

水热时间和低温热处理对 δ - MnO_2 电容性能的影响

杜文浩,王一帆,史伊媛,栗晨,胡益彰,王 驷

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要:以高锰酸钾(KMnO_4)为原料,在不同反应时间下水热法制备 δ - MnO_2 ,同时对不同反应时间制备的 δ - MnO_2 进行 300 $^\circ\text{C}$ 低温热处理。通过 SEM 揭示 δ - MnO_2 的生长机理,采用 SEM、TEM 和 XRD 对 δ - MnO_2 的形貌和结晶度进行表征,利用 N_2 吸附-脱附法表征 δ - MnO_2 的比表面积,通过恒电流充放电、循环伏安法和交流阻抗法对 δ - MnO_2 的电化学性能进行测试。实验结果表明:随着水热时间的延长, δ - MnO_2 的结晶度依次增加,比电容逐渐增大;当电流密度为 0.1 A/g 时,10 h 的样品在 1 M Na_2SO_4 电解液中比电容高达 264 F/g,展现出最优的比电容。进一步对水热样品进行 300 $^\circ\text{C}$ 低温热处理,结晶度进一步提高的同时物理吸附水大量丢失,导致比电容均出现下降。结果证实了 δ - MnO_2 的结晶度和表面的物理吸附水对电容性能都具有贡献作用,二者缺一不可。 δ - MnO_2 随着结晶度的提高,层状结构越趋稳定,存储离子电荷的能力不断增强,同时材料表面的物理吸附水有助于提高电解液与电极材料之间的浸润性,降低电荷转移电阻,产生较大的赝电容。

关键词: 超级电容器;水热法;低温热处理;结晶性;物理吸附水;电化学性能

中图分类号: O649.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 05-0259-09

0 引 言

进入 21 世纪以来,人们对能源日趋依赖。伴随着化石能源的日益枯竭,人们不得不加快对新能源技术的研发和应用,其中超级电容器作为新型清洁能源装置受到世界的瞩目^[1]。超级电容器依靠电解液与电极的表面或体相之间发生的电化学反应来存储能量,具有很高的比电容和功率密度,是一种新型高效实用的绿色储能设备。目前,学术界对超级电容器的研究主要集中在电极材料和电解质两方面^[2-3]。

超级电容器主要由活性材料、集流体、电解质和隔膜等部件组成,其中活性材料和集流体合称为电极。活性材料具有传输电荷、储存能量的作用,是超级电容器的重要组成部分。活性材料一般包括碳材料、金属氧化物和导电聚合物。根据电荷储存原理,超级电容器可以分为双电层电容(双电层理论)、赝电容(氧化还原反应)和混合型电容。在同等条件

下,赝电容产生的比电容是双电层电容的 10~100 倍^[4-5]。赝电容器的电极材料可大致分为三大类,即金属氧化物、氮化物和导电聚合物^[6]。金属氧化物如 RuO_2 、 IrO_2 电极材料的循环伏安曲线近似于矩形,显示出优越的电容性能。但是考虑到其高昂的成本,具有优良赝电容性能的过渡金属氧化物引起了广泛的关注^[7]。例如,以 MnO_2 作为电极材料除了功率密度大、可逆性好、理论电容高(1300 F/g)等优点外,而且比起贵金属氧化物如 RuO_2 成本要低廉得多且储量丰富,具备商业化潜力。 MnO_2 当然也存在固有的缺陷,如导电性差,能量密度不高,结构稳定性差,容易被破坏、脱落^[8-9]。

目前研究证明 MnO_2 赝电容材料的电化学性能与它的晶型结构、比表面积以及导电性等相关^[10]。其中,晶型结构尤为相关。 MnO_2 有多种结晶结构类型,如: α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 和 λ - MnO_2 。所有这些 MnO_2 结构都是由基于八面体的 MnO_6 构建单元的一系列同素异形形式构成,

收稿日期:2017-09-30 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51471153)

作者简介:杜文浩(1993-),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事超级电容器赝电容材料方面的研究。

通信作者:王 驷,E-mail:taotao571@hotmail.com

氧原子分布在八面体的角位置, Mn 原子位于中心^[11-12]。八面体的 MnO_6 构建单元堆积形成一维、二维、三维的不同孔道结构。研究最多的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 结构为正方形 (2×2) 孔道, 孔道尺寸 0.46 nm。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的孔道结构为 (1×2), 孔道尺寸为 0.23 nm, 两者从其尺寸上看能够容纳少量的阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 和 H_3O^+ ^[13]。而 $\beta\text{-MnO}_2$ 结构为 (1×1) 孔道, 孔道尺寸 0.189 nm, 不能容纳阳离子, 因此导致其电容性能较差^[14]。而 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有二维层状结构, 层间距达到 0.7 nm。如此大的层间距被认为可以确保电解质阳离子的传输和有效的电荷储存, 同时层间的水分子和外来离子可以有效地支撑层状结构, 能够显著地提高循环寿命。由此可见, 在不同晶型的 MnO_2 赝电容材料中, $\delta\text{-MnO}_2$ 是较理想的电容材料。

