

文章编号: 1000-5862(2016)06-0551-05

纳米 $K-MnO_2$ 嵌入化合物的制备与电化学性能研究

代芳¹, 朱杨军^{1,2}, 李平², 余敏², 索晓燕², 章磊^{2*}, 温祖标²

(1. 南昌工程学院江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌 330099;

2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 在冰浴条件下, 以 $KMnO_4$ 、 KOH 和 $MnCl_2$ 为反应物, 采用液相化学共沉淀法制备了层状 $\delta-MnO_2$ 宿主, 然后以 KOH 为嵌入离子源, 采用水热沉淀法, 制备了纳米 $K-MnO_2$ 嵌入化合物. 分别采用 X-射线衍射光谱和扫描电子显微镜等物理方法对试样的晶体结构和表面形貌进行表征; 用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学方法研究其电化学性能. 结果表明, 纳米 $K-MnO_2$ 嵌入化合物在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 、 $NaOH$ 和 $LiOH$ 电解液中发生了相互协同的氧化-还原反应和嵌入-脱嵌反应, 在相同的扫描速率或电流密度下比电容的大小关系分别为 $KOH > NaOH > LiOH$. 在 600 次循环充放电中展现出了良好的循环稳定性, 意味着这种嵌入化合物 $K-MnO_2$ 是一种很有前途的水系混合超级电容器的正极材料.

关键词: $K-MnO_2$; 嵌入化合物; 电极材料; 嵌入-脱嵌反应; 超级电容器

中图分类号: O 657.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.01

0 引言

超级电容器(Supercapacitors)是一种综合了电池和传统电容器2种互补的储能方式的新型储能装置, 具有比电容高、功率密度高、库仑效率高等优点而引起科研工作者的广泛关注^[1-2]. 根据电能储存与转化机理不同, 超级电容器可分为双电层电容器和法拉第“赝”电容器2类. 前者的电极材料主要为多孔材料如碳材料^[3], 是利用电极和电解液之间形成双电层电容来存储能量, 其比电容(C_p)通常与活性物质的比表面积成正比关系; 后者的电极材料主要有导电聚合物、过渡金属氧化物和嵌入化合物等^[4-5], 主要是利用电极材料在电解液中发生法拉第反应来实现储存能量^[6], 特点是会产生法拉第“赝”电流, 而表现出比电容大和能量密度高等特点.

在过渡金属氧化物中, 二氧化锰(MnO_2)资源丰富, 具有隧道结构及突出的离子存储性能^[7], 是良好的超级电容器电极材料, 但是, 也表现出2个缺陷: 一是导电性差, 电导率仅仅为 $0.1\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 二是在电化学过程中, 隧道结构不稳定和锰发生部分溶解而降低循环稳定性. 为了克服这些不足, 可通过在二氧化锰的晶格或通道中嵌入一些金属离子 N ($N = Li^+$ 、 Na^+ 、 K^+) 等来形成嵌入化合物

$N-MnO_2$ ^[8]. 这些嵌入或填充的金属离子 N , 不仅使得锰元素存在多种价态, 增强 MnO_2 的电子电导率和通道中离子的电导率, 提高其化学活性^[9]; 而且消除了锰原子 $d^2 sp^3$ 杂化轨道的简并性, 降低锰原子的姜-泰勒(John-Teller)效应, 使其晶格不易变形而改善其循环稳定性.

本文首先制备具有层状结构的 $\delta-MnO_2$ 为宿主, 然后以 KOH 为嵌入离子源来制备一种纳米 $K-MnO_2$ 嵌入化合物, 并分别研究其在碱性电解液 ($1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiOH$ 、 $NaOH$ 和 KOH) 中的电化学性能, 探讨通道结构与金属离子 N ($N = Li^+$ 、 Na^+ 、 K^+) 的匹配关系, 进而探索材料的储能机理.

1 实验部分

1.1 $K-MnO_2$ 的制备

将 0.6 mol KOH 和 0.02 mol $KMnO_4$ 溶解在 200 mL 蒸馏水中且记为溶液 A; 0.056 mol $MnCl_2$ 溶解在 200 mL 蒸馏水中且记为溶液 B; 冰浴条件下将溶液 B 缓慢滴入到溶液 A 中, 搅拌完全反应后, 室温下静置 24 h , 抽滤, 用蒸馏水、乙醇洗涤样品至中性, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 即得到纳米层状 $\delta-MnO_2$ 宿主; 称取所制备的 $\delta-MnO_2$ 宿主 2 g 均匀分散在 400 mL 的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中, 将混合溶液转移至

收稿日期: 2016-08-06

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: 章磊(1968-), 女, 江西南昌人, 副教授, 硕士, 主要从事电化学研究.

