

纳米 MnO_2 的制备及其电化学性能研究

吴 雯, 周丹丹, 侯孟炎, 夏永姚*

(复旦大学 分子催化与功能材料上海市重点实验室, 化学系, 新能源研究院, 上海 200433)

摘要: 加入不同浓度的十二烷基磺酸钠表面活性剂(SDS)改变微乳液溶液介质,用苯胺还原高锰酸钾,制备了不同颗粒大小的纳米片状 MnO_2 材料. 采用X射线粉末衍射、氮吸附比表面测试和扫描电镜及透射电镜表征观察合成材料. 电化学测试表明,0.20 mol·L⁻¹ SDS所合成的纳米 MnO_2 比表面约为228.2 m²·g⁻¹,在1 mol·L⁻¹ Li_2SO_4 电解液中,该电极比电容达到237 F·g⁻¹(0.1 A·g⁻¹),350 °C煅烧 MnO_2 电极还可发生可逆 Li^+ 嵌脱反应增加其比电容.

关键词: 微乳液法; 赝电容; 纳米 MnO_2 ; 嵌入反应; 超电容器

中图分类号: O646

文献标识码: A

电化学电容器(Electrochemical Capacitor),又称超级电容器(Supercapacitor),是一种介于传统电容器和电池之间的储能器件,在混合动力汽车、航空航天、便携式电子设备以及轨道车辆能量存储等诸多方面有着非常广泛的应用. 过渡金属氧化物,如 NiO_x ^[1]、 CoO_x ^[2] 和 MnO_2 ^[3-4],都可成为电化学超级电容器的电极材料. 与贵金属氧化物及其它过渡金属氧化物相比, MnO_2 因价格低廉、矿藏丰富而倍受关注^[5]. 然而, MnO_2 比电容仅有160 F·g⁻¹^[6],与贵金属氧化物如 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (750 F·g⁻¹) 的比电容相差很大^[7].

纳米化是提高 MnO_2 比电容的非常重要的途径^[8]. 目前,纳米 MnO_2 的合成有多种途径,如硝酸锰水热氧化法^[9]、化学共沉淀法^[10]、电解二价锰盐法^[11]和溶胶-凝胶法^[5]. 本文用苯胺还原高锰酸钾并加入表面活性剂 SDS,试图制得不同颗粒大小的纳米片状 MnO_2 材料,并研究在1 mol·L⁻¹ Li_2SO_4 电解液中该电极的电容性能,考察煅烧温度对合成材料电极电化学性能的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:苯胺(Aldrich), KMnO_4 、十二烷基磺酸钠(SDS)均为分析纯.

仪器:X射线粉末衍射仪(XRD,Bucker D8),透射电子显微镜(TEM,Jeol JEM-2010)、扫描电子显微镜(SEM,Philip XL30),BET测试仪(Micromeritics Tristar 3000),输力强电化学工作站(Solartron Instrument Model 1287 and Electrochemical Interface1255B Frequency Response Analyzer).

1.2 材料的合成

纳米 MnO_2 的合成:将不同浓度的 SDS 和 0.237 g KMnO_4 分别溶于150 mL蒸馏水中(SDS浓度分别为0.05、0.10、0.15和0.20 mol·L⁻¹),而后将 SDS 溶液加入2 mL苯胺搅拌混合,再将高锰酸钾溶液缓慢逐滴加入苯胺的 SDS 溶液. 该混合物逐渐变为褐色,继续搅拌24 h后过滤可得沉淀物,该沉淀物经蒸馏水、乙醇洗涤后在120 °C下干燥12 h即可.

热处理:将纳米 MnO_2 材料置于马弗炉中,分别于200、250、300、350和400 °C煅烧1 h,可得不同温度煅烧的纳米 MnO_2 材料.

1.3 材料的表征

采用X射线衍射分析表征材料、透射电子显微镜和扫描电子显微镜观察材料形貌. 采用自动物理吸附仪器测定材料的比表面和孔径分布,以氮气为吸附质,BJH法计算孔径分布.

1.4 三电极体系与测试

将 MnO_2 、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 按 85:10:5 (by mass) 混合, 加入适量异丙醇搅匀, 用辊压机均匀滚压成膜, 在烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h. 将该膜压于泡沫镍网 (1 cm^2) 制成工作电极, 与铂片辅助电极、饱和甘汞参比电极和 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li_2SO_4 电解液组成三电极体系. 使用输力强电化学工作站测试电极循环伏安曲线和充放电曲线.

