文章编号: 1008-1542(2011)02-0169-04

新型纳米结构二氧化锰的制备及其超级电容性能

段立谦, 李景印, 李玉佩, 何前国

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘 要: 以 $MnSO_4$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 为主要原料, $Fe(NO_3)_3$ 为添加剂, 采用水热法制备了菜花状 MnO_2。运用 XRD, SEM 对制备的 MnO_2 进行了形貌和结构分析。通过循环伏安、恒流充放电测试和交流阻抗研究了 MnO_2 的电化学性能。结果表明, 实验制备的 MnO_2 为 α 型菜花状结构, 其在 6 mol/L 的 KOH 电解液中及 0~0.4 V 的电位范围内表现出良好的超级电容性能, 电流密度为 100 mA/g 时, 其比容量达到 176 F/g。

关键词: 水热法; MnO_2; 超级电容器; 比容量

中图分类号: TQ137; TM533 文献标志码: A

Preparation and supercapacitive performance of a novel nanostructural MnO_2

DUAN Li-qian, LI Jing-yin, LI Yu-pei, HE Qian-guo

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Cauliflower MnO_2 was prepared by hydrothermal synthesis method by reacting $MnSO_4$ and $(NH_4)_2S_2O_8$ with $Fe(NO_3)_3$. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge were used to characterize the electrochemical performance of the samples. The results show that the prepared samples are α-MnO_2. The particles are in a cauliflower shape. In an electrolyte of 6 mol/L KOH, electrode based on the MnO_2 show perfect supercapacitor characterization in the potential region of 0~0.4 V. At a current density of 100 mA/g, a specific capacitance of 176 F/g is achieved.

Key words: hydrothermal synthesis; MnO_2; supercapacitors; specific capacitance

超级电容器比传统电容器具有更高的能量密度和比电容, 与电池相比具有更高的功率密度, 其应用前景非常广阔[1]。近年来具有赝电容特性的金属氧化物电化学电容器得到迅速发展, MnO_2 因资源丰富、价格低廉成为较为理想的超级电容器电极材料[2]。目前国内外关于 MnO_2 电极材料的研究主要集中在 2 个方面: 一是制备二氧化锰复合材料电极[3-5]; 二是通过离子掺杂来改善 MnO_2 电极的性能[6-8]。笔者以 $MnSO_4$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 为主要原料, $Fe(NO_3)_3$ 为添加剂, 采用水热法制备出菜花状纳米 MnO_2, 并对其形貌特征和超级电容性能进行了研究。

收稿日期: 2010-12-02; 修回日期: 2011-01-03; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北科技大学科研基金资助项目(XL200872, XL200908)

作者简介: 段立谦(1985-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事超级电容器方面的研究。

通讯作者: 李景印教授。E-mail: lijingyin@hebust.edu.cn

1 实验部分

1.1 材料的制备与表征

准确称取 20 mmol 的 $MnSO_4$, 20 mmol 的 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 10 mmol 的 $Fe(NO_3)_3$, 溶于 38 mL 去离子水中, 再滴加 2 mL 浓 H_2SO_4, 将上述溶液充分搅拌后转移到高压釜内。将高压釜置于 110 ℃干燥箱内反应 8 h, 反应完成后将所得沉淀抽滤, 并用去无水乙醇和去离子水洗涤至中性后于 60 ℃干燥 24 h, 得到所需 MnO_2 样品。实验所用试剂均为分析纯。

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司提供) 对样品进行 XRD 测试, Cu Kα 靶材, 石墨单色器, 管电压为 36 kV, 管电流为 36 mA, 扫描范围为 9°~ 73°, 扫描速度为 4°/min, 波长为 0.154 06 nm; 采用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜(北京中科科仪技术发展有限公司提供) 对样品形貌进行表征。

1.2 电极的制备与电化学测试

将所制得的 MnO_2 与乙炔黑、聚四氟乙烯乳液(质量分数为 60%) 按质量比 75 ∶ 15 ∶ 10 混合均匀, 加入适量无水乙醇调成糊状, 均匀地涂在泡沫镍集流体上, 干燥, 于 10 MPa 压力下压片制得电极片。采用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华公司提供) 在三电极体系下(大面积镍片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE) 为工作电极), 以 6 mol/L 的 KOH 为电解液, 对电极进行循环伏安测试和交流阻抗测试。采用 LANDCT2001A 型电池测试系统(武汉金诺公司提供) 进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 的结构分析

