

文章编号: 1000-5862(2017)01-0085-04

制备 3D-MnO₂ /Ni 复合材料并运用于 高性能超级电容器

朱莉, 于峰, 游婷, 王君熠, 温祖标*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 在过渡金属氧化物中, 二氧化锰(MnO₂) 是法拉第电容器的重要电极材料, 因其具有易得、价廉、无毒、环境友好等优点, 近年来一直是电化学储能电极材料的研究热点. 以 Ni 网为基底, 通过一步电化学沉积的方法制备了具有球形结构的 MnO₂ 粒子. 基底良好的导电性以及复合材料的 3 维结构使得在电化学反应时增加了电极材料与电解液的接触面积, 因而使得电极的电化学性能大幅度提高. 该电极在 200 mA · g⁻¹ 的电流密度下的首次放电比电容达到 146.9 F · g⁻¹, 且经过 1 000 次循环后, 比电容保持率为 91.1%, 显示出较高的放电比容量和良好的循环性能.

关键词: 电化学储能; 超级电容器; 电化学沉积法; 3 维复合材料; MnO₂ /Ni

中图分类号: O 657 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.01.16

0 引言

化石燃料广泛使用使得全球经济迅速增长, 同时也带来了 2 个问题: 一是加速了化石燃料的耗尽, 二是带来了环境问题. 如加速了温室气体的排放, 导致了水和空气的污染. 如何在可持续发展下开发新的清洁能源是世界各地共同关心的主要问题, 也是我国社会经济发展的重要课题. 为了实现低碳经济和使用清洁的可再生能源, 人类社会离不开发展和使用先进能源存储技术^[1]. 如今世界大部分国家使用的可再生清洁能源是依赖太阳能、风力和其他可再生能源. 但是, 这些能源的输出受气象条件、地域以及时间等因素所限制, 并且发生某些地区能源过剩而有些地区能源不足的情况. 因此, 有必要开发能量储存及转换的系统. 电池、燃料电池和电化学超级电容器被公认为是 3 种最重要的电化学储存和转换设备^[2].

超级电容器学术上也叫电化学电容器. 由于该装置具有在数秒内进行完全充放电、循环性能极好、功率密度高等优点已经在学术界和产业界引起广泛的关注^[3-5]. 到目前为止, 应用于超级电容器的电极材料主要有碳材料^[6]、金属氧化物/氢氧化物^[7-8], 以及导电聚合物^[9], 每一种电极材料都有着其自身

的优点和缺点. 比如, 碳材料具有超长的循环稳定性和高的功率密度, 但是其较低的能量密度限制了他的应用^[10]. 另一方面, 过渡金属氧化物/氢氧化物和导电聚合物作为高的赝电容材料被广泛地开发, 然而这些材料却面临着电化学反应速率的限制^[11]. 最近, 由于复合型纳米材料能够弱化单一材料缺点的限制而被广泛地应用于超级电容器电极材料^[12].

在各种过渡金属氧化物中, MnO₂ 由于具有低价、含量丰富和较高的理论比电容 (1 380 F · g⁻¹)^[13]. 此外, MnO₂ 使用的电解液通常为环境友好的“绿色”电解液 (譬如 Li₂SO₄、Na₂SO₄、K₂SO₄ 等) 被认为是最有希望工业化的电极材料. 目前制备 MnO₂ 的方法主要有水热法、模板法、溶胶-凝胶法、液相沉淀法等. 不同的制备方法可以生长出不同形貌与性能的材料. 虽然目前对 MnO₂ 电极材料的研究很多^[4, 14-15], 然而 MnO₂ 较差的导电性 (10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ S · cm⁻¹)^[16] 和低结晶度以及机械韧性等特点导致其在发生电化学过程中的低利用率. 因此, 增加其导电性和与电解液的接触面积是提升其电化学比电容的主要途径.

