

文章编号: 1674-8085(2016)01-0046-05

Mn₂O₃/CRF 复合材料的制备及其在超级电容器中的应用

*郎小玲, 吕 琪, 郑绍炼

(龙岩学院化学与材料学院, 福建, 龙岩 364000)

摘 要: 通过采用沉淀法在碳气凝胶表面负载金属氧化物三氧化二锰, 制备得到 Mn₂O₃/CRF 复合材料。采用 X 射线衍射及电镜扫描等技术对所制备的复合材料进行结构形貌表征。实验结果发现碳气凝胶具有多重片层结构且孔隙发达。通过调节锰盐的含量考察三氧化二锰负载量对复合材料电化学性能的影响作用。采用循环伏安法及充放电测试对材料的电化学性能进行测试, 结果表明 Mn₂O₃/CRF 复合材料具有良好的电容性及较好的可逆性。当 Mn₂O₃ 含量达 15% 时复合材料的比电容最大, 可达 118.5 F/g。通过充放电测试 1000 次后发现该电极的比电容依然能够保持在一稳定值上, 具有较好的稳定性。

关键词: 超级电容器; 电极材料; 碳气凝胶; 三氧化二锰; 比电容

中图分类号: O614.3

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2016.01.010

STUDY ON THE PREPARATION AND PERFORMANCE OF MN₂O₃/CRF COMPOSITE ELECTRODES FOR THE APPLICATION OF SUPERCAPACITOR

*LANG Xiao-ling, LV Qi, ZHENG Shao-lian

(College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Longyan, Fujian 364000, China)

Abstract: Mn₂O₃/carbon aerogel (CRF) composite electrode materials were prepared by a precipitation method. The structure and morphology of Mn₂O₃/CRF were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that carbon aerogel had multiplicity of lamellar structure. Electrochemical performance of the composite electrodes with different loading amount of Mn₂O₃ was studied by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements. The results indicated the composite electrodes had good electrochemical performance, high reversibility and high charge-discharge properties. Moreover, when the loading amount of Mn₂O₃ was 15%, the composite material has a high specific capacitance of 118.5 F/g. Besides, the composite supercapacitors showed a stable cycle life in the potential range of 0~0.8 V over 1000 cycles.

Key words: supercapacitor; carbon aerogel; electrode materials; Mn₂O₃; capacitance ratio

超级电容器又称为电化学电容器, 是一种介于传统电容器与化学电源之间的新型储能元件。根据

储能机理, 可将其分为双电层电容器及法拉第电容器^[1], 双电层电容器代表性电极为各种碳材料, 法

收稿日期: 2015-11-16; 修改日期: 2015-12-17

基金项目: 福建省科技厅重点计划项目 (2014H0038)

作者简介: *郎小玲(1984-), 女, 福建龙岩人, 讲师, 博士, 主要从事新能源复合材料的制备及应用研究(E-mail:ahshio@163.com);

吕 琪(1994-), 女, 福建武夷山人, 龙岩学院化学与材料学院本科生(E-mail:792935122@qq.com);

郑绍炼(1992-), 男, 福建三明人, 龙岩学院化学与材料学院本科生(E-mail:745591162@qq.com).

拉第电容器代表包括以 RuO 等金属氧化物和导电聚合物。与传统电容相比,超级电容器具有较大的比热容、稳定性好、快速充电、使用环境要求低、节能环保等特点^[2]。与传统化学电源相比较,超级电容器具有更高的比功率,能在短时间内迅速释放大电流,这是化学电源所无法达到的,而这一性能很好地满足了某些用电设备对瞬时大电流的需求^[3-4]。在超级电容器运行过程中发挥关键作用的两部分器件是电解液和电极,因而目前对超级电容器的研究重点也主要集中在这两个方向,尤其是电极材料,在许多电化学反应体系中起到至关重要的作用^[5]。Raymundo-Pinero 等^[6]采用共沉积法得到晶态的二氧化锰/碳纳米管复合材料,碳纳米管开放的网络结构为二氧化锰提供了可以附着的基底,既增大了电极的比表面积,又使得离子可以轻松进入电极的内部,提升了材料整体的比电容。

