从图 2(c)中可以看出纳米粒子平均直径为 75~90 nm, 并出现了严重的团聚现象, 这可能是由于气相生长过程中碳的缺失造成的. 碳量太少, 以至于不足以形成核壳纳米结构, 仅为纳米粒子. 从图 2(d)进一步得出所制备的 Mn_7C_3 纳米粒子具有高度结晶性, 晶面间距为 0.250 nm, 对应于 Mn_7C_3 的(104)晶面.

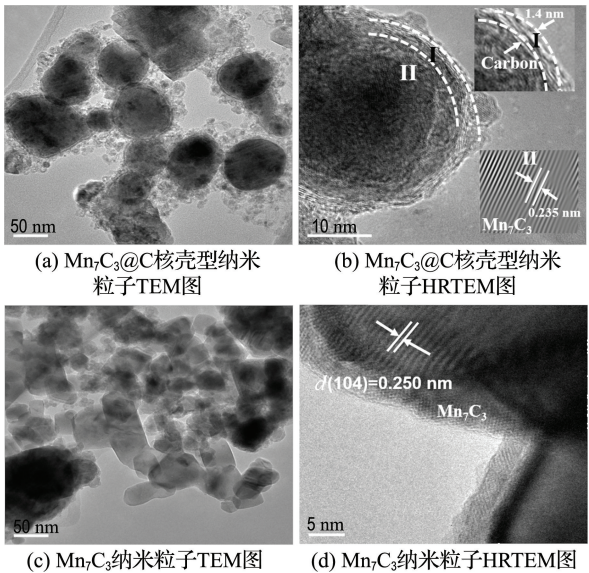


图 2 $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ 核壳型纳米粒子和 Mn_7C_3 纳米粒子的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 2 TEM and HRTEM images of core-shell $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ nanoparticles and Mn_7C_3 nanoparticles

然后, 通过拉曼光谱对石墨化结构进行进一步分析, 结果如图 3 所示. 检测发现 $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ 核壳型纳米粒子显现出 3 个主要的峰: 1 325 cm^{-1} 附近的峰对应于 D 模, 1 575 cm^{-1} 附近的峰对应于 G 模, 2 640 cm^{-1} 附近的峰对应于 2D 模. 其中 G 模代表着石墨切向拉曼活性模(E_{2g}), 其与碳原子六元环相关. D 模是由于样品中各种无序或缺陷结构诱导而产生的^[24]. 对于完美的单层石墨烯, D 模是不存在的, 但是在多层或缺陷较多的石墨烯中 D 模总是存在的^[25]. 而 2D 模对于石墨烯的层数变化很敏感^[26]. 同时, 利用拉曼图谱中 D 模和 G 模的比值(I_D/I_G)可以分析石墨烯样品的无序度, 其值越小, 表示石墨材料结构有序性越好. 计算 $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ 核壳型纳米粒子的 I_D/I_G 为 0.23, 明显比无定形碳($I_D/I_G=0.90$)^[27] 低很多, 表明样品具有高的石墨化程度, 有利于电荷的传递和转移.

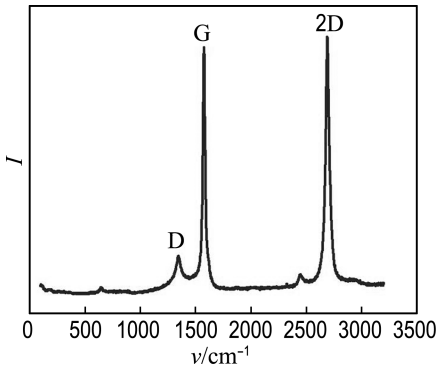


图 3 $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ 核壳型纳米粒子的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of core-shell $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ nanoparticles

基于以上结果, 本文详细探究了所制备的 $\text{Mn}_7\text{C}_3\text{@C}$ 核壳型纳米粒子的形成机制, 如图 4 所示. 在电弧放电过程中形成高温等离子体, 甲烷迅速分解成碳原子和氢原子, 而块体金属锰迅速蒸发为锰原子, 两者在高温区域达到过饱和状态, 并在短时间内凝聚形核, 晶核通过与原子之间的相互碰撞、吸附而逐渐长大形成纳米级团簇结构, 金属锰也在极短时间内成为液体, 然后碳原子与锰原子连续反应. 根据相图, 在 1 333 $^{\circ}\text{C}$ 下 Mn_7C_3 为稳定相, 因此导致 Mn_7C_3 分子的形成. 在此过程中, 当温度降到 Mn_7C_3 熔点以下, 液态 Mn_7C_3