2 结果与讨论

2.1 纳米 MnO_2 形貌和结构表征

图 1 是 MnO_2 和煅烧 MnO_2 材料的 X 射线衍射谱图. 从图看出, 室温制备的材料谱线中无明显的特征峰, 表明为无定形 MnO_2 . 经 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 的 MnO_2 材料谱线在 $2\theta = 18.1^{\circ}$, 28.8° 和 37.5° 处有明显的衍射峰, 对应于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的特征衍射峰 (JCPDS No. 44-0141), 表明高温煅烧后的 MnO_2 材料为 α 型, 有更好的结晶度.

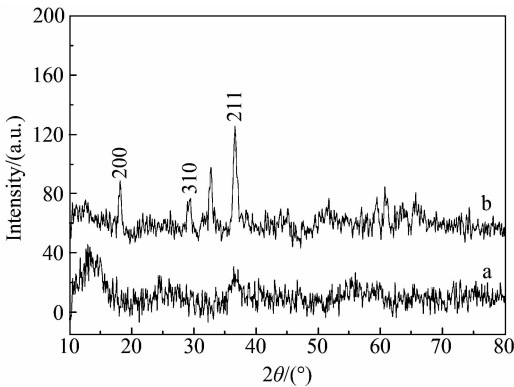


图 1 制备材料的 XRD 谱图 a. MnO_2 ; b. 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 的 MnO_2

Fig. 1 XRD patterns of the obtained MnO_2 materials
a. MnO_2 ; b. MnO_2 calcined at 350 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

图 2 为不同浓度 SDS 合成 MnO_2 材料的 SEM 照片. 从照片可以发现, 所得 MnO_2 材料均由小颗粒组成, SDS 浓度较低时其颗粒更易团聚成块, 而高 SDS 浓度有助于颗粒分散, 不易团聚. SDS 浓度为 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得颗粒尺寸最小、分散性最好. SDS 的存在可使反应在微乳液环境中进行, SDS 浓度增加使微乳液球变小, 合成的 MnO_2 的颗粒也就越小, 当 SDS 浓度达到一定极限后, MnO_2 颗粒就不再变小.

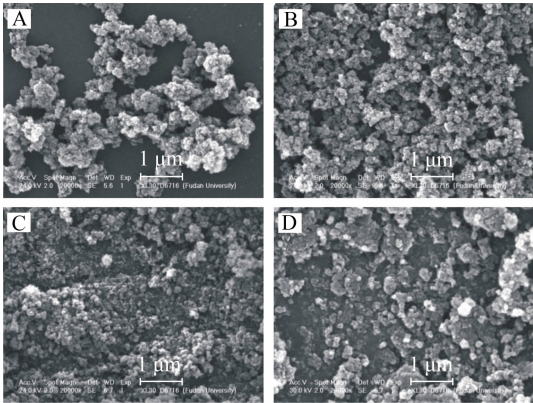


图 2 不同浓度 SDS 合成的 MnO_2 材料的 SEM 照片
 $C_{\text{SDS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: A. 0.20; B. 0.15; C. 0.10; D. 0.05

Fig. 2 SEM images of the MnO_2 materials prepared with different concentrations of SDS
 $C_{\text{SDS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: A. 0.20; B. 0.15; C. 0.10; D. 0.05

图 3 (A、A') 所示为 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 浓度所合成的 MnO_2 材料的 TEM 照片. 从照片可以看出, 该球状颗粒材料 ($\phi = 100 \sim 200 \text{ nm}$) 由纳米片团聚而成. 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 后, MnO_2 材料由纳米薄片变为纳米颗粒 ($\phi = 10 \sim 20 \text{ nm}$), 如图 3 (B、B') 所示.

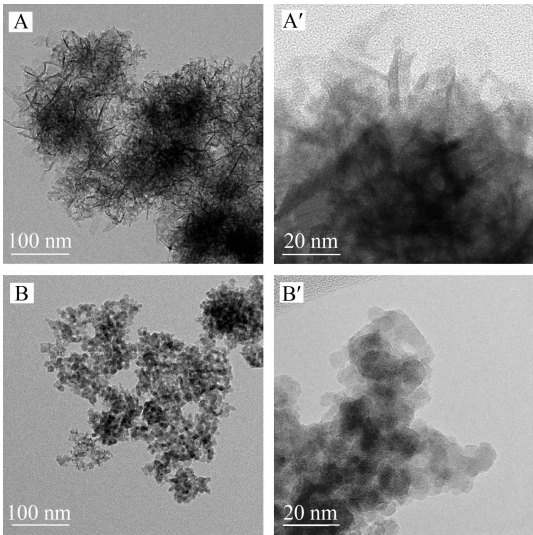


图 3 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 合成的 MnO_2 材料 (A、A') 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h 所得 MnO_2 材料 (B、B') 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the obtained MnO_2 materials
A, A'. MnO_2 synthesized from 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS solution; B, B'. MnO_2 calcined at 350 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

