

· 科研论文 ·

直接还原高锰酸钾制备 CNT/MnO₂ 复合材料

曾双双, 郑明森, 董全峰

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 直接还原高锰酸钾(KMnO₄) 制备了碳纳米管(CNT)/MnO₂ 复合材料。用 XRD、SEM 和 TEM 等对复合材料进行形貌和结构分析, 发现 MnO₂ 均匀地包覆在 CNT 表面。循环伏安、恒流充放电测试表明, 复合材料的比电容较高, 循环性能良好, 以 1 A/g、20 A/g 放电的比电容分别为 200.3 F/g 和 120.8 F/g, 第 2 000 次循环(20 A/g) 时的电容保持率为 94.7%。

关键词: 二氧化锰(MnO₂); 碳纳米管(CNT); 超级电容器; 复合材料

中图分类号: TM533 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2010)03-0121-03

Preparing CNT/MnO₂ composite by direct reducing potassium permanganate

ZENG Shuang shuang, ZHENG Ming sen, DONG Quar feng

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: Carbon nanotube(CNT)/MnO₂ composite was prepared by direct reducing potassium permanganate(KMnO₄). The morphology and structure of the composite were analyzed by XRD, SEM and TEM. It was found that MnO₂ homogeneously dispersed on the surface of CNT. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge discharge tests showed that the composite had high specific capacitance and fine cycle performance. The specific capacitance was 200.3 F/g and 120.8 F/g when discharged at 1 A/g, 20 A/g, respectively. The capacitance retention at the 2 000th cycle(20 A/g) was 94.7%.

Key words: manganese dioxide(MnO₂); carbon nanotube(CNT); supercapacitor; composite

超级电容器的电极主要使用碳材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料^[1]。金属氧化物的电容主要来自法拉第准电容, 比电容比碳材料大。二氧化锰(MnO₂) 的资源丰富、价格低且对环境友好^[2], 但电导率较低, 循环性能较差。碳纳米管(CNT) 的比表面积利用率和导电性较高, 化学稳定性好, 但比电容较低, 约 10~40 F/g^[3], 价格较高。将两者复合, 可改善导电性, 并提高电极的倍率性能和循环性能^[4-5]。

本文作者对 CNT 进行表面改性, 加入表面活性剂 P123, 在一定条件下直接还原高锰酸钾(KMnO₄), 得到 CNT/MnO₂ 复合材料, 并对产物的电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 CNT/MnO₂ 复合材料的制备

将管径为 40~60 nm 的 CNT(深圳产) 加到浓 H₂SO₄(国

药集团, AR) 与浓 HNO₃(国药集团, GR) 的混合液(体积比 3:1) 中, 混合酸的质量为 CNT 的 10 倍, 超声振荡 0.5 h, 过滤后, 用蒸馏水反复洗涤至滤液的 pH 值为 6~7。

将 100 mg 上述处理之后的 CNT 和 120 mg 表面活性剂 P123(美国产) 加到 50 ml 蒸馏水中, 搅拌 3 h 至形成均一的悬浊液, 然后加入 6 mmol KMnO₄(国药集团, AR), 在 80 °C 下水浴, 搅拌 3 h, 得到棕黑色的沉淀。将沉淀过滤、用蒸馏水洗涤 3~5 次后, 再在 100 °C 下过夜干燥, 制得 CNT/MnO₂ 复合材料。

1.2 电极的制备

按质量比 85:10:5 称取制备的 CNT/MnO₂ 复合材料、导电剂乙炔黑(河南产) 和粘结剂 PTFE 乳液(广州产, 60%), 加入适量异丙醇(国药集团, AR) 混匀后, 擗制成薄膜, 再以 15 MPa 的压力压到泡沫镍(湖南产) 上, 制得尺寸为

作者简介:

曾双双(1984-), 女, 福建人, 厦门大学化学系硕士生, 研究方向: 超级电容器;

