

纳米二氧化锰的制备及其电容性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.009

吴任钊 石璞 李顺
张丹 李福枝

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为了获得比电容高、循环稳定性好的电极材料,采用溶液共沉淀法制备纳米二氧化锰(MnO_2)颗粒,在此基础上,探究分散剂聚乙烯吡咯烷酮的用量对其电容性能的影响。结果表明,当聚乙烯吡咯烷酮用量为2.0 g时,所制备的 MnO_2 电极材料具有最优的电容性能,当电流密度分别为1, 2, 5, 10, 20 A/g时,比电容分别为195.5, 180.5, 160.4, 142.7, 121.4 F/g;与1 A/g时相比,电流密度为20 A/g时,比电容保持率为62.1%;在1000次的循环测试中,材料表现出优良的稳定性,比电容保持率为90.46%。因此,所制备的 MnO_2 是一种具有良好电容性能的储能材料。

关键词: 二氧化锰; 电容性能; 溶液共沉淀法; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)03-0057-07

引文格式: 吴任钊, 石璞, 李顺, 等. 纳米二氧化锰的制备及其电容性能 [J]. 包装学报, 2021, 13(3): 57-63.

1 研究背景

超级电容器具有循环寿命长、功率密度大、工作温度范围宽和对环境友好等特点^[1-2],在某些要求高功率的领域具有其独特的性能优势,可广泛地应用于航空航天、通讯、电动汽车、电力系统、风力发电、电脑、应急照明系统、不间断电源、仪器仪表和其他电子产品中^[3-4]。因此,世界各国投入大量的资金和物质资源用于超级电容器的研究与开发。当前制约超级电容器发展的主要因素有:电极材料、电解液和电容器生产工艺,其中最为重要的是超级电容器的电极材料^[5-6]。

目前,超级电容器的电极材料主要有碳材料、导电聚合物及其衍生物和金属氧化物^[7-10]。与碳材料和

导电聚合物材料相比,金属氧化物材料具有更大的比电容^[6]。例如, RuO_2 因具有较宽的电压窗口、优良的循环性能和热稳定性而被深入研究^[11-12]。但是,其价格昂贵,广泛商业化应用受限。因此,开发出与 RuO_2 性能相当或更优,同时兼具廉价、来源广泛的金属氧化物电极材料具有十分重要的意义。

二氧化锰(MnO_2)作为超级电容器的电极材料具有与 RuO_2 相似的电容特性^[13],同时 MnO_2 还具有资源丰富、价格低廉、对环境友好等特点,因而越来越受到广大研究者重视^[14-15]。 MnO_2 材料的制备方法很多,但大多数方法的制备条件比较苛刻,受温度和压强的限制^[16]。

本研究采用溶液共沉淀法在室温下制备 MnO_2 颗粒,并探究分散剂聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl

收稿日期: 2021-03-26

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(19K028, 19C0583)

作者简介: 吴任钊(1995-),男,湖南张家界人,湖南工业大学硕士生,研究方向为可降解高分子材料及新能源材料的设计与合成, E-mail: 13469198856@163.com

通信作者: 石璞(1976-),男,安徽安庆人,湖南工业大学副教授,主要从事可降解材料和新能源材料研究, E-mail: 739603197@qq.com

pyrrolidone, PVP)用量对产物电化学性能的影响。采用X射线全自动衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表征所合成产物的物相及形貌;并通过循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、恒电流充放电(galvanostatic charge discharge, GCD)测试、倍率性能测试和循环稳定性测试,研究产物的电容性能。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

1) 化学试剂与材料

高锰酸钾,阿拉丁试剂(上海)有限公司;一水合硫酸锰,台山市粤侨试剂塑料有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,湖南汇虹试剂有限公司;氢氧化钠,天津博迪化工股份有限公司;氨水,湖南汇虹试剂有限公司;硫酸钾,阿拉丁试剂(上海)有限公司;硝酸钾,阿拉丁试剂(上海)有限公司。以上试剂与材料均为分析纯。

2) 仪器与设备

电化学工作站,CHI760E,上海辰华仪器有限公司;扫描电子显微镜,Nova Nanosem 230,美国FEI公司;X射线全自动衍射仪,D/Max 2550V,日本Rigaku公司;电子天平,FA1204,常州科源电子仪器有限公司;磁力搅拌器,HJ-4A,常州国华电器有限公司;超声清洗仪,SB-3200DTN,宁波新芝生物科技股份有限公司;循环水真空泵,SHZ-D III,巩义市予华仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱,DHG-9070,上海精宏实验设备有限公司。