图 4 为 0.20 mol·L⁻¹ SDS 所合成的 MnO₂ 材料的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布图(插图). 从图 4 看出材料吸脱附曲线有滞后环, 证明 MnO₂ 为多孔材料, 介孔约 4 nm, 呈无序堆积. 氮气吸附测定不同浓度 SDS 所合成 MnO₂ 材料的比表面结果列于表 1, 其中 0.20 mol·L⁻¹ SDS 所合成的 MnO₂ 材料具有最大的 BET 比表面(228.2 m²·g⁻¹).

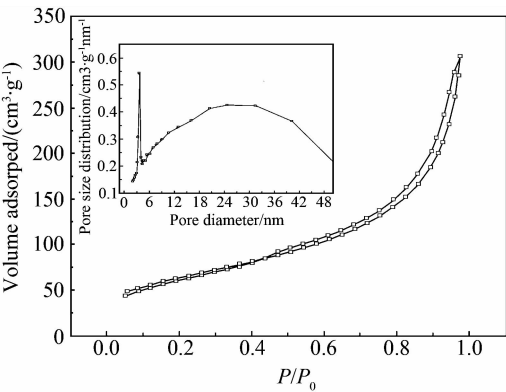


图 4 0.20 mol·L⁻¹ SDS 所合成的 MnO₂ 材料的 N₂ 吸脱附等温线(插图为孔径分布图)

Fig. 4 The N₂ adsorption/desorption isotherms of MnO₂ prepared by 0.20 mol·L⁻¹ SDS (the inset is the pore size distribution)

表 1 不同浓度 SDS 所合成 MnO₂ 材料比表面及其电极比电容

Tab. 1 Surface areas and discharge capacitances of the MnO₂ obtained from different SDS solutions

MnO ₂ sample	SDS concentration / (mol·L ⁻¹)	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Specific capacitance (0.1 A·g ⁻¹) / (F·g ⁻¹)
1	0.20	228.2	237
2	0.15	156.2	194
3	0.10	98.7	169
4	0.05	63.6	158

2.2 纳米 MnO₂ 电极的电化学性能

图 5 为 0.20 mol·L⁻¹ SDS 所合成的 MnO₂ 电极在 1 mol·L⁻¹ Li₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线. 扫描电位区间 0~0.9 V, 扫描速率分别为 2、5、10、20 和 50 mV·s⁻¹. 可以看出, 曲线无明显的氧化还

原峰, 呈现典型的矩形曲线, 各曲线均表现出很好的对称性, 说明材料在高扫速下依然有良好的电化学电容性能.

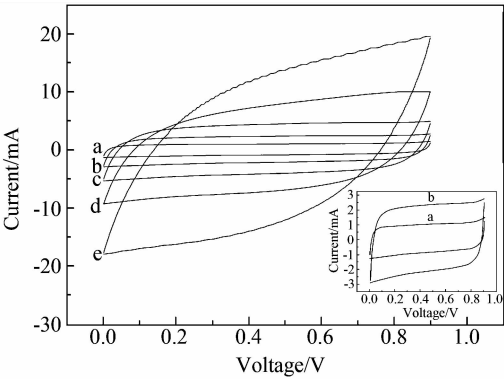


图 5 0.20 mol·L⁻¹ SDS 合成 MnO₂ 电极的循环伏安曲线(插图为低扫速曲线 a, b 的放大图) 扫描速率/(mV·s⁻¹): a. 2; b. 5; c. 10; d. 20; e. 50

Fig. 5 Cyclic voltammograms of MnO₂ electrode at different scan rates within potential window of 0 to 0.9 V (vs. SCE)

Scan rate/(mV·s⁻¹): a. 2; b. 5; c. 10; d. 20; e. 50, the inset shows details of curves a and b

图 6 是不同浓度 SDS 合成 MnO₂ 电极的充放电曲线. 各 MnO₂ 电极在不同电流下的充电曲线几乎成线性, 充放电曲线具有良好的对称性, 说明电极电化学可逆性好. 比电容公式:

C = (IΔt)/(mΔV) (1)

式中, I 为充放电电流, t 为放电时间, ΔV 0.9 V (放电电位区), m 为电极活性质量. 该电极的比电容已列于表 1, 其中 0.20 mol·L⁻¹ SDS 下合成的 MnO₂ 电极(0.1 A·g⁻¹) 比电容最高(237 F·g⁻¹).

