

由碳还原 KMnO_4 制备氧化锰/碳超级电容材料

田艳红 王海滨

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘要: 以碳粉为还原剂,在酸性条件下与 KMnO_4 反应制备了粉末状氧化锰/碳复合材料,研究了碳还原剂种类(活性炭、石墨化中间相碳微球和膨胀石墨)以及镍、钴、钨离子对制备的氧化锰/碳粉末结构及电化学性能的影响。采用 X-衍射技术和扫描电子显微镜(SEM)分析了氧化锰/碳的结晶结构及表面形态。结果表明,活性炭具有较强的还原能力,氧化锰/碳材料具有良好的电化学电容行为,其中以活性炭为还原剂制备的氧化锰/碳具有较高的电容量,质量比容量达到 117 F/g,掺杂镍、钴后质量比容量达到 185 F/g。

关键词: 超级电容器; 氧化锰/碳; 循环伏安

中图分类号: O646.21

二氧化锰是研究较多又很有潜力的超级电容器电极的候选材料,其制备方法一般是电化学沉积法^[1-3]和化学沉积法。用化学沉积法易于大批量制备产品,更具有实际应用价值。化学沉积法的研究大部分集中在采用低价锰还原 KMnO_4 的方法上^[4-5],以碳为还原剂制备二氧化锰的研究不多。Wu等^[6]以石墨为还原剂,将石墨片插入酸性 KMnO_4 水溶液中,在石墨片上沉积出锰氧化物薄膜,并表现出很好的准法拉第电容特性。但石墨的结晶程度较高,还原能力弱,所以,本文采用了结晶程度相对低的活性炭为还原剂,作为对比又选择了石墨化中间相碳微球(MCMB)和膨胀石墨(FG),研究了3种结晶程度不同的碳材料与酸性 KMnO_4 的反应能力,制备了高转化率的粉末状氧化锰/碳复合材料,并通过在反应体系中引入镍、钴和钨离子,显著提高了氧化锰/碳的放电容量。

1 实验部分

1.1 主要原材料和试剂

KMnO_4 和 H_2SO_4 均为分析纯,北京化工厂;活性炭,山东溧阳活性炭联合加工厂;膨胀石墨(FG),青岛平度市华东石磨加工厂,HD-8型;中间相碳微球 MCMB,上海杉杉科技有限公司,G15型。

收稿日期: 2006-05-18

基金项目: 国家“863”计划(2001AA501234)

第一作者: 女,1969年生,副教授

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

1.2 MnO_2 /碳复合材料的制备

将一定量的活性炭与 0.4 mol/L 的 H_2SO_4 溶液混合,然后滴加 0.2 mol/L KMnO_4 水溶液,控制滴加速度,同时进行强烈搅拌,反应持续 4 h。反应完成后,离心分离并用去离子水洗涤至 pH 值约为 7.0,于烘箱中 60 °C 烘 1 h 及 110 °C 烘 2 h 左右,产物记为 MnO_2/AC (MnO_2 质量分数为 85%)。用 MCMB 和膨胀石墨替代活性炭进行上述反应,产物分别记为 MnO_2/MCMB (MnO_2 的质量分数为 14%)、 MnO_2/FG (MnO_2 的质量分数为 28%)。在 AC 反应体系中分别按 $n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) = 10 : 1$ 、 $n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 10 : 1 : 1$ 和 $n(\text{Mn}) : n(\text{Er}) = 10 : 1$ 添加 NiSO_4 、 CoSO_4 和 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$,产物记为 $\text{MnO}_2\text{-Ni}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2\text{-Ni-Co}/\text{AC}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Er}/\text{AC}$ 。

1.3 MnO_2 /碳的结构表征

用英国 Cambridge Stereoscan-250 MK3 型扫描电子显微镜(SEM)观察产物的表面形态。采用理学 D/Max2500vb 型 X-射线衍射仪(辐射源为 Cu K α , $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)分析产物的微观结晶结构。

1.4 电化学测试

将氧化锰/碳、乙炔黑与粘结剂按质量比 80 : 10 : 10 混合,调成糊状,均匀地涂到泡沫镍网上,105 °C 下干燥,在一定压力下压成片,测试电极样品的尺寸为 2.0 cm × 2.0 cm。循环伏安和恒流充放电测试采用 3 电极体系,测试样品为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,辅助电极材料与工作电极相同但面积较大,电解质为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液,电位的扫描范围是 0 ~ +0.9 V (vs. SCE),扫速为 2

mV/s。循环伏安测试仪器为 PAR 263A 恒电位仪 (USA)。恒流充放电测试在 CT2001A 型 LAND 电池测试系统 (武汉金诺电子有限公司) 上进行。