在大量的文献报道中, 研究者往往通过提高活性物质的结晶度和比表面积来进一步改善电容性能, 而后期的低温热处理是提高活性物质结晶度和保持原有比表面积的有效策略之一。叶志国等^[15]通过水热法制备出纳米颗粒状 $\gamma\text{-MnO}_2$, 在 5 mA/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 112 F/g。经过 300 °C 热处理后, 结晶度获得提高的同时纳米粒子没有发生团聚现象, 比电容进一步升高到 156 F/g。Zhu 等^[16]通过水热 KMnO_4 和十二烷基硫酸钠水溶液制备出片层结构的 $\delta\text{-MnO}_2$, 在 1 A/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 158 F/g。经过 400 °C 低温热处理后, 结晶度提高的同时保持原来的片层形貌, 比电容升高到 201 F/g。Shafi 等^[17]通过水热 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液制备出针状 $\alpha\text{-MnO}_2$, 在 0.75 A/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 95 F/g。经过 450 °C 低温热处理后, 保持针状形貌的同时结晶度获得提高, 比电容升高到 165 F/g。由此可见, 经过低温热处理后, 活性材料的结晶度获得提高, 形貌保持良好即保留原有的比表面积, 电容性能均获得改善。基于此, 本文通过简单的水热反应一步合成 $\delta\text{-MnO}_2$, 获得不同结晶度的花球状 $\delta\text{-MnO}_2$, 并对材料电化学性能进行考察。同时, 探究了低温热处理对材料的结晶度及其电化学性能的影响, 进一步深入探讨材料的结晶度以及后期热处理造成表面的物理吸附水减少对电容性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

高锰酸钾 (KMnO_4 , AR, 上海三鹰化学试剂有

限公司), 无水硫酸钠 (Na_2SO_4 , AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 乙炔黑 (AR, 天津市津东天正精细化学试剂厂), 聚四氟乙烯溶液 (PTFE, AR, 东展塑料有限公司), 泡沫镍 (昆山旷勋电子有限公司), 无水乙醇 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 超纯水, 盐酸 (HCl , AR, 上海三鹰化学试剂有限公司), 丙酮 (AR, 华东医药股份有限公司)。

1.2 实验仪器

DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), B3500S-MT 型超声波清洗器 (上海必能信有限责任公司), TGL-10B-C 型高速台式离心机 (上海精宏实验设备有限公司), 85-1 型磁力搅拌器 (上海志威电器有限公司), FA-N/JA-N 型电子天平 (上海民桥精密科学仪器公司), 研钵 (凌源博华玛瑙制品厂), YP-5T 型油压式千斤顶压片机 (上海神模电气有限公司), LGJ-10 型冷冻干燥机 (北京松源华兴科技发展有限公司), SXL-1008 型程控箱式电炉 (上海精宏实验设备有限公司)。

1.3 形貌和电化学性能的表征

采用 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子公司) 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行形貌测定; 利用 ARL XTRA 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 美国热电公司) 检测 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶性; 通过 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日本日立公司) 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面形貌进行表征; 在 NOVA-2200 型比表面积测试仪 (济南润之科技有限公司) 中测试其比表面积; 在 CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 中对 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行电化学性能测试。

1.4 MnO_2 样品的制备

分别量取 40 mL 去离子水加入 6 个反应釜的内衬中, 调节 pH 值为 2, 再向每个内衬中添加 4.0 g KMnO_4 , 在磁力搅拌器下搅拌 10 min。将混合均匀的溶液转移至高压反应釜中, 180 °C 温度下分别反应 1、4、6、8、10 h 和 12 h, 反应结束后自然冷却到室温。将六组反应釜中黑色沉淀物分别用去离子水和无水乙醇各清洗 3 遍, 冷干一夜得到干燥的黑色固体粉末。将 6、8、10 h 和 12 h 水热得到的黑色固体粉末均分成两份, 其中一份备用, 另一份置于电炉中, 在室温条件下以 5 °C/min 升至 300 °C 并保持 2 h, 缓慢降至室温。

1.5 电极的制备

泡沫镍处理: 将 1 cm \times 2 cm 泡沫镍置于烧杯中, 分别在 2 mol/L 盐酸、丙酮、去离子水及无水乙醇中依次超声清洗 10 min, 自然晾干, 称重, 备用。

将水热反应 6 h 得到的 MnO_2 、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按 8.5 : 1.0 : 0.5 质量比置于研钵中研磨,同时用无水乙醇调节混合物的粘度,研磨均匀后,用毛刷均匀地将黏稠状混合物涂覆在泡沫镍上。按照以上相同的方法,对 8、10 h 和 12 h 以及热处理后的样品进行涂片。将涂覆均匀的泡沫镍置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 中真空干燥 6 h,然后在 10 MPa 压力下压片,称重,置于 1 M Na_2SO_4 溶液中活化 3 h。

1.6 电化学性能的测试

采用三电极体系测试电化学性能,三电极体系主要由工作电极、参比电极(甘汞电极)和辅助电极(铂片)三者组成。将充分活化的泡沫镍的空白处夹紧在工作电极上,注意要让涂覆黑色糊状物的泡沫镍全部浸入到电解液中,然后依次将甘汞电极和铂电极分别固定装好,以 1 M Na_2SO_4 溶液为电解液,运行软件,测试 CV、CP 和 EIS,保存数据。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

