文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 097　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0013

微电子打印机制备 $ZnMn_2O_4$ -CNTs 平面超级电容器及其性能研究

简毅嘉,王星辉*
(福州大学物理与信息工程学院,微纳器件与太阳能电池研究所,福建 福州 350108)

摘要:近年来,具备可穿戴和柔性功能的便携式电子设备备受关注,对提供其能量的储能器件研究也逐渐成为热点。平面超级电容器具有功率密度高、充放电速率快、循环稳定性好、易于集成等优点,是重要的可穿戴和柔性电子产品的潜在电源。在电极材料中,锰酸锌($ZnMn_2O_4$)拥有较高的理论比电容,但存在电导率较差的难题,这影响了其循环稳定性和功率密度。碳纳米管(CNTs)具有优异的长期稳定性和高功率密度,以及较好的电导率,因此可以通过引入 CNTs 改善 $ZnMn_2O_4$ 电导率。微电子打印技术是是一种简便的制备平面超级电容器的新方法。本文采用水热法制备出 $ZnMn_2O_4$ 和 CNTs 复合材料,并且利用微电子打印机中的点胶打印功能,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上制备得到基于 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器。结果表明,采用该方法制备得到的 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器,由于引入了 CNTs,改善了 $ZnMn_2O_4$ 的电导率,能展现出更好的性能。在 0.023 mA cm^{-2} 电流密度下其比电容达到了 13.687 mF cm^{-2},在 10000 圈的循环后,电容保持率高达 99.47%,远优于纯 $ZnMn_2O_4$ 的电化学性能。

关键词:平面超级电容器,微电子打印机,锌锰氧化物,碳纳米管
中图分类号:TM53　　**文献标志码**:A

$ZnMn_2O_4$ -CNTs based planar supercapacitors by microelectronic printing

JIAN Yi-jia, WANG Xing-hui*
(Institute of Micro-Nano Devices and Solar Cells, College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

Abstract: In recent years, portable electronic devices with wearable and flexible functions have attracted much attention, and research on their energy storage devices has gradually become a hot topic. Planar supercapacitors have the advantages of high power density, fast charging/discharging rates, good cycling stability, and easy integration, making them a potential power source for wearable and flexible electronic devices. Among the electrode materials, zinc manganate ($ZnMn_2O_4$) has a higher theoretical specific capacitance, but along with poor conductivity, which impede its long-term stability and power density. Carbon nanotubes (CNTs) have excellent long-term stability and high power density, as well as good

收稿日期:2023-02-19;　**修订日期**:2023-03-22
基金项目:福建省闽江学者人才计划项目.
作者简介:简毅嘉(1996-),男,硕士在读,主要研究方向为微电子材料与器件(E-mail:784585982@qq.com).
通信作者:王星辉(1986-),男,博士,教授,主要研究方向为新型储能材料与器件(E-mail:seaphy23@fzu.edu.cn).

中国知网　https://www.cnki.net

conductivity. Therefore, the conductivity of $ZnMn_2O_4$ based electrode can be improved by the introduction of CNTs. Microelectronic printing technology is a new and convenient method for preparing planar supercapacitors. In this paper, $ZnMn_2O_4$-CNT composite was prepared by hydrothermal method, and then $ZnMn_2O_4$-CNTs based planar supercapacitor was prepared on polyethylene terephthalate substrate by using the dispensing printing function of microelectronic printer. Electrochemical performance evaluation reveals that the $ZnMn_2O_4$-CNTs based planar supercapacitor exihibts better conductivity and enhanced electrochemical performance in compare with the $ZnMn_2O_4$. one. The $ZnMn_2O_4$-CNTs based planar supercapacitor cah deliver a high specific areal capacitance of 13.687 mF cm^{-2} at the current density of 0.023 mA cm^{-2}, and a capacitance retention capability of 99.47% after 10000 cycles, which is much better than the electrochemical performance of pure $ZnMn_2O_4$ based planar supercapacitor.

Key words: Planar supercapacitor, Microelectronic printer, Zinc-manganese oxide, Carbon nanotubes.