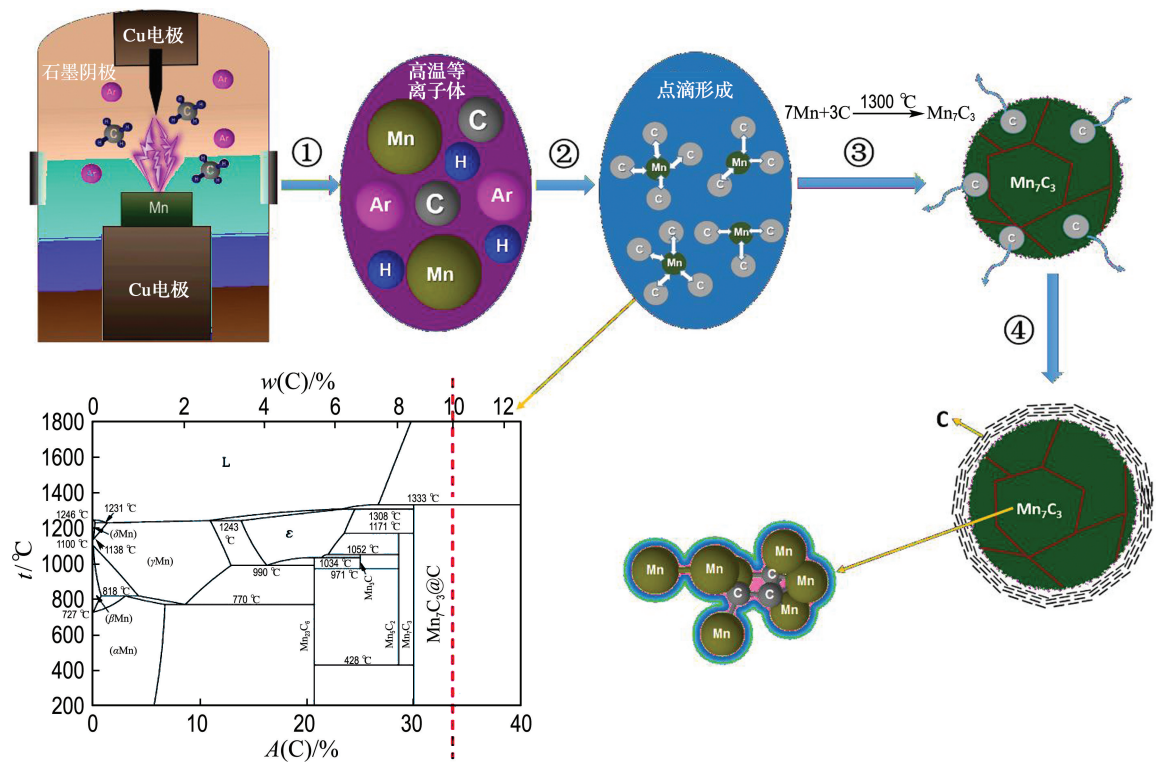


图 4 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子形成机制示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the formation mechanism for core-shell Mn₇C₃@C nanoparticles

凝聚成固态并伴随着体积的收缩,多余的碳原子就会扩散到 Mn₇C₃ 层的表面形成团簇,逐渐变厚形成围绕球形 Mn₇C₃ 分子层的连续碳层,因此,最初碳层的形成是一个优先生长机制,之后的碳层才开始生长^[28]. 然而,这一步发生得很快(由于腔室壁的快速冷却),以至于即将形成的碳层和已经形成的碳层不能很好地匹配,导致碳层中出现大量皱褶和缺陷.

2.2 Mn₇C₃ 纳米粒子及 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子的电化学性能分析

通过循环伏安测试、恒电流充放电测试和电化学交流阻抗谱测试来评价 Mn₇C₃ 纳米粒子及 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料的电化学性能.

