

海胆球形和纳米线形 MnO_2 制备及其超级电容特性

齐淑艳, 冯 静, 闫 俊, 侯相钰, 张密林

(哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用水热法合成海胆球形和单相纳米线形 MnO_2 , 并以 X 射线衍射、扫描电子显微镜、循环伏安、交流阻抗等方法对其进行测试。结果表明: 相同反应条件下采用不同反应物可制备具有不同形貌的 MnO_2 。海胆球形 MnO_2 由单相 $\gamma\text{-MnO}_2$ 构成, 其直径在 1~10 μm 之间; 纳米线形 MnO_2 由单相 $\alpha\text{-MnO}_2$ 构成, 直径约为 50 nm, 长度大于 1 μm 。两种形貌的 MnO_2 在 2 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中具有良好的电容特性, 2 mA/cm^2 放电时海胆球状 MnO_2 比容量值为 244 F/g, 纳米线状 MnO_2 比容量值为 159 F/g。交流阻抗测试表明, 海胆形 MnO_2 作为电极材料, 具有更良好的电容性能。

关键词: 纳米线; 海胆球; MnO_2 ; 超级电容器

中图分类号: O 645; TM 911

文献标识码: A

Hydrothermal synthesis and supercapacitor properties of urchin sphere and nanowire MnO_2

QI Shu-yan, FENG Jing, YAN Jun, HOU Xiang-yu, ZHANG Mi-lin

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology of Ministry of Education,
Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: Hydrothermal method was used to prepare MnO_2 powders with two diverse morphologies of urchin sphere and nanowire. The microstructure and supercapacitor properties of MnO_2 powders were characterized by XRD, SEM, CV, AC impedance. The results show that MnO_2 powders prepared using different reacted agents have different morphologies under the same condition; the pure $\gamma\text{-MnO}_2$ phase shows urchin sphere morphology with the diameters from 1 to 10 μm , while the pure $\alpha\text{-MnO}_2$ shows nanowire morphology with the diameter of 50 nm and the length more than 1 μm . MnO_2 powders with two different morphologies have excellent capacitance behaviors in 2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution. The specific capacitance is 244 F/g for urchin sphere-structured MnO_2 , and 159 F/g for nanowire-structured MnO_2 at the current of 2 mA/cm^2 . The results of AC impedance indicate that urchin sphere-structured MnO_2 has better capacitive properties than nanowire-structured MnO_2 .

Key words: nanowires; urchin sphere; MnO_2 ; supercapacitor

超级电容器, 也称电化学电容器, 具有较高的比功率和较长的循环寿命, 能瞬间大电流充放电, 在电脑、数码产品等备用电源及强流脉冲电能的高新技术武器、电动汽车等方面具有独特的应用优势^[1-2]。

由于 MnO_2 成本低廉、资源丰富、对环境友好、电

化学性能良好, 作为超级电容器电极材料一直是人们研究的热点, 纳米级 MnO_2 的结构、形态、尺寸对电化学性能的影响引起了众多学者的关注^[3-5]。LI 等^[6]通过水热法合成了兰花状的 MnO_2 , 在 1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中具有很好的电容特征。CHEN 等^[7]在高粘度的条件

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B2007-08); 中国博士后基金资助项目(LRB05-201); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目(HEUFT05019)

收稿日期: 2007-07-28; **修订日期:** 2007-11-25

通讯作者: 冯 静; 电话: 0435-82569890; 传真: 0431-82530261; E-mail: fengjing@hrbeu.edu.cn

下合成出棒状的 α - MnO_2 和 γ - MnO_2 的混晶, 在2 mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中测得的最大比电容高达398 F/g。RAVINDER等^[8]通过sol-gel法用固体富马酸还原 NaMnO_4 制得无定形 MnO_2 , 在2 mol/L NaCl 水溶液中测得最大比电容为110 F/g。袁中直等^[9]通过水热法合成, 在1 mol/L KOH 中测得比容量可达300 F/g。