密封的高压反应釜中, 180 °C 反应 2 d 后, 过滤, 用蒸馏水、乙醇洗涤样品数次, 在 70 °C 条件下干燥 24 h, 得到 K-MnO₂。

1.2 材料的表征

用 X-射线衍射仪(Cu 靶, D8 ADVANCE, Bruker, 德国) 对材料的晶相结构进行分析, 扫描范围为 5°~90°, 管压为 40 kV, 扫描速率为 10°·min⁻¹; 采用扫描电子显微镜(S-3400N 型, 日本日立公司) 观察材料颗粒大小和形貌特征, 同时采用能谱仪测试试样的元素种类。

1.3 电极制备与电化学性能测试

将所制备的 K-MnO₂、石墨和 PTFE 乳液(Polytetrafluoroethylene, PTFE μ = 60%) 按质量比为 8: 1: 1 混合后, 加入适量无水乙醇均匀调至粘稠状, 在辊轧机上压成薄片后用打孔器截取质量约为 5 mg 的圆形电极片, 70 °C 真空干燥, 然后在 9 MPa 压力下压制在镍网集流体上, 将制好的电极片置于电解液(1 mol·L⁻¹ 的 LiOH、NaOH 和 KOH) 中浸渍 12 h, 以制备的电极片为工作电极、镍网为对电极、

饱和甘汞电极为参比电极, 在电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器公司) 上测试材料的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析和元素分析

图 1(a) 为所制样品 δ -MnO₂ 和 K-MnO₂ 的 XRD 图谱。由图 1(a) 可知, 在 $2\theta = 12.2^\circ$ 、 24.7° 处呈现出 2 个明显的 δ -MnO₂ 特征衍射峰^[10], 由此可判断, 所制样品为层状 δ -MnO₂; 由样品 K-MnO₂ 的 XRD 图可以得知, 在 $2\theta = 12.22^\circ$ 处为试样的最高特征峰, 各衍射峰晶面指标如图 1 所示, 表明该样品为 K-OMS-5, 其晶胞参数为 $a = 14.22$ nm, $b = 2.853$ nm, $c = 24.28$ nm 和 $\beta = 91.32^\circ$, 属于单斜晶系中 $C2/m$ 空间群; 这与 Shen Xiaofei 等^[11] 研究的结果一致, 具有 2×4 的隧道结构, 大小为 0.46 nm \times 0.92 nm, 适合一些电解质离子在其隧道中发生嵌入/脱嵌反应。

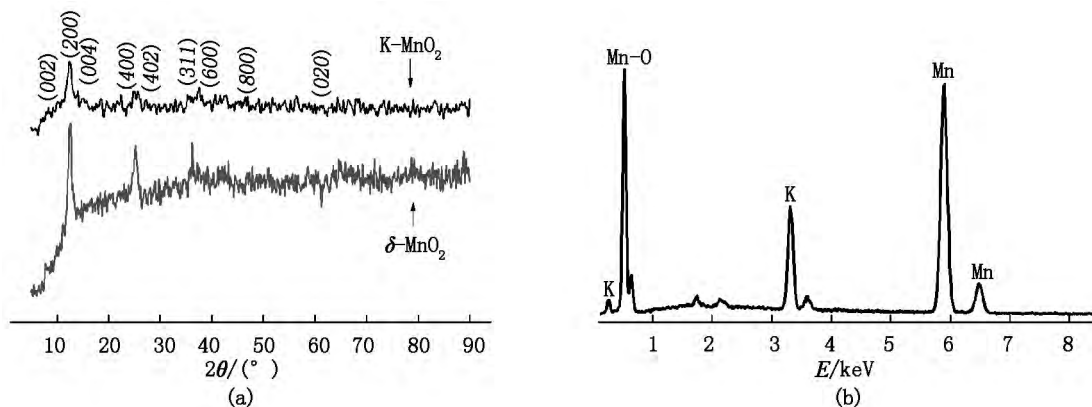


图 1 (a) δ -MnO₂ 和 K-MnO₂ 的 XRD 图 (b) K-MnO₂ 的 EDS 图

图 1(b) 为样品的 EDS 谱, 谱图中显著地出现 K、Mn 和 O 特征峰, 表明试制样品的化学式为 K-MnO₂ 嵌入化合物。

2.2 样品的形貌表征

图 2 为 K-MnO₂ 不同倍数下的 SEM 图, 从图 2 可见, 所制备的 K-MnO₂ 呈棒状, 尺寸较均匀, 直径大约为 80 nm。该纳米结构 K-MnO₂ 材料将可能表现出良好的电化学性能。