图 5 为 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料在不同扫描速率 1、5、10、50 和 100 mV/s 时的循环伏安曲线. 从图中可以看出循环伏安曲线关于零电流线对称,说明复合电极材料具有良好的可逆性^[29]. 循环伏安曲线并不是理想的双电层电容的矩形形状,存在明显的氧化还原峰,说明产生了赝电容. 在小的扫描速率 1 mV/s 下,循环伏安曲

线基本呈类矩形,没有明显的氧化还原峰,这表明在-0.4~0.4 V 的电位区间具有典型的电容特性. 随扫描速率从 5 mV/s 增加到 100 mV/s,氧化还原峰越来越明显,氧化峰逐渐从 0.04 V 偏移到 0.12 V,而还原峰从-0.02 V 逐渐偏移到-0.07 V. 在约-0.35 V 附近还存在一个明显的石墨烯的阴极还原峰,是由于石墨烯中吸附氧及含氧官能团(C—O)的还原反应峰^[30]. 并且随扫描速率的增加,充放电电流响应也随之增大,标志着快速的电流-电压响应. 根据循环伏安曲线,由

公式 $C_s = \frac{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} IdV}{mS(\varphi_2 - \varphi_1)}$ 可以计算样品的比电容^[31],其中 φ_1 、 φ_2 是始、末电势, I 是在给定电压下的瞬时电流, S 是扫描速率, m 是单电极活性材料的质量. 当扫描速率为 1 mV/s 时,计算的比电容为 185.8 F/g. 当扫描速率增加到 100 mV/s 时,比电容降为 101.4 F/g,保持率为 54.6%,说明其比电容衰减较小,具有良好的频率性能.

图 6、7 分别为 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子和 Mn₇C₃ 纳米粒子电极材料在不同电流密度 0.5、

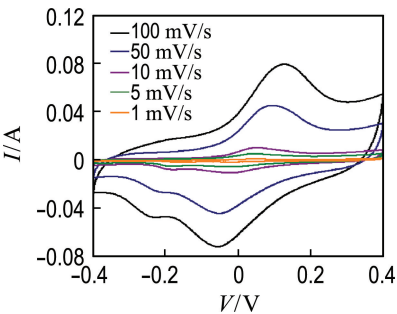


图 5 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms curves of core-shell Mn₇C₃@C nanoparticles electrode material at various scan rates

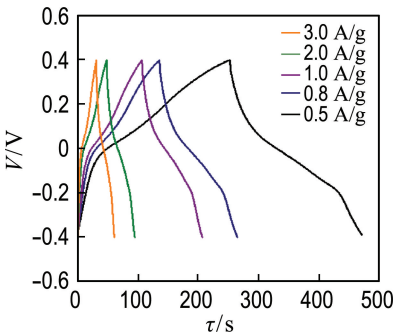


图 6 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge curves of core-shell Mn₇C₃@C nanoparticles electrode material at various current densities

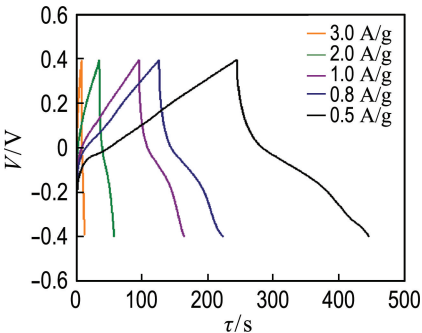


图 7 Mn₇C₃ 纳米粒子电极材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig. 7 Galvanostatic charge-discharge curves of Mn₇C₃ nanoparticles electrode material at various current densities

0.8、1.0、2.0 和 3.0 A/g 时的恒电流充放电曲线。充放电曲线初始阶段有小的电压降是由于材

料存在等效串联电阻^[29]。同样，充放电曲线并不像双电层电容那样呈良好的对称等腰三角形，这是因为存在电极/溶液界面发生的氧化还原反应，产生了赝电容。在 0.04~0.12 V 的充电平台和 -0.02~-0.07 V 的放电平台分别与循环伏安曲线上的氧化还原峰位相对应。随电流密度的增加，材料的比电容也随之降低，可能是因为电流密度增加，电解液离子很难到达核壳型纳米粒子的内部，只能与表面及表面附近接触，因此有相当一部分活性材料得不到利用，从而导致其容量降低。比较图 6 和 7 可以看出，在电流密度为 0.5 A/g 时，其放电时间相差极小，即比电容相当。但随电流密度的增加，Mn₇C₃ 纳米粒子电极材料的放电时间比 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子减少得更快，即比电容衰减更严重。这是因为 Mn₇C₃ 纳米粒子电极材料没有碳壳的保护，多次充放电后，电极粉化造成电极破坏，从而导致其容量急剧衰减^[32]。