2.2 MnO₂ 电极材料的制备

准确称取7 mmol (1.106 g) KMnO₄、10 mmol (1.690 g) MnSO₄·H₂O、4 mmol (0.160 g) NaOH和一定量(分别为0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g)的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分别溶于25 mL去离子水中,搅拌10~15 min使其充分溶解。将上述制备的NaOH溶液和KMnO₄溶液混合搅拌10~15 min;将上述制备的聚乙烯吡咯烷酮溶液和MnSO₄溶液混合搅拌10~15 min。用胶头滴管将上述所有聚乙烯吡咯烷酮和MnSO₄混合溶液,以约3 s每滴的速率滴入NaOH和KMnO₄混合溶液中,搅拌8 h使其充分反应。将反应得到的褐色沉淀用真空抽滤的方法分离收集,将分离得到的褐色固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤3~5次,将洗涤后的泥饼在60 °C真空干燥箱中充分

干燥,然后将其充分研磨至细粉状,即制得了MnO₂颗粒。

2.3 MnO₂ 电极材料的表征

采用X射线全自动衍射仪表征所制备的MnO₂颗粒的物相。X射线发生器:功率为18 kW(60 kV, 450 mA),波段为Cu K_α射线;扫描范围为10°~80°,扫速为4.0°/min;扫描方式采用θ-2θ测角仪。将所得结果采用Jade系列软件进行衍射图谱结构鉴定。

采用扫描电子显微镜表征所制备的MnO₂颗粒的微观形貌。二次电子像分辨率:0.9 nm(15 kV)、1.4 nm(1 kV);放大倍数:40~600 000;加速电压:0.5~30 kV;离子成像分辨率:4 nm(30 kV);加速电压:0.5~30 kV。

2.4 电极片的制备

取洁净的泡沫镍片,剪成末端为1 cm×1 cm的正方形片。将泡沫镍片放入烧杯中,加入适量无水乙醇后进行4次超声清洗,之后放入60 °C鼓风干燥箱中充分干燥后称重备用。取干净烧杯将所制得的MnO₂颗粒、科琴黑以及质量分数为60%的聚四氟乙烯(poly(tetrafluoroethylene), PTFE)乳液按照7:2:1的质量比称量^[17-18],加入适量的无水乙醇充分搅拌,即得到混合浆液,然后用一次性胶头滴管吸取适量的混合浆液,缓慢、有序、平整地滴到事先准备好的泡沫镍基底上,于60 °C下真空干燥后备用。将其在10 MPa压力下保持5 s压片,再次于60 °C下真空干燥,称重并计算活性物质在电极片上的负载量。本研究负载量都约为2 mg/cm²。

2.5 电极材料的电容性能测试

采用上海辰华公司生产的CHI760E型电化学工作站,利用三电极体系,即以2.4节中所制备的负载活性物质的泡沫镍电极片为工作电极、1 cm×1 cm的铂片为对电极、饱和氯化银为参比电极,对所制样品进行循环伏安测试、恒电流充放电测试、倍率性能测试、循环稳定性测试,所有测试用的电解液均为0.5 mol/L的K₂SO₄溶液。

利用CV曲线不仅可以对电极材料的充放电性能进行定性分析,而且可以通过CV曲线所围面积大小比较电极材料的比电容大小^[4],面积越大比电容越大。

利用恒电流充放电曲线计算电极材料的比电容公式^[14]为

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}, \quad (1)$$

式中: I 为充放电电流, A;

Δt 为充放电时间, s;

m 为电极材料中 MnO_2 的实际质量, g;

ΔV 为充放电起始电压差, V。

3 结果与分析

3.1 电极材料的物相组成

图 1 是聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 用量为 2.0 g 时所制备 MnO_2 的 XRD 图。从图可知, 其主要的衍射峰在 12° , 17° , 28° , 37° , 42° , 49° , 57° , 61° 和 69° 的位置, 这与无定型 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相 (JCPDS 44-0141) 标准图谱的衍射峰吻合, 衍射峰峰形尖锐且未出现其他衍射峰。这表明本研究所用的制备方法, 能够得到纯度高、结晶性较好^[1]的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相。这种高纯度的物相能促进充放电反应过程中电子的快速转移, 而不会导致物相、结构坍塌变化, 从而提高其电容性能^[7]。

