

Hydrothermal Synthesis of Carbon Coating MnO₂ Material and Its Supercapacitive Behavior

Cui Wen^{1,2}, Fu-kui Cheng^{1,2}, Liang-bo Peng^{1,2}, Hong-yu Chen^{1,2,3}, Dong Shu^{1,2,3*}

1 School of Chemistry and Environment, South China Normal University

2 Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, P. R. China;

*3 Key Lab of Technology on Electrochemical Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, 510006, Guangzhou
E-mail: dshu@scnu.edu.cn*

Abstract: Carbon coating MnO₂ material (MnO₂/C) was prepared by hydrothermal method and its supercapacitive behavior was studied in this paper. The structure and surface morphology of the MnO₂/C were studied by X-ray diffraction patterns (XRD) and scanning electron microscopic (SEM) photographs. The capacitance and stability of this composite were investigated by cyclic voltammetry (CV) and constant current charge-discharge cycling (CD). The electrical conductivity and specific capacitance of MnO₂ increase and its cycling stability improves after carbon coating.

Keywords: supercapacitor; Carbon coating; MnO₂; hydrothermal

水热法制备炭包覆 MnO₂ 电极材料及其赝电容行为

文萃^{1,2}, 程福奎^{1,2}, 彭亮波^{1,2}, 陈红雨^{1,2,3}, 舒东^{1,2,3*}

1. 华南师范大学化学与环境学院, 510006, 广州

2. 广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 510006, 广东 广州;

3. 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 510006, 广州

E-mail: dshu@scnu.edu.cn

摘要: 本文采用水热法制备炭包覆电解 MnO₂(EMD)电极材料。通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对所制备材料的结构和形貌进行了表征, 并通过循环伏安 (CV) 和恒流充放电 (CD) 测试了该材料在 0.1M Na₂SO₄ 溶液中的赝电容行为, 结果表明炭包覆后 EMD 导电性能提高, 材料具有高比电容、高导电性和长循环寿命等特性, 适合作为超级电容器电极材料。

关键词: 超级电容器; 炭包覆; 二氧化锰; 水热反应

1 引言

超级电容器因其具有比功率高、充放电速度快、循环寿命长的特点, 越来越受到国内外学者的关注^[1]。MnO₂ 来源丰富, 是常用的超级电容器电极材料。电解 MnO₂(EMD)是目前最常用的商品电池材料, 但由于其为 γ 结晶态, 赝电容较低, 可能因为结晶态, 且在电极中和炭结合不够紧密, 导电性能不好, 因而影响其赝电容行为。炭材料具有优良的导电性, 通过在电解 MnO₂(EMD)表面包覆一层炭材料可以提高电解 MnO₂(EMD)导电性能。近年来, 许多学者致力于对水热碳化的研究^[2,3], 因为利用水热法进行碳化, 具有反应条件温和 (温度 $\leq 200^\circ\text{C}$) 且操作简单等优点。用于水热的碳化的碳源主要是植物和碳水化合物, 它们来源

广泛, 价格低廉且可再生。本文以 EMD 和葡萄糖的水溶液的混合物为反应液, 在 180 $^\circ\text{C}$ 下进行水热反应, 该反应在低温下进行不会改变 MnO₂ 的本征特性, 同时由于炭化前有有机前驱体和 MnO₂ 充分混合, 炭化后 MnO₂ 材料和炭可以在分子水平混合, 可望改善 EMD 的导电性与赝电容性能。

2 实验

2.1 电极材料及电极的制备

按质量比 4: 1 称取 4g EMD 和 1g 葡萄糖分别加入 50mL 蒸馏水中, 充分搅拌, 使葡萄糖溶解, 使 EMD 分散均匀, 再将葡萄糖溶液和 EMD 悬浊液倒入到 120mL 高压水热反应釜中, 再磁力搅拌半小时, 使其

混合均匀,然后在 180℃下高压水热反应 20h。自然冷却后经洗涤、干燥、研磨得到炭包覆过的 EMD (EMD/C)电极材料。将包覆材料与石墨、乙炔黑、PVDF 按质量比为 80: 10: 5: 5 的比例进行涂片,采用不锈钢网做集流体。

2.2 形貌及电化学表征

材料结构表征采用 D/MaxIII A 型 X 射线衍射仪 (XRD)。电化学表征采用 CHI620C 电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行循环伏安(CV)和恒流充放电测试(CD)。测试以 0.1M 的 Na_2SO_4 溶液做电解液,采用三电极体系,炭包覆 EMD 材料涂片做工作电极,碳棒做对电极,饱和甘汞电极做参比电极。

