

水热处理对二氧化锰电容性能的影响

刘素琴 王 珏 黄可龙* 龚汉祥

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用化学共沉淀法制备了二氧化锰。XRD 测试表明, 产物为 α - MnO_2 和 γ - MnO_2 无定形粉末, 经水热处理后的二氧化锰晶化程度增加, 为 α - MnO_2 和 γ - MnO_2 混晶相结构。电化学测试表明, 二氧化锰单电极比容量达 $252.72 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经水热处理后单电极比容量达到 $299.15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比处理前的提高 18.37%。经 400 次循环后, 水热处理后的样品比容量衰减极小。

关键词: 二氧化锰; 超级电容器; 水热处理

中图分类号: O614.7+11; TM15

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1783-05

Effect of Hydrothermal Treatment on Capacitance Performance of Manganese Dioxide

LIU Su-Qin WANG Jue HUANG Ke-Long* GONG Han-Xiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Manganese dioxide was prepared by chemical Co-precipitation. The XRD patterns indicate that the main crystal structures of the sample are amorphous α - MnO_2 and γ - MnO_2 . The sample hydrothermal treatment shows stronger crystal phases, and the phase is α - MnO_2 and γ - MnO_2 mixed phase. Electrochemical measurement reveals that the specific capacitance of single electrode is $252.72 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and reaches at $299.15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ after hydrothermal treatment 18.37% higher than that before the treatment. Capacitance of the latter sample shows almost no decline after 400 charge/discharge cycles.

Key words: manganese dioxide; supercapacitor; hydrothermal treatment

超级电容器是介于充电电池与传统电容器之间的一种新型能源器件。它具有常规电容器充电电池功率密度高的优点, 且可快速充放电、寿命长、工作温限宽、电压记忆性好、免维护, 是一种新型、高效、实用的能量储存装置^[1-5]。当前对超级电容器的研究重点之一是寻找更为理想的电极体系和电极材料。二氧化锰因其低廉的价格和丰富的资源且对环境友好等成为不同能量储存介质尤其是超级电容器最具潜力的材料之一。

目前国内超级电容器二氧化锰的制备方法主要基于化学共沉淀法, 但此法合成的样品存在粒径分布不均匀、电性能较差等局限性。本工作采用水热处理法, 将共沉淀制得的二氧化锰进行水热处理, 分别

考察了样品的物理化学结构及形貌, 研究了其在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安、充放电等电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂

KMnO_4 , 分析纯, 焦作市鑫安科技股份有限公司试剂厂; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 广东台山化工厂; 聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP), 分析纯, 上海市国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

采用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪对样品进行物相测试, 测试用 $\text{Cu } K\alpha$ 线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 管电

收稿日期: 2006-04-17。收修改稿日期: 2006-08-05。

国家自然科学基金资助项目(No.50542004)。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn; Tel: 0731-8879850

第一作者: 刘素琴, 女, 40 岁, 博士, 教授; 研究方向: 功能材料化学。

压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

采用 JSM-6360LV 型(最高分辨率 10 万倍)扫描电子显微镜观测样品的分布及形貌。

采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),用 KBr 压片制样后测定红外光谱。

采用美国 TA 公司同步热分析仪 SDT-Q600V7.0Build84,对样品进行热重差热分析,升温速度 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 材料的制备

称取 4.74 g KMnO_4 溶解到 150 mL 去离子水中,再称取 7.605 g $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 去离子水中,取聚乙烯吡咯烷酮(1%质量比)加入到 KMnO_4 溶液中,待完全溶解后将 MnSO_4 溶液缓慢滴加到 KMnO_4 溶液中,强烈搅拌,反应 12 h,将沉淀产物抽滤洗涤多次,直至滤液呈中性。过滤产物在 80°C 干燥箱中干燥后,用玛瑙研钵研磨,得到棕褐色粉末样品,记为样 A。取所得样 A 2 g 加入到盛有 60 mL 去离子水的反应釜中,于 120°C 保温 12 h,过滤,干燥,得到水热处理样品,记为样 B。

1.4 电极的制备

将样 A、B 分别与乙炔黑、PTFE 按 75:20:5 质量比混合,在 10 MPa 压力下将混合物压在洁净的不锈钢网上,制成 $1.0\times 1.0\text{ cm}^2$ 的电极,记为电极 A 和电极 B。