研究具有单一晶型结构和单一外观形貌的一维纳米 MnO_2 材料的电化学性质, 对于了解 MnO_2 的电化学反应机理和实际应用都有着十分重要的意义^[10-11]。LI等^[12]采用硫酸锰和过硫酸铵作为反应物, AgNO_3 作催化剂在室温下制备出海胆球状的 MnO_2 , 但没有对其电化学性能进行研究。本文作者采用相同的方法通过不同反应物分别制备出不同晶型的纳米线和海胆球状的 MnO_2 粉体, 并初步探讨其作为超级电容器电极材料的电化学性能。

1 实验

1.1 仪器与试剂

采用Y-500型X射线衍射仪测定样品的晶体结构, 测试条件: TARGET, $\text{Cu K}\alpha$; 波长0.154 18 nm; 步进角度 0.1° ; 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$; 管电压30 kV; 管电流: 20 mA。采用Cambridge S-240型扫描电子显微镜进行形貌表征。

高锰酸钾(KMnO_4), 硫酸锰($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)为分析纯; 石墨, 乙炔黑, 聚四氟乙烯(PTFE)为化学纯。

1.2 MnO_2 的制备

海胆球形 MnO_2 的制备: 将等摩尔的硫酸锰和过硫酸铵混合, 加入去离子水搅拌至澄清溶液, 转入40 mL聚四氟乙烯反应釜中, 在 140°C 烘箱内反应12 h, 取出自然冷却至室温, 经洗涤、抽滤, 在 70°C 常压干燥即得样品1。

纳米线形 MnO_2 的制备: 将摩尔比为2:3的高锰酸钾和硫酸锰混合, 与样品1同样后续处理得到样品2。

1.3 电化学性能测试

将电极材料按 $m(\text{MnO}_2):m(\text{乙炔黑}):m(\text{石墨}):m(\text{PTFE})=75:15:10:5$ 的比例混合, 加入适量无水乙醇搅拌均匀, 置于加热套中加热微沸破乳, 调制成糊

状涂于泡沫镍上, 涂覆面积为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 。干燥后用10 MPa外压压制电极待用。

电化学测试采用三电极体系: 工作电极面积为 $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$, 以 $2.0\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}$ 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 电解液为2 mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 采用Im6eX(德国ZAHNER Elektrik)电化学工作站进行循环伏安测试和交流阻抗测试, 采用上海辰华CHI-760B型电化学工作站进行恒流充电测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图1所示为样品1和2的XRD谱。从图中可以看出, 样品1的 2θ 在 21.710° 、 36.300° 、 37.005° 、 39.250° 、 54.870° 、 64.105° 和 67.509° 的衍射峰均与HILL等^[14]合成的 γ - MnO_2 的谱相一致, 表明本研究所得样品1为单相的 γ - MnO_2 。样品2的衍射峰均与 α - MnO_2 的标准谱JCPDS 44-0141相一致, 表明样品2为单相的 α - MnO_2 。通过CELL程序^[14]对XRD数据进行分析, 样品1所有的衍射峰均可指标化为正交晶系, 空间群为Pnmc; 样品2所有的衍射峰均可指标化为四方晶系, 空间群为I4/m。

图2所示为样品1和2的SEM像。从图中可以看出, 样品1的形貌均呈现海胆球状, 这些海胆球由许多条直径在20 nm左右的纳米线相互缠绕而组成, 颗粒大小不是很均匀, 直径从1~10 μm 不等。样品2的形貌均呈纳米线状结构, 直径50 nm左右, 长度1 μm 以上。两个样品均有很高的纯度。