2.3 样品 MnO_2 含量测定

利用草酸溶液能溶解 MnO_2 而不溶解炭的性质,将样品溶于过量的草酸溶液中,再进行抽滤、洗涤、干燥,最后用差量法计算样品 MnO_2 含量。

3 结果与讨论

3.1 XRD 测试

EMD 本身为结晶态,且其比电容比较低。图 1 是 EMD 水热包覆前后的 XRD 对比图,由图可以看出,经水热包覆后,EMD 的晶型发生了改变。由后面的电化学测试结果可知,水热反应后的 EMD 具有更高的比电容和更好的循环性能。说明经水热后 MnO_2 的晶型更适合做超级电容器的电极材料。

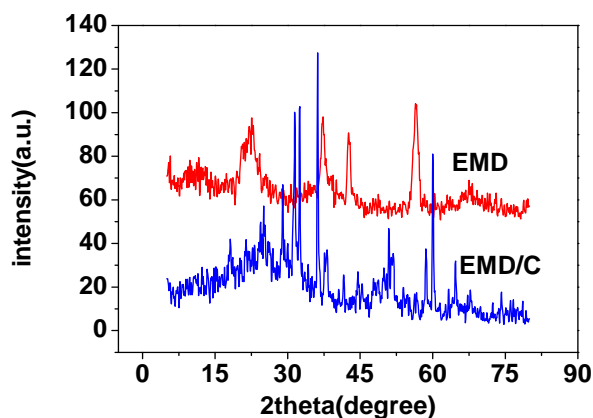


Fig.1 XRD patterns of the samples

图 1.样品的 XRD 图谱

3.2 电化学性能测试

图 2 是 EMD 水热包覆前后样品在 0.1M Na_2SO_4

电解液中 1mV/s 扫速下的循环伏安曲线对比图。由图中曲线可以看出,经水热包覆后曲线接近矩形,且析氢电位负移,表明包覆后该材料更适合做超级电容器电极材料。且在此扫速下 EMD 的比电容是 45F/g 而 EMD/C 的比电容达到了 114F/g。

图 3 是 EMD 水热包覆前后样品在 0.1M Na_2SO_4 电解液中 0.25A/g 电流密度下的恒流充放电曲线对比图。从图中曲线可以看出 EMD/C 的对称性明显优于 EMD 的对称性,说明 EMD/C 具有更高的库仑效率和更理想的电容性能。

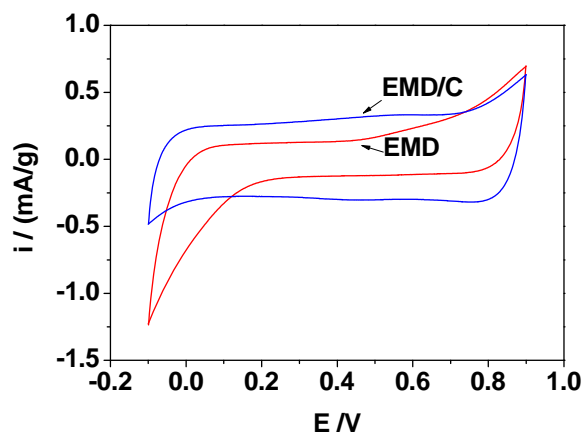


Fig.2 Cyclic voltammetry tests at 1mVs^{-1} in 0.1M Na_2SO_4

图 2.样品在 0.1M Na_2SO_4 中 1mV/s 扫速下的 CV 图

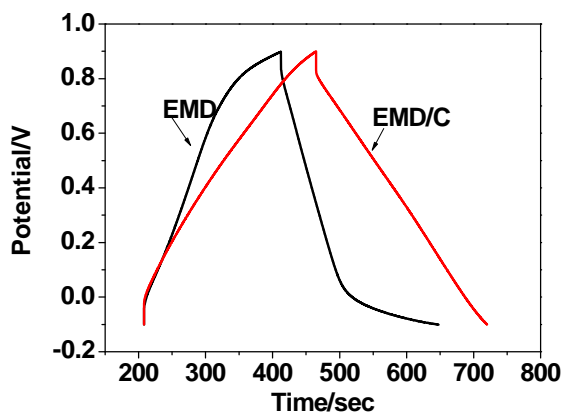


Fig.3 Charge-discharge tests at 0.25A/g in 0.1M Na_2SO_4

图 3.样品在 0.1M Na_2SO_4 中 0.25mA/g 电流密度下的 CD 图

图 4 是 EMD 水热包覆前后,样品在 0.1M Na_2SO_4 电解液中不同扫速下的比电容对比图。由图可以看出,包覆后样品的比电容得到了大大的提高。1mV/s 扫速