1.5 电化学测试

以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, $1.5\times 1.5\text{ cm}^2$ 的铂电极作为辅助电极,二氧化锰作为工作电极, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4(\text{pH}\approx 6.0)$ 非缓冲溶液作为电解液组成三电极体系,在 IM6 电化学工作站上进行循环伏安测试。在相对应的电位范围内,分别以 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度对电极 A 和电极 B 作循环伏安测试。

用上述三电极体系,在 Chi660 电化学工作站上进行恒流充放电测试。在相对应的电位范围内,分别以 5 mA、10 mA、20 mA 的电流对电极 A 和电极 B 进行恒流充放电测试。

所有测试均在循环 20 次后进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的晶型及形貌

图 1 为样 A、样 B 的 XRD 图。与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-041)和 $\gamma\text{-MnO}_2$ (JCPDS 14-0644)标准卡相比较,样 B 在晶粒衍射角 12.4° 、 17.7° 、 28.4° 、 37.2° 、

49.8° 、 59.8° 、 69.3° 处出现衍射峰表明为 $\alpha\text{-MnO}_2$,而在 41.8° 、 56.0° 、 65.1° 处出现衍射峰表明为 $\gamma\text{-MnO}_2$,故该样 B 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混晶相^[6];而样 A 的衍射峰在与上述相对应的峰附近出现宽化现象,说明水热后的样品晶化程度增加。

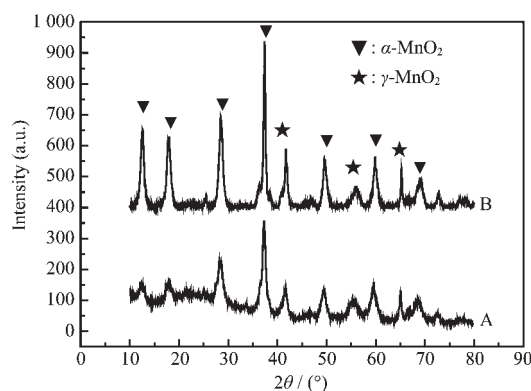


图 1 样 A、样 B 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of sample A and B

图 2 为样 A、样 B 的扫描电子显微镜(SEM)照片。样 A 呈块状和纤维状混合物,而样 B 呈粒径分布较均匀的纤维状物质。表明水热处理后的样品粒径更小,大小更均匀。这样可使活性物质更有利于和

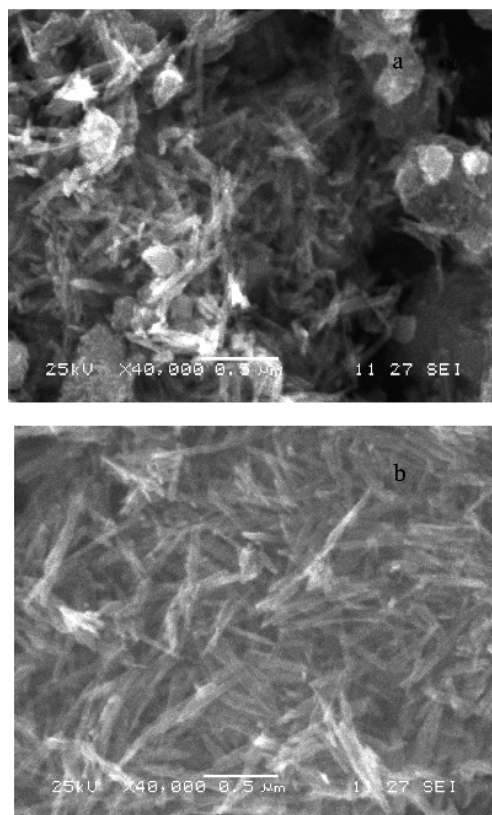


图 2 样 A(a)和样 B(b)的扫描电子显微照片

Fig.2 SEM images of sample A (a) and B (b)