图 1 为样品的 XRD 图谱。与标准衍射图谱(PDF44-0141) 相符合, 样品在 12.8°, 28.8°, 37.5°, 49.9°和 60.2°等处表现出主特征峰, 对应于 α-MnO_2 晶体的特征峰, 表明所制得的样品为四方晶系的 α-MnO_2。由图 1 可知, 样品具有非常尖锐的衍射峰, 说明其结晶度良好。

图 2 为样品的 SEM 图。从图 2 a) 可以看出添加 Fe^{3+} 后, 所制得的 MnO_2 样品由粒径大约为 50 nm 的纳米颗粒聚集而成, 形成比较规整的菜花状形貌。图 2 b) 为相同实验条件下未添加 Fe^{3+} 所得产物的 SEM 图, 从该图可以看出样品是直径为 100 nm、长度约为 500 nm 的纳米棒。

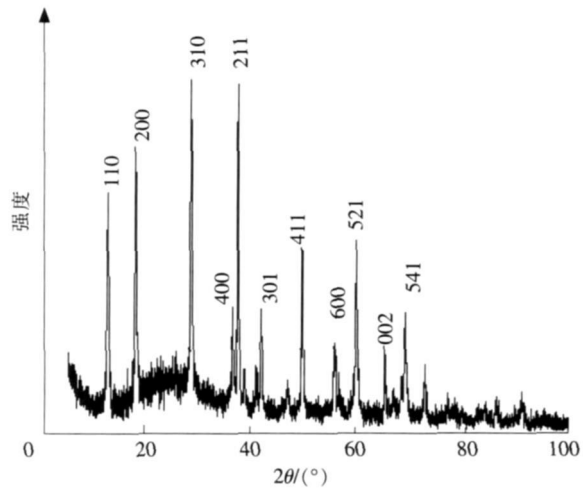


图 1 MnO_2 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of MnO_2

2.2 电极的电化学性能

图 3 是在 0~ 0.4 V 扫描范围内不同扫描速率下得到的循环伏安曲线。从图 3 可以看出, 在较低的扫描速率下曲线都比较接近矩形, 而且没有出现氧化还原峰, 表现为典型的电容行为, 并具有很好的可逆性[9]。当扫描速率增大时, 曲线发生扭曲, 表明对该电极的扫描速率不能太快, 这是由金属氧化物的电容特性决定的。

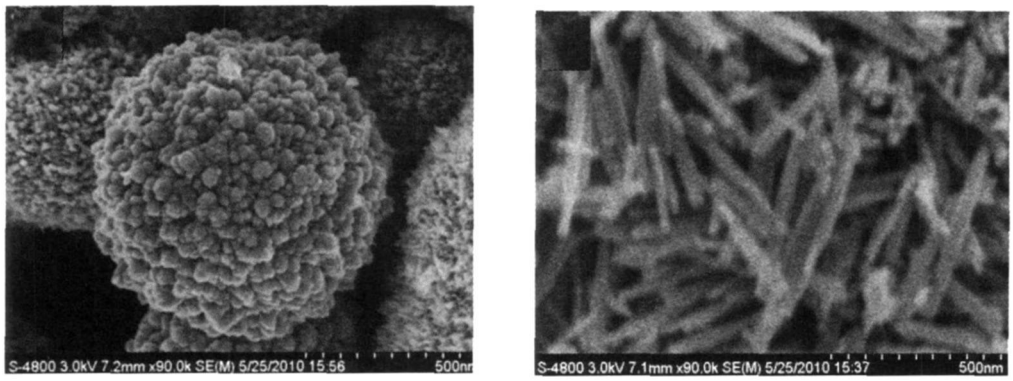
图 4 是电极的恒流充放电曲线, 充放电电流密度为 100 mA/g。由图 4 可以看出, 充放电曲线为比较规整的三角形分布, 基本上呈镜像对称。充电曲线和放电曲线呈线性关系, 表明该电极具有良好的充放电特性, 充放电效率高。

