

二氧化锰微米球制备及其于超级电容器的应用

王亮, 刘贵昌, 施志聪

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁大连116012)

摘要: 利用KMnO₄氧化MnCO₃微米球前驱体制备MnO₂微米球。X射线衍射(XRD)

、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安(CV)法等测试表

明: 该MnO₂微米球由弱结晶 MnO₂

构成, 粒径为0.5 ~ 2 μm。测试样品的MnO₂微米球载量为5mg · cm⁻²时, 在2mol · L⁻¹(NH₄)₂SO₄

溶液中表现出良好的电容性能: 其于2mV · s⁻¹

的扫速下比电容达到了135.6F · g⁻¹;即使是100mV · s⁻¹

的高扫速, 比电容仍保持为118.8F · g⁻¹

。500次循环过程中充放电效率保持在87.8%以上。第500次循环的比电容为10.5F · g⁻¹。

目前超级电容器研究主要集中于低负载量电极, 活性物质的载量在几微克至几十微克。电极在此状态下有较高的比电容, 而负载量过高则电极比

电容急剧下降。N.Nagarajan等采用壳聚糖制备纳米MnO₂, 活性物负载量由50 μg · cm⁻²

增至200 μg · cm⁻², 比电容由400F · g⁻¹降至177F · g⁻¹。

J.N.Broughton等研究超级电容器的活性物负载量由

100 μg · cm⁻²增至4mg · cm⁻²时, 比电容由220F · g⁻¹急剧降至50F · g⁻¹

。最近, E.Beaudrouet等对负载量20 ~ 30mg的研究表明, 比电容与材料晶形、组成和BET比表面关系较小, 而与晶体尺寸和表面形貌密切相关;0.5 ~ 1 μm MnO₂

微米球组成团聚体呈现最好比电容, 2mV · s⁻¹扫描速率比电容达112F · g⁻¹, 而10mV · s⁻¹

扫描速率比电容仅为45F · g⁻¹

。本文由MnCO₃前驱体合成粒径均一、规则的MnO₂微米球, 并探讨高扫速该电极具有良好电容性能的原因。

1 实验方法

1.1 材料

碳酸锰前驱体制备: 硫酸锰5.915g和碳酸氢铵13.925g, 分别溶于300mL去离子水中, 均匀分散, 在室温、磁力搅拌下, 把碳酸氢铵溶液加入到硫酸锰溶液中, 溶液成乳白色。继续搅拌(3h), 过滤得白色固体。去离子水多次洗涤, 除杂质。干燥(真空干燥箱ca.0.09MPa60 °C)6h得碳酸锰微米球前驱体。

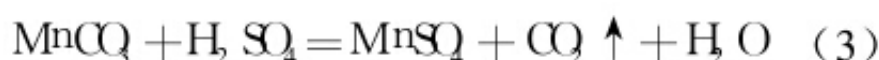
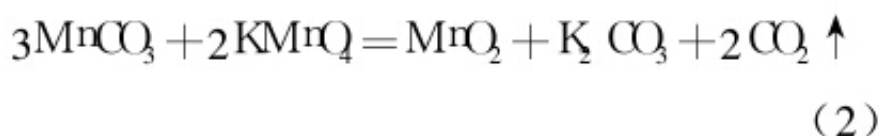
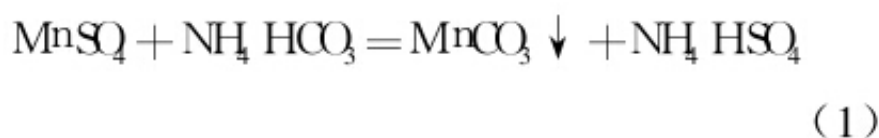
二氧化锰微米球: 于碳酸锰前驱体中加500mL0.05mol · L⁻¹

高锰酸钾溶液反应(2h), 过滤, 洗涤。将所得的固

体加200mL2mol · L⁻¹

硫酸反应(10h)、过滤、洗涤。干燥(真空干燥箱ca.0.09MPa60 °C)6h即得二氧化锰微米球。尔后材料于180 °C热处理(4h)

。反应式:



1.2 电极

将 MnO_2

与乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)按70:25:5(by mass)与少量无水乙醇混匀，辊压制片，再压于泡沫镍，干燥(60 $^{\circ}C$)4h，压制(12MPa)成电极。干燥(真空干燥箱ca.0.09MPa, 120 $^{\circ}C$)8h，负载量约 $5mg \cdot cm^{-2}$

，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂丝，组成三电极体系。

1.3 仪器

使用全自动D/max2400型X射线衍射仪(CuK α 辐射， $\lambda=0.154056nm$ ，石墨单色器)分析二氧化锰物相，扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ，扫描速率 $8^{\circ}/min$ ，电压50kV，电流150mA。JSM-5600LV型扫描电子显微镜(日本JEOL电子公司)观察材料形貌。循环伏安测试使用CHI660B电化学工作站(上海辰华)。

