

MnO₂/竹炭超级电容器电极材料的性能

宁 雯¹ 陈晓红^{1*} 宋怀河¹ 岳永德²

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘 要: 采用机械球磨法将竹炭和 MnO₂ 按不同比例复合, 得到一系列不同配比的 MnO₂/竹炭电容器电极复合材料, 对其进行扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD) 和热重分析 (TG-DSC), 并进行循环伏安和电化学充放电测试。结果发现, 当 MnO₂ 在复合材料中的质量分数为 1% 时, 电极比容量可以达到 338 F/g, 100 次循环后维持在 260 F/g, 显示很好的电化学性能。

关键词: 竹炭; MnO₂; 超级电容器

中图分类号: TM53; TM911

引 言

超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的储能器件, 比容量是传统电容器的 20 ~ 200 倍, 比功率一般大于 1000 W/g, 循环寿命大于 10⁵ 次, 具有高的比功率, 同时兼有电池的高比能量^[1]。根据储能电能机理的不同, 超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第准电容器 (又称赝电容)。双电层电容器的电极材料主要是多孔炭材料, 如活性炭, 炭气凝胶, 碳纳米管, 炭黑等。它们作为电极材料具有循环寿命好的优点, 但是比容量偏低。法拉第准电容器的电极材料主要是金属氧化物, 如, 二氧化铷, 二氧化钨, MnO₂ 等, 这类电容器具有容量高的特点, 但在充放电过程中由于发生法拉第电子转移, 循环性能差^[2]。

为了充分利用材料在电容器方面的优势, 复合材料的开发成为目前人们研究的热点, 其中金属氧化物与碳材料的复合成为热点之一^[3]。金属氧化物中氧化钨具有较好的电化学性能, 但资源有限, 价格昂贵。MnO₂ 不仅避免了这些缺点, 又具有和氧化钨一样的高比容量, 因此 MnO₂ 逐渐替代氧化钨, 将其与炭材料复合得到的复合材料在超级电容器中

具有更广阔的应用前景^[4]。刘献明等^[5]通过化学共沉淀方法制备了 MnO₂/C 超级电容器复合电极材料。Li 等^[6]制备了 MnO₂ 和炭气凝胶复合材料。Xie 等^[7]制备了 MnO₂/多壁炭纳米管复合电极材料。Lei 等^[8]制备了 MnO₂ 和中孔炭的复合电极材料。

竹炭作为一种炭材料, 来源于可再生的生物质原材料——竹子, 具有资源丰富, 制备简单, 导电性好, 比表面积大, 富含中孔等特点, 竹炭与 MnO₂ 按不同比例机械复合可以制备一系列复合材料, 将其用于超级电容器电极材料十分有利于提高竹材的附加值。本文使用 SEM 和 XRD 研究复合材料的形貌和晶型, 并对其进行热重分析的基础上, 重点考察了复合材料在 30% 浓度的 KOH 水溶液中的电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MnO₂, 分析纯, 粒度为 10 μm 左右, 广东汕头市西陇化工厂生产, 使用前在马弗炉中 400 ℃ 煅烧 2 h; 天然石墨, 市售; 竹炭粉 (BC), 浙江富来森中竹科技股份有限公司生产, 由毛竹锯断烧制加工而成, 竹炭灰分含量 5.84%, 对竹炭进行 N₂ 吸脱附表征, 其比表面积和孔分布如表 1。

1.2 MnO₂/竹炭电极材料的制备

将 MnO₂ 按质量分数 0, 1%, 20%, 80%, 100% 与竹炭混合, 球磨 5 h 得到复合电极材料, 过 30 μm 筛, 分别记为 BC, 1% MnO₂/BC, 20% MnO₂/BC, 80%

收稿日期: 2009-50-20

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2008BADA9B05)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Chenxh@mail.buct.edu.cn

MnO_2/BC 和 MnO_2 。将复合材料、导电剂石墨按质量比 70:20 混合均匀,加入几滴乙醇分散 0.5 h,然后加入聚四氟乙烯作为粘结剂压制成片,在 100 °C 下干燥 2 h,接着压制在直径为 1.5 cm 的泡沫镍圆片上。

表 1 竹炭的比表面积和孔分布

Table 1 The specific surface area and pore structure of bamboo carbon

比表面积 $S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$			孔容 $V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		$D_{av}/$ nm
总孔	微孔	中孔	总孔	微孔	
1722	1398	183	0.85	0.66	1.97