碳气凝胶的制备采用间二苯酚和甲醛为原料,发生聚合反应得到间苯二酚-甲醛有机凝胶,最后气凝胶再在高温炉内通氮气碳化得到碳气凝胶^[7]。碳气凝胶与其他碳材料的区别在于它属于多孔性非晶碳素材料,优势在高比表面积、较宽的孔径分布及较高的孔隙率等^[8],因而碳气凝胶在许多领域都有较好的应用,近几年在超级电容器上的运用成为研究热点。欲改善金属氧化物做超级电容器电极材料所存在电化学稳定差、循环寿命短、电导率低等问题,本研究采用比表面积大、孔隙率高的碳气凝胶与 Mn₂O₃ 组成复合电极材料。采用 N₂ 吸脱附、X 射线衍射及电镜扫描技术对所制备的复合材料进行结构形貌表征,利用循环伏安和计时电位法对材料的电化学性能进行测试,并探究了不同比例的 Mn₂O₃/CRF 的电化学特性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 化学试剂

主要试剂见表 1

表 1 实验试剂

Table 1 Laboratory reagent			
试剂名称	分子式/英文缩写	纯度	生产厂家
氯化锰	MnCl ₂	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
过氧化氢	H ₂ O ₂	分析纯 AR	汕头市西陇化工有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯 AR	三门市三圆化学有限公司
十二烷基苯磺酸钠	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	分析纯 AR	天津市河东区红岩试剂厂
硫酸钠	Na ₂ SO ₄	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
甲醛	HCHO	分析纯 AR	天津市红岩化学试剂厂
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯 AR	广东广华化学厂有限公司
聚四氟乙烯	PTFE	分析纯 AR	汕头市西陇化工有限公司
间苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯 AR	汕头市西陇化工有限公司
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	分析纯 AR	汕头市西陇化工有限公司
乙炔黑		分析纯 AR	汕头市西陇化工有限公司

2.1.2 主要仪器

主要仪器见表 2。

表 2 实验设备

Table 2 Laboratory equipment		
仪器名称	型号规格	生产厂家
电子天平	AB304S	上海维平科学仪器有限公司
二次电池测试系统	BTS	深圳新威尔有限公司
电化学工作站	CHI660C	上海辰华仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限公司
X 射线衍射仪	DX-2700	丹东方圆仪器有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限公司
数控超声波清洗器	KQ-500DE	昆山市超声仪器有限公司
节能箱式电炉	SX-G07103	天津市中环实验电炉有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海齐欣科学仪器有限公司
电镜扫描仪	S-3400N	江苏省荣华仪器有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 Mn₂O₃/CRF 复合电极材料的制备

将间苯二酚、甲醛质量比 1:1 的量加入圆底烧瓶中,在磁力搅拌下混合均匀后加入适量碳酸钠及蒸馏水,磁力搅拌均匀。将混合物置于超声波中充分混合后进行反应。反应结束后用 3 %三氟乙酸进

行酸洗,直至溶液呈中性。用丙酮溶液浸泡进行溶剂交换,最后进行干燥。将产物研磨至无颗粒状后置于管式炉中 850 °C (N_2 气氛中)煅烧。煅烧完毕后制备得到碳气凝胶 (CRF)。

称取一定量的 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 晶体溶于水中,配成 0.125 mol/L 浓度的溶液,将所制得碳气凝胶,按质量比 $[Mn_2O_3/CRF]$ 为 10 %、20 %、40 %、60 %、80 % 分散于 $MnCl_2$ 溶液中同时加入一定量 2.5 mol/L 的 H_2O_2 做氧化剂,然后加入适量 0.025 mol/L 浓度的 $C_{18}H_{29}NaO_3S$ (十二烷基苯磺酸钠)表面活性剂,混合均匀后缓慢加入 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液,继续搅拌直到沉淀完全。分离出沉淀,烘箱中干燥完全,制备得到三氧化二锰/碳气凝胶 (Mn_2O_3/CRF)。