图 7 为 0.20 mol·L⁻¹ SDS 所合成的 MnO₂ 电极 I-C 曲线. 由图可得, 电流密度为 0.1 A·g⁻¹ 时其比电容可达 237 F·g⁻¹, 电流密度增至 1 A·g⁻¹, 比电容仍保持 205 F·g⁻¹, 电容保持率 87%. 结果表明, 该电极在较高的电流密度下倍率性能更佳.

图 8 所示为不同煅烧温度所合成 MnO₂ 材料的循环伏安曲线. 煅烧后 MnO₂ 电极结晶度更高, 比表面积却减少, 比电容少许衰减, 但循环寿命性能更优. 250 ℃ 和 400 ℃ 煅烧合成样品不发生锂离子的嵌脱反应. 而 350 ℃ 煅烧 MnO₂ 电极最利于 Li⁺ 嵌脱反应, 该电极初始循环伏安曲线保留了

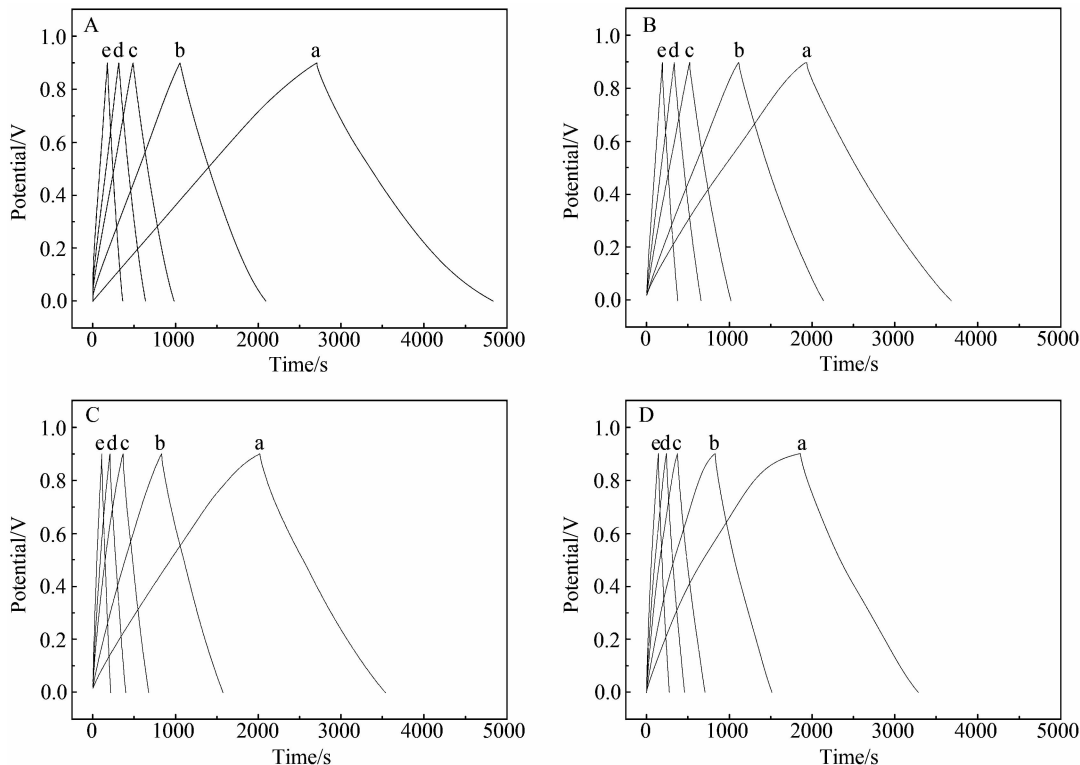


图 6 不同 SDS 浓度合成 MnO_2 电极在 $1. \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li_2SO_4 电解液中的充放电曲线 $C_{\text{SDS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: A. 0.20, B. 0.15, C. 0.10, D. 0.05; $i/(\text{A} \cdot \text{g}^{-1})$: a. 0.1, b. 0.2, c. 0.4, d. 0.6, e. 1.0

Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge curves of different MnO_2 electrodes at various current densities in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li_2SO_4 aqueous electrolyte $C_{\text{SDS}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: A. 0.20, B. 0.15, C. 0.10, D. 0.05; $i/(\text{A} \cdot \text{g}^{-1})$: a. 0.1, b. 0.2, c. 0.4, d. 0.6, e. 1.0

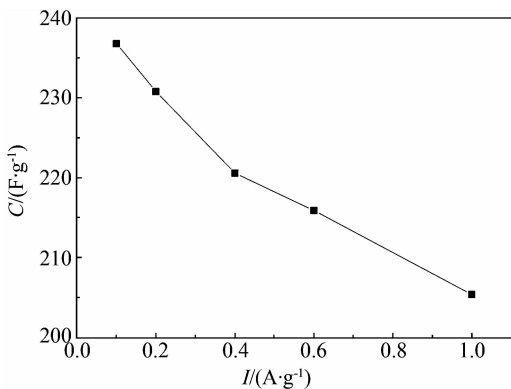


图 7 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS 所合成的 MnO_2 电极 I - C 曲线

Fig. 7 Capacitance vs. charge-discharge current density of MnO_2 electrode obtained from $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS

0.81 V 和 0.95 V, 还原峰电位 0.73 V 和 0.87 V, 归属尖晶石 LiMn_2O_4 的典型两对峰. 煅烧合成 MnO_2 电极可发生 Li^+ 嵌脱反应, 生成尖晶石 LiMn_2O_4 . Li^+ 脱出反应为其逆过程. 电极充电电位由 0.9 V 升至 1.1 V. 电极比电容由原单一的 MnO_2 赝电容增添 Li^+ 的嵌脱 (0.8 ~ 0.9 V) 法拉第电容, 有效地提高了电极总比电容. 100 周期循环曲线不再明显变化, Li^+ 嵌脱反应已接近饱和, 电极显现优异的循环性能.

图 9 所示曲线为 100 周期循环 (活化) 后 350°C 煅烧合成 MnO_2 电极的充放电曲线. 从图看出, 该电极 ($0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 比电容达 $229 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电电位升至 1.1 V.

3 结 论

加入十二烷基磺酸钠表面活性剂 (SDS) 改变微乳液溶液介质, 用苯胺还原高锰酸钾制得不同粒度的纳米 MnO_2 材料. 该材料为 5 nm 纳米片团聚成的多孔球状颗粒 (100 ~ 200 nm). $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