1.3 MnO_2 /竹炭的表征与测试

NOVA4200e 型比表面及孔隙度分析仪进行 N_2 吸脱附测试。日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析测试,以 CuK_α 为射线源,波长为 1.5406 Å。S-4700 型号高分辨扫描电镜进行形貌测试。TG-DSC 测试在 STA449C 型测试仪上进

行,使用空气气氛,升温速度为 10 °C/min。

采用三电极体系, Hg/HgO 作为参比电极,镍网作为辅助电极,电解液为 30% 质量分数的 KOH 溶液,在 LANDCT2001A 型充放电测试仪上进行电化学充放电测试,在 CHI660B 型 CHI 电化学工作站进行循环伏安测试,电压范围在 0.01 ~ 0.9 V。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 /竹炭的微观形貌

图 1 为不同配比的 MnO_2 和竹炭复合材料的扫描电子显微镜图片。从图 1(a) 可以看出,BC 为矿石型不规则颗粒。从图 1(e) 可以看出, MnO_2 为微米级球形颗粒。从图 1(b), (c), (d) 看出, MnO_2 分散在 BC 表面和周围,有的 MnO_2 颗粒分散在竹炭颗粒与颗粒之间,有的颗粒沉积在 BC 表面,由于颗粒较小而团聚。 MnO_2 是一种半导体材料,具有低的导电性,如果将其均匀分散在电导率高的竹炭表面和孔洞中,是一种理想的电容器电极材料^[7]。

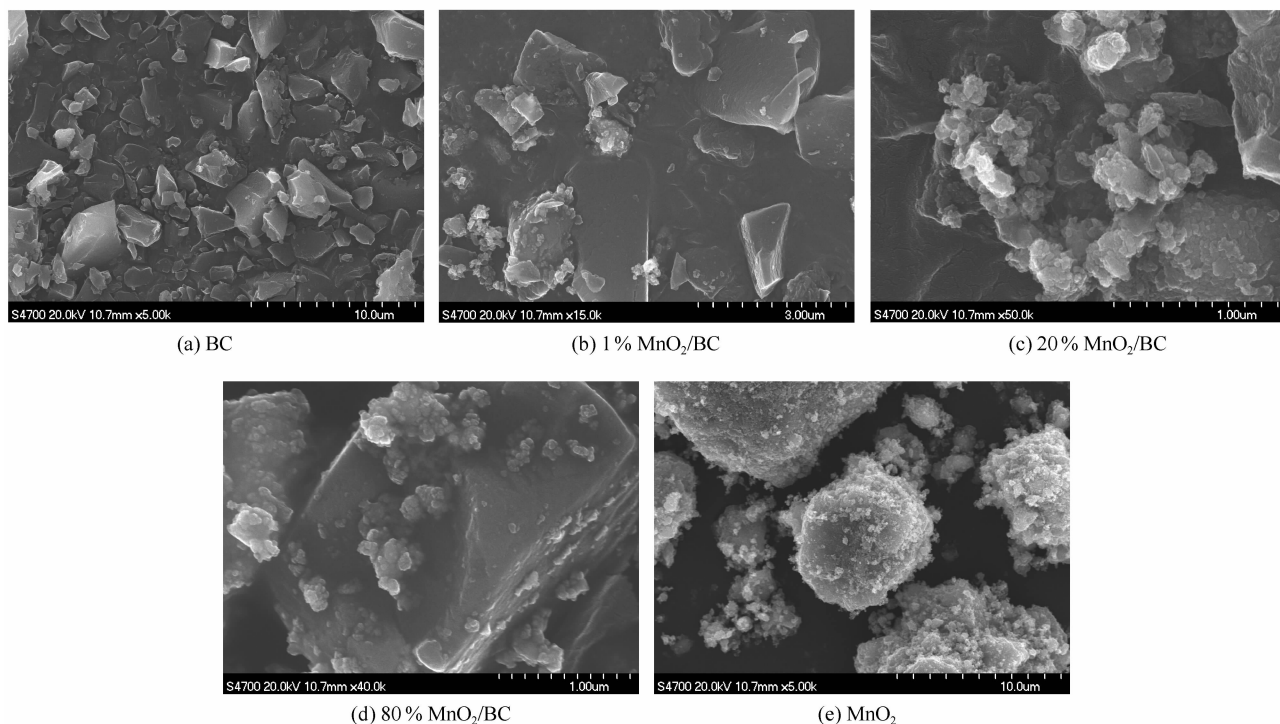


图 1 不同配比的 MnO_2 /竹炭的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of MnO_2 /bamboo carbon composites with different amounts of MnO_2

