

掺 Cr 改性 MnO_2 的制备及其电化学性能^①

冯杨柳, 张密林¹, 陈野, 景晓燕, 韩莹

(哈尔滨工程大学 化工学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用低温固相氧化还原反应法制备出掺 Cr 的纳米 MnO_2 。通过 X 射线衍射仪对其结构进行表征, 结果表明: 所得样品为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合晶相, 以纳米 MnO_2 作为超级电容器的电极材料的单电极活性物质测得其比电容为 95 F/g。掺入 Cr 的电极材料其比电容最大可达到 163 F/g。循环伏安和恒流充放电测试结果表明, 化学掺杂的对比对 MnO_2 电化学性能的影响较大。当 Mn 与 Cr 的摩尔比为 100:1 时, 材料具有较好的放电性能, 其放电容量可提高 70%。表明化学掺杂 Cr 有利于提高 MnO_2 电极的电化学性能。

关键词: 超级电容器; 掺铬二氧化锰; 改性; 固相反应

中图分类号: TM 911.15

文献标识码: A

Preparation and electrochemical performance of Cr doped MnO_2

FENG Yang-liu, ZHANG Mi-lin¹, CHEN Ye, JING Xiao-yan, HAN Ying

(School of Chemical Engineering

Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract Chromium doped Nano- MnO_2 were synthesized by low temperature solid-state reaction. The characterization and performance of samples were studied by X-ray diffraction. The results show that the product is the mixture of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\gamma\text{-MnO}_2$, the specific capacitances of pure MnO_2 and chromium doped MnO_2 are 95 F/g and 163 F/g. The results of the cyclic voltammograms and the constant current charge/discharge curves show that the ratio of chromium in samples has greater effect on the electrochemical capacity, the better discharge capacity can be obtained when the mole ratio of Mn to Cr is 100 and the discharge capacity of MnO_2 electrodes is 70% higher.

Key words supercapacitor; chromium doped manganese dioxide; modification; solid-state reaction

超级电容器是介于常规电容器和蓄电池之间的新型储能设备及器件^[1], 因其具有放电功率高、充放电能力快、循环寿命长和使用温度宽的特点, 近年来被广泛应用于移动通信、航空航天和国防科技等领域。目前对超级电容器的研究已经成为国内外关注的热点问题。

20世纪 90年代以来, 纳米技术已经扩展到了化学电源领域, 对电极材料进行掺杂改性被认为是一种提高纳米材料行之有效的途径之一。通过掺杂对 MnO_2 电极进行修饰, 使其具有更好的充放电循环性能。修饰 MnO_2 电极有以下特点: 具有较好的

可充性; 具有较高的能量密度; 可以恒定工作电压, 大速率充放电; 价格低廉。掺杂的方法很多, 大致可分为物理掺杂、化学掺杂和电化学掺杂三种^[2]。目前在 MnO_2 添加剂的筛选、掺杂方式以及改性电极的充电机理等方面进行了大量的研究, 添加不同金属离子的 MnO_2 表现出不同的晶体结构和放电性能。已经研究的阳离子添加剂有: Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 V^{5+} 、 Li^{3+} 、 Th^{4+} 等, 每种金属离子都具有其独特的作用, 如: Bi、Pb 的离子或氧化物的加入可以使 MnO_2 在放电时呈现较好的可逆性, 而 Co^{3+} 、 V^{5+} 可防止其过充^[3-6], 但采用低温固

① 基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B01)

收稿日期: 2004-07-02 修订日期: 2004-10-11

作者简介: 冯杨柳 (1979-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 张密林, 教授, 博士生导师; 电话: 0451-82533026; E-mail: zhangmilin@hrbeu.edu.cn

相氧化还原法在 MnO_2 中掺入 Cr 的研究在国内外均未见报道。本文作者通过固相反应分别合成了纳米 MnO_2 及掺 Cr 改性的 MnO_2 电极材料, 并采用循环伏安和恒流充放对其在超大容量电容器中的电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 试剂