0 引言

近年来,可穿戴和柔性电子设备备受关注,其中,关于储能和能量供应单元的研究也越来越丰富。越来越多的研究致力于开发可持续的高效电化学能量存储设备[1]。高效的储能系统已经逐渐成为许多便携式电子设备的核心部分[2]。在电化学储能器件中,平面超级电容器由于其体积小、重量轻、外观易操作、高功率输出、卓越的速率能力、高频响应、快速充放电和长循环寿命等优点,作为一种先进的储能系统受到越来越多的关注[3,4]。在便携式电子储能设备和集成电路储能系统上具有很大潜力,尤其在可穿戴和柔性电子设备上具有巨大的发挥前景[5,6]。

电极材料的选择是影响平面超级电容器的重要因素。锰酸锌($ZnMn_2O_4$)在电极表面的快速氧化还原反应,是一种基于赝电容氧化还原电荷存储的材料,具有优异的能量密度和赝电容特性[7-9]。但其长期电化学稳定性不高和功率密度较低,以及电导率差的问题,严重阻碍了 $ZnMn_2O_4$在超级电容器中的应用。

碳质材料在超级电容器方面展现出的优越特性,因此是超级电容器的电极材料的常用选择。石墨烯、碳纳米管(CNTs)和炭黑等碳质材料[10,11]具有优异的长期稳定性和高功率密度,优异的电导率,以及双电层电容(EDLC)特性[12]。因此,可以合理地假设组合超级电容器中的碳质材料和金属氧化物可以相互补足缺点,产生最佳的功率和能量密度。

文献报道了多种制备 $ZnMn_2O_4$的方法,如固相反应[13]、共沉淀法[14]、溶胶-凝胶[15]、热分解[16]、水热法[17]。其中,水热法是一种简单的纳米复合材料制备方法,在仪器和前驱体材料方面效率高,成本低[18],能快速便捷的将 $ZnMn_2O_4$和 CNTs 进行复合制备。

除电极材料之外,目前,平面超级电容器的制备工艺方面,已经采用了多种制备技术来构建一种或多种平面超级电容器,如激光刻划、溅射、丝网印刷、和光刻。尽管这些传统的制造和组装方法具有强大的功能以及很高的精密度,但如果将它们投入商业应用时,仍存在严重的限制。例如,真空蒸镀需要一个复杂的过程,包括气体压力、蒸汽流,而温度控制设施导致的大规模生产潜力有限。同样,激光刻划技术也不适合大规模生产,因为它需要将材料沉积到基片上,通过刻划进行图案绘制,因此会造成材料的大量浪费[19]。这些方法的局限性促使研究人员开发替代制造方法,以保证在不影响器件性能的情况下,使用低成本的工艺制备平面超级电容器。作为一项成熟的工业技术,打印为高精度功能器件的制造提供了有力的工具[20]。与传统的制备工艺相比,材料的打印在简便性、成本方面具有竞争优势。在打印技术中,理想的图案是通过控制的液体墨水一层一层打印的方式制作的,从而实现由不同材料堆叠的结构。油墨是通过将活性物质分散在液体介质中来配制的。尽管有相似之处,但每种油墨是不同的[21]。打印能够在给定位置更精确地放置打印油墨,从而创建定义良好、高分辨率的图案。

本文通过采用水热法与点胶打印的方法,成功制备了 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器。结合各项材料表征与电化学性能表征的结果,表明了在 $ZnMn_2O_4$材料中引入 CNTs,能够有效的改善 $ZnMn_2$