电解液充分接触,电极材料表现出更高的电化学活性。这一点可以从后面的循环伏安测试和恒流充放电测试的结果得到说明。

2.2 材料的物理化学结构及热稳定性分析

图 3 为样 A 和样 B 的红外谱图。二氧化锰在 3400 、 1600 、 1400 cm^{-1} 附近出现吸收峰,表明二氧化锰有两种羟基,其中在 3400 、 1600 cm^{-1} 附近出现吸收峰,表明是以物理吸附水形式存在于材料中的羟基,而在 1400 cm^{-1} 附近出现吸收峰则是以化学吸附水的形式存在于材料中的羟基, 520 cm^{-1} 处的吸收峰对应为 Mn-O 。说明制得的二氧化锰为水合 MnO_2 ^[7,8]。两样品在 3400 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近吸收峰强度及波数的差异是样品 B 粒径较小及水吸附强度较大的结果,这与前面 SEM 图结果一致。

图 4(a)、(b)分别为样 A、样 B 热分解的差热/热重曲线。分解温度区低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,对应于样品表面吸附水脱附。样 A 失重 15.5% ;样 B 失重 4.6% 。表明 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥的样 A 干燥不完全,表面吸附水过多。而样 B 经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理后表面吸附水减少,物质排

列更紧密有序,使其电性能提高。分解温度区 $160\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 对应样品晶格羟基($-\text{OH}$)缩合(凝聚)所导致的失水。样 A 失重 4.5% ,样 B 失重 4.0% 。 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 左右对应的吸热峰是二氧化锰失氧成为三氧化二锰。样 A 在 $300\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ 的阶跃表明物质晶化程度增强,与文献报道^[9]一致。而样 B 表现出的阶跃则不明显,说明 B 的晶化程度比 A 大,与前述 XRD 结果一致。

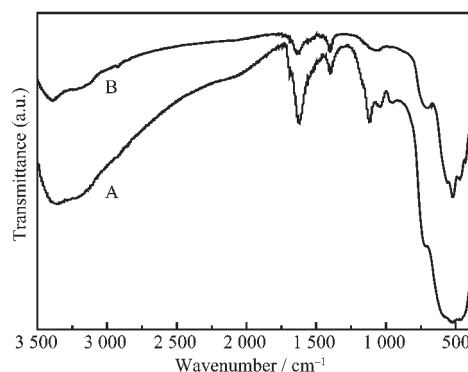


图 3 样 A、样 B MnO_2 粉体的 IR 谱图

Fig.3 IR spectra of sample A and B MnO_2 powder

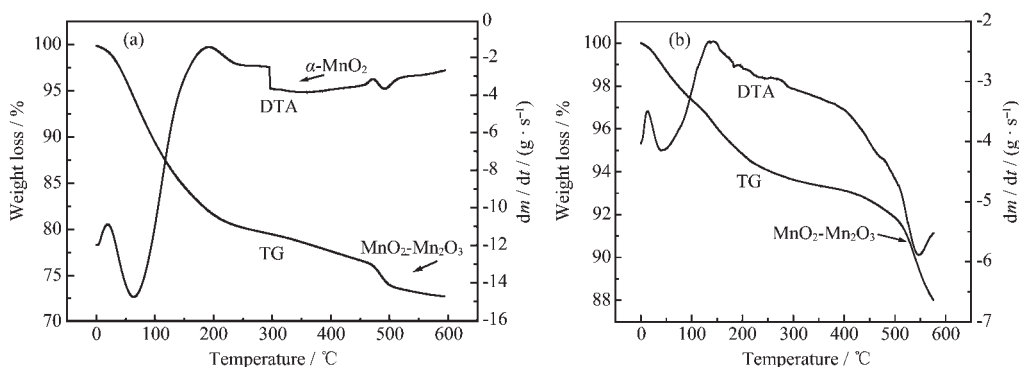


图 4 样 A(a)和样 B(b)的热分解的差热/热重曲线

Fig.4 TGA and DTA curves of sample A (a) and B (b)

2.3 电化学性能测试

图 5 (a)、(b) 分别为电极 A、B 在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中、不同扫描速度下的循环伏安曲线。由图可知,电极 B 表现出比 A 更好的电容特性。电极 B 不仅拥有更大范围的电位窗口,且在该范围内具有较好的矩形特征,无明显氧化还原峰,电流响应值几乎为恒定,阴极过程和阳极过程基本上对称。这表明经水热处理后的二氧化锰比未处理的比容量大,且当扫描方向发生改变时,电极 B 表现出更快速的电流响应,电流几乎在瞬间反向,说明电极 B 内阻更小,由图 5(a)可知电极 A 随扫描速度的增大,电极电容受到明显的影响,而图 5(b)中电极 B 在扫描增大的条件下,仍然具有较好的矩形特征,且电容