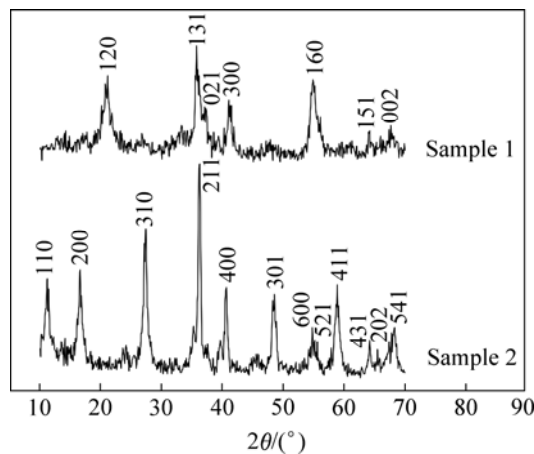


图1 样品1和2的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of samples 1 and 2

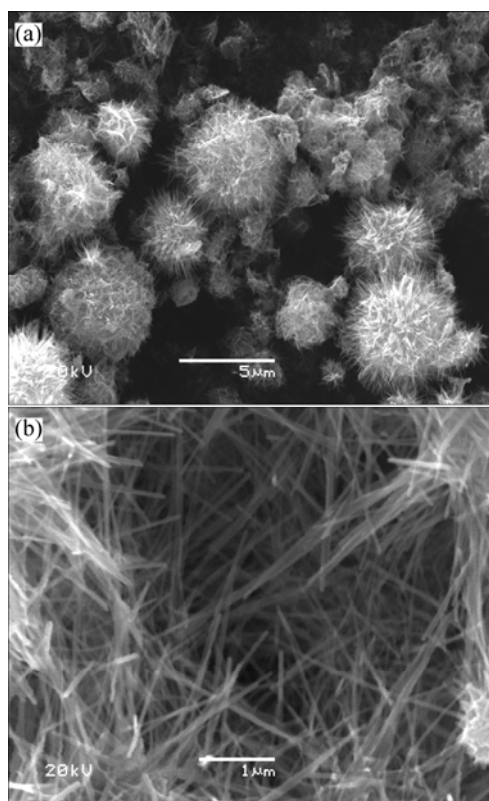


图 2 样品 1 和 2 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of samples 1(a) and 2(b)

通过 XRD 和 SEM 的测试表明, 在相同的实验条件下, 通过调节反应物可以控制合成不同晶型和形貌的 MnO_2 。

2.2 循环伏安特性

通过研究循环伏安测试中扫描速度对材料电容性能的影响可以看出研究电极在不同工作电流下的性能。图3所示为样品1和样品2在 $2 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中不同扫描速度下的循环伏安曲线。从样品1和2的循环伏安曲线可以看出: 在不同的扫速(甚至大扫速)条件下, 两种样品的循环伏安曲线的矩形特征较为明显, 说明两种样品的内阻较小; 随着扫速的增大, 电流响应值随之增大, 但是并不按正比例增长。这可以解释为: 扫描速度越小, 电极材料就体现出越优良的电容性能。这是由于充放电是否完全不仅与电解液中离子运动速率有关, 还与其在电极表面沉积的时间有关。在较小的扫描速度下离子运动速率较慢, 电解液离子可以深入到活性物质的微孔深处, 电活性物质的利用率较高, 使得充放电比较完全, 因而电容性能较好, 比容量较大。随着扫描速度的增加, 电极上电流

密度增大, 短时间内吸附大量的电解液离子, 造成电极/电解液界面上的电解液离子浓度急速下降, 而电解液中离子的扩散传质的速度相对较慢, 界面上的电解液离子数目不能满足电极充电所需的离子数, 这样造成电极上由液相的扩散引起的极化增大, 并逐渐成为控制步骤, 因此外加电位虽然不断上升, 但是电极上存储电荷却没有以相应的速度增加而引起电极在大电流密度下的容量损失。