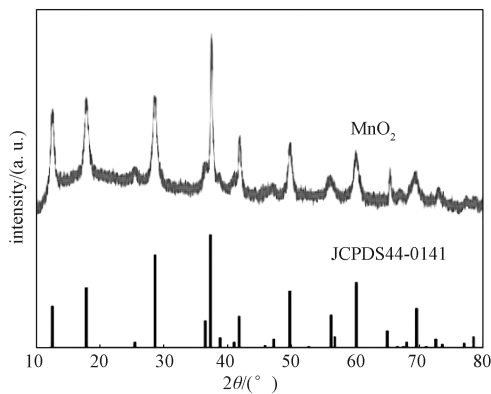


图 1 电极材料的 XRD 表征图

Fig. 1 XRD characterization patterns of electrode materials

3.2 电极材料的微观形貌

图 2 是 PVP 用量为 2.0 g 时 MnO_2 的 SEM 图。

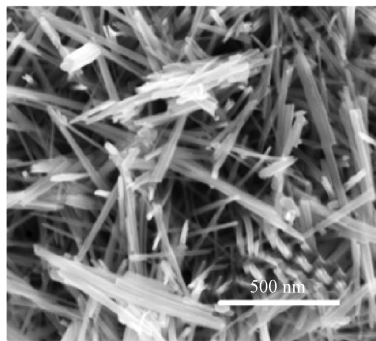


图 2 电极材料的 SEM 图

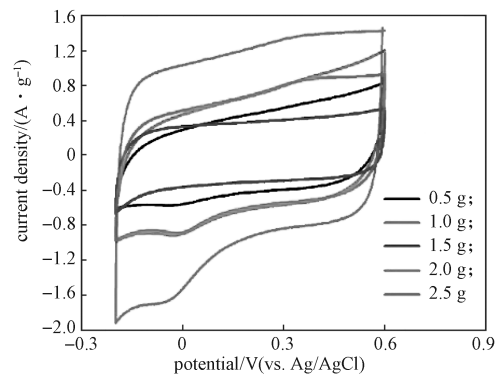
Fig. 2 SEM image of electrode materials

由图 2 可知, 该产物主要呈现出纳米棒微观形貌, 纳米棒的直径在 20~50 nm 之间, 棒长约 200~500 nm。无序的纳米棒堆叠交织排布使材料留有大量空隙, 增大了材料的比表面积, 这在一定程度上提高了该电极材料的双电层电容, 从而在整体上提升了材料的比电容。

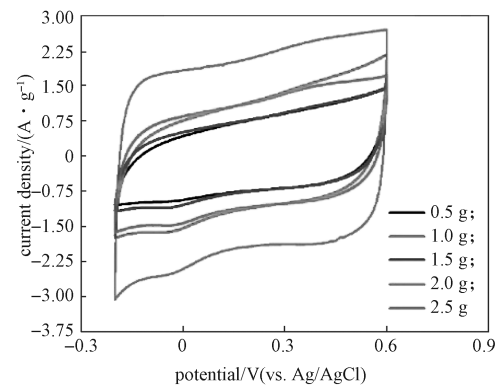
3.3 电极材料的电容性能结果

3.3.1 循环伏安测试结果

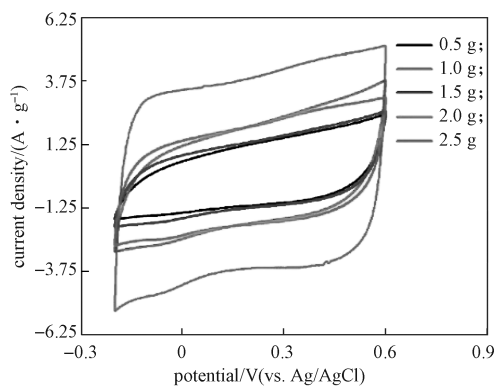
PVP 用量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g 时制得的 MnO_2 电极材料, 在不同扫描速率 (5, 10, 20, 50, 100 mV/s) 下的循环伏安曲线如图 3 所示。从图 3 可知, 当扫描速率相同时, PVP 用量为 2.0 g 时的 CV 曲线所围面积最大, 由此可知该电极材料具有最大的比电容。这一结果表明, 向反应体系加入一定量的分散剂 PVP 可有效减少产物粒子的团聚, 从而增加产物粒子的比表面积, 使其获得较大的比电容。另外, 在较低的扫描速率时 (如 5 mV/s, 见图 3a), CV 曲线中有较明显的氧化还原反应峰存在, 说明该材料具有赝电容行为。但是, 随着扫描速率的增大, CV 曲线中氧化还原峰逐渐减弱甚至消失。这可能是由于随着扫描速率的增大, 电极材料发生了较大的极化, 使氧化还原反应来不及发生^[3]。