衰减较少,说明电极 B 充放电过程具有更好的动力学可逆性。因此,水热处理大大改善了二氧化锰电极性能,电极 B 不仅容量比电极 A 有明显的提高,而且电极的电容性能也有显著改善。这可能是二氧化锰经长时间水热处理后,物质内部排列更有序,活性物质间的电荷传递阻力变小,有利于电子的传输和离子的扩散,使氧化锰电极内实现良好的导电网络,从而降低了电极的等效串联电阻,使处理后的电极电容性能得以改善。

图 6 为电极 A 和电极 B 在不同电流下的充放电曲线。由图 6 可以看出,电极 B 表现出比电极 A 更好的电位-时间线性关系,也就是说电极 B 恒流充放电曲线斜率 dV/dt 比电极 A 更恒定,表现出更好

的电容特性,这与前面循环伏安曲线测试的结果一致。此外,电极在开始放电时有一小段阶越,它表示为放电过程中的等效串联电阻(ESR)和溶液电阻的

总和^[10],由此可知,电极 B 的 ESR 和溶液电阻比电极 A 的要小,表面水热处理后的 MnO_2 更适合作超级电容器的电极活性材料。

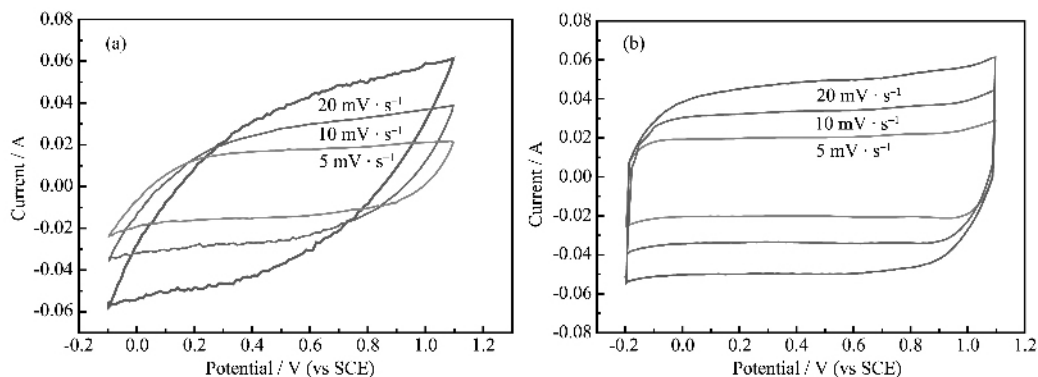


图 5 电极 A(a)和电极 B(b)在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of electrode A (a) and B (b) under different scanning speeds

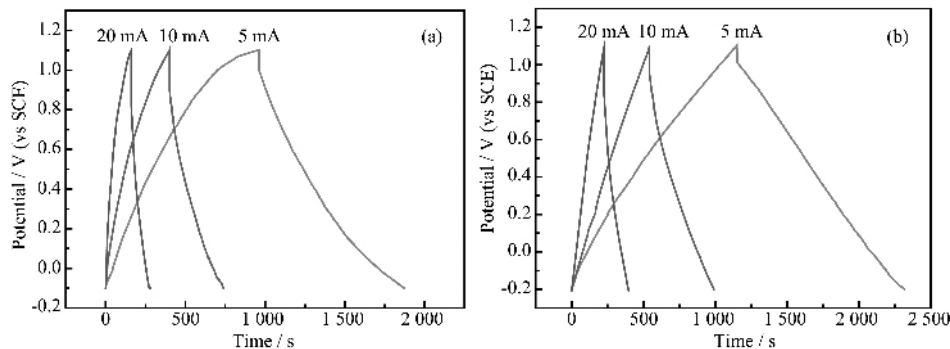


图 6 电极 A(a)和电极 B(b)在不同电流下恒流充放电曲线

Fig.6 Constant current charge/discharge curves of electrode A (a) and B (b) under different current