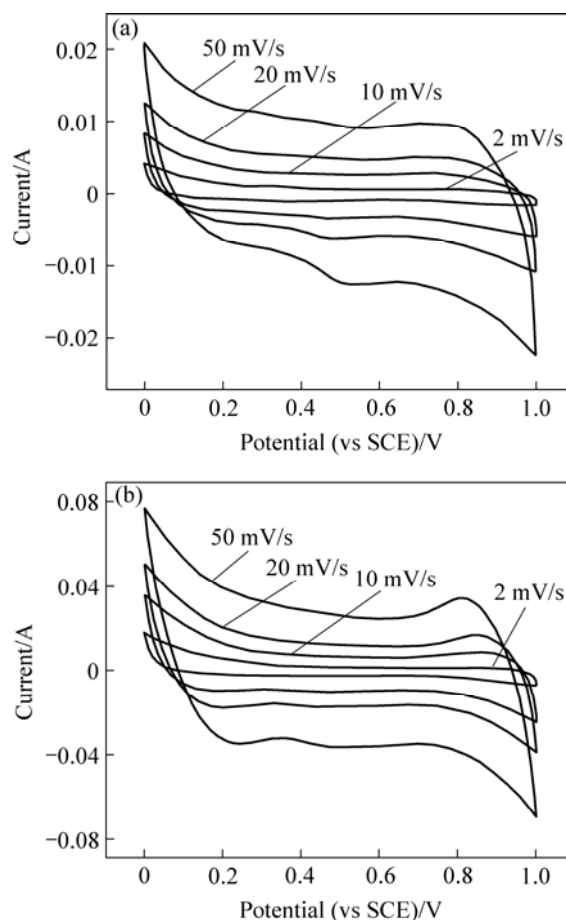


图 3 样品 1 和 2 在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of samples 1 and 2 with different sweep rates

图4所示为在恒定电流 2 mA 条件下对样品1和2的电极作恒流充放电测试。电极的充放电图中的电压并不随时间呈完好的线性变化, 特别是在 0.2 V 附近放电曲线出现阶跃, 使放电时间延长, 从而增大电极材料的比容量。根据下式计算出样品1和2电极的比容量分别为 244 F/g 和 159 F/g

$$C = I\Delta t / m \Delta V \quad (1)$$

式中 I 为充放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; ΔV 为放电电压降低平均值, V ; m 为活性物质质量, g 。

关于 MnO_2 电极反应有多种机理,其中最具有代表性的是质子-电子理论,其反应式可表示为



由于晶型不同即晶胞结构不同,几何形状和尺寸也不同,因此电化学性能有所差异。一般认为 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为双链结构,由 1×1 和 1×2 的隧道结构随机交互生长而成,晶格体积大,隧道截面积较大, H^+ 离子易于在固相中扩散,反应生成的 MnOOH 不会在表面积累,所以电极极化小,电化学活性高,适合于作超级电容器的电极材料^[15]。

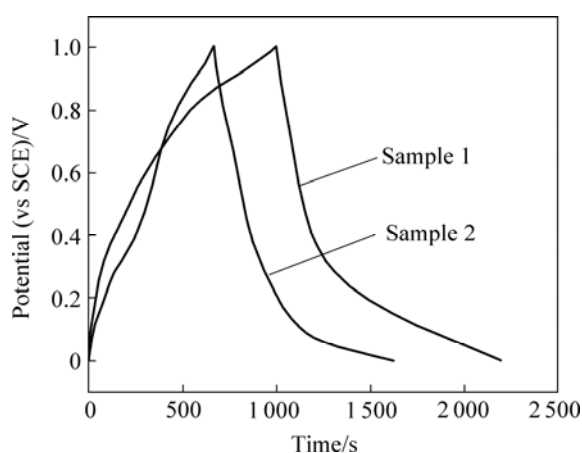


图4 在2 mA的恒定电流下样品1和2的电极恒流充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of samples 1 and 2 at constant current of 2 mA

2.3 阻抗特性

图5所示为样品1和2的 MnO_2 电极的电化学阻抗图。从图中可以看出,样品1和2电极的电化学阻抗谱均由高频区的半圆弧和低频区的直线组成。样品1和2的阻抗特性曲线都存在圆弧部分,表现了法拉第电容和法拉第阻抗的存在。高频区曲线与实轴交点的数值为体系的溶液电阻(R_s),从图中可以看出,样品1和2的溶液电阻 R_s 为 0.5Ω ,但是样品1电极的半圆弧较样品2明显,说明样品1具有较明显的法拉第阻抗;低频区内,样品1的阻抗曲线的斜率较样品2的阻抗曲线大,说明样品1的电容特征更为明显,原因可能是:样品1是由纳米线相互缠绕而形成纳米球,使纳米球内的纳米线之间接触更加充分,而且纳米球大小不均匀,这使它们相互之间可以形成更紧密的堆积,有利于增加其导电性,使得 H^+ 在电解液和电极表面及内部的迁移更为容易,进而使更多的电活性物质参加法拉第电化学反应,使得电极具有较大的比电容。