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 /碳的微观形貌

采用扫描电子显微镜对 MnO_2/AC 、 MnO_2/MCMB 、 MnO_2/FG 3 个样品的表面形态进行了观察 (图 1)。从图 1(a) 中可以看到, 反应中使用的活性炭 (AC) 形状不规则, AC 颗粒表面和周围是反应生

成的圆形 MnO_2 , 从放大倍数较大的图 1(b) 中可以看到粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的 MnO_2 颗粒聚集在一起, 颗粒的表面有枝状花纹。实验中使用的 MCMB 形状基本为圆形 (图 1(c)), 与 MnO_2/AC 明显的区别是生成的 MnO_2 较少, 从图 1(d) 中能看到 MCMB 颗粒的表面的 MnO_2 具有同样的花纹结构。从图 1(e) 可发现实验中使用的膨胀石墨为片状, 更大的放大倍数下发现片状膨胀石墨表面形成的 MnO_2 也是具有枝状花纹的。表明 3 种不同种类的碳还原 KMnO_4 后得到的 MnO_2 具有相同的表面枝状形态。

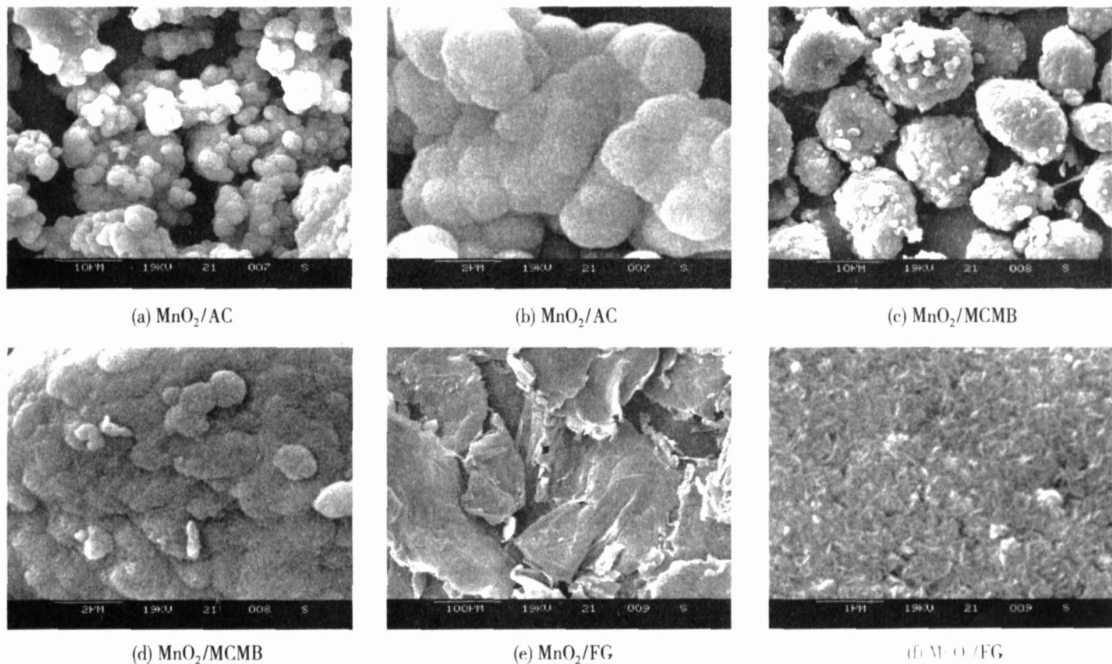
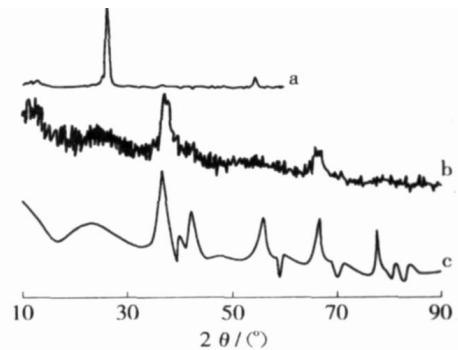


图 1 MnO_2 /碳粉末的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of MnO_2 /carbon powders

2.2 MnO_2 /碳复合材料的结晶性

图 2 是 X-衍射分析结果。实验中采用的 FG 结晶程度很高 (图 2 中谱线 a), 在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处出现了窄而尖的碳 002 面衍射峰, AC 的结晶程度较低 (图 2 中谱线 b), 碳 002 面衍射峰很宽 ($2\theta = 23.2^\circ$)。图 2 的谱线 b 中除了碳的 002 面衍射峰外, $\text{MnO}_2\text{-Ni}/\text{AC}$ 样品在 $2\theta = 36.8^\circ$ 、 55.6° 和 66.4° 出现了衍射峰, 由标准卡片推测为 $\beta\text{-MnO}_2$ 的衍射峰, 表明用碳还原 KMnO_4 并掺杂 Ni 时合成的是 $\beta\text{-MnO}_2$, 从衍射峰强度和宽度上看结晶程度不高。图 2 的谱线 a 中由于样品颗粒较大, XRD 测试只扫到 60° , 在 $2\theta = 36.8^\circ$ 和 54.6° 处也出现了衍射峰, 说明产物也可能是 $\beta\text{-MnO}_2$ 。图 2 的谱线 b 中 $\text{MnO}_2\text{-Ni-Co}/\text{AC}$ 样品的 XRD 谱图中 $2\theta = 54.6^\circ$ 处的衍射峰变弱, 由标