2.3 K-MnO₂ 的电化学性能

2.3.1 循环伏安曲线 图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 为 K-MnO₂ 材料分别在 1 mol·L⁻¹ 的 LiOH、NaOH 和 KOH 电解液中不同扫描速率下的循环伏安曲线图。由图 3 可见, K-MnO₂ 在 LiOH、NaOH 和 KOH 电解液中均出现了一对明显的氧化/还原峰, 表明 K-MnO₂ 电极

在 3 种电解液中发生了氧化/还原反应, 其比电容主要是氧化还原“赝”电容; 仔细观察还可发现, 仅图 3(c) 的 CVs 上出现 2 对氧化/还原峰, 表明 K-MnO₂ 电极在 KOH 电解液中还发生了嵌入/脱嵌反应, 贡献了嵌入/脱嵌“赝”电容。此外, 随着扫描速率的增加, CVs 上的氧化峰与还原峰之间的距离不同程度地增大, 说明电极反应中的循环可逆性随着扫描速率的增大而降低, 这是由于在低扫描速率下 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 有足够的时间能够在电极内部发生嵌入/脱嵌运动, 但是在较高的扫描速率下, 由于弛豫时间较短和迁移速率较快等因素的影响, 电极反应受到了一定的限制^[12]。根据电极承载的电流密度和 CVs 曲线所围成的面积与电极材料比电容的存在正向定性关系可知, 在相同扫描速率下, 电极材料的比电容在 3 种电解液中的大小关系依次为 KOH > NaOH >

LiOH . 这主要归因于两方面: 一方面由于电解质离子的水合半径 Li^+ (0.382 nm) $>$ Na^+ (0.358 nm) $>$ K^+ (0.331 nm), Li^+ 和 Na^+ 在电极反应中更容易破坏活性物质的晶体结构, 因此 K^+ 比 Li^+ 和 Na^+ 发生电极反应时更稳定^[13]; 另一方面, 由于电极活性材料是一种嵌入化合物 K-MnO_2 , 在晶格或通道中已

嵌入了 K^+ , 因此, 在 KOH 电解液中, K^+ 缩短了电极反应过程中的传输距离, 提高了电化学反应中活性物质的利用率^[14]. 这与 K-MnO_2 电极在 KOH 电解液中还发生嵌入/脱嵌反应而在其 CVs 上呈现出 2 对氧化/还原峰的现象是一致的.