水热反应 6、8、10 h 和 12 h 制备的 MnO_2 的 SEM 照片如图 1 所示。SEM 照片表明水热法制备的 MnO_2 呈片状,相互交错穿插成球状。图 1(a)显

示的是 6 h 水热反应得到 MnO_2 ,球状边缘较为模糊,说明片层结构生长不够充分。图 1(b)显示 8 h 反应得到的 MnO_2 ,比起 6 h 边缘地带更加清晰,片层结构和片层孔隙基本上可以清晰地看到,球形基本形成。图 1(c)显示 10 h 水热反应得到 MnO_2 的 SEM 照片,可以清楚地看到花球状清晰的边界和片层之间的空隙,完整的球状体之间较为分散,同时,球状体进一步增大。据报道^[18],良好的分散性有利于电解液与球状体之间充分接触,同时大量的片层缝隙可以让电解液进一步浸入到片层结构中。同时,材料表面的物理吸附水可以改善电解液与片层结构之间的浸润性,更加有利于离子电荷在电解液与片层结构之间更加快捷的传递,有效地提高电化学性能。同时可以从图 1 中估测出水热制备的 MnO_2 球状体直径大约在 400~700 nm 之间,以上结果与之前 Devaraj 等^[19]报道用水热法合成片状 MnO_2 的形貌相似。图 1(d)表明,当反应时间延长至 12 h,可以观察到 MnO_2 局部出现板结现象,片状结构出现明显的坍塌和融合,分散性明显降低。板结的出现预示着后期作为电极材料,比表面积将会减少,进而导致电化学活性位点也会随之减少,对于材料的电化学性能可能是不利的。

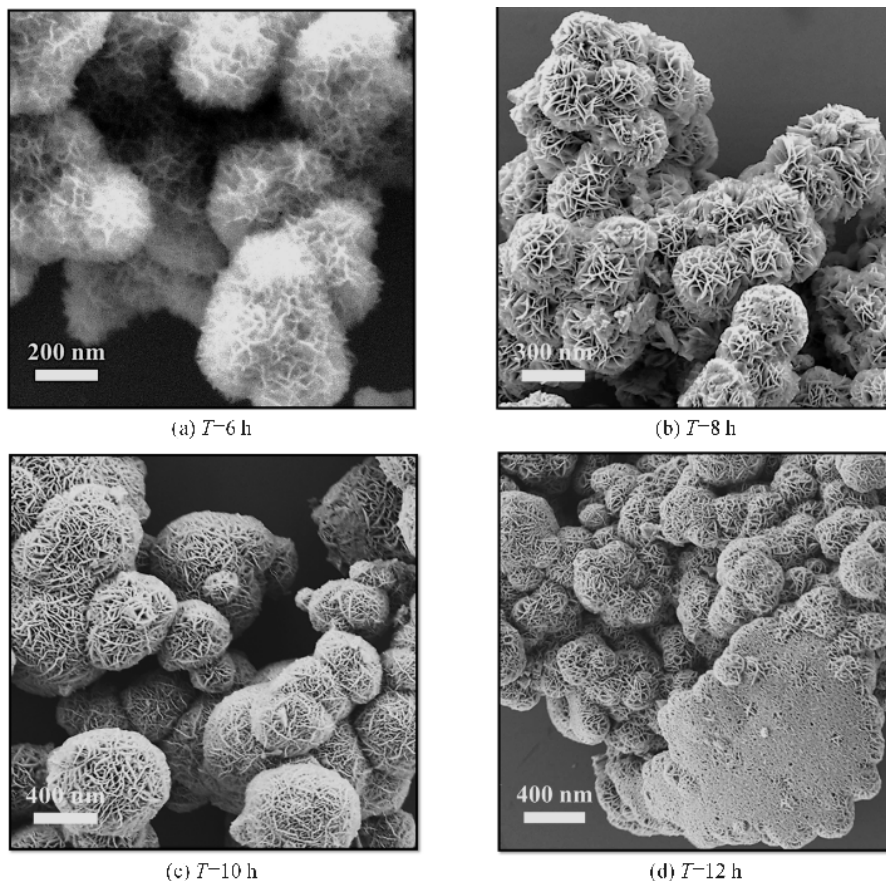


图 1 不同水热时间制备的 MnO_2 的 SEM 照片

将 10 h 样品进行 TEM 表征,结果如图 2 所示。图 2(a)是低倍率下的 TEM 照片,在样品的边缘地带可以观察到明暗不一的条带,表明该片状的 MnO_2 呈现出横纵地无规延伸生长,片层结构可以提供更多的离子通道,对于提高电容性能是非常有利的。图 2(b)是高倍率下的 TEM 照片,显示样品的晶面间距为 0.725 nm,对应的是 $\delta\text{-MnO}_2$ 的(001)面。