MnO_2 典型的矩形, 无明显的氧化还原峰, 电位大于 0.9 V, 电极呈现析氧反应, 电流增大. 周期循环后, 曲线逐渐呈现两对氧化还原峰, 其氧化峰电位

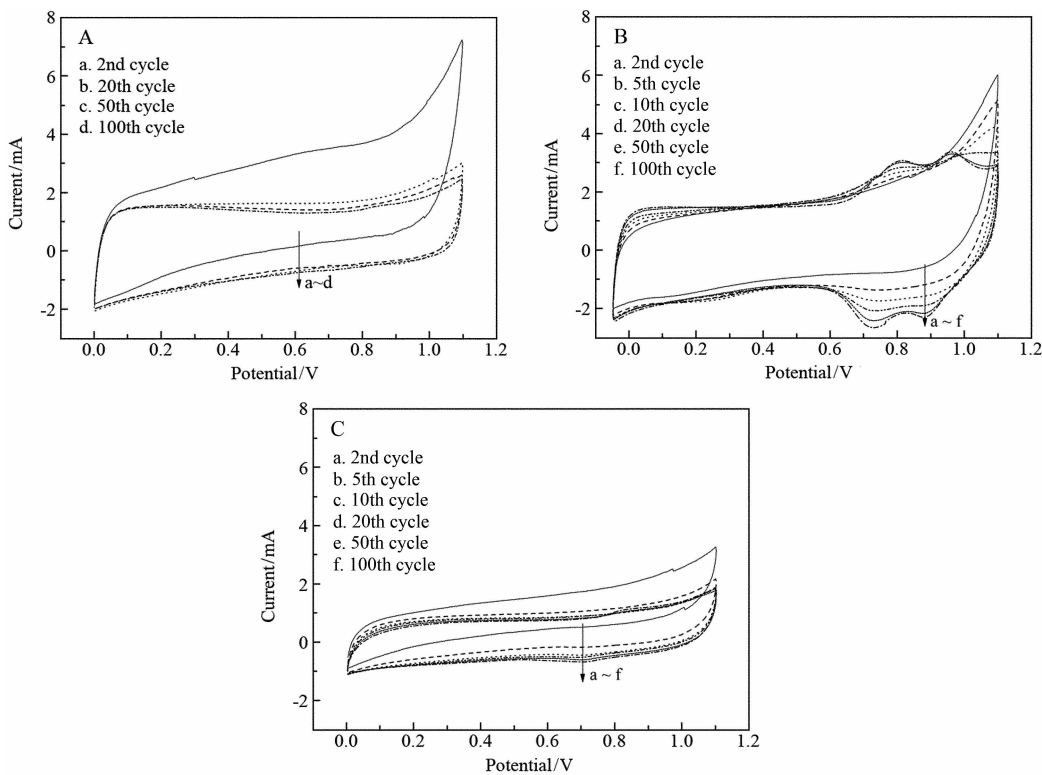


图 8 5 mV·s⁻¹扫描速率下不同煅烧温度 MnO₂ 电极的循环曲线 煅烧温度: A. 250 °C, B. 350 °C, C. 400 °C;
Fig. 8 CV curves of MnO₂ calcined at different temperatures at a scan rate of 5 mV·s⁻¹: A. 250 °C; B. 350 °C; C. 400 °C

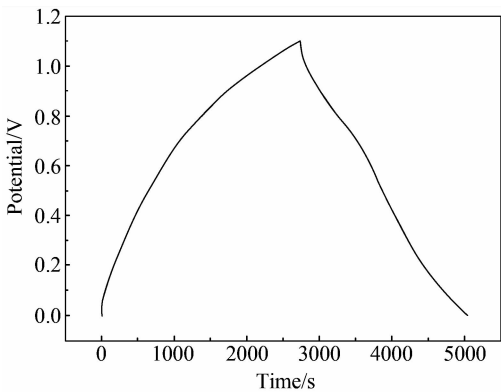


图 9 100 周期循环(活化)后 350 °C 煅烧合成 MnO₂ 电极的充放电曲线
Fig. 9 Galvanostatic charge-discharge curve of calcined MnO₂ (350 °C) after 100 cycles (activation) in CV test

SDS 可合成比表面大(228.2 m²·g⁻¹)、比电容高(237 F·g⁻¹)的 MnO₂ 材料. 350 °C 煅烧 MnO₂ 电极,在 1 mol·L⁻¹ Li₂SO₄ 电解液中进行循环伏安扫描,可发生 Li⁺ 嵌脱反应,其表面形成尖晶石型 LiMn₂O₄,有效改善和增大其比电容,提高其充电

电位窗口至 1.1 V.

参考文献 (References) :

[1] Srinivasan V, Weinder J W. Studies on the capacitance of nickel oxide films; Effect of heating temperature and electrolyte concentration [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(3): 880-885.

[2] Lin C, Ritter J A, Popov B N. Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(12): 4097-4103.

[3] Hu C C, Tsou T W. The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies [J]. Journal of Power Sources, 2003(1), 115: 179-186.

[4] Wu M Q, Snook G A, Chen G Z, et al. Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(5): 499-504.

[5] Reddy R N, Reddy R G. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. Journal of

- Power Sources, 2003, 124(1): 330-337.
- [6] Toupin M, Brousse T, Belanger D. Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16): 3184-3190.
- [7] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(1): L6-L8.
- [8] Subramanian V, Zhu H W, Vajtai R, et al. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO_2 nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20207-20214.
- [9] Long J W, Young A L, Rolison D R. Spectroelectrochemical characterization of nanostructured mesoporous manganese oxide in aqueous electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(9): A1161-A1165.
- [10] Moore T E, Ellis M, Selwood P W. Solid oxides and hydroxides of manganese[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(2): 856-866.
- [11] 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.

Preparation and Electrochemical Performance of Nanostructured MnO_2 Materials

WU Wen, ZHOU Dan-dan, HOU Meng-yan, XIA Yong-yao*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Institute of New Energy, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Nanostructured MnO_2 materials were prepared in a micro-emulsion medium using sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant by a redox reaction between potassium permanganate and aniline. The morphologies of the obtained MnO_2 were critically dependent on the concentrations of SDS. The particle size varied with the change in the micro-emulsion medium. The optimized properties of MnO_2 material obtained with the surfactant concentration of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ had a specific surface area of $228.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and delivered a specific capacitance of $237 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$. Additionally, a reversible Li-ion intercalation reaction occurred in the MnO_2 calcined at 350°C .

Key words: micro-emulsion method; pseudo-capacitance; nanostructured MnO_2 ; intercalation reaction; supercapacitor