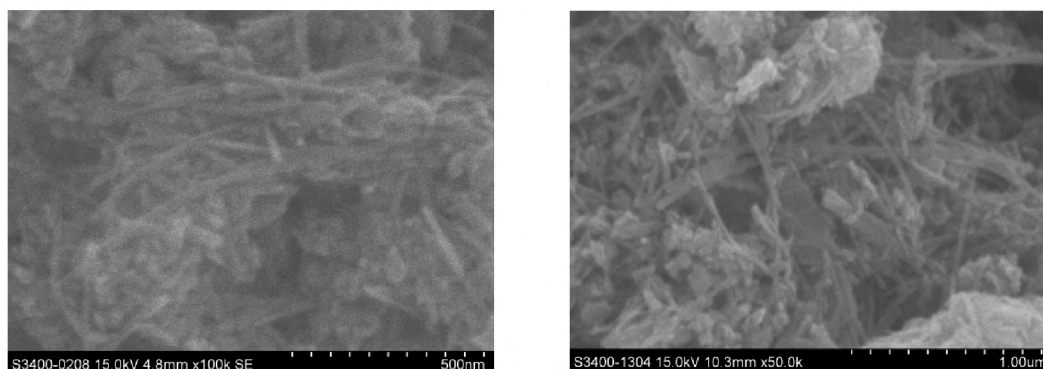


图2 样品 K-MnO_2 不同放大倍数扫描电镜图

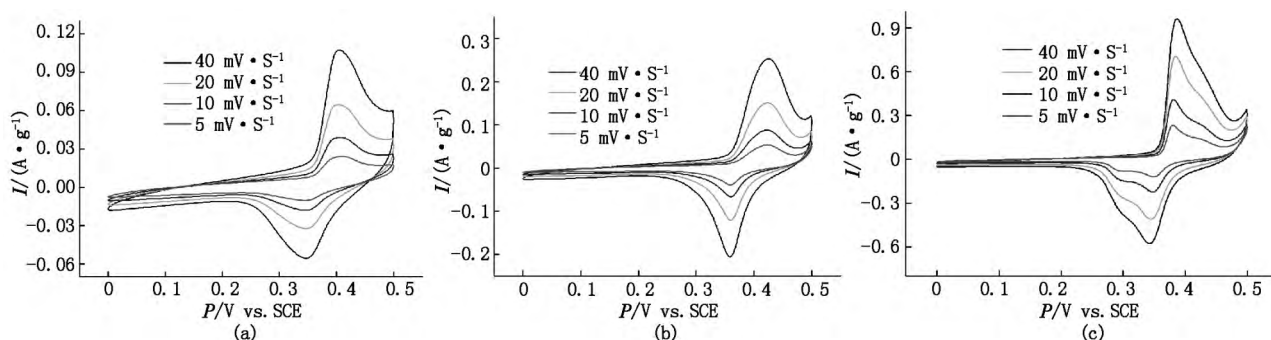


图3 K-MnO_2 材料在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH (a)、 NaOH (b) 和 KOH (c) 电解液中的循环伏安曲线

2.3.2 恒流充放电曲线 图4(a)、图4(b)和图4(c)是 K-MnO_2 材料分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiOH 、 NaOH 和 KOH 电解液中不同电流密度下的恒流充放电曲线(GCs). 由图4可见, K-MnO_2 电极在3种电解液中的GCs都出现了明显的充放电平台, 且其平台电压与所对应电解液的CVs氧化还原峰电压值一致. 由图4还可看出, 随着电流密度的增大, 放电平台减弱和放电时间减少, 这是因为大电流下充放电时, 电解质离子来不及发生氧化/还原反应和嵌

入/脱嵌反应, 在电化学反应中降低了电极材料的利用率^[15]. 对比图4(a)、图4(b)和图4(c) 容易发现 K-MnO_2 电极在这3种电解液都具有快速充电的特点, 但是, 在同一电流密度下放电时间长短和放电平台强弱关系依次为 $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$, 这表明由GC曲线所得电极材料的比电容大小关系依次为 $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$, 这与循环伏安曲线所得结论是一致的. 下面就 K-MnO_2 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的其他电化学性能作进一步研究.

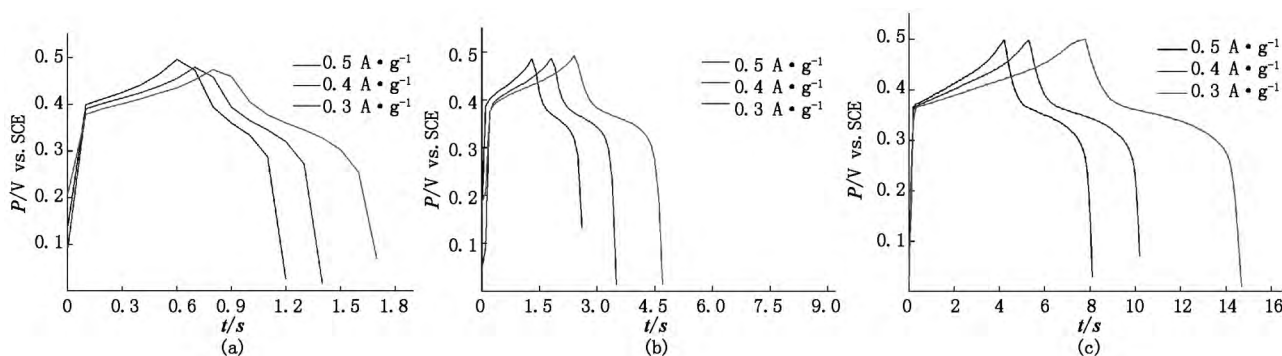


图4 K-MnO_2 材料在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH (a)、 NaOH (b) 和 KOH (c) 电解液中的恒流充放电曲线