氯化锰(分析纯), 高锰酸钾(分析纯), 重铬酸钾(分析纯), 硫酸铵(分析纯), 活性炭, 石墨, 乙炔黑, 聚四氟乙烯(PTFE)。

1.2 样品的制备

将摩尔比为 3: 2 的氯化锰, 高锰酸钾与定量的重铬酸钾混合均匀, 置于玛瑙研钵中研磨, 待研磨至体系颜色不再加深时, 置于烧杯中, 于 60°C 水浴中恒温加热 24 h。待反应完全后, 将产物洗涤, 再移至烘箱中在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的条件下干燥 2 h 即可制得掺 Cr 的纳米 MnO_2 。其中重铬酸钾按 Mn 与 Cr 摩尔比为 100: 0.5、100: 1、100: 5、100: 10 和 100: 20 比例加入其中。

1.3 电极的制备

将 MnO_2 与石墨、乙炔黑、PTFE 以 14: 3: 2: 1 的质量比混合, 以适量有机溶剂溶解, 涂在泡沫镍上, 采用天津市科器高新技术公司的 769YP-24B 粉末压片机, 在 10 MPa 的压力下, 制成尺寸为 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 电极。

1.4 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析采用日本理学 DMax-II 型 X 射线衍射仪, 铜靶 K_α 辐射, 波长为 1.54178 nm , 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$ 。

1.5 电化学性能测试

恒流充放采用上海雷磁新泾有限公司的 DJS-292 双显恒电位仪, 采用三电极体系, 用活性炭作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液作为电解液, 在 3、5、8、10 mA 的恒定电流下进行充放电性能测试。

循环伏安采用天津市中环电子仪器公司的 TD3691 型恒定电位仪, 扫描范围从 $0.15\sim 0.75\text{ V}$, 分别采用 2、5、10、30、50 mV/s 的扫描速度, 用

TD73000PC-IWg98 化工软件自动记录数据。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶型和结构分析

电化学超级电容器的电荷储存主要基于双电层储能和氧化还原准电容储能原理。双电层电容原理是指由于正负离子在固体电极与电解液之间的表面上分别吸附, 造成两固体电极之间的电势差, 从而实现能量的存储。这种储能原理允许大电流快速充放电, 其容量大小随电极材料的变化而改变^[7]。掺杂是有效提高电极材料性能的途径之一。

图 1 所示为掺入不同比例重铬酸钾的 MnO_2 的 X 射线衍射谱。由图可知, 样品的衍射峰较多, 在 37.2° 、 42.7° 、 56.6° 左右出现的峰为 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的衍射峰, 在 13.5° 、 18.8° 、 28.8° 、 50.8° 、 62.4° 等处出现的峰为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的衍射峰, 表明所制备的样品为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合晶相。Cr 的掺入不影响样品的结构, 只是影响峰的强度, 峰强明显减弱, 表明铬确实存在于 MnO_2 的晶体结构之中, 但其存在不影响 MnO_2 的晶型。

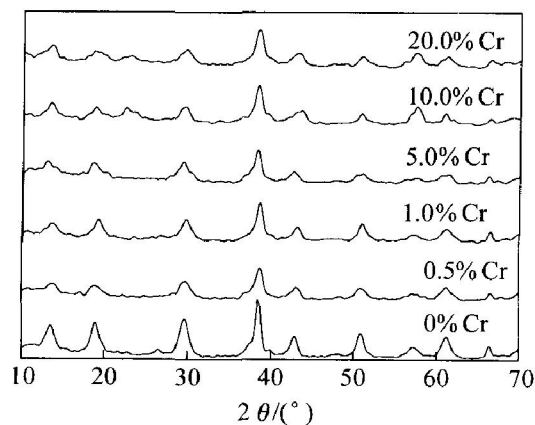


图 1 掺入不同比例 Cr 的 MnO_2 的 X 射线衍射谱

Fig 1 XRD patterns of Cr doped MnO_2 in different ratio

2.2 配比对掺 Cr 的 MnO_2 的影响

图 2 所示为 MnO_2 电极的比容量随 Cr 的含量的变化。工作电流为 3 mA 和 5 mA。由图可知, 化学掺杂的配比对纳米 MnO_2 电极的电化学性能影响较大, 当 Mn 与 Cr 的摩尔比为 100: 1 时, 材料具有较高的比容量, 其放电容量比纳米 MnO_2 提高了 70%, 其原因可能是一方面 Cr 进入 MnO_2 的晶体结构中, 使 MnO_2 的晶格常数略有增加, 从而有利于 H^+ 嵌入/嵌出 MnO_2 的晶体; 另一方面 Cr 对 MnO_2