利用式(1) 可以算得超级电容器放电容量(比容量) 为 176 F/g, 该值与文献[10] 报道的数据相近。

$$C = I\,\Delta t / m\,\Delta V。 \tag{1}$$

式中: C 为超级电容器比容量, F/g; I 为充放电电流, A; m 为 MnO_2 活性物质的质量, g; ΔV 为放电时间 Δt 间隔内电压的变化, $\Delta t/\Delta V$ 可由恒流放电曲线斜率的倒数求得。

由于 MnO_2 的电化学反应主要基于表面机理, 即充放电过程中参与电化学反应的 Mn 原子主要为电极材料表面且能与电解液接触的 Mn 原子。实验制备的 MnO_2 由于聚集作用比表面积有所降低, 影响了其比容量。

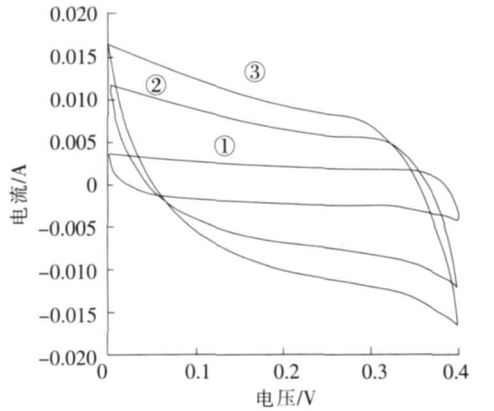


a) 添加 Fe^{3+}制备的 MnO_2　　b) 未添加 Fe^{3+}制备的 MnO_2

图 2　SEM 图

Fig. 2　SEM image

图 5 是 MnO_2 在 6 mol/L 的 KOH 电解液中于 1×10^{-3}~ 1×10^{4} Hz 范围内的交流阻抗测试曲线。阻抗谱由高频区的半圆和低频区的斜直线组成。高频区的半圆表示电解质/氧化物界面由于电荷传导引起的阻抗, 为电化学极化控制[11]。高频端与 Z' 轴相交, 即得等效串联内阻, 其主要包括电解液电阻、电极材料的电阻以及活性材料与集流体的接触电阻。从图 5 可以得出体系的串联电阻为 1.65 Ω。中频区呈 45°斜线, 表示电解液在氧化物电极表面扩散引起的 Warburg 阻抗为扩散控制[12]。低频部分的直线斜率可表征电荷在电极材料表面形成双电层的快慢程度, 斜率越大, 双电层形成速度越快。



曲线①—1 mV/s;曲线②—5 mV/s;曲线③—10 mV/s

图 3　电极循环伏安曲线

Fig. 3　CV curves of the electrode

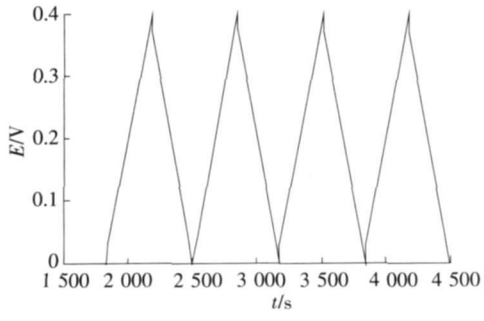


图 4　电极的充放电图

Fig. 4　Charge-discharge curves of the electrode

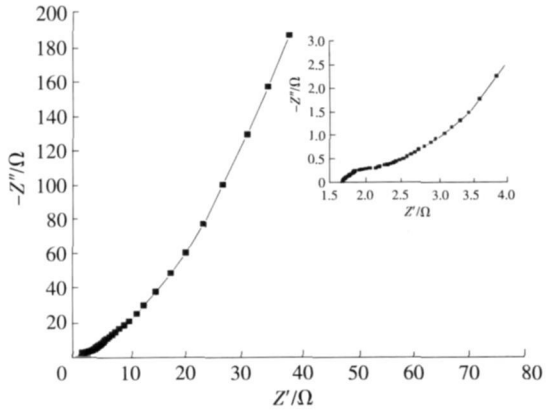


图 5　电极交流阻抗图

Fig. 5　EIS of the electrode

3　结　论

Fe^{3+} 的掺杂影响了 MnO_2 的形貌, 实验制备的菜花状 MnO_2 为 α 型结构, 由粒径为 50 nm 左右的纳米颗粒聚集而成。其在 6 mol/L 的 KOH 电解液中, 在 0~ 0.4 V 的电位范围内具有良好的电容特性和功率特性, 在 100 mA/g 的电流密度下, 其比容量达到 176 F/g。

参考文献:

[1] TRIPATHI S K, ASHOK K, HASHMI S A. Electrochemcal redox supercapacitors using PVDF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode[J]. Solid State Lonics, 2006, 177: 2 979-2 985.