2.3.3 交流阻抗性能、漏电流和循环性能 交流阻抗是衡量材料电化学性能的一个重要测试技术,图 5(a) 是 K-MnO₂ 电极在 100 和 600 个循环后的交流阻抗图谱,由图 5(a) 可知,曲线与 Z' 轴的截距接近零点,说明该材料的等效串联电阻(ESR) 很小(0.33 Ω);曲线部分中倾斜直线的斜率大于 1,表明在电极反应过程中材料不仅表现出由扩散控制的 Warburg 阻抗特性,而且体现出电容特性^[16]. 另外,经 100 和 600 个循环后的交流阻抗图谱曲线基本重合,这意味着该 K-MnO₂ 电极在 KOH 电解液中具有较好的循环稳定性. 漏电流也是衡量材料电化学性能的一个重要参考指数,在理想情况下,电极材料的漏电流为零,但是,实际过程中由于电解液和电极材料电阻及其所带的官能团等原因,一般会趋于一个

稳定值^[17-18]. 图 5(b) 是 K-MnO₂ 电极的漏电流曲线,在恒定电压下放电 500 s 后电流趋于稳定,漏电流值约为 0.048 mA,这说明该电极材料性能较好,较稳定. 循环稳定性是衡量材料电化学性能的另一重要参考指数,图 5(c) 是 K-MnO₂ 电极在扫描速率为 100 mV \cdot s⁻¹ 时的循环 600 次的循环伏安曲线,从图 5 清晰可见,在 600 次循环前后曲线形状与面积基本保持不变;根据材料的比电容与 CV 曲线所围面积具有正比定量关系,可知材料比电容在 600 次循环前后保持恒定,这意味着该材料在 KOH 电解液中具有较好的稳定性和可逆性,这与交流阻抗谱所得结论是一致的.

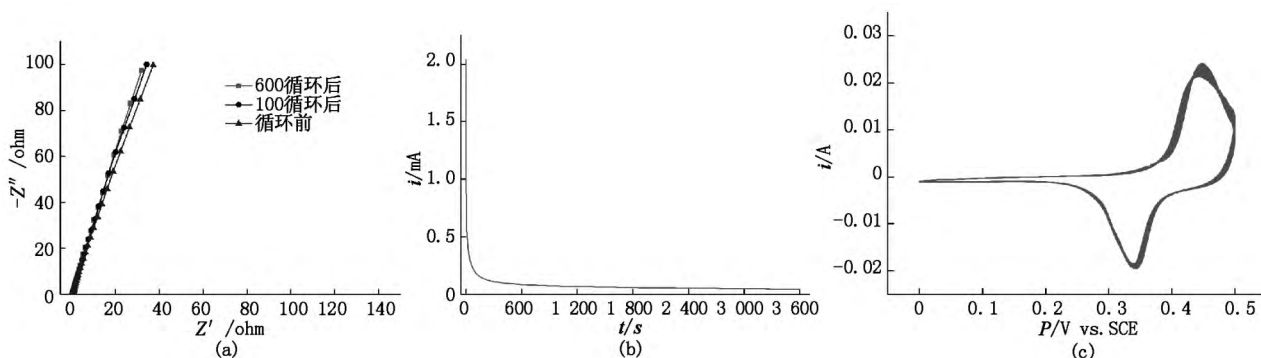


图 5 (a) K-MnO₂ 电极在 100 和 600 个循环后的交流阻抗图谱; (b) K-MnO₂ 电极的漏电流曲线;
(c) K-MnO₂ 电极在扫描速率为 100 mV \cdot s⁻¹ 时的 600 次循环伏安曲线

3 结论

在冰水条件下,以 KMnO₄、KOH 和 MnCl₂ 为原料,采用液相化学共沉淀法制备了 δ -MnO₂ 宿主,进而采用水热沉积法,以 KOH 为嵌入离子源,制备了纳米结构的 K-MnO₂ 嵌入化合物;K-MnO₂ 在 1 mol \cdot L⁻¹ KOH 电解液中发生了协同作用的氧化-还原反应和嵌入-脱嵌反应,从而提供了氧化-还原“赝”电容和嵌入-脱嵌“赝”电容,还表现出良好的循环稳定性和可逆性. 因此,该 K-MnO₂ 嵌入化合物或许是超级电容器潜在的一种电极材料.