1.2.2 电化学性能测试

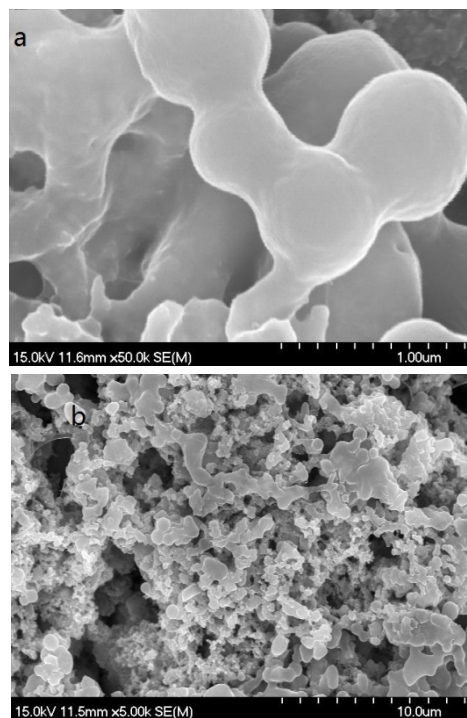
复合物、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 制电极片,将复合材料与乙炔黑混合研磨均匀,并加入适量无水乙醇,研磨待其干后加入一定量的聚四氟乙烯乳液,调成糊状后进行压片制成薄片,均匀地涂在泡沫镍片上,然后用粉末压片机在 10 MPa 下压制成极片,在真空干燥箱 80 °C 下干燥 12 h,制备得到电极。

采用三电极体系对所制备的电极材料进行电容特性相关测试,用饱和甘汞电极作参比电极,镍片作对电极,工作电极为自制的电极,在 Na_2SO_4 电解液中,进行循环伏安测试、计时电位测试及充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图 1 为 Mn_2O_3/CRF 材料的 SEM 图。根据图 1(a) 可知,本实验所制备的碳气凝胶为多重片层结构,它的立体结构中存在大量孔洞,颗粒较小,增加电解液与电极材料的接触面积。图 1(b) 为 Mn_2O_3/CRF 复合材料的电镜表征结果,由图 1(b) 观察到, Mn_2O_3 颗粒分散在碳气凝胶网络结构中。 Mn_2O_3 颗粒沉积在碳气凝胶颗粒和大的孔洞中,充分利用碳气凝胶的大孔洞,大大增加了活性反应点。



a: 碳气凝胶材料, b: Mn_2O_3/CRF 材料

图 1 碳气凝胶及 Mn_2O_3/CRF 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of the carbon aerogel and Mn_2O_3/CRF

2.2 XRD分析

碳气凝胶和 Mn_2O_3/CRF 复合材料的 XRD 谱图示于图 2, 根据图 2 观察, 碳气凝胶的图谱中有两个宽的衍射峰, 位于 2θ 为 23.5° 和 43.8° 处, 类似于石墨的 C (002) 和 C (101) 衍射峰, 说明 CRF 中有较小的晶粒碳存在。通过沉淀法制备的 Mn_2O_3/CRF 粉末, 主要在 2θ 为 18.0° 、 28.8° 、 32.2° 、 36.1° 、 60.2° 附近有有较强的衍射峰, 其对应于三氧化二锰的特征衍射峰。此外 Mn_2O_3/CRF 复合材料的衍射曲线也出现了碳气凝胶的特征峰, 说明 Mn_2O_3 的加入并不影响到碳气凝胶体的晶体结构。