郑明森(1975-), 男, 福建人, 厦门大学化学系助理教授, 博士, 研究方向: 能源材料;

董全峰(1964-), 男, 河南人, 厦门大学化学系教授, 博士, 研究方向: 能源材料, 本文联系人。

基金项目: 国家自然科学基金项目(200933005, 20903077), 973 项目(2009CB220102), 福建省科技项目(2006H0090, 2008H0087)

1 cm × 1 cm 的电极,并在 80 °C 下干燥至恒重。每片电极含 10~15 mg 活性物质。

1.3 性能测试

用 Panalytical X'pert X 射线衍射仪(荷兰产)对产物进行 XRD 分析, CuK α , $\lambda = 0.154$ nm, 步长为 0.0167°, 每步的时间为 10 s。用 Tristar 3000 吸附分析仪(美国产)全自动比表面积和孔隙度分析仪测试产物的比表面积。用 LE01530 场发射扫描电子显微镜(英国产)和 Tecnai F30 300kV 透射电子显微镜(荷兰产)观察产物的形貌。用 Pyris Diamond 型 TG/DTA 热分析仪(美国产)对产物进行 TG/DTA 测试, 升温速率为 10 °C/min。

在 273A 电化学工作站(美国产)上进行电化学性能测试。采用三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 活性炭(福建产)为辅助电极, 电解液为 2 mol/L (NH₄)₂SO₄(国药集团, AR), 电位为 0.2~1.1 V (vs. SCE)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为 CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的 XRD 图。

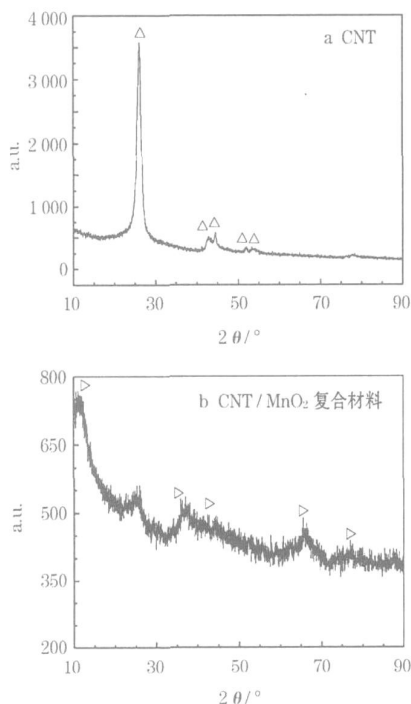


图 1 CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of CNT and CNT/MnO₂ composite

从图 1 可知, CNT 在 26.0°、41.8°、44.4°、51.8° 以及 53.6° 处有明显的衍射峰; CNT/MnO₂ 复合材料衍射峰的强度比 CNT 低, 在 12.3°、36.8°、42.6°、65.7° 以及 74.6° 处还有其他衍射峰。对比 Birnessite 型 MnO₂ 的标准谱 JCPDS 18-0802 可知, 这些峰均为 Birnessite 型 MnO₂ 的特征峰。