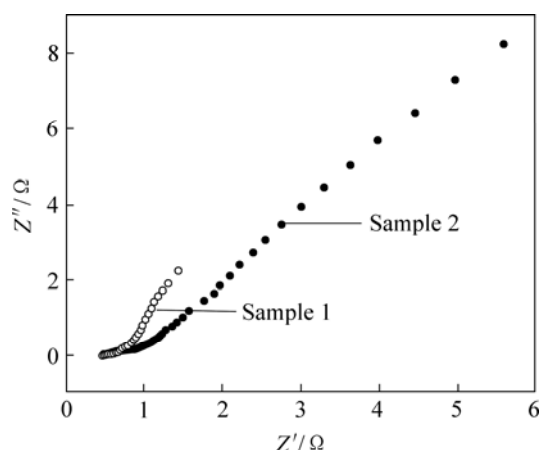


图5 样品1和2的交流阻抗图谱

Fig.5 AC impedance spectroscopy of samples 1 and 2

3 结论

1) 采用水热法分别制备出具有纳米线结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末和海胆球结构的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相粉末。循环伏安测试结果表明,两种样品在2 mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电解液中的CV曲线的矩形特征较为明显;2 mA/cm²放电时,样品1和2的比容量分别244 F/g和159 F/g。

2) 交流阻抗测试结果表明,海胆形样品的 MnO_2 具有更为明显的法拉第电容特征。

REFERENCES

- [1] ARBIZZANI C, MASTRAGOSTINO M, SOAVI F. New trends in electrochemical supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100(1/2): 164-170.
- [2] HUGGINS R H. Supercapacitors and electrochemical pulse sources[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1/2): 179-195.
- [3] MA S B, AHN K Y, LEE E S, OH K H, KIM K B. Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes[J]. Carbon, 2007, 45: 375-382.
- [4] TOUPIN M, BROUSSE T, BELANGER D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide[J]. Chem Mater, 2002, 14: 3946-3952.
- [5] MACHEFAUX E, BROUSSE T, BÉLANGER D, GUYOMARD D. Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides[J]. Journal of Power Sources, 2007, 165: 651-655.
- [6] LI X L, LI W J, CHEN X Y, SHI C W. Hydrothermal synthesis and characterization of orchid-like MnO_2 nanostructures[J]. J Crystal Growth, 2006, 297(2): 387-389.

- [7] CHEN Y, ZHANG M L, SHI Z H. Electrochemical and capacitance properties of rod-shaped MnO_2 for supercapacitor[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(6): A1272–A1278.
- [8] RAVINDER N R, RAMANA G R. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO_2 electrochemical capacitor electrode material[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132: 315–320.
- [9] 袁中直, 周震涛, 李伟善, 孙 峰. $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒在 1 mol/L KOH 溶液中的电容为[J]. 中国锰业, 2004, 22(4): 23–30.
YUAN Zhong-zhi, ZHOU Zhen-tao, LI Wei-shan, SUN Feng. Study on pseudocapacitive behaviour of nanophase $\alpha\text{-MnO}_2$ in 1 mol/L KOH[J]. China's Manganese Industry, 2004, 22(4): 23–30.
- [10] DU G H, YUAN Z Y, van TENDELOO G. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy analysis of manganese oxide nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(6): 0631131–0631133.
- [11] WANG X Y, WANG X Y, HUANG W G, SEBASTIAN P J, GAMBOA S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO_2 nanowire arrays[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 211–215.
- [12] LI Z Q, DING Y, XIONG Y J, XIE Y. Rational growth of various $\gamma\text{-MnO}_2$ hierarchical structures and $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorods via a homogeneous catalytic route[J]. Crystal Growth and Design, 2005, 5(5): 1953–1958.
- [13] TAKAKI Y, TANIGUCHI T, HORI K. Program package for obtaining unit-cell constants and possible space group from X-ray powder diffraction data[J]. J Ceram Soc Jpn, 1993, 101: 373–375.
- [14] HILL L I, VERBAERE A, GUYOMARD D. MnO_2 (α -, γ -, γ' -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: Characterization, morphology, and lithium insertion behavior[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 226–231.
- [15] ZHAO L L, WANG R S. $\gamma\text{-MnO}_2$ nano-sieve membrane: preparation, characterization and reaction studies[J]. Applied Surface Science, 2004, 236: 217–222.

(编辑 陈爱华)