2 结果与讨论

2.1 XRD谱图与形貌分析

图1示出 MnO_2

微米球XRD谱图。从图看出，在 2θ 为 12° 、 38° 、 42° 、 57° 、 66° 有明显宽化的衍射峰，根据文献[4]可知，该制备的材料为结晶性较差的 $\gamma-MnO_2$

。尽管它的 $[2 \times 2]$ 隧道结构稳定性相对较

差，易坍塌，但与其它晶型的 MnO_2 相比，弱结晶 $\gamma-MnO_2$

具有最大的比表面积，在低扫描速率($2mV \cdot s^{-1}$)下表现出最好的比电容。

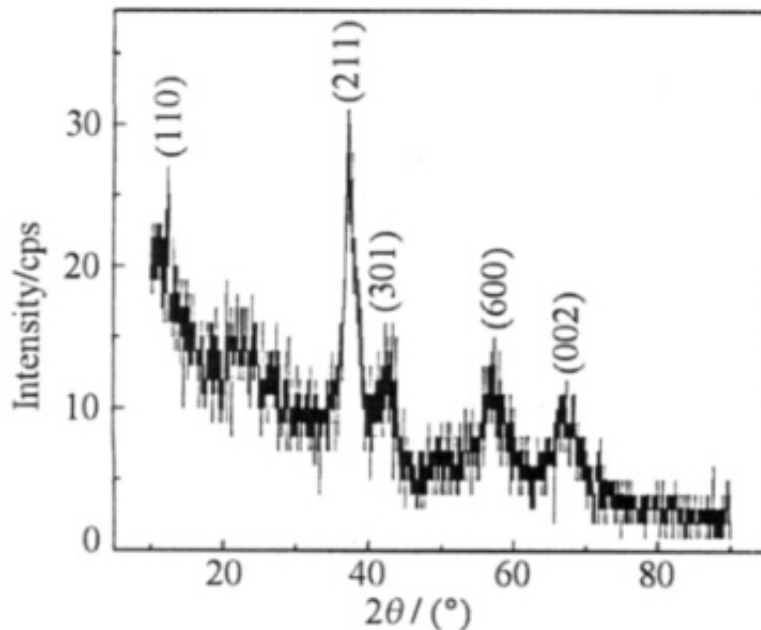


图 1 MnO_2 微米球的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of the MnO_2 microspheres

图2示出 $MnCO_3$ 和 MnO_2 的SEM照片。可看出， $MnCO_3$

前躯体呈球形，表面光滑，粒径为 $0.5 \sim 2 \mu m$ (a)； MnO_2

呈不完全规则的球形，粒径与 $MnCO_3$

前躯体相近，球体表面粗糙(b~d)。 MnO_2

微米球会发生团聚，团聚体直径 $10 \mu m$ (c)。壳状 MnO_2 颗粒存在残留 $MnCO_3$ ，导致 MnO_2

微球结构坍塌，呈现部分壳状结构(d)。

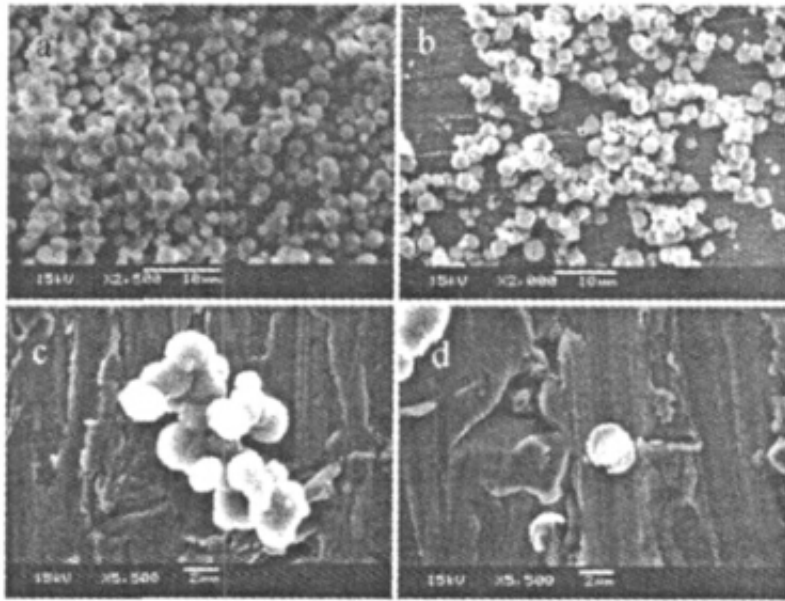


图 2 MnCO_3 前躯体及 MnO_2 微球材料的 SEM 照片

Fig 2 SEM micrographs of the MnCO_3 precursor and MnO_2 microspheres

a MnCO_3 precursor, b MnO_2 microspheres (not removed MnCO_3), c aggregate of MnO_2 microspheres, d MnO_2 microsphere and shell structure