[2] LI Qiang, LI Kai-xi, SUN Guo-hua, et al. A new kind of redox electrolyte electrochemical capacitor system[J]. Acta Phys Chim Sin, 2006, 22(12): 1 445-1 450.

[3] 邓梅根, 冯义红, 方 勤, 等. 超级电容器用 MnO_2 纳米棒的水热法合成和表征[J]. 功能材料与器件学报(Journal of Functional Materials and Devices), 2009, 15(5): 503-506.

[4] YU Peng, ZHANG Xiong, WANG Dong-liang, et al. Shape-controlled synthesis of 3D hierarchical MnO_2 nanostructures for electrochemical supercapacitors[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(1): 528-533.

[5] BEAUDROUET E, GALL A L, SALL L A, et al. Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 1 240-1 248.

[6] 徐小存, 刘开宇, 殷志刚, 等. MnO_2/聚苯胺复合材料的电化学电容[J]. 电化学(Electrochemistry), 2010, 16(1): 96-101.

[7] 曾双双, 郑明森, 董全峰. 直接还原高锰酸钾制备 CNT/MnO_2 复合材料[J]. 电池(Cell), 2010, 40(3): 121-123.

[8] WU Hui-ming, VENKATESWARA C H, RAMBABU B. Electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ prepared by improved solid state method as cathode in hybrid supercapacitor[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116: 532-535.

[9] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 无定型氧化锰超级电容器电极材料[J]. 功能材料与器件学报(Journal of Functional Materials and Devices), 2005, 11(1): 58-62.

[10] SUBRAMANIAN V, HONGWEI Z, WEI Bing-qing. Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): 827-832.

[11] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2005.

[12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[13] 冬连红, 蔡晓华, 程富民, 等. 二氧化锰/多壁碳纳米管复合材料对氧还原(ORR)催化作用的初步研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2009, 30(1): 30-34.

[14] 李玉佩, 李景印, 段立谦. 高性能超级电容器电极材料的研究进展[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industry Science and Technology), 2009, 26(1): 56-59.

(上接第 **109** 页)

工厂每天收益为 $Q(\theta, a)=\begin{cases}0.003\theta-0.2, & a=a_1, \text{投放市场},\\ 0, & a=a_2, \text{不投放市场}。\end{cases}$

因为 $\theta_0=400<E(\theta)=420$, 所以 $a=a_1$ 为最优行动, 即投放市场。根据定理 2 的式(13), EVSI 为 1 582, 即抽样带来的增益为 1 582 元(所得数据由计算机程序算得)。

参考文献:

[1] 侯文超. 经营管理决策分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.

[2] 张雪野. 经营决策方法[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1996.

[3] 杨艳秋, 宋立新. (Ga-Ga)模型下的二行动线性决策问题的 EVSI[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版)(Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition), 2009, 32(4): 601-603.

[4] 杨丰凯, 王德辉, 宋立新. (Be-B)模型下二行动线性决策问题的抽样信息期望值[J]. 吉林大学学报(理学版)(Journal of Jilin University (Science Edition)), 2005, 43(5): 603-606.

[5] 王燕飞, 宋立新. (Be-b)模型下二行动线性决策问题的抽样信息期望值[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版)(Journal of Jilin Normal University(Natural Science Edition)), 2005, 26(4): 19-20.

[6] 王燕飞, 宋立新. (IGa-Exp)模型下二行动线性决策问题的抽样信息期望值[J]. 运筹与管理(Operations Research and Management Science), 2006, 15(5): 44-47.

[7] 许丽梅, 曾林蕊. (Γ-P)模型下二行动线性决策问题的抽样信息期望值[J]. 应用概率统计(Chinese Journal Applied Probability and Statistics), 2003, 19(2): 193-197.