实验测得, 处理之后 CNT 的比表面积为 64 m²/g, CNT/MnO₂ 的比表面积为 42 m²/g。

CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的形貌见图 2。

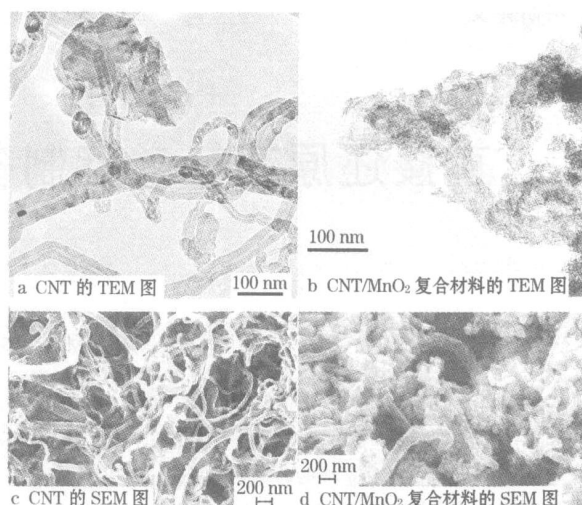


图 2 CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的形貌

Fig. 2 Morphology of CNT and CNT/MnO₂ composite

从图 2 可知, CNT 的直径主要在 40~60 nm, 且弯曲缠绕成网络结构, 管壁光滑。对比图 2b 和图 2a 可知, 复合材料中 MnO₂ 均匀包覆在 CNT 管壁表面, 包覆层厚度为几到十几纳米, 从图 2d 也可看到均匀负载在 CNT 表面的 MnO₂。

CNT/MnO₂ 复合材料的 TG 和 DTA 曲线见图 3。

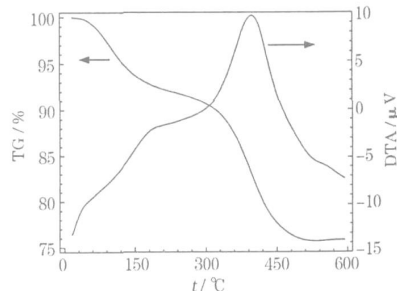


图 3 CNT/MnO₂ 复合材料的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 3 TG and DTA curves of CNT/MnO₂ composite

从图 3 可知, CNT/MnO₂ 复合材料的失重主要有两个阶段: ①100 °C 之前的失重, 对应于失去吸附水; ②300~500 °C 的失重, 来自 CNT 的烧损。由图 3 数据计算可知, CNT/MnO₂ 复合材料中 MnO₂ 的含量约为 77%。

图 4 为 CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的红外谱图。

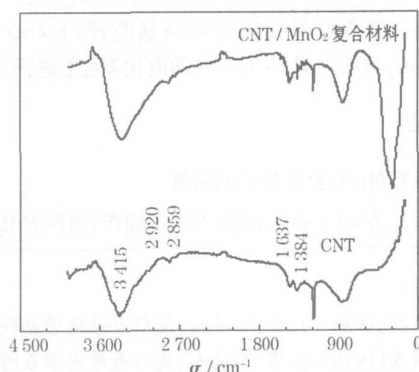


图 4 CNT 及 CNT/MnO₂ 复合材料的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of CNT and CNT/MnO₂ composite

图4中, CNT 在 $3\,415\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,859\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,576\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 等处都有明显的吸收峰,其中 $3\,415\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自表面吸附水分子的弯曲振动或者 CNT 表面悬挂基团—OH 的伸缩振动; $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,859\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自 CNT 表面 C—H 的伸缩振动; $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自—OH 基团的弯曲振动; $1\,576\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自 CNT 表面 C=C 的伸缩振动。CNT/MnO₂ 复合材料除了有 CNT 的吸收峰,还在 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 、 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰, $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰来自 Mn—O—H 基团中 O—H 的弯曲振动, $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自 MnO₆ 六面体中 Mn—O 的弯曲振动。这证明样品为 CNT 与 MnO₂ 的复合材料。图4中没有表面活性剂 P123 的峰,表明表面活性剂 P123 已被完全除去。

2.2 电化学性能

CNT/MnO₂ 复合材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线见图5。

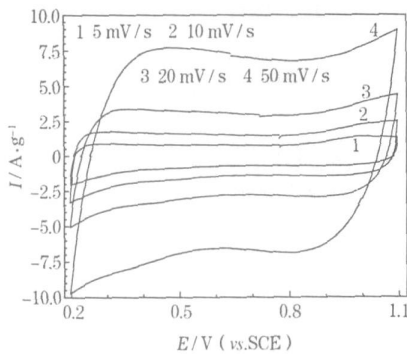


图5 CNT/MnO₂ 复合材料的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of CNT/MnO₂ composite