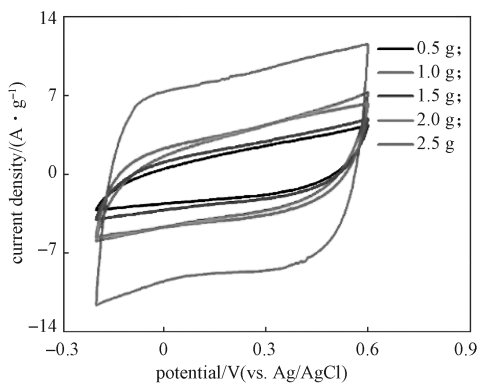
a) 扫描速率为 5 mV/s 时



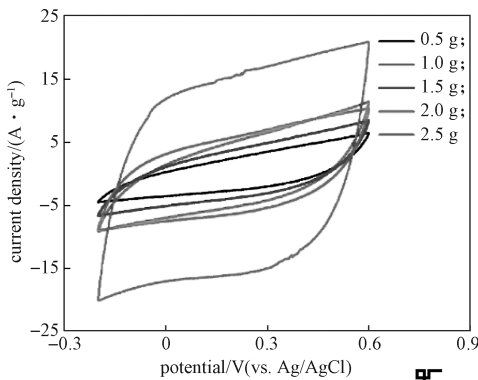
b) 扫描速率为 10 mV/s 时



c) 扫描速率为 20 mV/s 时



d) 扫描速率为 50 mV/s 时



e) 扫描速率为 100 mV/s 时

图3 电极材料的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of electrode materials



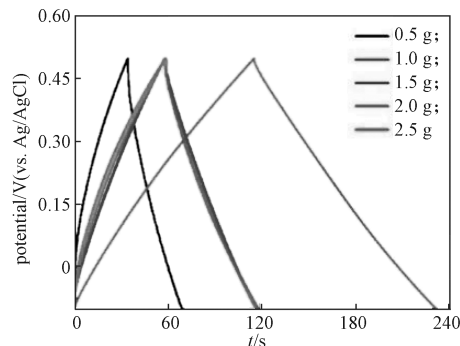
彩图

3.3.2 恒电流充放电测试结果

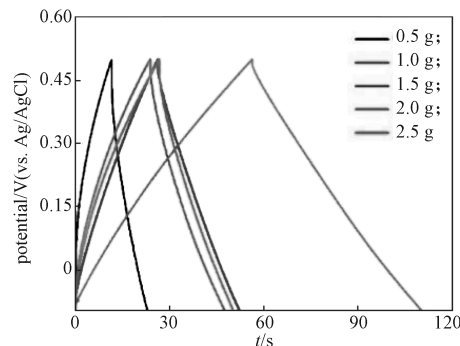
PVP 用量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g 时所制得的 MnO_2 电极材料, 在不同电流密度 (1, 2, 5, 10, 20 A/g) 下的恒电流充放电图谱如图 4 所示。从图 4 可知, 当电流密度相同时, 5 种 PVP 用量下制得的 MnO_2 电极材料的充放电曲线都有较好的对称性, 基本上都为等腰三角形, 表明其充放电可逆性好^[2]。等腰三角形形状的充放电曲线还表明, 电极材料主要表现为双电层电容, 其赝电容行为没有充分体现出来, 这可能是因

为二氧化锰电极材料在本实验条件下极化较大, 使氧化还原反应来不及发生的缘故^[3]。在相同的电流密度下, 5 种 PVP 用量下制备的 MnO_2 电极材料相比较, 当 PVP 用量为 2.0 g 时所制备的 MnO_2 电极材料的充放电时间最长, 这说明该材料具有较高的比电容, 这与 CV 曲线得到的结果相吻合。