中国知网 https://www.cnki.net

O_4平面超级电容器的性能。所制备的 $ZnMn_2O_4$-CNTs 墨水也为平面超级电容器的开发与制备提供了新的思路。

1　样品制备与表征

1.1　$ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的制备

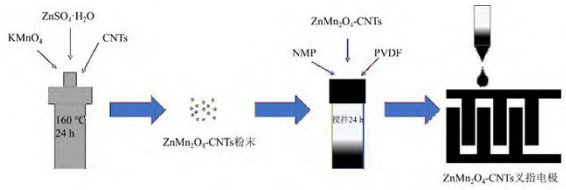

图 1　$ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的制备

Fig. 1 Preparation of planar supercapacitors with $ZnMn_2O_4$-CNTs

1.1.1 $ZnMn_2O_4$-CNTs 复合粉末的制备。

在反应釜中添加 20 mg 的 CNTs、79 mg 的 $KMnO_4$、71.89 mg 的 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 以及 30 mL 的去离子水[22]。放入温控干燥箱中,在 160 ℃下加热 24 h。冷却后,取出悬浊液,通过多次离心,将粉末清洗并与废液分离。将粉末放入干燥箱中,60℃干燥 5 h。将干燥后的粉末放入管式炉,在 N_2气体中,升温至 300 ℃,保持 3 小时,得到 $ZnMn_2O_4$-CNTs 复合粉末。将复合粉末放入马弗炉中,600 ℃加热 6 h,得到 $ZnMn_2O_4$粉末。

1.1.2 打印墨水的制备。

将 CNTs 粉末与聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比 5:8 的比例溶于 2 g N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合搅拌 12 h,得到打印集流体层墨水。将 $ZnMn_2O_4$-CNTs 粉末与 PVDF 按照质量比 3:1 的比例溶于 2 g NMP 中混合搅拌 12 h,得到 $ZnMn_2O_4$-CNTs 层墨水。将 $ZnMn_2O_4$粉末与 PVDF 按照质量比 27:10 的比例溶于 2 g NMP 中混合搅拌 12 h,得到 $ZnMn_2O_4$层墨水。

1.1.3 叉指电极的打印。

将集流体层墨水滴入针管中,通过微电子打印机将集流体叉指电极打印到 PET 衬底上,静置 48 h,等待溶剂挥发。接着将活性物质层墨水加入针管中,通过微电子打印机覆盖打印到集流体上,静置 24 h,得到平面超级电容器的电极部分。

1.1.4 平面超级电容器的制备。

将 4.2 g 的 LiCl、2 g 的 PVA 和 2 g 的去离子水混合,在 85 ℃下搅拌 1.5 h,得到电解质[23]。将电解质涂覆到电极上,静置 24 h,得到平面超级电容器。

1.2　样品的表征与测试

通过型号为 Invia Reflex 的激光显微拉曼光谱仪(Raman)对制备出的粉末进行物质表征;通过型号为 Helios G4 CX 的聚焦离子束扫描电子显微镜(SEM)对制备出的粉末形貌进行表征;通过比奥罗杰 SP-200 电化学测试通道对电池进行循环伏安法(CV)测试和恒流充放电(GCD)测试;通过新威 CT-4008 电池测试通道对电池进行长循环测试(电压范围为 0 ~ 1 V)。

2　结果与讨论

首先,采用水热法制备出的 $ZnMn_2O_4$-CNTs 复合粉末与高温去除 CNTs 后的 $ZnMn_2O_4$粉末的 Raman 图分别显示在图 2(a)和 2(b)。图 2(a)中的 Raman 结果中,位于 305 和 664 两个峰位表示混合粉末中存在 $ZnMn_2O_4$,D 峰、G 峰和 2D 峰则表明其中含有 CNTs。图 2(b)中并没有存在 D、G、2D 峰,表明 CNTs 被完全处理干净,并且由于 315、669 峰位与图 2(a)相对应,表明 $ZnMn_2O_4$组分没有被退火改变。在高温处理过后,图 2(d)中可以看出,$ZnMn_2O_4$粉末中的并不存在 CNTs 管状结构,这与图 2(b)的 Raman 结果相一致。对比图 2(c)和图 2(d)的 SEM 图可以看出,图 2(c)中 $ZnMn_2O_4$与 CNTs 相互交错,CNTs 穿梭在 $ZnMn_2O_4$颗粒之间。在制备成电极后,相比于纯的 $ZnMn_2O_4$颗粒的结构,该结构能一定程度上缓解 $ZnMn_2O_4$颗粒之间电阻较大的难题,以及 $ZnMn_2O_4$颗粒处在集流体与电解质之间,导致的电极与电解质之间电荷传输效率低的问题,并且能一定程度上增加与电解质接触的表面积,并缓解电解质与 $ZnMn_2O_4$颗粒之间较大的界面电阻。