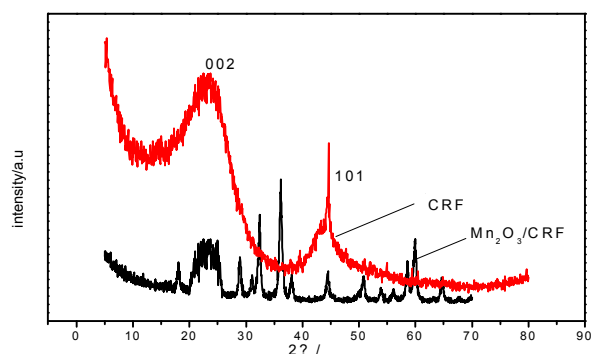


图 2 碳气凝胶和 Mn_2O_3/CRF 复合材料的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the carbon aerogel and Mn_2O_3/CRF

2.3 电化学性能分析

循环伏安法通过研究电极的电势,从电势 U_1 以一定的扫描速率向电势负方向扫描,到电势 U_2 时以相同的速率向正电势方向至 U_1 ,然后扫描电势换向,反复扫描,并且记录电流-电势曲线,称为循环伏安曲线^[9-10]。

为了确定复合物的电容特性,在室温下扫描速度为 100 mv/s 对不同配比的 Mn_2O_3 /CRF 复合物在 1 mol/L 硫酸钠电解液中进行循环伏安测试。并与碳气凝胶和 Mn_2O_3 对比,由图 3、图 4 可知,图形趋近于理想矩形,且没有明显的氧化还原峰,并且能表现出

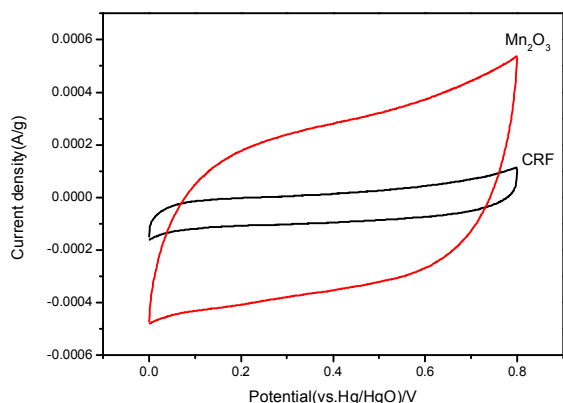


图 3 碳气凝胶和 Mn_2O_3 的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the carbon aerogel and Mn_2O_3

图 5 是 Mn_2O_3 含量为 15 % 时 Mn_2O_3 /CRF 复合物在不同扫描速率下的循环伏安图,扫描速率分别为 5、10、50、100 mv/s。这些循环伏安曲线表现出典型的法拉第赝电容特性。当扫描速率不断增大时,曲线都逐渐偏离理想的矩形,这是由于 Mn_2O_3 /CRF 中都存在大量微孔,在扫描速率提高时电解液对材料的润湿性会逐渐变差,电解液离子不能及时进入这些微孔形成双电层,造成电容器的等效串联内阻增加,同时阳极峰正移,阴极峰负移,峰电位的差值不断增大,电极的极化增大,电极反应的不可逆性变大^[12]。

比电容可按 (1) 式求出^[13]:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (1)$$

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。

良好的电容特性和可逆性。其中 CRF 的循环伏安曲线最接近理想的矩形,而复合的 Mn_2O_3 /CRF 相对偏离理想的矩形较大,且电位较高时都有一定的“拖尾”现象,这是由于 Mn_2O_3 /CRF 复合材料的微孔含量增加,大量的微孔存在导致电解液离子不能及时地进入这些空隙,造成因离子扩散阻力而产生的极化现象^[11]。复合材料的电化学电容性远优于单一的碳气凝胶和 Mn_2O_3 ,且当 Mn_2O_3 /CRF 复合材料中 Mn_2O_3 含量为 15 % 时,矩形的宽度最大, CV 曲线覆盖面积最大,表现出良好的电化学电容特性。