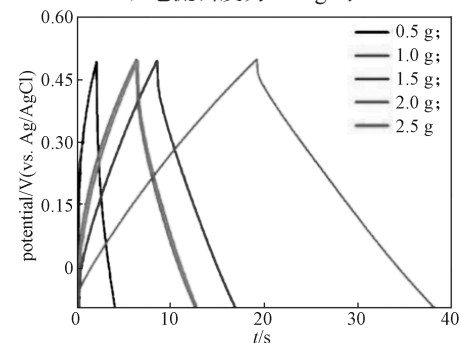
从图 4f 可知, 随着电流密度的增大, 该电极材料的充放电时间缩短。根据图 4f 还可计算出, 电极材料分别在 1, 2, 5, 10, 20 A/g 电流密度下的比电容, 分别为 195.5, 180.5, 160.4, 142.7, 121.4 F/g。随着电流密度的增大, PVP 用量为 2.0 g 时所制得的 MnO_2 电极材料的比电容减小, 这可能是由于电流密度的增大, 使得 MnO_2 电极材料的电化学反应速度加快, 但反应程度较低, 从而使电极材料的比电容减小。



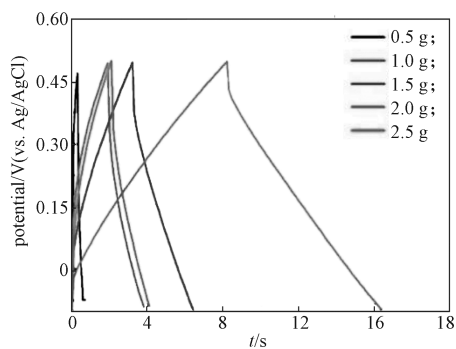
a) 电流密度为 1 A/g 时



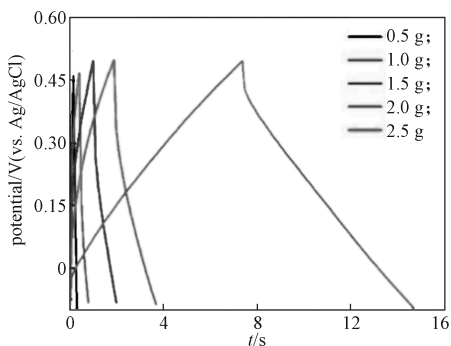
b) 电流密度为 2 A/g 时



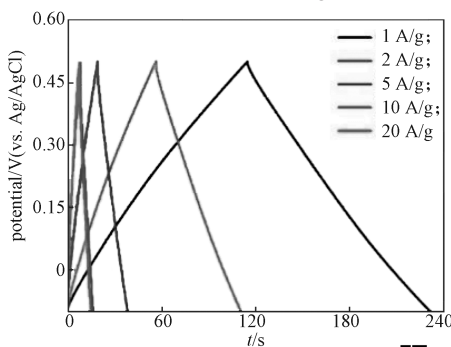
c) 电流密度为 5 A/g 时



d) 电流密度为 10 A/g 时



e) 电流密度为 20 A/g 时



f) PVP 用量为 2.0 g 时

图 4 电极材料的恒电流充放电图

Fig. 4 GCD curves of different electrode materials



彩图

3.3.3 倍率性能测试结果

图 5 是 PVP 用量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g 时制得的 MnO_2 电极材料, 在不同电流密度 (1, 2, 5, 10, 20 A/g) 下的倍率性能图。

从图 5 可以看出, 当电流密度较小时, 各电极材料均具有较高的比电容。这是因为当电流密度较小时, 电荷的吸附及解吸、电化学反应能够从容、有序地进行, 从而使电极材料能最大化地储存电能并且不破坏材料结构^[10]。当电流密度较大时, 电荷的吸附及解吸速度快且杂乱无序, 电化学反应极化增大, 只有表面的活性物质才能发生电化反应,

从而导致材料比电容下降。

从图 5 还可得知, 在不同电流密度下, PVP 用量为 2.0 g 时制备的 MnO_2 电极材料, 具有最好的倍率性能。与 1 A/g 时相比, 在 20 A/g 时的比电容保持率为 62.1%, 说明该电极材料在较大电流密度下仍具有良好的储能效果。