2.2 MnO_2 /竹炭的晶体结构

图 2 为不同配比的 MnO_2 和竹炭复合材料的 XRD 图。从图 2 可以看出,竹炭为典型的无定形炭结构, MnO_2 对应的峰较宽化,也呈现无定形结构,

主要为 $\beta\text{-MnO}_2$ ^[8],这种无定型结构便于离子进出,有利于能量的储存。而且不同比例的复合材料 XRD 图很相似,竹炭的不同比例加入也并未影响复合材料中 MnO_2 的结构。 MnO_2 的无定形化能使

MnO_2 本身具有高的比容量,也可以分散到炭材料的孔道中提高比容量。

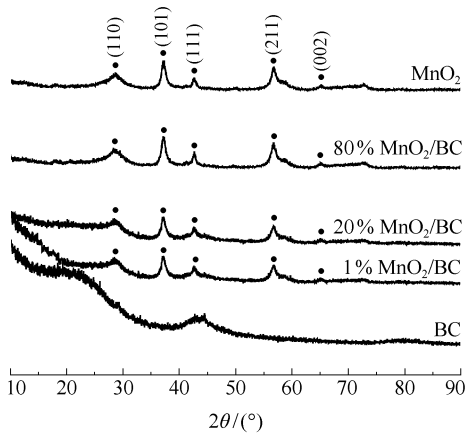


图 2 不同配比的 MnO_2 /竹炭的 XRD 图

Fig. 2 XRD curves of MnO_2 /bamboo carbon composites with different amounts of MnO_2

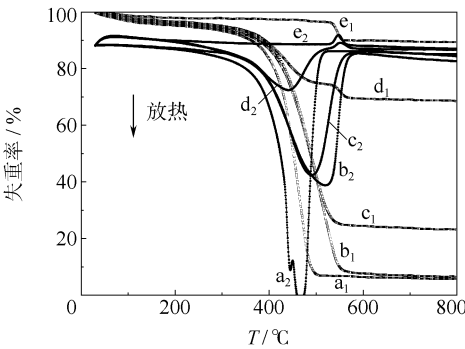
2.3 MnO_2 /竹炭的热性能

图 3 考察了不同配比的 MnO_2 和竹炭复合材料的热稳定性。从图 3 中 a_1 曲线可以看出,BC 在接近 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 开始燃烧, a_2 曲线对应一个放热峰,最后剩余 5% 左右的一些杂质。从 e_1 曲线可以看出, MnO_2 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个明显的失重,失重为 10% 左右,恰好对应 MnO_2 释放出氧生成 Mn_3O_4 所损失的相对质量,此反应为吸热反应。从 d_1 曲线看到有两个失重平台,分别对应于其中竹炭 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应和 MnO_2 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重,在 d_2 曲线上对应一个放热峰与一个吸热峰。而 b_1 和 c_1 曲线的两个平台由于 MnO_2 含量比较少而重合。可见 MnO_2 和竹炭复合材料呈现较高的热稳定性。

2.4 MnO_2 /竹炭的电化学性能

2.4.1 不同 MnO_2 含量下的充放电测试

将不同 MnO_2 含量的复合材料电极分别在电流为 1 mA 时进行电化学充放电测试,结果如表 2 所示。纯的竹炭电极首次循环比容量为 279 F/g ,在充放电循环 100 次后比容量稳定在 205 F/g ,此时的电容完全是双电层电容。 MnO_2 质量分数为 1% 时,首次循环比容量达到 338 F/g ,100 次循环后仍然保持在 260 F/g ,比纯的竹炭电极比容量高出 25% 以上。当 MnO_2 比例为 80% 时,首次循环比容量高达 468 F/g ,但 100 次循环后比容量只有 50 F/g ,衰减迅速。复合电极的电容包括竹炭所产生的双电层电容以及 MnO_2 产生的氧化还原反应法拉第电容。添加



a—BC; b—1% MnO_2 /BC; c—20% MnO_2 /BC; d—80% MnO_2 /BC; e— MnO_2 ; 下标:1—TG; 2—DSC

图 3 不同配比的 MnO_2 /竹炭的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of MnO_2 /bamboo carbon composites with different amounts of MnO_2