本文通过简易的一步电沉积法在 Ni 网基底上生长 MnO₂ 球形阵列, 构建复合电极, 以期改善 MnO₂ 基负极材料的电化学性能. 选用泡沫镍作为基底主要有 2 个优势: 首先, 泡沫镍作为一种集流体,

收稿日期: 2016-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(21463013) 和江西省自然科学基金(20142BAB203013) 资助项目.

通信作者: 温祖标(1976-) 男, 江西石城人, 副教授, 博士, 主要从事电化学方面的教学与研究. E-mail: wenzubiao@163.com

具有良好的电子导电性;其次,Ni网规则的3维孔道结构可以缩短离子的传输距离,确保电极材料与电解液的充分接触,从而提高电极的充放电倍率性能.制备出的样品可直接用于超级电容器的工作电极.由于电极组装过程中没有添加任何导电剂和粘结剂,这就提高了电极中活性物质的有效含量,提高了工作效率.

1 实验部分

1.1 MnO_2/Ni 复合材料的制备

本实验以泡沫镍为基底,采用一步电沉积法合成超级电容器电极材料 MnO_2 纳米片阵列.将大小为 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍置于丙酮、乙醇溶液中分别超声 20 min,然后浸于 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中刻蚀 15 min,目的是为了除去泡沫镍表面的少量氧化镍.用大量的去离子水洗净后放于 60°C 的烘箱内干燥,称质量,备用.称取一定质量的醋酸锰和醋酸铵,配制成 $100\text{ mL } 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mn}(\text{Ac})_2$ 和 $0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ 的混合溶液,把前期准备好的泡沫镍置于上述溶液中,在 $1\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下沉积 30 min.待电沉积完后,取出 Ni 网,可以看到其表面为黑色,水洗,干燥后即得到所需电极材料.经称量,负载在镍网基底上的纳米片样品的质量约为 $1.0\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.将所制备的负载于泡沫镍上的 MnO_2 复合材料命名为 MnO_2/Ni .

1.2 MnO_2/Ni 复合材料的表征

采用捷克 Tescan 公司生产的 VEGA3 LMU 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy,SEM)对样品的形貌和结构进行了表征.

1.3 MnO_2/Ni 复合电极的电化学性能测试

在 3 电极体系中,以制备的 MnO_2/Ni 复合材料为工作电极,镍网为对电极,饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode,SCE)为参比电极.在 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 水溶液电解液中测试其电化学性能.整个过程中没有采取任何方法除去溶液中的氧气.

2 结果与讨论

2.1 MnO_2/Ni 复合材料的表征

图 1(a) 是单纯的泡沫 Ni 的扫描电子显微镜图.由 SEM 图谱可以看出,泡沫镍的成网络结构的框架相互连接而成.骨架支柱中空,厚度大约为 $60 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$.多孔结构的存在大大降低了材料的密度,使

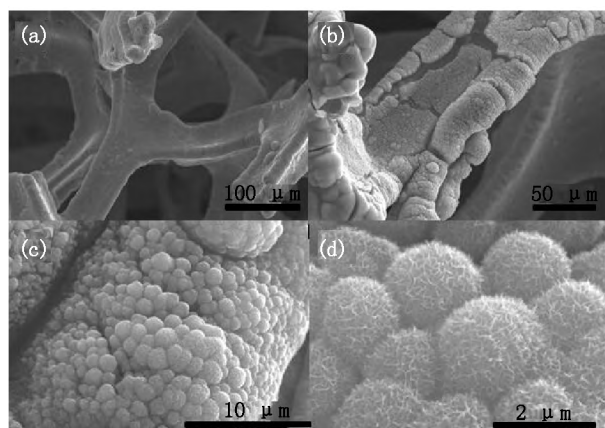


图 1 (a) 单纯 Ni 网的 SEM 图,
(b~d) MnO_2/Ni 样品的 SEM 图

镍网具有较轻质量.图 1(b)~图 1(d) 为电沉积之后的不同放大倍数下 MnO_2/Ni 的扫描电子显微镜图.如图 1 所示,呈现出球形结构的 MnO_2 有序地排列在泡沫 Ni 的骨架上,构成 3 维复合结构.在大倍率放大之后(见图 1(d))显示采取电沉积技术合成的 MnO_2 平均颗粒大小为 $2 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 左右,形成了密集的多孔结构,这有利于活性物质 MnO_2 和电解液之间的相互接触与电荷传输,从而大幅度提高了其电化学性能.