2.2 循环伏安曲线

图3示出二氧化锰电极在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

硫酸铵电解液中循环伏安曲线.如图可见，伏安曲线呈现出方形对称形状，无氧化还原峰.该电极能以恒速充放电；它与电解液之间的电荷交换乃以恒速进行，有良好的可逆性。

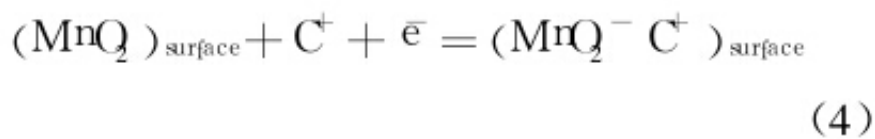
表 1 二氧化锰电极的比电容、充放电效率和容量保持率

Tab 1 Specific capacitance, coulombic efficiency and retention of the MnO₂ electrode

Scan rate/ mV · s ⁻¹	Charge specific capacitance/ F · g ⁻¹	Discharge specific capacitance/ F · g ⁻¹	Coulombic efficiency %	Capacitance retention %
2	150.7	135.6	90.0	100
5	141.6	131.9	93.1	97.3
10	133.2	128.6	96.5	94.8
50	130.8	122.0	93.3	90.0
100	126.7	118.8	93.8	87.6

表1列出由图3得到的充放电容量、充放电效率和容量保持率。如表，虽然比电容随扫描速率的增加而减小，但当扫描速率由2mV · s⁻¹增至100mV · s⁻¹时，比电容仅衰减12.4%，比电容值仍保持在118.8F · g⁻¹，这说明在高扫描下MnO₂微米球仍有较高的比电容、很好的大电流充放电性能。

J.B.Goodenough和T.Brousse等认为在充放电过程中，系通过电解液的阳离子在二氧化锰电极表面吸脱附进行电荷的存储，即



式中 C⁺代表 H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺。

质子在MnO₂晶格中的扩散速率非常小，氧化还原反应速率很慢。高扫描速率下，电极过程受到扩散控制，电解液中的阳离子很难进入到MnO₂电极的微孔及材料微小缝隙，导致MnO₂利用率下降，比电容降低。但如MnO₂晶微米球存在一定量的壳状颗粒，则因电解液接触到的活性物质的面积增大，故在较高的扫描速率下电极也能呈现出优异的性能。

图4示出二氧化锰电极充放电比电容和充放电效率曲线。可以看出，充放电容量先随循环次数的增加而增大，然后减小，充电容量在350次左右达到最大值128.3F · g⁻¹，放电容量在50次左右达到最大值115.3F · g⁻¹，50 ~ 250次几乎没有衰减，250次后逐渐下降，第500次的放电比电容为110.5F · g⁻¹。

。充放电效率随扫描次数的增加而减少，在500次循环过程中，充放电效率仍保持在87.8%，说明电极活性物质在较高扫速下仍有良好充放寿命。

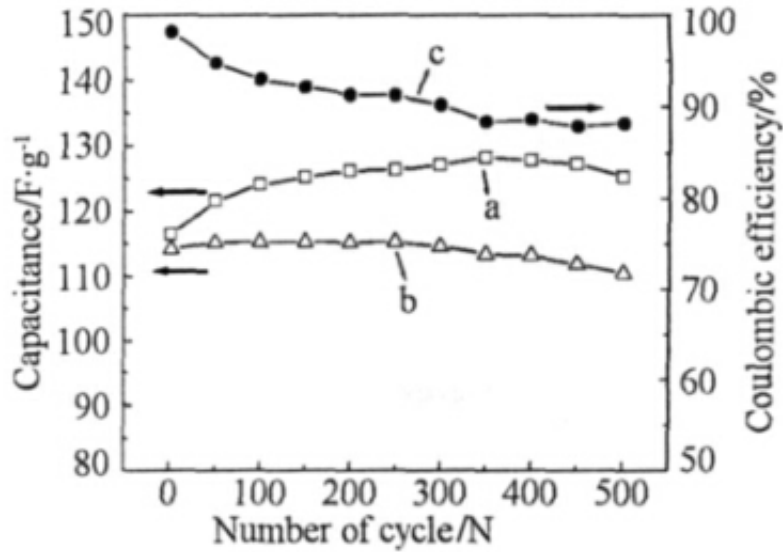


图 4 二氧化锰电极的充放电比电容 (a b) 和充放电效率 (c)

Fig 4 Charge-discharge specific capacitance (a b) and coulombic efficiency (c) of MnO_2 electrode electrolyte $2\text{mol L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution sweep rate $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3结论

由前躯体 MnCO_3 微米球制备的 MnO_2 微米球，其高负载量电极仍有良好的电容性能和活性利用率。在 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下，第500次循环 MnO_2 电极放电比电容达 $110.5\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，充放电效率为87.8%。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98512.html>