图 7 (a)、(b) 分别为电极 A、B 在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下恒流充放电曲线,两图相比较可知电极 A 在 400 次循环后,容量损失 13.65%,而电极 B 仅损失 5.39%,说明水热处理后的 MnO_2 是做为超级电容器非常稳定的电极材料。

当电极恒流充放电时,库仑效率可由下式^[6,11]计

算:

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times 100\%$$

其中 t_D 、 t_C 分别表示恒流放电和充电的时间。由图 7 曲线计算出的电极 A、B 在不同循环次数下的库仑效率列于表 1。

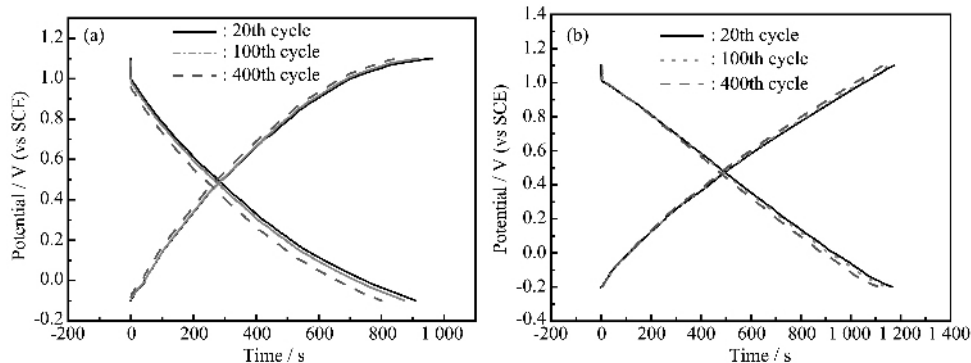


图 7 电极 A(a)和电极 B(b)在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下恒流充放电曲线

Fig.7 Charge/discharge curves (20th, 100th, 400th cycle) at constant current density of $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ of electrode A (a) and B (b)

表 1 充放电测试计算的电容特性
Table 1 Capacitance evaluated from charge/discharge tests

Cycle number	Capacitance at 5 mA·cm ⁻² / (F·g ⁻¹)		Coulombic efficiency η / %	
	Electrode A	Electrode B	Electrode A	Electrode B
20	252.72	299.15	94.53	99.43
100	243.06	292.84	95.02	98.45
400	222.36	283.85	93.55	97.79

由表 1 可知,经过 400 次循环后,电极 B 的库仑效率仍达 97.79%,而电极 A 仅 93.55%,说明电极 B 可逆性好,是作为超级电容器的理想材料。

3 结 论

经水热处理后的二氧化锰为分散性更好且晶形更好的 α -MnO₂ 和 γ -MnO₂ 混合物,通过循环伏安测试,发现水热处理后的二氧化锰电极具有更宽的电位窗口(-0.2~1.1 V),且在该范围内具有更好的电容特性,当电流密度为 5 mA·cm⁻² 时,比容量高达 299.15 F·g⁻¹,比未处理的氧化锰电极提高 18.37%,且处理后的电极 ESR 电阻有所减小,循环性能好。因此,水热处理后的二氧化锰可作为更理想的超级电容器的材料。

参考文献:

[1] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(6):1539~1548
[2] Toupin M, Delahaye T, Brousse T, et al. *Applied Physics A*,

2006,**82**(4):599~606
[3] Pan S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(2):444~450
[4] Jeong Y U, Manthiran A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(11): A1419~A1422
[5] Ravinder N R, Ramana G R. *J. Power Sources*, **2003**,**124**:330~337
[6] Chen Y, Zhang M L, Shi Z H. *J. Electriochem Soc.*, **2005**,**152** (6):A1272~A1278
[7] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), DENG Mei-Gen(邓梅根), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**,**62**(17):1617~1620
[8] PENG Bo(彭 波), LIU Su-Qin(刘素琴), HUANG Ke-Long (黄可龙), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese Journal of Power Sources)*, **2005**,**29**(8):531~534
[9] XIA Xi(夏 熙). *Dianchi(Battery Bimonthly)*, **2005**,**35**(3):199~203
[10]GENG Xin(耿 新). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2003**.
[11]Bao S J, He B L, Liang Y Y. *Materials Sxience and Engineering A*, **2005**,**397**:305~309