为了研究其循环寿命，100 mV/s 扫描速率下测试了电极材料的 1 000 次循环伏安曲线，得出了比电容随循环次数的变化，如图 8 所示。初始的几十个循环，Mn₇C₃@C 电极材料比电容随循环次数增加是由于电极材料有一个活化的过程。之后随循环次数的增加，比电容逐渐降低，1 000 次循环后，比电容保持为最初的 88%，明显比 Mn₇C₃ (79%) 提高很多。这表明 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料具有良好的循环稳定性和长的循环寿命，碳壳起到了维持结构稳定的作用^[33-34]。

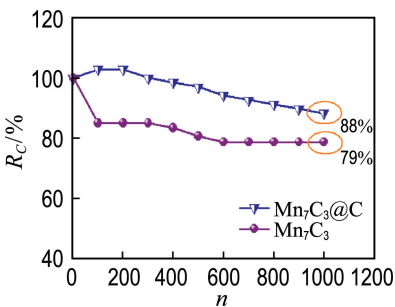


图 8 Mn₇C₃ 及 Mn₇C₃@C 电极材料在扫描速率为 100 mV/s 下的循环稳定性

Fig. 8 Cycle stability of Mn₇C₃ and Mn₇C₃@C electrode materials measured at the scan rate 100 mV/s

图 9 为 Mn₇C₃@C 核壳型纳米粒子电极材料

的交流阻抗谱图. 由图可见, 在高频区, 交流阻抗曲线呈半圆形, 半径较小. 在高频区, 曲线与 Z' 轴(实轴)交点代表电极材料与电解液间的固有欧姆电阻或平衡等效电阻^[35]. 从插图中知样品的内阻约为 $0.33\ \Omega$, 内阻较小归因于高度的石墨化程度, 增加了材料的导电性. 在低频区, 交流阻抗曲线是一条大于 45° 的直线, 说明电极反应过程扩散阻抗较小^[36]. 由此可以看出, $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子电极材料具有快速的离子扩散及理想的电容器电极材料特征.

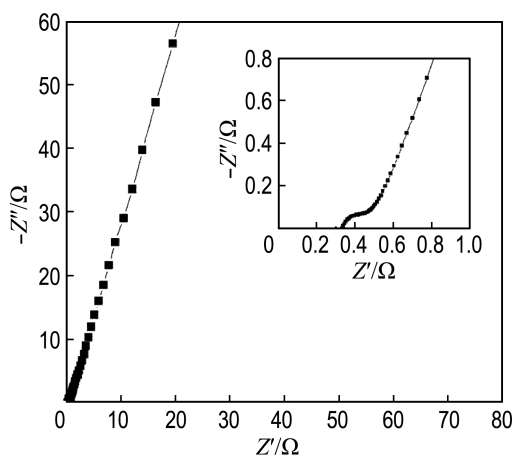


图9 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 电极的交流阻抗谱图

Fig. 9 Nyquist plots for $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ electrode

3 结 论

(1) 直流电弧等离子体法制备的 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子电极材料具有良好的核壳结构, 粒子表面高度石墨化.

(2) 电化学测试结果显示 $\text{Mn}_7\text{C}_3@\text{C}$ 核壳型纳米粒子电极材料具有优异的电化学性能, 比电容可高达 $185.8\ \text{F/g}$, 1 000 次循环伏安测试后, 比电容维持为初始的 88% , 与单纯 Mn_7C_3 (79%) 相比, 有明显提高, 具有良好的循环稳定性.

(3) 优异的电化学性能主要归因于以下两个方面: 一方面, 最外面的碳层具有高度的石墨化程度, 有效增强了电极材料的导电性, 有助于离子的传输并可以维持结构的稳定性; 另一方面, 外面碳层可以产生双电层电容, 而内部的 Mn_7C_3 核主要产生赝电容, 在 C 和 Mn_7C_3 的协同作用下产生双电层和赝电容双模式储能机制, 有效增加了存储容量.

参考文献:

- [1] Lee S W, Gallant B M, Byon H R, *et al.* Nanostructured carbon-based electrodes: Bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors [J]. **Energy & Environmental Science**, 2011, **4**(6):1972-1985.
- [2] Yuan C Z, Gao B, Shen L F, *et al.* Hierarchically structured carbon-based composites: Design, synthesis and their application in electrochemical capacitors [J]. **Nanoscale**, 2011, **3**(2):529-545.
- [3] LI Wen-yao, LI Gao, SUN Jian-qing, *et al.* Hierarchical heterostructures of MnO_2 nanosheets or nanorods grown on Au-coated Co_3O_4 porous nanowalls for high-performance pseudocapacitance [J]. **Nanoscale**, 2013, **5**(7):2901-2908.
- [4] Park K W. Carboxylated graphene oxide- Mn_2O_3 nanorod composites for their electrochemical characteristics [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2014, **2**(12):4292-4298.
- [5] Lin C K, Chuang K H, Lin C Y, *et al.* Manganese oxide films prepared by sol-gel process for supercapacitor application [J]. **Surface & Coatings Technology**, 2007, **202**(4-7):1272-1276.
- [6] Yousefi T, Golikand A N, Mashhadizadeh M H, *et al.* High temperature and low current density synthesis of Mn_3O_4 porous nano spheres: Characterization and electrochemical properties [J]. **Current Applied Physics**, 2012, **12**(2):544-549.
- [7] Dubal D P, Dhawale D S, Salunkhe R R, *et al.* A novel chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application [J]. **Applied Surface Science**, 2010, **256**(14):4411-4416.
- [8] Dubal D P, Dhawale D S, Salunkhe R R, *et al.* Conversion of interlocked cube-like Mn_3O_4 into nanoflakes of layered birnessite MnO_2 during supercapacitive studies [J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010, **496**(1-2):370-375.
- [9] DU Jin, GAO Yong-qian, CHAI Lan-lan, *et al.* Hausmannite Mn_3O_4 nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties [J]. **Nanotechnology**, 2006, **17**(19):4923-4928.
- [10] FANG Ming, TAN Xiao-li, LIU Mao, *et al.* Low-temperature synthesis of Mn_3O_4 hollow-tetrahedra and their application in

- electrochemical capacitors [J]. **Crystengcomm**, 2011, **13**(15):4915-4920.
- [11] YU Gui-hua, HU Liang-bing, LIU Nian, *et al.* Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. **Nano Letters**, 2011, **11**(10):4438-4442.
- [12] YAN Jun, FAN Zhuang-jun, WEI Tong, *et al.* Fast and reversible surface redox reaction of graphene- MnO_2 composites as supercapacitor electrodes [J]. **Carbon**, 2010, **48**(13):3825-3833.
- [13] WEI Wei-feng, CUI Xin-wei, CHEN Wei-xing, *et al.* Electrochemical cyclability mechanism for MnO_2 electrodes utilized as electrochemical supercapacitors [J]. **Journal of Power Sources**, 2009, **186**(2):543-550.
- [14] Lee J W, Hall A S, Kim J D, *et al.* A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability [J]. **Chemistry of Materials**, 2012, **24**(6):1158-1164.
- [15] Mondal C, Ghosh D, Aditya T, *et al.* Mn_3O_4 nanoparticles, anchored to multiwall carbon nanotubes: A distinctive synergism for high-performance supercapacitors [J]. **New Journal of Chemistry**, 2015, **39**(11):8373-8380.
- [16] Patel M N, WANG Xi-qing, Slanac D A, *et al.* High pseudocapacitance of MnO_2 nanoparticles in graphitic disordered mesoporous carbon at high scan rates [J]. **Journal of Materials Chemistry**, 2012, **22**(7):3160-3169.
- [17] Liu X G, Or S W, Jin C G, *et al.* NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries [J]. **Carbon**, 2013, **60**:215-220.
- [18] Liu X G, Geng D Y, Meng H, *et al.* Microwave absorption properties of FCC- $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and FCC- $\text{Co}/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocapsules [J]. **Solid State Communications**, 2009, **149**(1-2):64-67.
- [19] SI Ping-zhan, ZHANG Zhi-dong, GENG Dian-yu, *et al.* Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor [J]. **Carbon**, 2003, **41**:247-251.
- [20] Liu X, Or S W, Ho S L, *et al.* Full X-Ku band microwave absorption by $\text{Fe}(\text{Mn})/\text{Mn}_7\text{C}_3/\text{C}$ core/shell/shell structured nanocapsules [J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2011, **509**(37):9071-9075.
- [21] LIU Chun-jing, HUANG Hao, CAO Guo-zhong, *et al.* Enhanced electrochemical stability of Sn-carbon nanotube nanocapsules as lithium-ion battery anode [J]. **Electrochimica Acta**, 2014, **144**:376-382.
- [22] ZHANG Xue-feng, GUO Jun-jie, GUAN Peng-fei, *et al.* Catalytically active single-atom niobium in graphitic layers [J]. **Nature Communications**, 2013, **4**:1924.
- [23] ZHANG Jin-hui, ZANG Jian-bing, WANG Yan-hui, *et al.* One-pot synthesis of a $\text{Mn}(\text{MnO})/\text{Mn}_5\text{C}_2/\text{carbon}$ nanotube nanocomposite for supercapacitors [J]. **RSC Advances**, 2014, **4**(19):64162-64168.
- [24] Reich S, Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite [J]. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 2004, **362**(1824):2271-2288.
- [25] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. **Physical Review Letters**, 2006, **97**(18):187401.
- [26] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. **Physical Review B**, 2000, **61**(20):14095-14107.
- [27] Sevilla M, Fuertes A B. Fabrication of porous carbon monoliths with a graphitic framework [J]. **Carbon**, 2013, **56**:155-166.
- [28] Liu M, Cowley J M. Encapsulation of manganese carbides within carbon nanotubes and nanoparticles [J]. **Carbon**, 1995, **33**(6):749-756.
- [29] 邓梅根, 张治安, 胡永达, 等. 超级电容器碳纳米管与二氧化锰复合电极材料的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004, **32**(4):411-415.
- DENG Mei-gen, ZHANG Zhi-an, HU Yong-da, *et al.* Study on carbon nanotubes/manganese dioxide composite electrode materials for supercapacitors [J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2004, **32**(4):411-415. (in Chinese)
- [30] 郭广菲. 石墨烯材料的制备, 表征及电化学储氢性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- GUO Guang-fei. Preparation, characterization and electrochemical hydrogen storage property of