通过上述分析可以得知 $ZnMn_2O_4$-CNTs 粉末与 $ZnMn_2O_4$粉末的成分与结构存在明显差异,在制备出的平面超级电容器的电化学性能上也有所不同。对所制备出的平面超级电容器进行 CV 测试和 GCD 测试。从图 3(a)中可以看出,在不同电流强度下,

中国知网　https://www.cnki.net

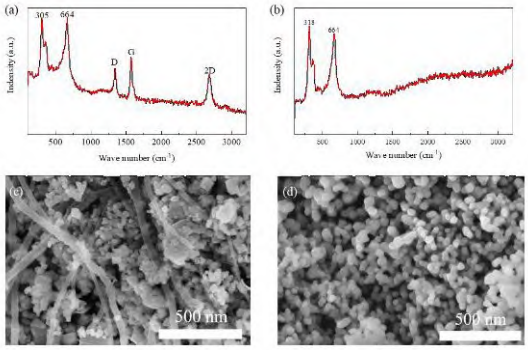

图 2 （a）$ZnMn_2O_4$-CNTs 混合粉末 Raman 图；(b) $ZnMn_2O_4$粉末 Raman 图；(c) $ZnMn_2O_4$-CNTs 混合粉末 SEM 图；(d) $ZnMn_2O_4$粉末 SEM 图。

Fig. 2 (a) Raman diagram of $ZnMn_2O_4$-CNTs mixed powder; (b) Raman diagram of $ZnMn_2O_4$ powder; (c) SEM image of $ZnMn_2O_4$-CNTs mixed powder; (d) SEM image of $ZnMn_2O_4$ powder.

所有电极的 CV 曲线形状相似。它们具有电双层电容特性和优异的电化学可逆性。在较高的扫描速率下，离子会产生更高的扩散电阻和快速极化，导致伏安图形状偏离理想矩形[8]。扩散效应也解释了扫描速率增加时电流强度增加的原因。更多的离子到达电极-电解质界面，但很少有离子参与电荷转移反应[6,24]。由于在相同扫速下，CV 曲线所包围的面积越大，则容量越大，因此从图 3 (b) 的 CV 曲线对比图中也能明显发现，两种平面超级电容器容量差距很大。从图中的纵坐标的电流强度，也能直观的发现 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的电流强度要远比 $ZnMn_2O_4$平面超级电容器的高，因此可以推测 $ZnMn_2O_4$-CNTs 电极的电导率要远高于 $ZnMn_2O_4$。结合图 2 (c) 可以推测，CNTs 的引入，有效的改善了活性层电极和集流体以及活性层电极和电解质界面之间的电导率，从而很大程度上将 $ZnMn_2O_4$材料的容量展现出来。

图 4 (a) ~ (b) 中 GCD 测试中可以发现，两者的充放电曲线的线性变化，也是基于双电层电容特性所导致的。通过图 4 (a) 计算得出，在 0.023 mA cm^{-2}、0.046 mA cm^{-2}下，$ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的比电容为 13.687 mF cm^{-2}、9.162 mF cm^{-2}。通过图 4 (b) 计算得出，在 0.023 mA cm^{-2}下，$ZnMn_2O_4$平面超级电容器的比电容为 0.395 mF cm^{-2}。在相同电流密度 (0.023 mA cm^{-2}) 下，$ZnMn_2O_4$-CNTs

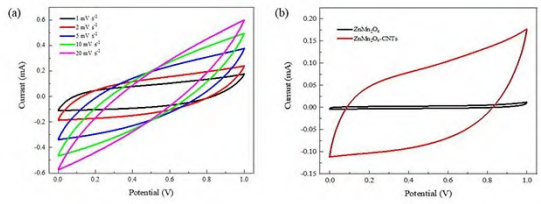

图 3 (a) $ZnMn_2O_4$-CNTs 不同扫速下的 CV 曲线；(b) $ZnMn_2O_4$-CNTs 与 $ZnMn_2O_4$在 1 mV s^{-1}下的 CV 曲线。

Fig. 3 (a) CV curves of $ZnMn_2O_4$-CNTs at different scan rates; (b) CV curves of $ZnMn_2O_4$-cnts and $ZnMn_2O_4$ at 1 mV s^{-1}.