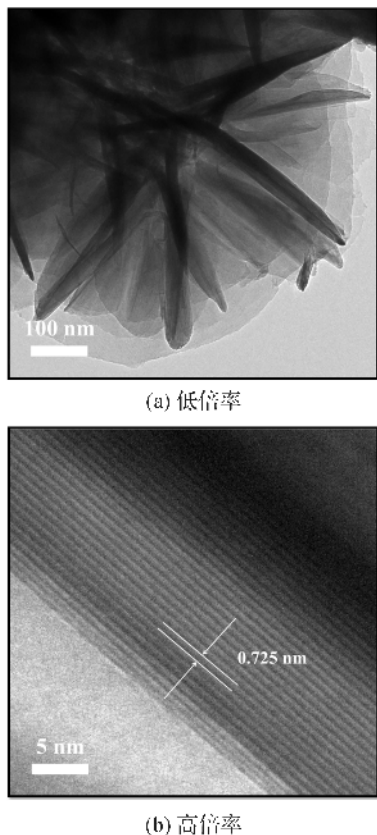
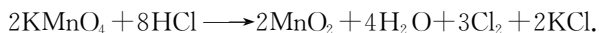


图 2 10 h 水热制备 MnO_2 的 TEM 照片

2.2 SEM 照片揭示生长机理

通过 SEM 对不同生长阶段的产物进行分析,结果如图 3 所示。180 °C 下水热合成花球状 MnO_2 的生长过程可用 ostwald 熟化机理来解释^[20],在水热 1 h 的初始阶段, KMnO_4 分解产生大量的 MnO_2 纳米晶核,反应方程式如下^[21]:



由于极小的纳米晶核存在较大的表面能,导致晶核大量团聚,如图 3(a)所示。当反应时间延长到 4 h 的过程中,较小的纳米晶开始溶解,同时在较大的晶核表面以纳米薄片的形式继续生长,形成直径 150 nm 的球状锥形,片层结构较为模糊,如图 3(b)所示。随着纳米片无规地横纵生长,球状体进一步变大,同时片层之间的孔隙开始增多并且逐渐清晰,如图 3(c)所示。当反应时间延长至 12 h,片层的边缘地带和孔隙结构非常清晰,孔隙结构分布均匀,如

图 3(d)所示。上述过程与 Li 等^[22]描述花球状二氧化锰的 ostwald 熟化过程非常吻合。

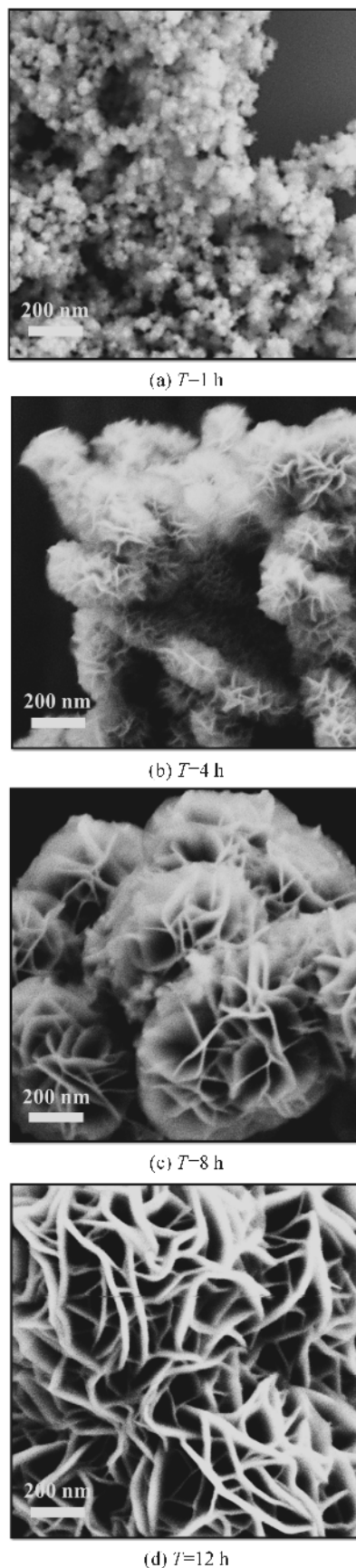


图 3 不同水热时间下制备 MnO_2 的 SEM 照片

2.3 低温热处理后的 SEM 照片分析

图 4(a)—(d)显示的是 6、8、10 h 和 12 h 的样品经过 300 °C 低温热处理后的电镜照片。显然,样品经过低温热处理后,形貌未受到破坏,保持原有的