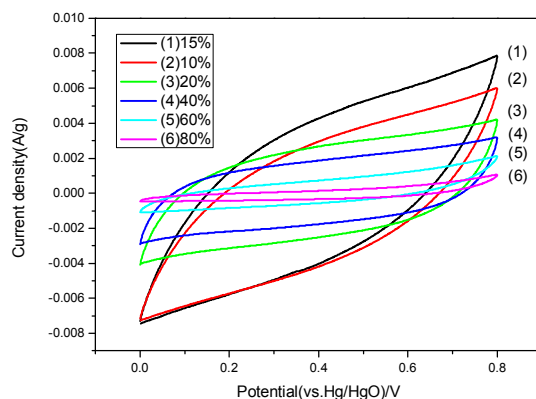


图 4 不同 Mn_2O_3 含量的 Mn_2O_3 /CRF 复合材料的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of the Mn_2O_3 /CRF with different Mn_2O_3 content

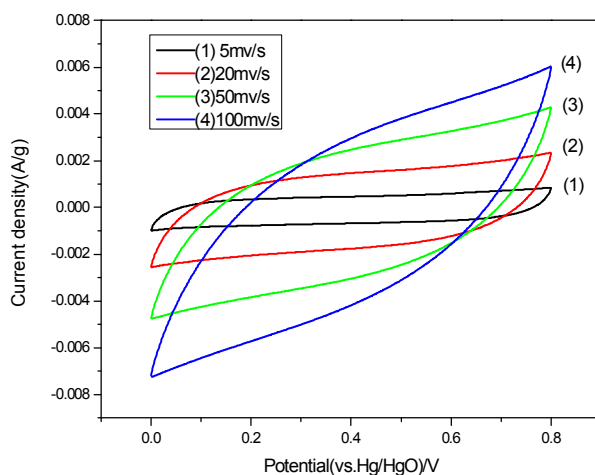


图 5 Mn_2O_3 含量为 15 % 的 Mn_2O_3 /CR 材料在不同扫描速率下循环伏安测试曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of the Mn_2O_3 /CRF with 15% Mn_2O_3 content in various scan rates

图 6 为 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合材料的充放电测试曲线。在 1 mol/L 硫酸钠电解液中进行, 电流密度为: 1 A/g, 电压范围为 0~0.8 V。由图 6 可见, 在实验电压范围内, 充电曲线基本对称于相应的放电曲线, 即电位随时间呈线性变化, 说明 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合电极均具有较好的可逆性, 表现出理想的电化学电容特性。表 3 为不同 Mn_2O_3 含量的复合电极的比电容 (根据公式 1 计算得出), 且当 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 为 15 % 时, 电极比电容最大为 118.5 F/g。

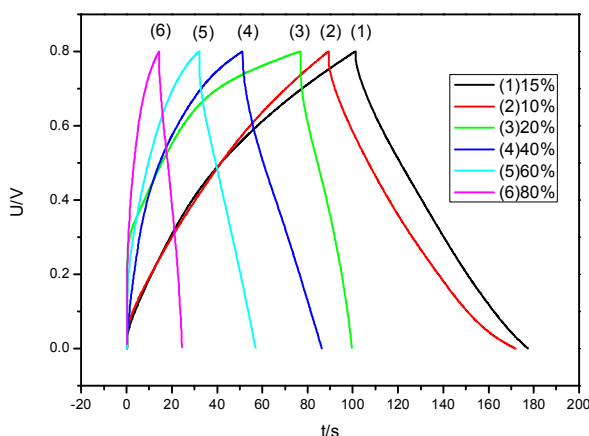


图 6 不同 Mn_2O_3 含量的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合电极的充放电曲线

Fig.6 Charge/discharge curves of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ with different Mn_2O_3 content