起包覆作用,而包覆的程度对电极材料的电化学性能具有至关重要的影响,过多掺杂样品包覆度过大,使得活性物质 MnO_2 的量相对减少,从而影响了活性物质的放电容量;包覆度不够则起到了类似钝化膜的作用,从而阻碍了 MnO_2 氧化还原反应的进行,导致电极材料的利用率不高,增大了电极材料的内阻,降低了材料的比电容^[8]。

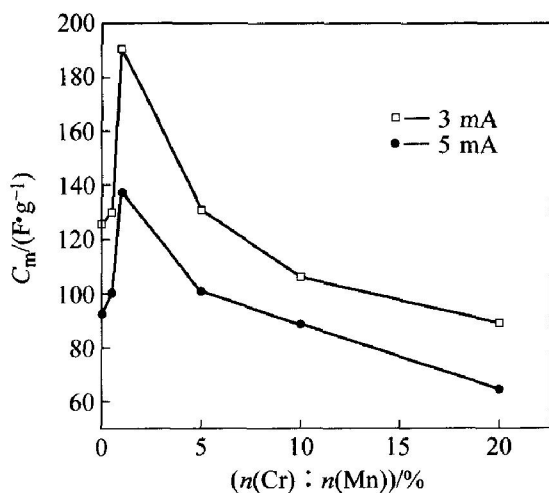


图 2 不同工作电流下 MnO_2 电极的比容量与掺入量的关系

Fig 2 Relationships between specific capacitance and doped ratio at different current

2.3 循环伏安曲线分析

图 3 所示为掺入不同比例重铬酸钾的纳米 MnO_2 在 $1 \text{ mol/L} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 5 mV/s 扫描下的循环伏安曲线。可以看出,在扫描电势范围内,曲线没有明显的法拉第氧化还原峰,电极的容量几乎完全由双电层电容器提供, MnO_2 在 1

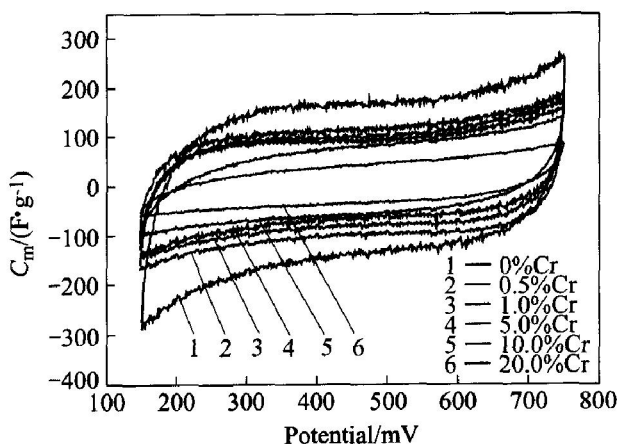


图 3 掺 Cr 的 MnO_2 的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of Cr doped MnO_2

$\text{mol/L} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的工作视窗为 $0.15 \sim 0.75 \text{ V}$, 图形呈现较好的方型特征,说明 MnO_2 电极具有较好的电容性能。Cr 的含量对电极的循环伏安行为的影响很大。由图 3 可知,纳米 MnO_2 中 Cr 的含量为 1% 时具有较高的比容量。

图 4 所示为 Cr 含量为 1% 的 MnO_2 电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线。从图中可知,扫描速度越小,电极材料就会体现出越优越的电容性能。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^[9]。在较小的扫描速度下,离子运动速率较慢,而且电极材料中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。