球状形状和片层结构。但是,低温热处理会使材料失去表面的物理吸附水,使材料与电解液的浸润性变差,进而降低材料表面的活性位点,这可能会对电容性能产生一定的负面影响。

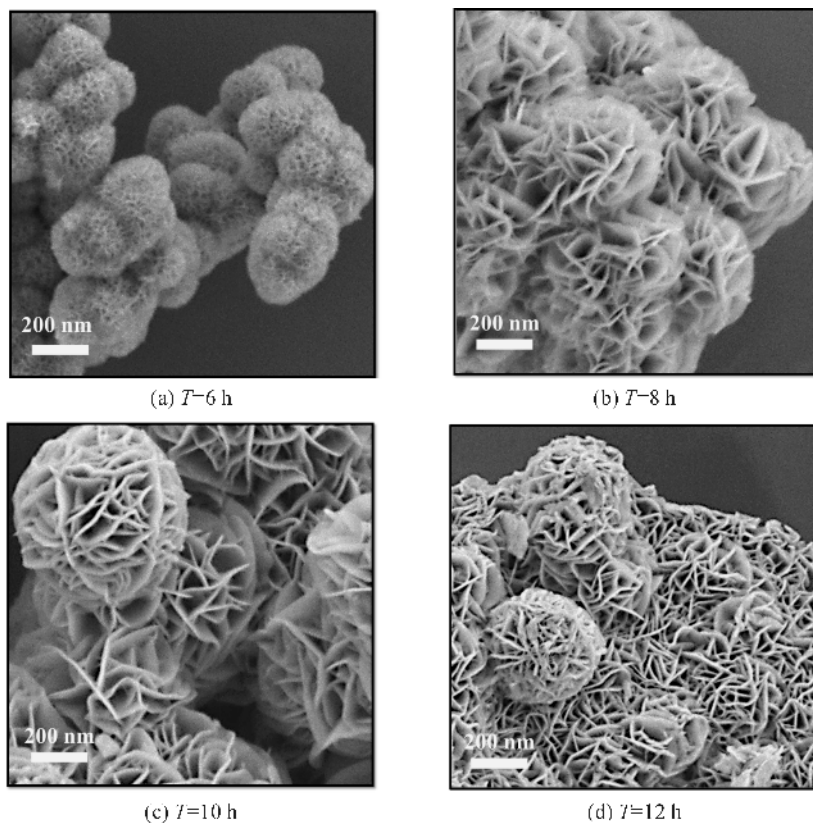


图 4 样品 300 °C 低温热处理的 SEM 照片

2.4 样品的 XRD 图和比表面积测试分析

图 5 是不同水热时间以及 300 °C 低温热处理后 MnO_2 的 X 射线衍射图。从图 5 中可以清晰地看到,在 $2\theta=12.2^\circ$ 、 24.8° 、 37.0° 和 65.4° 出现特征峰,并且与标准谱基本吻合,表明该水热法合成的 MnO_2 为多层的片状 δ - MnO_2 ,与文献中报道的基本一致^[23]。产物的结晶度随着水热时间依次增强,暗

示着储存离子电荷的能力不断提高。10 h 之后衍射峰不再出现变化,说明在 180 °C 水热条件下结晶充分,10 h 之后继续延长水热时间不会提高结晶度。对比 300 °C 低温热处理后,材料整体的结晶度进一步提高,晶型结构没有发生改变。同时还可以发现,经过低温热处理后,特征峰的半峰宽变窄,意味着晶粒变大,可能会造成比表面积减小^[24]。

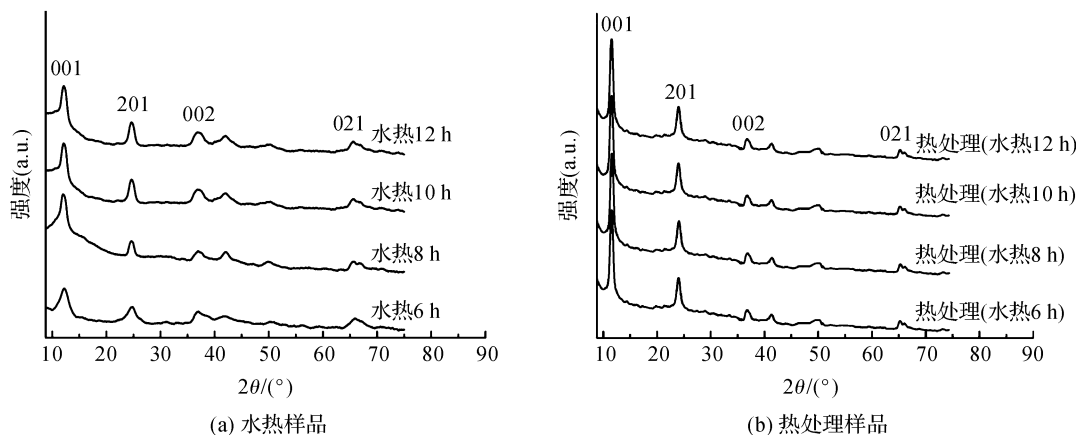


图 5 不同水热时间和低温热处理制备 MnO_2 的 XRD 曲线

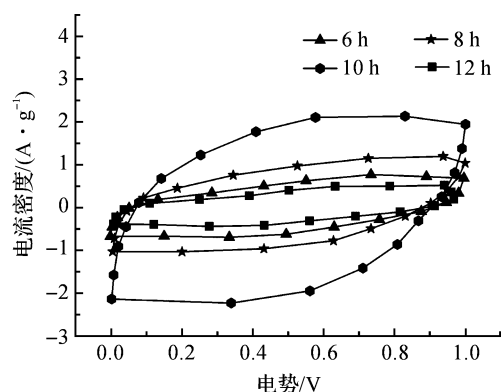
为了研究不同水热时间和低温热处理样品的比表面积,进行了 N_2 吸附-脱附测试。比表面积测试结果如表 1 所示,可发现随着水热时间的延长,比表面积出现微弱减小,这可能是由于水热时间的延长导致片层结构由薄变厚。当水热时间延长至 12 h 时,由于板结熔融造成比表面积迅速下降到 $3.71 \text{ m}^2/\text{g}$,比表面积的下降也伴随着电化学活性位点的减少,对电化学性能是极其不利的,在下文电化学测试中会进一步证实此结论。当样品经过 300°C 低温热处理后,发现比表面积出现略微下降。这是由于热处理导致结晶度提高,晶粒变大,晶粒之间的间隙减少,与前文推测一致。