a— MnO_2/FG ; b— $\text{MnO}_2\text{-Ni-Co}/\text{AC}$; c— $\text{MnO}_2\text{-Ni}/\text{AC}$

图 2 MnO_2 /碳复合材料的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of MnO_2 /carbon composite materials
准卡片推知样品中含 $\beta\text{-MnO}_2$, 说明在 Co 和 Ni 两种离子共同掺杂时得到的产物由 $\beta\text{-MnO}_2$ 转变成 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

MnO₂。

实验中还发现,3种碳粉中,以AC反应活性最大,在AC过量的情况下,MnO₂的转化率可达到93%,MCMB和FG的反应活性较低,在本实验条件下转化率分别为7%和13%。产生这样的差别原因可能与3种碳粉的结晶程度不同有关,AC的结晶程度较低,无定形碳较多,容易被KMnO₄氧化,而MCMB和FG的结晶程度较高,无定形碳较少,不易被KMnO₄氧化。

2.3 电化学性能

首先对MnO₂/AC、MnO₂/MCMB、MnO₂/FG 3个样品进行了循环伏安(CV)测试,结果如图3所示。具有电化学电容器行为的材料,其循环伏安扫描的电流-电位(*I-V*)曲线相对于零电流坐标轴为矩形对称状。从图3中可以发现,3个样品的CV曲线基本都为矩形,没有出现氧化还原峰,其中MnO₂/MCMB电极的CV曲线对称性最好,MnO₂/AC的对称性较差,可能与AC孔径尺寸的离散有关。根据CV曲线通过公式(1)^[7]可以计算出电极的质量比电容。

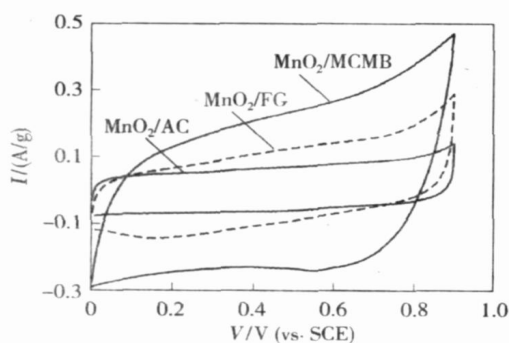


图3 MnO₂/碳电极的CV曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of MnO₂/carbon electrodes

$$C_{CV} = I / \nu m \quad (1)$$

式中 C_{CV} 为电极活性物质的比电容, F/g; I 为平均电流, mA; ν 为扫描速率, mV/s; m 为工作电极活性物质的质量, g。本文选取图3中电压为0.2~0.7 V的平均电流, AC、MCMB和FG的质量都记为活性物质的质量。计算结果见表1, 其中MnO₂/AC的比电容最高, 达到117 F/g。

由于用活性炭还原KMnO₄制备MnO₂的转化率最高, 因此又进一步研究了金属离子对该体系的合成产物的电化学性能影响, 结果见图4、5。从图4中可以看到, 样品中引入Ni离子以后, CV曲线的

对称性得到改善, 但放电容量没有明显提高(见表1)。样品中同时引入Ni、Co离子后, 不仅CV曲线(图5)的对称性得到改善, 同时放电容量也明显提高, 达到185 F/g, 这可能与产物中 γ -MnO₂转变成了 δ -MnO₂有关。样品中引入Er以后, CV曲线在较高电位(相对于饱和甘汞电极约0.7 V和0.65 V)下出现了氧化峰和还原峰(图5), 表明材料的电容特性变差, 导致其放电容量也降低了。

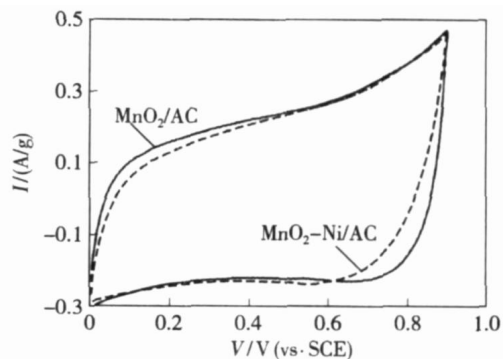


图4 MnO₂/碳电极的CV曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of MnO₂/carbon electrodes