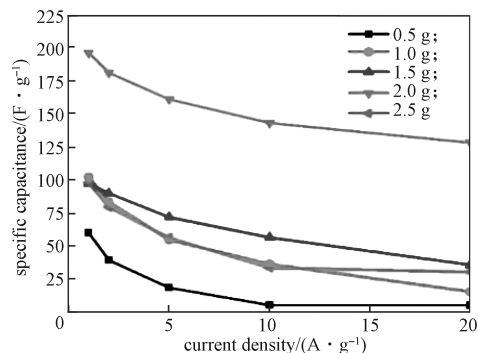


图 5 电极材料的倍率性能图

Fig. 5 Rate performance graph of electrode materials

3.3.4 循环稳定性测试结果

供电设备在使用过程中的稳定性, 是其安全应用的关键因素, 尤其是电极材料的稳定性。图 6 是 PVP 用量为 2.0 g 时制备的 MnO_2 电极材料, 在电流密度为 3 A/g, 电压范围为 $-0.1 \sim 0.5$ V 的条件下, 充放电 1000 次的充放电循环稳定性能图。

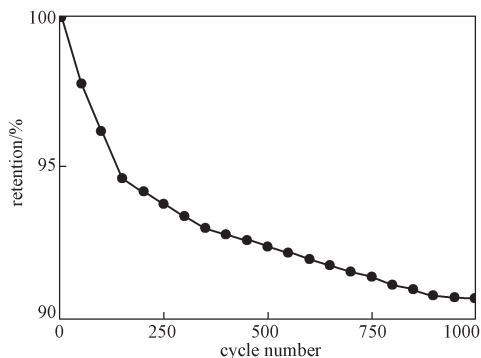


图 6 电极材料充放电循环稳定性能图

Fig. 6 Electrode material charge and discharge cycle stability performance diagram

由图 6 可以看出, 在前 200 次的循环中, 比电容衰减较快, 随后比电容衰减变慢。比电容大小随着循环次数的增加而减小的现象, 可能与活性物质在循环过程中的降解有关^[1]。值得注意的是, 经过 1000 次循环后, 该电极材料的比电容保持率仍高达 90.46%, 这比一般的水热法、微乳液法合成的电极材料比电容保持率 (70%~80%) 要高^[3, 15]。这说明

本研究得到的二氧化锰电极材料,在充放电循环过程中不易发生结构塌陷,而表现出较高的循环稳定性^[3]。这也进一步说明,PVP用量为2.0 g时制备的MnO₂电极材料,具有良好的电容性能。

4 结论

本文采用溶液共沉淀法合成了纳米级二氧化锰颗粒,探究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)用量对二氧化锰产物电容性能的影响。当PVP用量为2.0 g时所制备的MnO₂电极材料,具有良好的电化学性能:

1) 良好的比电容保持率。与电流密度为1 A/g时相比,MnO₂电极材料在20 A/g电流密度下的比电容保持率仍高于60%。

2) 良好的循环稳定性。在电流密度为3 A/g下,经1000次的循环稳定性测试后,其比电容保持率仍高于90%。

通过PVP分散剂调节的MnO₂电极材料,具有良好的电容性能,有望较好地应用于绿色能源领域。

参考文献:

- [1] ZHU Y R, WU Z B, JING M J, et al. Mesoporous NiCo₂S₄ Nanoparticles as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 584–590.
- [2] ZHENG L X, YE W Q, YANG P J, et al. Manganese Doping to Boost the Capacitance Performance of Hierarchical Co₉S₈@Co(OH)₂ Nanosheet Arrays[J/OL]. *Green Energy & Environment*, 2021. [2021-02-24]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025721000248?via%3Dihub>.
- [3] WEI W F, CUI X W, CHEN W X, et al. Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1697–1721.
- [4] 陈梦华, 丰震河, 黄英, 等. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. *材料开发与应用*, 2018, 33(3): 90–103.
CHEN Menghua, FENG Zhenhe, HUANG Ying, et al. Research Progress of Electrode Materials for Supercapacitor[J]. *Development and Application of Materials*, 2018, 33(3): 90–103.
- [5] JIA H, WANG J, FU W W, et al. In-Situ MOFs-Derived Hollow Co₉S₈ Polyhedron Welding on the Top of MnCo₂S₄ Nanoneedles for High Performance Hybrid Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123541.
- [6] 庞明俊. 锰/钴/镍基功能纳米材料的制备及其超级电容器性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
PANG Mingjun. *Synthesis and Electrochemical Performance of Mn, Co and Ni Based Functional Nanomaterials for Supercapacitor*[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [7] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 1–12.
- [8] GUPTA V, MIURA N. Large-Area Network of Polyaniline Nanowires Prepared by Potentiostatic Deposition Process[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(10): 995–999.
- [9] 陈宏, 陈劲松, 周海晖, 等. 纳米纤维聚苯胺在电化学电容器中的应用[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(6): 593–597.
CHEN Hong, CHEN Jinsong, ZHOU Haihui, et al. The Application of Nano-Fibrous Polyaniline in Electrochemical Capacitor[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(6): 593–597.
- [10] SKOMPSKA M, MIECZKOWSKI J, HOLZE R, et al. In Situ Conductance Studies of P- and N-Doping of Poly(3, 4-Dialkoxythiophenes)[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 577(1): 9–17.
- [11] 赵明. 二氧化锰超级电容器电极材料的制备及表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
ZHAO Ming. *Preparation and Characterization of Manganese Dioxide Electrode Material for Supercapacitor*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [12] 吴雯. 金属氧化物超级电容器的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
WU Wen. *Research on Metal Oxide Supercapacitors*[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
- [13] 张小娟. 过渡金属化合物基超级电容器电极材料的制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
ZHANG Xiaojuan. *Research on Preparation and Performances of Transition Metal Compound Based Electrode Materials for Supercapacitors*[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [14] 陈智栋, 高兰, 曹剑瑜, 等. 超级电容器电极材料 γ -MnO₂纳米管的制备及性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(5): 503–507.
CHEN Zhidong, GAO Lan, CAO Jianyu, et al. Preparation and Properties of γ -MnO₂ Nanotubes as Electrode Materials of Supercapacitor[J]. *Acta Chimica*

- Sinica, 2011, 69(5): 503–507.
- [15] 张宣宣, 冉 奋, 范会利, 等. 互通多孔碳/二氧化锰纳米复合材料的原位水热合成及电化学性能 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(5): 881–890.
ZHANG Xuanyuan, RAN Fen, FAN Huili, et al. Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements of Interconnected Porous Carbon/MnO₂ Composites[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(5): 881–890.
- [16] 冯晓苗, 闫真真, 陈宁娜. 空心海胆状二氧化锰的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. 无机化学学报, 2014, 30(11): 2509–2515.
FENG Xiaomiao, YAN Zhenzhen, CHEN Ningna. Synthesis of Hollow Urchin-Like MnO₂ via a Facile Hydrothermal Method and Its Application in Supercapacitors[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(11): 2509–2515.
- [17] 吴红英, 王欢文. 钴酸镍纳米花/活性炭纤维复合物的制备和表征及其超级电容器性能 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(7): 1501–1506.
WU Hongying, WANG Huanwen. Synthesis and Characterization of NiCo₂O₄ Nanoflower/Activated Carbon Fiber Composite and Its Supercapacitor Properties[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(7): 1501–1506.
- [18] WEI T Y, CHEN C H, CHIEN H C, et al. A Cost-Effective Supercapacitor Material of Ultrahigh Specific Capacitances: Spinel Nickel Cobaltite Aerogels from an Epoxide-Driven Sol-Gel Process[J]. Advanced Materials, 2010, 22(3): 347–351.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation and Capacitance Performance of Nano-Sized Manganese Dioxide

WU Renzhao, SHI Pu, LI Shun, ZHANG Dan, LI Fuzhi

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to obtain electrode materials with high specific capacity and good cycle stability, the solution co-precipitation method was used to prepare nano-manganese dioxide (MnO₂) particles. On this basis, the influence of the dosage of polyvinylpyrrolidone dispersant on its capacitive performance was investigated. The results showed that the specific capacitance of the material reached the highest when the amount of polyvinylpyrrolidone was 2.0 g, and the specific capacitance of the material was 195.5, 180.5, 160.4, 142.7 and 121.4 F/g at the current density of 1, 2, 5, 10, 20 A/g, respectively. At 20 A/g current density, the specific capacitance retention was 62.1% compared with that of 1 A/g. During the long-time test of 1000 charge-discharge cycles, it showed excellent stability with the specific capacitance retention high up to 90.46%. Therefore, the prepared MnO₂ was an energy storage material with good capacitive performance.

Keywords: manganese dioxide; capacitance performance; solution co-precipitation method; polyvinyl pyrrolidone