表 1 不同时间处理样品的比表面积 m^2/g

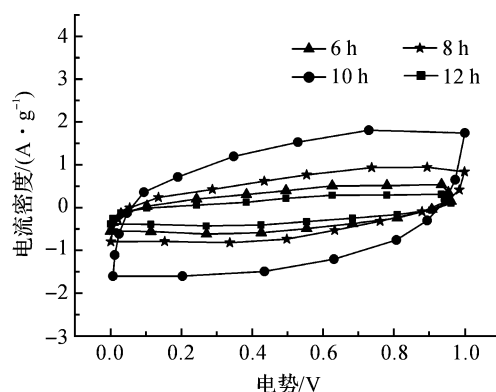
样品	不同处理时间			
	6 h	8 h	10 h	12 h
水热样品	8.62	7.23	6.17	3.71
热处理样品	7.82	6.41	5.21	3.23

2.5 MnO_2 的电化学性能测试分析

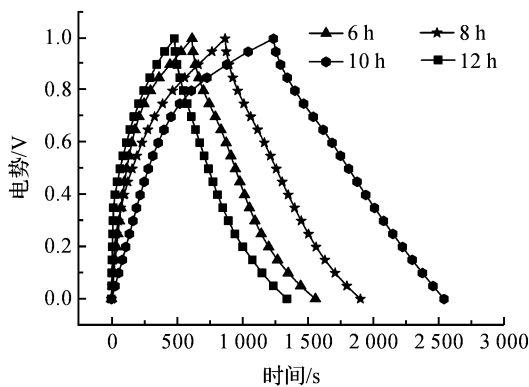
本文中利用电化学工作站和三电极体系(工作电极、铂电极和甘汞电极)对 6、8、10、12 h 和 300°C 低温热处理的样品在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行电化学性能测试,分别测得循环伏安特性曲线、恒电流充放电曲线和交流阻抗曲线,结果如图 6(a)–(f) 所示。



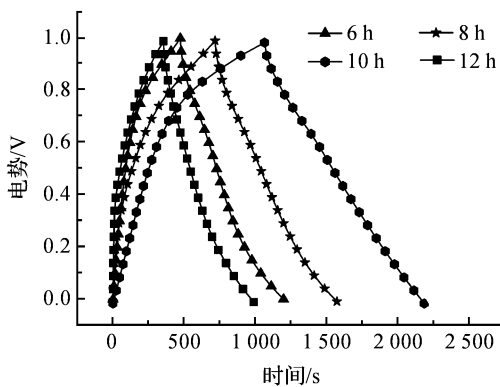
(a) 水热样品循环伏安特性曲线



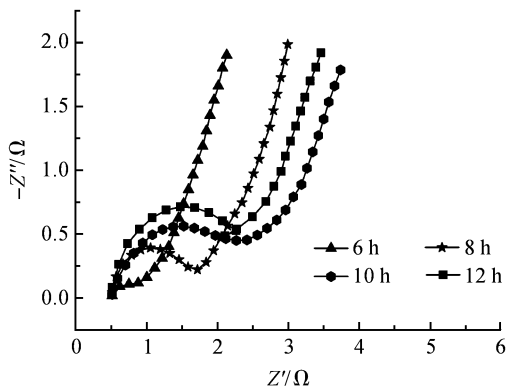
(b) 热处理样品循环伏安特性曲线



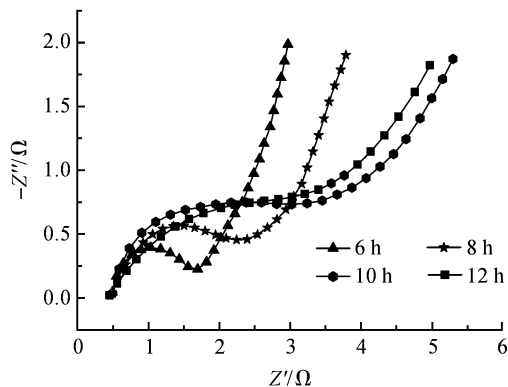
(c) 水热样品恒电流充放电曲线



(d) 热处理样品恒电流充放电曲线



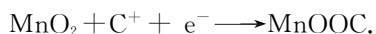
(e) 水热样品交流阻抗曲线



(f) 热处理样品交流阻抗曲线

图 6 水热样品和热处理样品的电化学性能测试

图 6(a)—(b) 是不同水热时间和 300 °C 低温热处理样品的循环伏安特性曲线(CV), 各个样品均呈现近似矩形, 无明显的氧化还原峰, 阴极极化曲线和阳极极化曲线均呈现镜像对称, 说明电极材料具备良好的可逆性和恒定的充放电速率。电解质中的阳离子在外加电场的作用下能够快速可逆地吸附/脱附和嵌入/脱出 MnO₂ 表相和体相, 进而产生优良的表相赝电容和体相赝电容, 其储能机理可表示为:



其中, C⁺ 代表电解液中碱性阳离子(Li⁺, Na⁺, K⁺)。在充电过程中, 从负极出来的电子进入正极材料 MnO₂ 晶格中, Mn(IV) 被还原成 Mn(III), 同时 1 M Na₂SO₄ 中性电解液中的 Na⁺ 进入晶格生成 MnOONa。在放电过程中, MnOONa 失去电子并释放 Na⁺, 被氧化成 MnO₂, 即 Mn(III) 被氧化成 Mn(IV)。通过 Mn(IV) 与 Mn(III) 之间的相互转化来完成超级电容器的充电和放电过程。

从图 6(a) 中可以看出, 在 5 mV/s 扫描速率下, 由于 10 h 样品的响应电流最大导致曲线积分面积最大, 根据循环伏安特性曲线计算比电容公式: $C_s = S/2vm\Delta V$ (S 为 CV 曲线积分面积, v 为扫描速率, m 为活性材料的质量, ΔV 为电压窗口)^[25], 10 h 水热时间得到的 δ -MnO₂ 展现出最大的比电容。结合 XRD 分析结果和电化学测试结果可以进一步判断出随着结晶度的增加, 电容性能不断提高, 这是因为晶体结构趋向完整, 层状结构越趋稳定, 存储离子电荷的能力不断增强^[26]。同时材料表面的物理吸附水进一步提高了电解液与电极材料的浸润性, 增加电化学活性位点。当水热时间为 10 h 时, 比电容达到最大。12 h 的结晶性与 10 h 几乎相同, 比电容之所以出现下降, 是因为纳米球团聚板结导致比表面积减少, 进而导致电解液不能与活性材料充分接触, 电化学活性位点也随之减少, 最终导致比电容下降。进一步对比图 6(a)—(b), 当样品经过 300 °C 低温热处理后, 样品形貌保持良好, 比表面积未出现下降, 结晶度进一步提高即存储电荷的能力进一步提高, 但是比电容均出现下降。这是由于样品经过 300 °C 低温热处理后, 材料表面的物理吸附水大量丢失, 导致电解液与材料之间的浸润性变差, 电化学活性位点减少, 最终导致比电容出现下降^[27]。

图 6(c)—(d) 是不同水热时间和低温热处理得到的恒电流充放电曲线图(GC)。从图 6 中可以明显地发现, 充放电曲线在设定的电压区间几乎对称, 电位与时间呈现较好的线性关系, 无明显的欧姆降,

说明此 δ -MnO₂ 展现出良好的电容特性。进一步分析图 6(c), 可以发现随着结晶度的增加, 放电时间不断增加。根据恒电流充放电电容计算公式 $C_s = I \cdot \Delta T / m \cdot \Delta V$ (I 为恒定电流, ΔT 为放电时间, m 为活性材料的质量, ΔV 为电压窗口) 计算得知^[28], 在 0.1 A/g 电流密度下, 1M Na₂SO₄ 电解液中, 6、8、10 h 和 12 h 制备的 MnO₂ 的比电容分别为 156、188、264 F/g 和 135 F/g。当 6、8、10 h 和 12 h 样品经过 300 °C 低温热处理后, 比电容分别下降到 120、155、224 F/g 和 105 F/g, 计算结果进一步证实 CV 曲线分析结果。随着水热时间的延长, δ -MnO₂ 结晶度逐渐提高, 层状结构越趋稳定, 存储电荷的能力不断增强, 物理吸附水进一步增加材料与电解液的浸润性, 比电容逐渐提高, 10 h 样品展现出最大比电容。但继续延长水热时间不会提高结晶度反而会造成板结融合, 比表面积下降, 电化学活性位点减少, 导致电容性能出现下降。样品经过低温热处理后, 结晶度进一步提高, 但是片层结构的物理吸附水大量丢失, 进而导致电解液与材料之间的浸润性变差, 电化学活性位点也随之减少, 这会对电容性能造成一定的负面影响。

为了进一步探究结晶性和低温热处理对 δ -MnO₂ 电化学反应动力学的影响, 图 6(e)—(f) 给出交流阻抗曲线图(EIS)。电极的交流阻抗曲线都是由高频区的半圆和低频区的斜线组成, 其中半圆直径对应电荷穿过电极/电解液两相界面的电荷转移电阻(R_{ct}), 半圆直径越小, 转移电阻越小。直线斜率对应离子电荷嵌入/脱出的扩散电阻(R_w), 斜率越大, 扩散电阻越小^[29]。从图 6(e) 对比交流阻抗曲线图可以发现, 随着水热时间的延长, 半圆直径依次增大。这是由于随着水热时间的延长, 比表面积逐渐降低, 电解液与电极材料的接触面积减少, 电荷转移电阻变大。同时对比 6(e)—(f), 发现经过低温热处理后, 半圆直径进一步增大, 这意味着物理吸附水的丢失导致电解液与材料接触浸润性变差, 导致电荷转移电阻随之增大。