表 3 不同 Mn_2O_3 含量的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合电极的比电容

编号	content					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Mn_2O_3 含量	10%	15%	20%	40%	60%	80%
比电容 (F/g)	93.8	118.5	31.6	48.8	26.3	11.3

图 7 为 CRF、 Mn_2O_3 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 三种材料在 1 mol/L 硫酸钠电解液中进行循环寿命测试结果。由图 7 可知, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合材料的电容性能最优, 且一直保持较优的特性, 充分体现两种材料复合的优势。从稳定性考察, 碳气凝胶电极的比电容稳定性良好, 循环次数不断增加, 比电容未出现衰退反而有增加的趋势。 Mn_2O_3 电极稳定性较差, 而碳气凝胶电容特性弱, 因而在稳定性上体现了复合材料的优势。

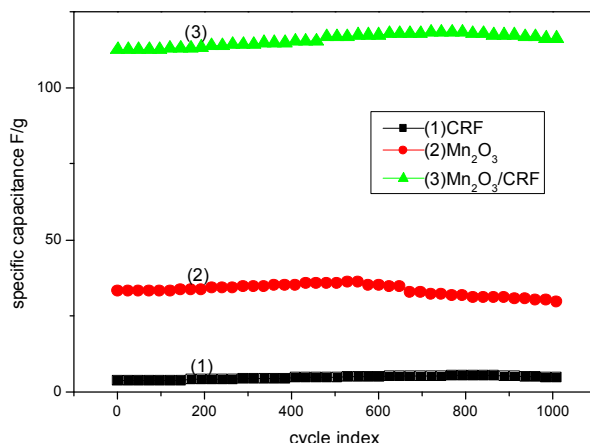


图 7 CRF、 Mn_2O_3 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 循环寿命测试

Fig.7 Cycle life of CRF、 Mn_2O_3 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$

3 结论

本实验采用沉淀法制备 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合材料, 并通过调节 Mn_2O_3 含量考察不同配比的复合材料电化学性能之间的差异。结果表明: Mn_2O_3 加入到碳气凝胶可以改善碳材料的双电层电容, 大大提高了碳材料的比电容, 而碳气凝胶的加入并不会改变 Mn_2O_3 的晶体结构且能大大提升复合材料的整体电化学性能。在 1 mol/L Na_2SO_4 电解液中, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合材料表现出良好的电容行为, 循环寿命稳定, 具有较好的可逆性。当 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CRF}$ 复合材料中 Mn_2O_3 含量为 15 % 时, 电极比电容最大值高达 118.5 F/g, 且循环稳定性优于单一电极材料。

参考文献:

- [1] 陈英放,李媛媛,邓梅根. 超级电容器的原理及应用[J]. 电子元件与材料, 2008, 24(4): 6-9.
- [2] 陈永真. 电容器及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005, 53-55.
- [3] 付志兵,袁磊,焦兴利,等. 常压干燥法制备碳气凝胶及其性能的研究[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(13): 3235-3638.
- [4] Xu M W, Zha D D, Bao S J, et al. Mesoporous amorphous MnO_2 as electrode material for supercapacitor[J]. J. Solid State Electrochem, 2007, 11(8): 1101-1107.
- [5] 郭 鸣,周松华. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3(\text{BST})$ /钙钛矿型氧化物超导薄膜异质结构的研究及发展[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2007, 28(2): 46-48.