4 参考文献

- [1] Largeot C, Portet C, Chmiola J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(9): 2730-2731.
- [2] 朱杨军, 谭军艳, 于峰, 等. 无定型 MnO₂ 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.

- [3] Zhang Qifeng, Uchaker E, Candelaria S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [4] Hall P J, Mirzaei M, Fletcher S I, et al. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance [J]. Energy Environ Sci, 2010, 3(9): 1238-1251.
- [5] Wang Guoping, Zhang Lei, Zhang Jiujun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797-828.
- [6] Jiang Hao, Ma Jan, Li Chunzhong. Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes [J]. Adv Mater, 2012, 24(30): 4197-4202.
- [7] Naoi K, Naoi W, Aoyagi S, et al. New generation “nanohybrid supercapacitor” [J]. Accounts Chem Res, 2013, 46(5): 1075-1083.
- [8] Liu Yu, Zhang Baihe, Wen Zubiao, et al. Nanostructured intercalation compounds as cathode materials for supercapacitors [J]. Pure Appl Chem, 2014, 86(5): 593-609.
- [9] 万厚钊, 廖灵, 徐葵, 等. MnO₂ 基超级电容器电极材料 [J]. 化工学报, 2013, 64(3): 801-813.
- [10] Ghodbane O, Pascal J L, Favier F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemi-

- cal supercapacitors [J]. ACS Appl Mater & Interfaces, 2009, 1(5): 1130-1139.
- [11] Shen Xiaofei, Ding Yunshuang, Liu Jia, et al. Control of nanometer-scale tunnel sizes of porous manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials [J]. Adv Mater, 2005, 17(7): 805-809.
- [12] Qu Qunting, Wang Bin, Yang Lichun, et al. Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li₂SO₄, Na₂SO₄ and K₂SO₄ electrolytes [J]. Electrochem Commun, 2008, 10(10): 1652-1655.
- [13] 朱杨军, 代芳, 谭军艳, 等. OMS-5 型纳米 MnO₂ 电极材料的制备与电化学性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2016, 39(2): 33-37.
- [14] Qu Qunting, Zhang Peng, Wang Bin, et al. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(31): 14020-14027.
- [15] 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.
- [16] 闻斌, 魏双, 施展, 等. 稻壳多孔碳材料的电容性能及模型计算 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 674-678.
- [17] 朱杨军, 代芳, 谭军艳, 等. 1.7 V 活性炭基 K₂SO₄ 水系超级电容器 [J]. 复旦大学学报: 自然科学版, 2015, 54(5): 635-641.
- [18] 孙现众, 张熊, 张大成, 等. 活性炭基 Li₂SO₄ 水系电解液超级电容器 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 367-372.

The Preparation and Electrochemical Performance of Nanostructured K-MnO₂ Intercalation Compound

DAI Fang¹, ZHU Yangjun^{1,2}, LI Ping², YU Min², SUO Xiaoyan², ZHANG Lei^{2*}, WEN Zubiao²

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive & Control, Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi 330099, China;

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

Abstract: In this paper, layered δ -MnO₂ host was synthesized with liquid chemical coprecipitation method by using KMnO₄, KOH and MnCl₂ reactants at 0 °C. Nanostructured K-MnO₂ intercalation compound was prepared by hydrothermal method treated the mixture of δ -MnO₂ as host and KOH as intercalation ion source at 180 °C for 2 day. X-ray diffraction, scanning electron microscopy were used to investigate crystal structure, morphology of the K-MnO₂ intercalation compounds, respectively. The electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy, etc. The results show that nanostructured K-MnO₂ intercalation compound presents the synergistic effects of oxidation-reduction reaction and insertion-deinsertion reaction in 1 mol · L⁻¹ KOH, NaOH and LiOH electrolyte, and the specific capacitance of K-MnO₂ is in the order of KOH > NaOH > LiOH at same scan rate or current density, respectively. Exhibiting excellent 600-cycle charge-discharge in 1 mol · L⁻¹ KOH electrolyte, which indicate that the as-prepared K-MnO₂ intercalation compound would be as a promising cathode materials for aqueous hybrid supercapacitors.

Key words: K-MnO₂; intercalation compound; electrode material; insertion-deinsertion reaction; supercapacitor

(责任编辑: 刘显亮)