2.2 MnO_2/Ni 复合电极的电化学性能

为了更好地表征 MnO_2/Ni 的结构,对样品做了 EDS 测试.结果如图 2 所示.图 2 是从泡沫镍上面刮下的 MnO_2 碎片的 EDS 元素分析图.从图 2 可以看出,底物的 EDS 图谱显示出 O 和 Mn 的特征峰,没有任何其他元素峰出现,且元素含量分析表明 Mn 和 O 的元素含量之比为 1:2,这说明底物是纯净的 MnO_2 .

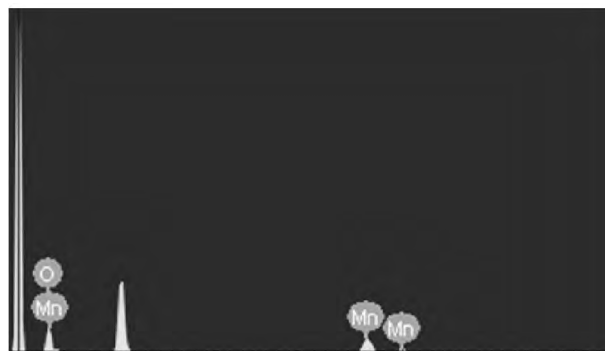
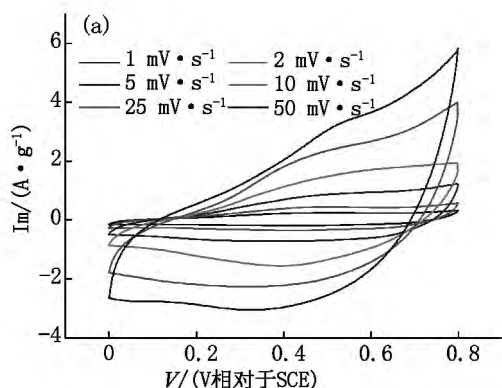


图 2 MnO_2/Ni 样品的 EDS 图

将 MnO_2/Ni 复合材料作为正极,采用金属镍网作对电极,饱和甘汞电极为参比电极,组装成一个 3 电极体系,并测试其室温下的循环伏安(Cyclic Voltammograms,CV)和横流充放电(Galvanostatic Charge-discharge,GC)性能.如图 3(a)所示,当

MnO₂/Ni 电极的扫描速率从 1 mV · s⁻¹ 增加到 50 mV · s⁻¹ 时, 其 CV 曲线依然表现出明显的离子嵌入-脱出反应, 这表明所制备的 MnO₂/Ni 具有良好的倍率性能. 这主要归功于泡沫镍的 3 维网络结构使得电解液与电极材料的接触面积大大地提高, 提高了反应速率.

图 3(b) 给出了 MnO₂/Ni 的恒流充放电曲线. 在



电流密度为 200 mA · g⁻¹ 时, 其曲线展现出基本的对称三角形. 根据比电容计算公式: $C = It / (m \cdot \Delta u)$, 可知其放电比容量为 146.9 F · g⁻¹, 且库伦效率接近 100%. 根据不同电流密度下的充放电曲线计算得到其比电容在 500、1 000、2 000 和 5 000 mA · g⁻¹ 时, 分别为 103.9、81.7、60.5 和 50.1 F · g⁻¹ (如图 4(a) 所示).