- graphene [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [31] WANG Xiao-feng, YIN Ya-jiang, HAO Cheng-long, *et al.* A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on ripple-like ruthenium oxide-carbon nanotube composite films [J]. **Carbon**, 2015, **82**:436-445.
- [32] XIE Xiao-hong, CHEN Si-guo, DING Wei, *et al.* An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction [J]. **Chemical Communications**, 2013, **49** (86): 10112-10114.
- [33] CHEN Si-guo, WEI Zi-dong, QI Xue-qiang, *et al.* Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2012, **134**(32):13252-13255.
- [34] Choi J, Yoon S, Kim F S, *et al.* Aqueous-phase synthesis and color-tuning of core/shell/shell inorganic nanocrystals consisting of ZnSe, (Cu, Mn)-doped ZnS, and ZnS [J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2016, **671**:360-365.
- [35] Sevilla M, Fuertes A B. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors [J]. **ACS Nano**, 2014, **8**(5):5069-5078.
- [36] 张宣宣,冉 奋,范会利,等. 互通多孔碳/二氧化锰纳米复合材料的水热合成及电化学性能[J]. 物理化学学报, 2014, **30**(5):881-890.
- ZHANG Xuan-xuan, RAN Fen, FAN Hui-li, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical measurements of interconnected porous carbon/ MnO_2 composites [J]. **Acta Physico-Chimica Sinica**, 2014, **30**(5):881-890. (in Chinese)

Synthesis of core-shell Mn_7C_3 @C nanoparticles and their electrode characteristics for supercapacitors

Ramon Alberto Paredes Camacho, FENG Chen-chen, WU Ai-min, HUANG Hao*

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Core-shell Mn_7C_3 @C nanoparticles are synthesized successfully by a facile DC arc-discharge plasma method with CH_4 as carbon source and block metal Mn as manganese material, which are used as electrode materials for high-performance supercapacitors. The as-prepared Mn_7C_3 @C mainly composes of spherical nanoparticles with a mean size of about 30-35 nm. Raman spectra provide enough evidence of high electrical conductivity of the graphitic carbon layers. The electrochemical performance of core-shell Mn_7C_3 @C nanoparticles electrode material is tested by cyclic voltammograms, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy, which shows an excellent electrochemical performance, such as high specific capacitance, rapid charge-discharge and so on. The specific capacitance reaches 185.8 F/g at the scan rate of 1 mV/s. Meanwhile, good cycle stability is obtained, where 88% of the initial specific capacitance is retained after 1 000 cycles at the scan rate of 100 mV/s, significantly improving the Mn_7C_3 nanoparticles performance (79%). The excellent electrochemical response is attributed to a well-defined core-shell structure, where a super-conductive, defect-enriched carbon layer that fastens the ion exchange and provides stability for the structure and the pseudocapacitive contribution from Mn_7C_3 core, which generates an optimal dual energy storage mechanism of double-layer capacitance and pseudocapacitance.

Key words: DC arc-discharge plasma; Mn_7C_3 @C; high specific capacitance; cycle stability