下比电容由原来的 45F/g 增大到了 114F/g, 将近原来的 4 倍。

图 5 是 EMD 水热包覆前后, 样品在 0.1M Na₂SO₄

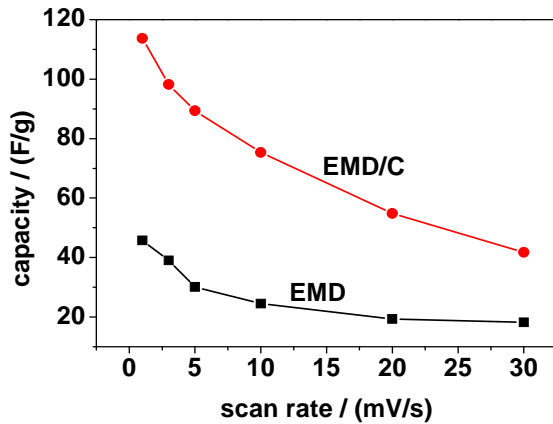


Fig.4 Specific capacitance of the samples at differet scan rate in 0.1M Na₂SO₄

图 4.样品在 0.1M Na₂SO₄ 中不同扫速下的比电容图

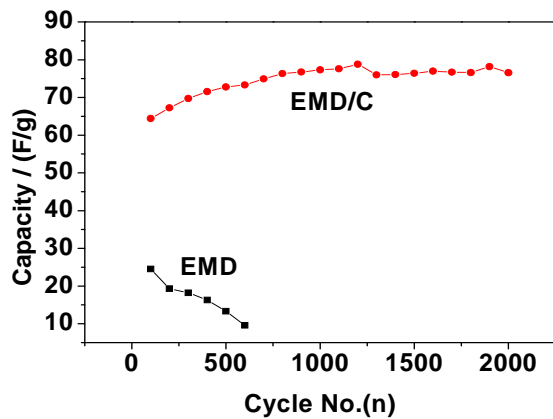


Fig.5 Cycle life of CVs at 10 mV/s in 0.1M Na₂SO₄

图 5.样品在 0.1M Na₂SO₄ 中 10mV/s 扫速下的循环性能图
电解液中 10mV/s 扫速下的循环性能对比图。

由图可以看出, 样品包覆前循环性能较差, 600 个循环内比电容下降很快。经水热包覆后, 样品在循环初期随着循环次数的增大比电容不断增大, 经 2000 个循环后比电容接近稳定。通过包覆前后的对比, 可见样品经水热包覆后, 循环性能得到了极大的提高。由于炭化前有机前驱体和 MnO₂ 充分混合, 炭化后 MnO₂ 材料和炭可以在分子水平混合, 大大提高了材料的导电性能, 使得 MnO₂ 的比电容提高, 同时循环性能显著改善。

3.3 MnO₂ 含量测试

样品中 MnO₂ 的含量测定是用草酸将样品中的 MnO₂ 溶解, 测剩余炭的含量, 再用以下公式计算:

$$w_{MnO_2} = \frac{m_{\text{样品}} - m_{\text{剩炭}}}{m_{\text{样品}}}$$

测得当样品中 MnO₂ 的含量为 94%时, 比电容达到最大。

4 结论

经水热炭包覆后, MnO₂ 材料和炭可以在分子水平混合, MnO₂ 材料导电性改善, 比电容大大提高, 且循环性也得到了极大的改善。EMD 的初始比电容由原来的 45F/g, 增大到 84F/g, 且循环初期比电容呈上升趋势, 经过 2000 个循环后, 比电容达到 114F/g 而没有下降趋势, 表现出很好的赝电容行为。

References (参考文献)

- [1] Hao Zhang, Gaoping Cao, Zhiyong Wang, and Yusheng Yang. Nano Letters, 2008, 9:2664-2668
- [2] Patrice Simon, Yury Gogotsi. Nature Materials, 2008, 7:845-854.
- [3] Y. Wan, Y.L. Min and S.H. Yu. Langmuir, 2008, 24, 5024-2028.