电极和 $ZnMn_2O_4$电极的比电容分别为 13.687 mF cm^{-2}和 0.395 mF cm^{-2}。$ZnMn_2O_4$-CNTs 电极的比电容是 $ZnMn_2O_4$电极的 34.65 倍，在缺少 CNTs 提升电导率以及电荷传输介质的情况下，$ZnMn_2O_4$电极电导率小，电荷转移率低，因此导致了 $ZnMn_2O_4$的比电容远低于 $ZnMn_2O_4$-CNTs 电极。

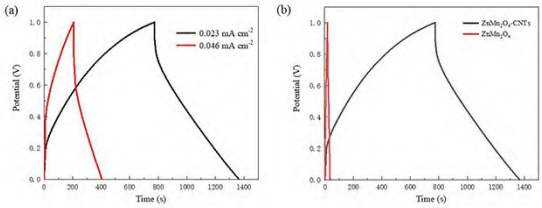

图 4 （a）$ZnMn_2O_4$-CNTs 的 GCD 曲线；(b) $ZnMn_2O_4$-CNTs 与 $ZnMn_2O_4$在 0.23 mA cm^{-2}下的 GCD 曲线。

Fig. 4 (a) GCD curves of $ZnMn_2O_4$-CNTs; (b) GCD curves of $ZnMn_2O_4$-CNTs and $ZnMn_2O_4$ at 0.23 mA cm^{-2}.

平面超级电容器的充放电循环同样是测量其性能的重要参考依据。因此，在电流密度为 0.069 mA cm^{-2}，工作电压为 0 ~ 1 V 的条件下，用 GCD 测量 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的长期循环性能，如图 5 所示。在 10000 圈的循环后，电容保持率有 99.47%。图 4 (b) 不难看出，当引入 CNTs 时，压降缓解了一些，这是由于引入 CNTs 后，电极整体电导率增加，使得 $ZnMn_2O_4$的长期稳定性提高，因此 $ZnMn_2O_4$-CNTs 电极的整体压降相比于 $ZnMn_2O_4$更低一些。而从图 4 (a) 和图 5 中可以能看出，恒流充放电时，电容器压降较大，这是由于使用的集流体是 CNTs，导致整体超级电容器的内阻相比于其他的金属集流体的超级电容器的内阻要大的多，因此随着电流的增大，循环时间的增加，电容器压降也会明

中国知网 https://www.cnki.net

显增大。

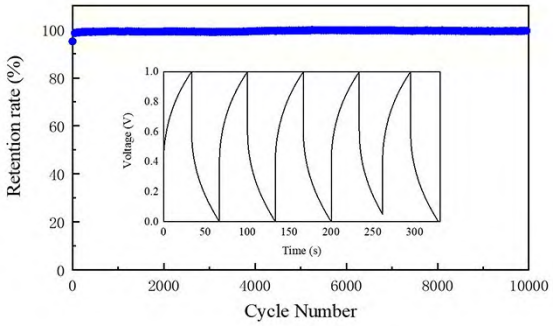

图 5　$ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器长循环试验下的电容保持率。

Fig. 5 Retention rate of $ZnMn_2O_4$-CNTs planar supercapacitor under a long-term galvanostatic cycling test.

3　结论

本文利用水热法和点胶打印法成功制备了 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器,并进行电化学性能表征测试。结果表明,CNTs 的引入使得 $ZnMn_2O_4$-CNTs 平面超级电容器的容量相比于 $ZnMn_2O_4$平面超级电容器有了很大的提升。平面超级电容器的比电容在 0.023 mA cm^{-2}电流密度下达到了 13.687 mF cm^{-2},同时具有十分优异的长循环性能。$ZnMn_2O_4$-CNTs 复合墨水在平面超级电容器方面,有着很大的开发潜力。

参考文献:

[1] Beidaghi M, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 867-884.

[2] Bellani S, Petroni E, Del Rio Castillo A E, et al. Scalable production of graphene inks via wet-jet milling exfoliation for screen-printed micro-supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(14): 1807659.

[3] Xie K, Wei B. Nanomaterials for stretchable energy storage and conversion devices[J]. Nanomaterials for Sustainable Energy, 2016: 159-191.