从图5可知, CNT/MnO₂ 复合材料的循环伏安曲线均呈近似矩形,在较快的扫描速率下有良好的电容特性。在较快的扫描速率仍有较快的电流响应速率,表明倍率性能良好。

CNT/MnO₂ 复合材料的恒流充放电曲线见图6,比电容 C_m 由式(1)计算。

$$C_m = C/m = I \cdot t / (\Delta U \cdot m) \quad (1)$$

式(1)中: I 是电流强度, t 是放电时间, ΔU 是放电电位区间, m 是活性材料的质量。

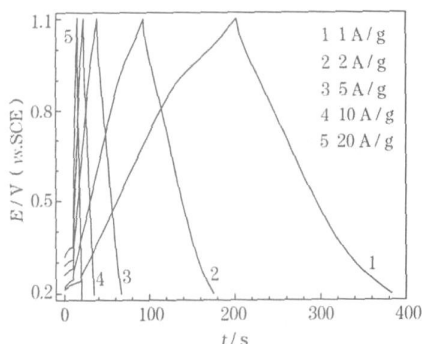


图6 CNT/MnO₂ 复合材料的恒流充放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves of CNT/MnO₂ composite

从图6可知, CNT/MnO₂ 复合材料的比电容在电流为 1 A/g 时为 200.3 F/g ,在电流为 20 A/g 时为 120.8 F/g ,达到 1 A/g 时的 60% ,表明 CNT/MnO₂ 复合材料适合大电流充放电。

CNT/MnO₂ 复合材料在电流为 20 A/g 时的循环性能见图7。

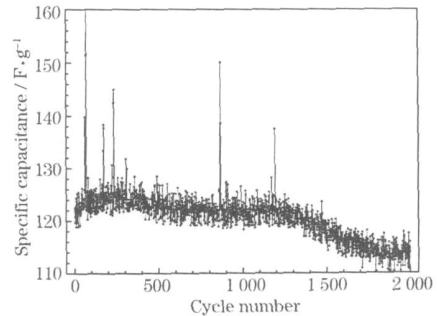


图7 电流为 20 A/g 时 CNT/MnO₂ 复合材料的循环性能
Fig. 7 Cycle performance of CNT/MnO₂ composite at the current of 20 A/g

从图7可知,第2000次循环时, CNT/MnO₂ 复合材料的比电容从初始值 120.8 F/g 降至 114.4 F/g ,电容保持率为 94.7% ,表明 CNT/MnO₂ 复合材料具有较好的循环性能。

3 结论

直接还原高锰酸钾(KMnO₄)制得 MnO₂,再将 CNT 与 MnO₂ 复合,制得 CNT/MnO₂ 复合材料。产物在 1 A/g 时的比电容为 200.3 F/g ,在 20 A/g 的比电容为 120.8 F/g ,适合大电流充放电。产物以 20 A/g 的电流循环2000次的电容保持率为 94.7% ,循环性能较好。

参考文献:

- [1] WANG Xing yan(汪彤艳), WANG Xian you(王先友), HUANG Wei guo(黄伟国). 超级电容器电极材料研究[J]. Battery Bi-monthly(电池), 2004, 34(3): 192-193.
- [2] Jiang R, Huang T, Liu J, et al. A novel method to prepare nano structured manganese dioxide and its electrochemical properties as a supercapacitor electrode[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(11): 3 047- 3 052.
- [3] Lota G, Lota K, Frackowiak E. Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(7): 1 828- 1 832.
- [4] Sharma R K, Zhai L. Multiwall carbon nanotube supported poly(3, 4 ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nanocomposite electrode for supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(27): 7 148- 7 155.
- [5] Zhang H, Cao G P, Wang Z Y, et al. Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high rate electrochemical capacitive energy storage[J]. Nano Letters, 2008, 8(9): 2 664- 2 668.

收稿日期: 2009- 11- 23