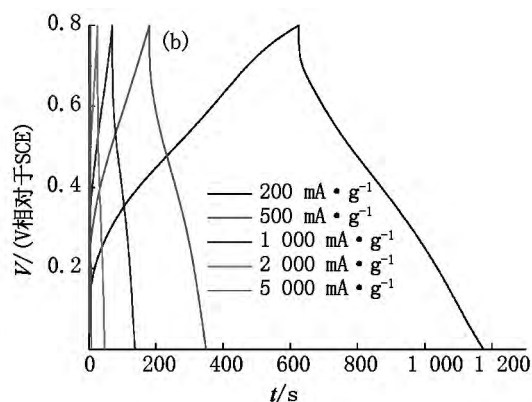


图 3 MnO₂/Ni 电极的 (a) 在不同扫描速率下的 CV 图 (b) 在不同电流密度下的 GC 图

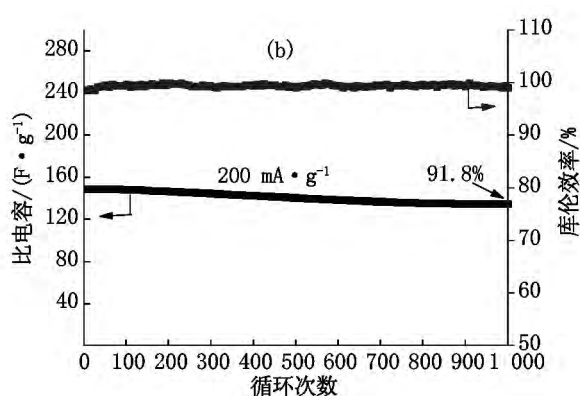
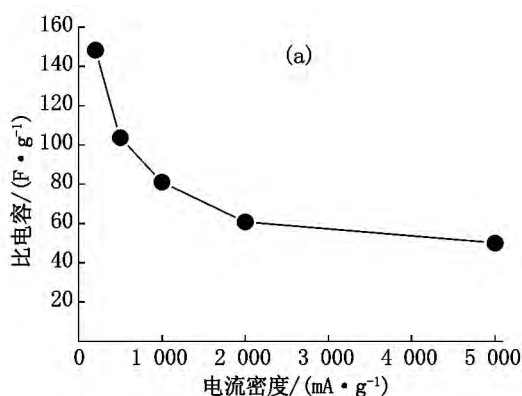


图 4 MnO₂/Ni 复合电极 (a) 不同电流密度下的比电容和 (b) 循环性能和库伦效率曲线

图 4(b) 是 MnO₂/Ni 电极在室温下的循环寿命曲线. 在 200 mA · g⁻¹ 电流密度下, 循环 1 000 圈后 MnO₂/Ni 电极的比电容率为 91.8%, 库伦效率维持在 100% 左右, 说明 MnO₂/Ni 电极具有良好的循环稳定性. 其良好的倍率和循环稳定性能归咎于 3 维多孔结构的泡沫镍网络结构与多孔结构的 MnO₂ 提供了大的比表面积, 缩短了电子和离子传输路径, 为 Na⁺ 提供了快速扩散的通道, 从而在电极表面与内部发生快速的传质与传荷, 有利于提高电极在大电流密度下的充放电性能.

3 结论

本文通过简易的一步电沉积法在泡沫镍基底上生长了整齐排列的 MnO₂ 微米球阵列, 采用 SEM 和

EDS 对活性材料进行了结构分析, 表明所制得的材料为纯净多孔的 MnO₂ 所构成的微米球, 直径为 2~3 μm. 电化学测试表明: 该 MnO₂/Ni 电极在 200 mA · g⁻¹ 的电流密度下, 放电比容量达到 146.9 F · g⁻¹, 且经过 1 000 次循环后, 放电容量保持率为 91.8%, 表现出和良好的循环稳定性, 满足军工和民用市场对于高比能贮能电源技术的需求. 这主要有以下 3 个原因: 1) 3 维多孔结构的 Ni 网增大了电解液与 MnO₂ 纳米片的接触面积, 使得电解液在电极内部快速地迁移, 增加了活性材料的利用率, 使得嵌入-脱出 Na⁺ 更容易; 2) MnO₂ 微米球与泡沫镍金属基底有比较牢固的接触, 可以保证活性材料在长时间的循环过程中不发生脱落, 复合材料弹性的内部空间能缓冲循环过程 Na⁺ 脱嵌所产生的体积膨胀, 从而保持活性物质在充放电过程中结构的

稳定性. 3) 采用泡沫镍作为基底可以提高 MnO_2 作为电极活性材料的导电性, 降低了反应内阻, 提高了电化学性能.