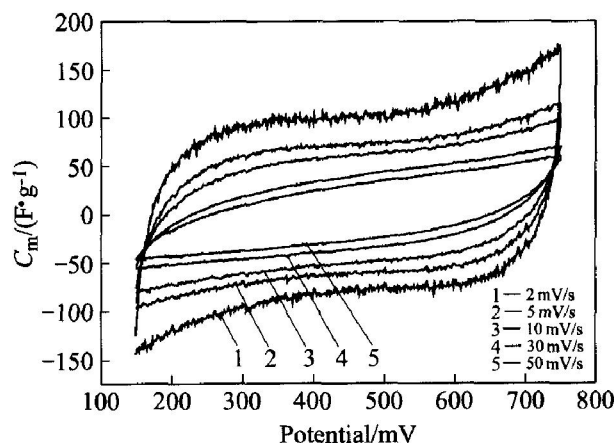


图 4 Cr 含量为 1% 的 MnO_2 电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of 1% Cr doped MnO_2 in various scan speeds

2.4 掺 Cr 改性纳米 MnO_2 的充放电性能

图 5 所示为以 5 mA 的工作电流密度,对 Cr 含量为 1% 的纳米 MnO_2 电极在 $1 \text{ mol/L} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中进行恒电流充放电测试的曲线。可以看出,电极的充放电曲线基本上是直线关系,说明 MnO_2 电极具有良好的电容特性。自第二次充放电开始,极间电压呈线性变化,说明电极反应主要为双电层电容上的电荷转移反应,曲线具有三角形对称性分布,经多次循环曲线的重复性很好^[10],说明 MnO_2 电极在 $1 \text{ mol/L} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中具有良好的电化学可逆性和充放电循环性能。

电极的容量 C 可用下式计算^[11]:

$$C = dQ / dV = J \cdot A / (dV / dt)$$

式中 Q 为电极上存储的电荷, C ; V 为电极电位, mV ; J 为电流密度, mA / cm^2 ; A 为电极面积, cm^2 ; t 为时间, s 。

3 结论

1) 利用固相反应法制备出掺 Cr 纳米 MnO_2 粉体, 所得样品为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合晶相。

2) 纳米 MnO_2 作为超级电容器的电极材料其比电容为 95 F/g 掺入 Cr 的电极材料其比电容最大可达到 163 F/g 。

3) 对 MnO_2 进行掺杂改性, 有助于提高其电化学性能, 当 Mn 与 Cr 的摩尔比为 100: 1 时, 材料具有较好的放电性能, 其放电容量可提高 70%。

4) 电极比容量随着扫描速度和工作电流密度的增加而降低。

REFERENCES

- [1] Conway B E. Transition from supercapacitors to battery behavior in electrochemical energy storage[J]. J Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1548
- [2] Sajdl B, M icka K, Krtil P. Study of the rechargeable manganese dioxide electrode[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(12): 2005-2011.
- [3] Mourad W E, Rophad M W, Khalil L B. Preparation and characterization of doped manganese dioxides[J]. J App Electrochem, 1980, 10(13): 309-313
- [4] Valand T, Gardner C L. Molybdenum trioxide doped manganese dioxide[J]. J Power Sources, 1976, 1(1): 65-71.
- [5] Kahraman E, Binder L, Kordesch K. Overcharge protection of MnO_2 cathodes[J]. Power Sources, 1991, 36(1): 45-56
- [6] YAO Yung-fang, Gupta N, Wroblewski H S. Rechargeable manganese oxide electrodes (part 1): chemically modified materials[J]. J Electroanalytical Chemistry and interfacial Electrochemistry, 1987, 223(1-2): 107-117.
- [7] Sullivan M G, Kota R, Hass O. Thick active layers of electrochemically modified glassy carbon electrochemical impedance studies[J]. J Electrochemical Soc, 2000, 147(7): 2636-2643.
- [8] 唐致远, 耿新, 王占良, 等. 掺 Fe^{3+} MnO_2 超级电容器电极材料的制备[J]. 应用化学, 2002, 19(10): 936-940
TANG Zhi-yuan, GENG Xin, WANG Zhan-liang et al. Preparation of Fe^{3+} doped manganese dioxide for electrode material of supercapacitor[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2002, 19(10): 936-940