[4] Li L, Hu C, Liu W, et al. Progress and perspectives in designing flexible microsupercapacitors[J]. Micromachines, 2021, 12(11): 1305.

[5] Boruah B D. Roadmap of in-plane electrochemical capacitors and their advanced integrated systems[J]. Energy Storage Materials, 2019, 21: 219-239.

[6] Das P, Shi X, Fu Q, et al. Substrate-free and shapeless planar micro-supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(7): 1908758.

[7] Barkhordari H, Heydari H, Nosrati A, et al. Facile synthesis of $ZnMn_2O_4$ nanosheets via cathodic electrodeposition: characterization and supercapacitor behavior studies[J]. Ionics, 2019, 25: 275-285.

[8] Chen C, Huang Y, Fang Q, et al. Preparation of C, Sn modified $ZnMn_2O_4$ porous microsphere and its electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 889: 161654.

[9] Xu M, Chen L, Zhou W, et al. Manganese oxides in-situ grown on carbon sphere and derived different crystal structures as high-performance pseudocapacitor electrode material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 878: 160384.

[10] Liu T, Li C, Liu H, et al. Tear resistant Tyvek/Ag/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS)/carbon nanotubes electrodes for flexible high-performance supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127665.

[11] Wang H, Ye W, Yang Y, et al. Zn-ion hybrid supercapacitors: achievements, challenges and future perspectives[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105942.

[12] Mao T, Wang S, Yong Z, et al. High-stable, outstanding heat resistance ionogel electrolyte and the poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) electrodes with excellent long-term stability for all-solid-state supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129269.

[13] Li H, Song B, Wang W J, et al. Facile synthesis, thermal, magnetic, Raman characterizations of spinel structure $ZnMn_2O_4$[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(1-2): 39-44.

[14] Zhou P, Zhong L, Liu Z, et al. Porous $ZnMn_2O_4$ hollow microrods: facile construction and excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2022, 578: 152087.

[15] Gherbi R, Bessekhouad Y, Trari M. Optical and transport properties of Sn-doped $ZnMn_2O_4$ prepared by sol-gel method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 89: 69-77.

[16] Chen X, Zhang Y, Lin H, et al. Porous $ZnMn_2O_4$ nanospheres: facile synthesis through microemulsion method and excellent performance as anode of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 312: 137-145.

[17] Sutar R A, Kumari L, Murugendrappa M V. Temperature-

中国知网　https://www.cnki.net

dependent transport properties of micro and nano－sized zinc cobalt oxide ($ZnCo_2O_4$) and zinc manganese oxide ($ZnMn_2O_4$) particles synthesized by a hydrothermal route [J]. Ceramics International, 2020, 46(14): 22492－22503.

[18] Aouini S, Bardaoui A, Ferraria A M, et al. $ZnMn_2O_4$ Nanopyramids Fabrication by Hydrothermal Route: Effect of Reaction Time on the Structural, Morphological, and Electrochemical Properties[J]. Energies, 2022, 15(24): 9352.

[19] Sajedi－Moghaddam A, Rahmanian E, Naseri N. Inkjet－printing technology for supercapacitor application: Current state and perspectives[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(31): 34487－34504.

[20] Fundamentals of inkjet printing: the science of inkjet and droplets[M]. John Wiley & Sons, 2016.

[21] Calvert P. Inkjet printing for materials and devices[J]. Chemistry of materials, 2001, 13(10): 3299－3305.

[22] Yang Y, Cao J, Li W, et al. Ultrahigh－capacity and dendrite－free lithium metal anodes enabled by lithiophilic bimetallic oxides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(44): 23896－23904.

[23] Wang G, Lu X, Ling Y, et al. LiCl/PVA gel electrolyte stabilizes vanadium oxide nanowire electrodes for pseudocapacitors[J]. ACS nano, 2012, 6(11): 10296－10302.

[24] Park C, Samuel E, Kim B Y, et al. Supersonically sprayed self－aligned rGO nanosheets and ZnO/$ZnMn_2O_4$ nanowires for high－energy and high－power－density supercapacitors[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 137: 193－204.

中国知网 https://www.cnki.net