4 参考文献

- [1] 吴宇平. 锂离子电池应用与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 史菁菁, 郭星, 陈人杰, 等. 柔性电池的最新研究进展 [J]. 化学进展, 2016, 28(4): 577-588.
- [3] 苏善金, 来庆学, 梁彦瑜. 类石墨烯碳材料的制备及其电容性能研究 [J]. 化学学报, 2015, 73(7): 735-740.
- [4] 朱杨军, 谭军艳, 徐雅梅, 等. 纳米层状二氧化锰的制备及电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(6): 551-555.
- [5] 赵雪, 邱平达, 姜海静, 等. 超级电容器电极材料研究最新进展 [J]. 电子元件与材料, 2015, 34(1): 1-8.
- [6] 王永芳, 左宋林. 含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(2): 481-492.
- [7] Yu Feng, Zhu Li, You Ting, et al. Preparation of chestnut-like porous NiO nanospheres as electrodes for supercapacitors [J]. RSC Adv, 2015, 5(116): 96165-96169.
- [8] Ji Junyi, Zhang Lili, Ji Hengxing, et al. Nanoporous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor [J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 6237-6243.
- [9] 杨硕, 徐桂银, 韩金鹏, 等. 多巴胺改性聚吡咯衍生掺氮多孔碳材料的制备及其超电容性能 [J]. 物理化学学报, 2015, 31(4): 685-692.
- [10] Hu Wei, Chen Ruqi, Xie Wei, et al. CoNi_2S_4 nanosheet arrays supported on nickel foams with ultrahigh capacitance for aqueous asymmetric supercapacitor applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21): 19318-19326.
- [11] Heim L E, Schloörer N E, Choi J H, et al. Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde [J]. Nat Commun, 2014, 5(22): 3621-3621.
- [12] 田雷雷, 魏贤勇, 庄全超, 等. 石墨烯包裹 $\text{Cu}_2^{+1}\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的制备及其储锂性能 [J]. 化学学报, 2013, 71(9): 1270-1274.
- [13] Toupin M, Brousse T, Beéanger D. Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor [J]. Chem Mater, 2004, 16(6): 3184-3190.
- [14] 于峰, 朱杨军, 李莉, 等. MnO_2 的制备和电化学性能的研究 [J]. 复旦学报: 自然科学版, 2015, 54(4): 522-528.
- [15] 朱杨军, 谭军艳, 于峰, 等. 无定型 MnO_2 的合成及电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(4): 420-424.
- [16] Wei Weifeng, Cui Xinwei, Chen Weixing, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(3): 1697.

The Prepared of 3D- MnO_2/Ni Network Composite for Electrochemical Capacitor

ZHU Li, YU Feng, YOU Ting, WANG Junyi, WEN Zubiao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: In the transition metal oxides, manganese dioxide (MnO_2) is one of the important electrode materials for the Faraday capacitors. Due to it have a lot of advantages, such as the low cost, non-toxic, environmentally friendly, and so on. In recent years, MnO_2 has been the research focus of electrochemical energy storage electrode materials. In this paper, based on Ni network, MnO_2/Ni composite was prepared by the electrochemical deposition. MnO_2 particles with spherical structure, the basal good electrical conductivity and three-dimensional structure, which can increasing the contact area of the electrode materials and electrolyte improve the electrochemical performance of the MnO_2/Ni composite materials. The discharge specific capacitance of MnO_2/Ni can be up to $146.9 \text{ g} \cdot \text{F}^{-1}$ at the current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ with retention rate of 91.1% after 1 000 charging-discharging, it shown high discharge specific capacity and good cycle performance.

Key words: electrochemical energy storage; supercapacitor; electrochemical deposition; 3D composite materials; MnO_2/Ni

(责任编辑: 刘显亮)