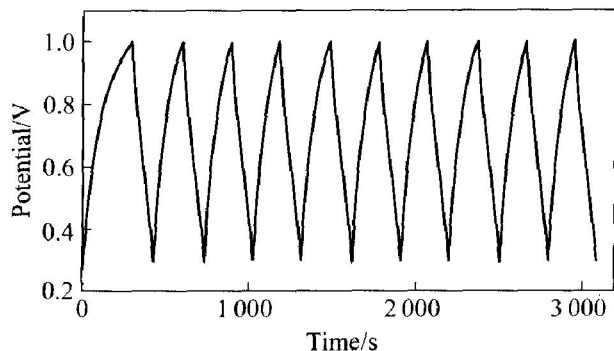


图 5 Cr 含量为 1% 的纳米 MnO_2 在 $1 \text{ mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的恒流充放电曲线

Fig 5 Constant current charge/discharge curves of doped 1% CrMnO_2 measured in $1 \text{ mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution

电极比容量可由 $C_m = C/m$ 求得。

式中 C_m 为电极比容量, F/g C 为电极容量, F m 为电极活性物质的质量。

表 1 列出了 Cr 含量为 1% 的纳米 MnO_2 与纯 MnO_2 电极在不同电流下的容量对比。由表 1 可以看出, 掺 Cr 改性 MnO_2 的充放电容量较纳米 MnO_2 有明显的提高, 在 3 mA 的电流下, 其放电容量可提高 70%。纳米 MnO_2 电极的比容量随电流的增大而减小。这是由于电极上电流增大, 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, 从而引起电极在

表 1 Cr 含量为 1% 的纳米 MnO_2 与纯 MnO_2 电极在不同电流下的容量对比

Table 1 Comparison of specific capacitance for 1% Cr doped MnO_2 and pure MnO_2 in different current (F/g)

Electrode material	Capacitance	Current/ mA			
		3	5	8	10
1% Cr doped MnO_2	Charge capacitance	213.4	176.2	154.7	123.5
	Discharge capacitance	163.3	142.8	120.1	93.9
Nano MnO_2	Charge capacitance	150.7	94.7	82.9	69.9
	Discharge capacitance	94.9	68.5	76.6	51.7

- [9] 王秀丽, 高嵘岗, 徐江平. 掺 Cr 纳米晶 Mg_2Ni 合金的气态储氢性能 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (5): 907- 911.
- WANG Xiu-li GAO Rong-gang XU Jiang-ping Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg_2Ni alloys with Cr additions [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12 (5): 907- 911.
- [10] Lee H Y, Goodenough J B Supercapacitor behavior with KCl electrolyte [J]. Journal of solid State Chemistry, 1999, 144 (1): 220- 223.
- [11] LU Kuo-chuan, Anderson M A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (1): 124- 131.
- [12] 姚海军, 张校刚, 夏 熙. 纳米 TiO_2 掺杂 MnO_2 电极的电化学行为 [J]. 电池, 2003, 33 (1): 6- 7.
- YAO Hai-jun, ZHANG Xiao-gang XIA Xi Electrochemical behaviors of MnO_2 electrode doped with nanosized TiO_2 [J]. Battery Binonthly, 2003, 33 (1): 6- 7.
- [13] 彭振生, 孙 阳. Cr 掺杂对 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 物性的影响 [J]. 安徽师范大学学报 (自然科学版), 2003, 26 (1): 22- 25.
- PENG Zhen-sheng SUN Yang The Influence of Cr Doping on Physicd Characters of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science), 2003, 26 (1): 22- 25.
- [14] 龚荣洲, 沈 翔, 张 磊. 金属基纳米复合材料的研究现状及展望 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13 (5): 1311- 1320.
- GONG Rong-zhou SHEN Xiang ZHANG Lei Status and expectation of research on metal matrix nanocomposites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13 (5): 1311- 1320.
- [15] 李 娟, 龚良玉, 夏 熙. α -PbO 纳米粉体的固相合成及其对 MnO_2 电极材料的改性作用 [J]. 应用化学, 2001, 18 (4): 264- 268.
- LI Juan GONG Liang-yu XIA Xi Synthesis of nanophase α -PbO by solid state reaction and its influence on MnO_2 electrode [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18 (4): 264- 268.

(编辑 陈爱华)