MnO_2 的竹炭基复合材料比纯竹炭的首次循环比容量高,但稳定后低。对于 MnO_2 的还原过程,大多数学者倾向质子-电子理论,包括初级和次级还原过程。首先 Mn^{4+} 被 Mn^{3+} 代替,形成水锰石 MnOOH 。接着 MnOOH 发生歧化反应和固相质子扩散,使 MnOOH 一部分被氧化为 MnO_2 ,一部分被还原为 Mn^{2+} ,这个歧化反应很容易发生,而其逆反应则很难进行。另外由于 Mn^{2+} 的生成,造成 MnO_2 的损失^[9],最后只有竹炭起作用。而且对于 MnO_2 为同一质量分数的竹炭基复合材料,随着电流的增大,比容量呈下降趋势,这是由于电解质离子在竹炭微孔中迁移速率较慢。当以小电流充放电时,电解质离子有足够的时间渗透到竹炭孔道中,竹炭比表面积利用率较高,比容量大;相反,当以大电流充放电时,竹炭微孔得不到充分利用,降低比表面积利用率,比容量小。

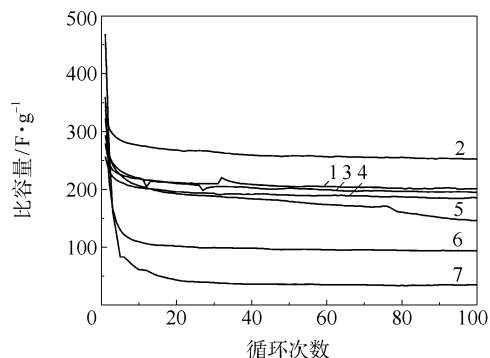
表 2 比容量与 MnO_2 质量分数的关系

Table 2 The relationship between the specific capacitance of MnO_2 /bamboo carbon composites and amount of MnO_2

$w(\text{MnO}_2)/\%$	比容量/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	
	首次	稳定
0	279	205
1	338	260
5	293	200
20	256	190
40	323	150
60	360	94
80	468	50

2.4.2 不同配比的 MnO_2 /竹炭的循环性能

图4为1 mA电流下不同配比的 MnO_2 和竹炭复合材料的循环曲线,很明显地看出随着 MnO_2 添加比例的增加,复合材料电极的稳定比容量减少,其中5% MnO_2 /BC,20% MnO_2 /BC,40% MnO_2 /BC 复合材料电极的稳定比容量比较相近,当 MnO_2 的比例超过40%以后,复合材料电极的稳定比容量下降得很快,说明 MnO_2 添加过多,电极稳定性变差。



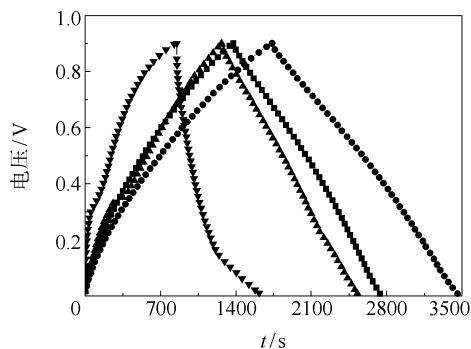
1—BC; 2—1% MnO_2 /BC; 3—5% MnO_2 /BC; 4—20% MnO_2 /BC;
5—40% MnO_2 /BC; 6—60% MnO_2 /BC; 7—80% MnO_2 /BC

图4 1 mA 电流下不同配比的 MnO_2 /竹炭的循环曲线

Fig. 4 Cycle curves of MnO_2 /bamboo carbon composites with different amounts of MnO_2 with a current of 1 mA

2.4.3 不同配比的 MnO_2 /竹炭充放电性能

图5为不同配比的 MnO_2 和竹炭复合材料在1 mA下的第10次充放电曲线。BC的充放电曲线呈典型的三角形对称结构,电压与时间成良好的线性关系,表现为良好的双电层电容特性。随着 MnO_2



■BC; ●1% MnO_2 /BC; ▲20% MnO_2 /BC; ▼80% MnO_2 /BC

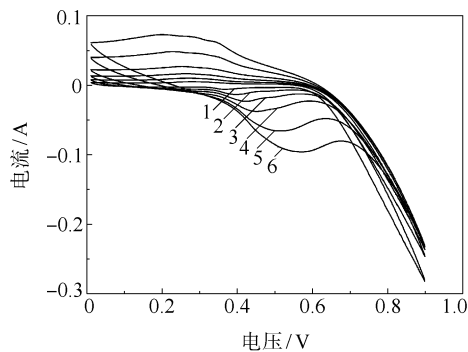
图5 1 mA 电流下不同配比的 MnO_2 /竹炭的第10次充放电曲线

Fig. 5 The tenth charge and discharge curves of MnO_2 /bamboo carbon composites with different amounts of MnO_2 with a current of 1 mA