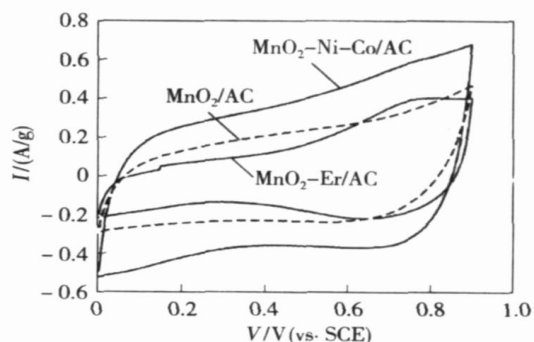


图5 MnO₂/碳电极的CV曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of MnO₂/carbon electrodes

不同样品在150 mA/g下、0~0.7 V(相对饱和甘汞电极)电位范围内的恒流充放电曲线中电压随时间变化基本呈线性关系, 进一步表明本实验方法合成的MnO₂/AC材料具有优良的电容特性。由恒流充放电曲线和公式(2)^[8]计算得到比容量(C_{CP})。

$$C_{CP} = Q / (m \nu) = 3.6 C_{测} / (m \nu) \quad (2)$$

式中 Q 为电容存储的电量, C; $C_{测}$ 为系统测得的容量值, mAh; m 为电极质量, g; ν 为充放电电压区间, V。结果如表1所示。由恒流充放电法得到的材料的比容量比循环伏安法得到的比容量略低。

表 1 MnO_2 /碳电极材料的比容量Table 1 Specific capacitance of MnO_2 /carbon electrodes

样品	C_{CV} / (F/g)	C_{CP} / (F/g)
MnO_2 /AC	117	94
MnO_2 /MCMB	32	
MnO_2 /FG	47	
MnO_2 -Ni/AC	112	85
MnO_2 -Ni-Co/AC	185	
MnO_2 -Er/AC		47

3 结论

(1) 用碳还原 KMnO_4 制备出的粉末状 MnO_2 /碳复合材料具有良好的电化学电容特性。

(2) 碳的结构会影响 MnO_2 的转化率, 在 AC 过量的情况下, MnO_2 的转化率为 93%, MCMB 和 FG 在相同实验条件下的转化率分别为 7% 和 13%。

(3) 活性炭具有较强的还原性, 制备的 MnO_2 /AC 材料具有较高的放电容量, 达到 117 F/g。掺杂 Ni、Co 离子后改善了材料的电容特性, 提高了放电容量。

参考文献:

- [1] CHANG Jengkuei, LIN Changta, TSAI Wenta. Manganese oxide/carbon composite electrodes for electrochemical capacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6:666 - 671.
- [2] JIANG Junhua, KUCEMA K A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47:2381 - 2386.
- [3] PRASAD K R, MINRA N. Electrochemically synthesized MnO_2 -base on mixed oxides for high performance redox supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6:1004 - 1008.
- [4] 唐致远, 耿新, 王占良, 等. MnO_2 的制备及其在电化学电容器中的应用 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(4): 351 - 355.
- [5] 刘献明, 张校刚, 王永刚, 等. 超级电容器复合材料 MnO_2 /活性碳的研究 [J]. *功能材料*, 2003, 34(5): 550 - 552.
- [6] WU Mengqiang, SNOOK G A, CHEN GEORGE Z, et al. Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(5):499 - 504.
- [7] MOMMA T, LIU Xingjiang, OSAKA T, et al. Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60:249 - 253.
- [8] 庄新国. 电化学电容器电极材料的制备及其研究 [D]. 天津: 天津大学, 2001.

Synthesis of manganese oxide/carbon composites by reduction of KMnO_4 with carbon

TIAN YanHong WANG HaiBin

(Institute of Carbon Fibers & Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Manganese oxide/carbon powders have been prepared by reduction of acidic KMnO_4 by carbon. The influence of the type of carbon [active carbon (AC), meso-carbon microbeads (MCMB), and flexible graphite (FG)] as well as the presence of Ni^{2+} , Co^{2+} or $\text{Er}^{2+}/\text{Er}^{3+}$ ions on the structure and electrochemical properties of the resulting manganese oxide/carbon powders was investigated. The structure and surface morphology of the manganese oxide/carbon powders were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was shown that AC has a higher reducing power than either FG or MCMB. Results of CV experiments showed that the manganese oxide/carbon powders possess excellent capacitive properties, with the specific capacitance measured by cyclic voltammograms reaching a maximum of 117 F/g before doping. After doping with Ni^{2+} and Co^{2+} ions, the specific capacitance showed an increased value of 185 F/g.

Key words: supercapacitor; manganese oxide/carbon; cyclic voltammetry