(参考文献[6]-[13]转第 56 页)

- [2] Xiong W, Huang W, Jiao Y, et al. Production, purification and characterization of mouse monoclonal antibodies against human mitochondrial transcription termination factor 2 (*MTERF2*)[J]. *Protein Expr Purif*, 2012, 82(3): 11-19.
- [3] Huang W, Yu M, Jiao Y, et al. Mitochondrial transcription termination factor 2 binds to entire mitochondrial DNA and negatively regulates mitochondrial gene expression[J]. *Acta Biochim Biophys Sin*, 2011, 43(6): 472-479.
- [4] Pellegrinia M, Asin-Cayuela J, Erdjument-Bromage H, et al. *MTERF2* is a nucleoid component in mammalian mitochondria[J]. *Biochim Biophys Acta-Bioenergs*, 2009, 1787(5): 296-302.
- [5] Wenz T, Luca C, Torracco A, et al. *MTERF2* regulates oxidative phosphorylation by modulating mtDNA transcription[J]. *Cell Metab*, 2009, 9(6): 499-511.
- [6] 孙勇,王良喜,孙曙光,等. 人三叶因子 3 基因启动子区的生物信息学分析[J]. *医学研究生学报*, 2013, 26(4): 340-342.
- [7] 张万里,李伟,王川清,等. 小鼠 EDNRB 基因启动子生物信息学分析[J]. *生物信息学*, 2011, 9(1): 72-75.
- [8] 杨树德,曹奇志,冯小英,等. 人 LAIR-1/CD305 基因启动子的生物信息学分析[J]. *细胞与分子免疫学杂志*, 2010, 26(8): 826-828.
- [9] 唐亮,王燕,陈碧峰. 人 Toll 样受体 9 基因启动子区别的生物信息学分析[J]. *生物技术通讯*, 2014, 25(2): 210-212.
- [10] 陈瑶,何云刚,余敏,等. 一个人类线粒体转录终止样基因的克隆[J]. *云南大学学报:自然科学版*, 2003, 25(12): 205-209.
- [11] 熊伟,余敏,左绍远. 线粒体转录终止因子蛋白家族在线粒体基因表达中的调节作用[J]. *中国生物化学与分子生物学报*, 2015, 31(3): 223-231.
- [12] 王佐广,牛秋丽,刘雅,等. 线粒体融合基因 2 启动子的生物信息学研究[J]. *中国动脉硬化杂志*, 2013, 21(3): 97-103.
- [13] 张强,卜凡莉,徐金会,等. 黑线仓鼠 KiSS-1 基因的生物信息学与系统进化研究[J]. *井冈山大学学报:自然科学版*, 2012, 33(5): 99-106.
- [14] 陈保锋,曾梅,申跃武,等. 人 Boule 基因启动子区结合蛋白的生物信息学分析[J]. *现代生物医学进展*, 2012, 13(31): 6184-6188.
- [15] 管晓翔,陈巍巍,陈龙邦,等. P27^{kip1} 基因启动子区的生物信息学分析[J]. *医学研究生学报*, 2010, 23(10): 27-30.

(上接第 50 页)

- [6] Raymundo-Pinero E, Khomenko V, Frackowiak E, et al. Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc*, 2005, 152(1): 229-235.
- [7] Zhang Y, Feng H, Wu X, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials[J]. In: *J. Hydrogen Energ.*, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [8] Yan J, Wu T, Cheng J, et al. Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45(2): 210-215.
- [9] Wei W, Cui X, Chen W, et al. Electrochemical cyclability mechanism for MnO₂ electrodes utilized as electrochemical supercapacitors[J]. *J. Power Sources*, 2009, 186(2): 543-550.
- [10] 张宗杰,解勤兴,张宇峰. 金属氧化物/碳超级电容器复合材料研究进展[J]. *绵阳师范学院学报*, 2014, 33(2): 50-55.
- [11] 李俊,王先友,黄庆华,等. 超级电容器 MnO₂/CRF 复合电极材料的制备及性能的研究[J]. *功能材料*, 2006, 12(37): 1938-1941.
- [12] 朱修锋,景晓燕. 金属氧化物超级电容器及其应用进展[J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(3): 325-330.
- [13] 袁磊,王朝阳,付志兵,等. MnO₂/碳气凝胶复合电极材料制备及性能的研究[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(7): 864-868.