链接:www.china-nengyuan.com/tech/98512.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

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KMnO 4氧化MnCO3微米球前躯体制备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 $0.5\sim2~\mu$ m.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 MnO_2 ,活性物负载量由50 μ g·cm⁻² 增至200 μ g·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

 $100 \,\mu\,g \cdot cm^{-2}$ 增至 $4mg \cdot cm^{-2}$ 时,比电容由 $220F \cdot g^{-1}$ 急剧降至 $50F \cdot g^{-1}$

。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 μ mMnO $_2$

微米球组成团聚体呈现最好比电容, $2mV \cdot s^{-1}$ 扫描速率比电容达112 $F \cdot g^{-1}$,而 $10mV \cdot s^{-1}$ 扫描速率比电容仅为 $45F \cdot g^{-1}$

。本文由MnCO3前躯体合成粒径均一、规则的MnO。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)6h得碳酸锰微球前躯体。

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)6h即得二氧化锰微米球。尔后材料于180 热处理(4h)。反应式:

$$MnSQ + NH_4 HCO_3 = MnCO_3 + NH_4 HSO_4$$
(1)
 $3MnCO_3 + 2KMnQ = MnO_2 + K_2 CO_3 + 2CO_2 \uparrow$
(2)
 $MnCQ + H_4 SO_4 = MnSQ + CO_4 \uparrow + H_4 O$ (3)

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98512.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

1.2电极

将MnO 2

与乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)按70 25 5(bymass)与少量无水乙醇混匀,辊压制片,再压于泡沫镍,干燥(60)4h, 压制(12MPa)成电极。干燥(真空干

燥箱ca.0.09MPa, 120)8h, 负载量约5mg·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 辐射, =0.154056nm,石墨单色器)分析二氧化锰物相,扫描范围10 °~90°,扫描速率8°/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

2.1XRD谱图与形貌分析

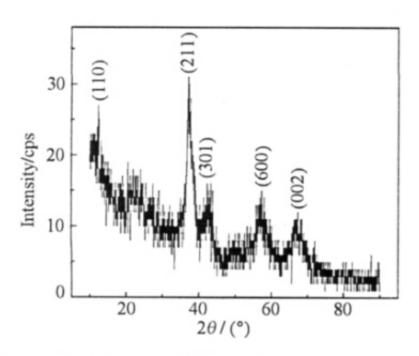
图1示出MnO 2

微米球XRD谱图。从图看出,在2 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 -MnO₂

。尽管它的[2×2]隧道结构稳定性相对较

差,易坍塌,但与其它晶型的MnO₂相比,弱结晶 -MnO₂

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。



MnO, 微米球的 XRD图谱

Fig 1 XRD pattern of the MnQ microspheres

图2示出MnCO₃和MnO₂的SEM照片。可看出,MnCO₃ 前躯体呈球形,表面光滑,粒径为0.5~2μm(a);MnO2

呈不完全规则的球形,粒径与Mn-CO3

前躯体相近,球体表面粗糙(b~d)。MnO2

微米球会发生团聚,团聚体直径10 µ m(c)。壳状MnO₂颗粒存在残留MnCO₃,导致MnO₂

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98512.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

微球结构坍塌,呈现部分壳状结构(d)。

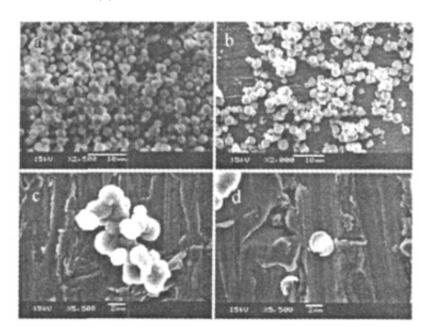


图 2 MnCO, 前躯体及 MnO。微球材料的 SEM照片

Fig. 2 SEM m icrographs of the MnCO₃ procursor and MnO₂ m icrospheres

a MnCO₃ precursor b MnO₂ m icrospheres (not removed MnCO₃), c agg/m erate of MnO₂ m; crospheres d MnO₂ m icrosphere and shell structure

2.2循环伏安曲线

图3示出二氧化锰电极在2mol·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。



链接:www.china-nengyuan.com/tech/98512.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

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 coulumbic efficiency and retention of the MnO electrode

Scan rate/ mV° 51	Charge specific capacitance/ F° g1	Discharge specific capacitance/ Fo gr1	Coulumbic 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 $2mV \cdot s^{-1}$

容值仍保持在118.8 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1}$,这说明在高扫速下 \mathbf{MnO}_2 微米球仍有较高的比电容、很好的大电流充放性能。

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

$$(MnQ)_{\text{surface}} + C^{\dagger} + \bar{e} = (MnQ^{-}C^{\dagger})_{\text{surface}}$$

$$(4)$$

式中 C'代表 H'、Lt、Na、K'.

质子在MnO 2

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 $110.5F \cdot g^{-1}$

增至100mV·s-1时,比电容仅衰减12.4%,比电

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98512.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

。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。

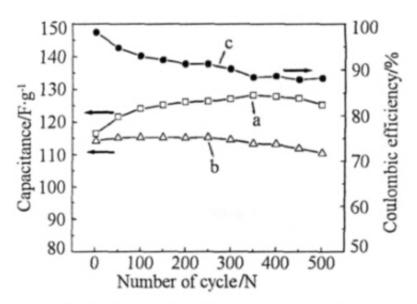


图 4 二氧化锰电极的充放电比电容(\$b)和充放电效 率(\$)

Fig. 4 Charge discharge specific capacitance (a b) and coulum bic efficiency (c) of MnO2 electrode electrolyte 2mol L-1 (NH4) 2 SO4 solution, sweep rate 50 mV · 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 能和高活性利用率.在50mV·s $^-$ 扫描速率下,第500次循环MnO2电极放电比电容达110.5F·g $^-$ 1,充放电效率为87.8%。

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