含量的增加,放电曲线弯曲,主要是复合材料中 MnO_2 在充放电过程中发生氧化还原反应,表现为赝电容与双电层电容的结合。并且可以看到,1% MnO_2 /BC 放电时间最长,这与前面的比容量高是相对应的。 MnO_2 部分复合到炭材料的表面以及聚集在炭材料的孔径中,两者紧密均匀接触,增大了有效接触面积和活性点,有利于电子的传输和离子的扩散,但是 MnO_2 过多,会堵塞炭材料的孔,减小有效接触面积,所以 MnO_2 与炭复合的比例是一个重要的研究。

2.4.4 MnO_2 /竹炭的循环伏安测试

图6为1% MnO_2 /BC 复合材料的循环伏安曲线。由图6可以看到阳极和阴极的反应很对称,在0.35~0.4 V之间对应1个较平滑的还原峰,在0.4~0.5 V之间对应1个氧化峰,对应于 MnO_2 的氧化还原反应。随着扫描速率的增加,循环伏安曲线逐渐向外扩张,氧化还原峰也越明显。



1—2 mV/s; 2—5 mV/s; 3—10 mV/s; 4—20 mV/s; 5—50 mV/s;
6—100 mV/s

图6 1% MnO_2 /BC 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of a 1% MnO_2 /bamboo carbon electrode at different scan rates

3 结论

竹炭与 $\beta\text{-MnO}_2$ 机械球磨法制得的复合材料在超级电容器中呈现良好的电化学性能。当 MnO_2 占复合材料质量分数为1%时,电极比容量可以达到338 F/g,100次循环后可以维持在260 F/g。

参考文献:

- [1] 肖超,唐斌,吴孟强,等. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2007, 40(1): 44-47.
Xiao C, Tang B, Wu M Q, et al. Research progress of supercapacitor electrode materials[J]. Insulating Materi-

- als, 2007, 40(1): 44–47. (in Chinese)
- [2] 陈新丽, 李伟善. 超级电容器电极材料的研究现状与发展[J]. 广东化工, 2006, 33(7): 52–55.
Chen X L, Li W S. Current research situation and development of electrode materials for supercapacitors [J]. Guangdong Chemical Industry, 2006, 33(7): 52–55. (in Chinese)
- [3] 巢亚军, 原鲜霞, 马紫峰. 复合材料在超级电容器中的应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(6): 1110–1114.
Chao Y J, Yuan X X, Ma Z F. Application progress on composite materials for electrochemical capacitors [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(6): 1110–1114. (in Chinese)
- [4] 黎小辉, 黎运宇, 甘卫平, 等. 超级电容器氧化物电极材料的研究进展[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16(1): 62–66.
Li X H, Li Y Y, Gan W P, et al. Recent advances of oxide electrode materials of supercapacitor [J]. Journal of GuangDong Non-Ferrous Metals, 2006, 16(1): 62–66. (in Chinese)
- [5] 刘献明, 张校刚, 王永刚, 等. 超级电容器复合材料 MnO_2 /活性炭的研究[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 550–552.
Liu X M, Zhang X G, Wang Y G, et al. Study on MnO_2 /activated carbon as composite electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34(5): 550–552. (in Chinese)
- [6] Li J, Wang X Y, Huang Q H, et al. A new type of $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /CRF composite electrode for supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 1501–1505.
- [7] Xie X F, Gao L. Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method [J]. Carbon, 2007, 45: 2365–2373.
- [8] Lei Y, Fournier C, Pascal J L, et al. Mesoporous carbon-manganese oxide composite as negative electrode material for supercapacitors [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110: 167–176.
- [9] 杨慧. 二氧化锰的制备及超级电容器性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006.
Yang H. Preparation of manganese dioxide and investigation on the performance of supercapacitor [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2006. (in Chinese)

Study of MnO_2 /bamboo-based activated carbon composites as electrode materials for supercapacitors

NING Luan¹ CHEN XiaoHong¹ SONG HuaiHe¹ YUE YongDe²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: A series of MnO_2 /bamboo-based activated carbon composites with different MnO_2 contents were prepared by a mechanical milling method and investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry-differential scanning calorimetry. Cyclic voltammetry and constant current charge-discharge tests were also carried out. The specific capacitance of the composite containing 1% MnO_2 reached a maximum of 338 F/g and retained a value of 260 F/g after 100 charge-discharge cycles. The excellent electrochemical performance shows that the materials have potential applications in supercapacitors.

Key words: bamboo-based activated carbon; manganese dioxide; supercapacitor