3 结 论

本文以高锰酸钾为原料, 180 °C 水热制备球状 δ -MnO₂, 球形表面呈现大量片层结构和孔隙结构, 这为电解质阳离子提供更多的离子通道。该 δ -MnO₂ 随着水热时间的延长, 结晶性依次增加, 10 h 之后样品的结晶度不再变化, 12 h 样品开始板结熔融, 导致比表面积出现迅速下降。样品经过 300 °C 低温

热处理后,结晶性进一步提高,形貌保持良好,但是比电容均出现下降。电化学测试表明,随着水热时间的延长,比电容逐渐增大,在 0.1 A/g 电流密度下,10 h 样品的比电容高达 264 F/g,展现出最优的电容性能。12 h 样品因为板结熔融导致比表面积下降,离子通道随之减少,进而导致比电容下降到 135 F/g。样品经过 300 °C 低温热处理后,结晶度提高的同时比表面积未出现明显下降,但是材料表面的物理吸附水大量丢失,导致比电容均出现下降。

本文的研究进一步证实 δ -MnO₂ 的结晶度和表面的物理吸附水对电容性能都具有贡献作用,结晶度的提高伴随着容纳电荷能力的提高,表面的物理吸附水可以增加电极材料与电解液的浸润性,降低电荷转移电阻,二者缺一不可。本文在水热反应 10 h 条件下,获得结晶度最高的 δ -MnO₂ 具备最佳的电容性能。

参考文献:

- [1] Lu X, Yu H, M H, et al. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7 (7): 2160-2181.
- [2] Yang P, Mai W. Flexible solid-state electrochemical supercapacitors [J]. Nano Energy, 2014, 8(6): 274-290.
- [3] 邱照远. 赝电容材料用作超级电容器电极材料的研究 [D]. 厦门: 华侨大学, 2013: 2-87.
- [4] 余丽丽, 朱俊杰, 赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势 [J]. 自然杂志, 2015, 37(3): 188-196.
- [5] 胡传跃, 郭军, 汪彤艳. 锂离子电池 Li(Ni_(3/8)Co_(3/8)Mn_(2/8))O₂ 层状正极材料的制备与电化学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1721-1726.
- [6] Zhu B, Tang S, Vonehr S. Hierarchically MnO₂-nanosheet covered submicrometer-FeCo₂O₄-tube forest as binder-free electrodes for high energy density all-solid-state supercapacitors [J]. Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(7): 4762-4770.
- [7] 王旭珍, 周泉, 任素贞. 溶剂热法制备 Fe₃O₄/氧化石墨烯复合材料及其性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(3): 3045-3049.
- [8] Radhamani A V, Shareef K M, Rao M S R. ZnO@MnO₂ core-shell nanofiber cathodes for high performance asymmetric supercapacitors [J]. Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(44): 30531.
- [9] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2433-2437.
- [10] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [11] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [12] Prodi A, Gilioli E, Gauzzi A, et al. Charge, orbital and spin ordering phenomena in the mixed valence manganite (NaMn₃³⁺)(Mn₂³⁺Mn₂⁴⁺)O₁₂ [J]. Nature materials, 2004, 3(1): 48-52.
- [13] Ma Z, Shao G, Fan Y, et al. Construction of hierarchical α -MnO₂ nanowires@ ultrathin δ -MnO₂ nanosheets core-shell nanostructure with excellent cycling stability for high-power asymmetric supercapacitor electrodes [J]. Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 9050-9058.
- [14] Wang X, Li Y. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(12): 2880-2881.
- [15] 叶志国, 黄广斌, 刘华英. 热处理对超级电容器 MnO₂ 电极电化学性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2012, 33(09): 13-16.
- [16] Zhu T, Zheng S J, Chen Y G, et al. Improvement of hydrothermally synthesized MnO₂ electrodes on Ni foams via facile annealing for supercapacitor applications [J]. Journal of materials science, 2014, 49(17): 6118-6126.
- [17] Shafi P M, Bose A C. Structural evolution of tetragonal MnO₂ and its electrochemical behavior [C]// AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2016, 1731(1): 050038.
- [18] Qu D, Wang L, Zheng D, et al. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 129-135.
- [19] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [20] Zhu M, Hu Y, Li Y, et al. Effect of magnetic field on phase morphology transformation of MnO₂ nanostructures in a hydrothermal process [J]. Physica Status Solidi (c), 2012, 9(1): 122-127.
- [21] Sun Y G, Liu Y Z, Truong T T, et al. Thermal transformation of δ -MnO₂ nanoflowers studied by in-situ TEM [J]. Science China Chemistry, 2012, 55(11): 2346-2352.
- [22] Li Y, Zhou X, Zhou H, et al. Hydrothermal preparation

- of nanostructured MnO_2 and morphological and crystalline evolution [J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2008, 3(2):128-132.
- [23] Jia H N, Lin J H, Liu Y L, et al. Nanosized core-shell structured graphene- MnO_2 nanosheet arrays as stable electrodes for superior supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21):10678-10686.
- [24] 杨杨. 超级电容器电极材料用二氧化锰的合成及其电化学性能的研究[D]. 吉林大学, 2013:4-60.
- [25] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112(11):4406-4417.
- [26] 丁锐. 超级电容器 MnO_x 基电极材料及其电化学性能 [D]. 湘潭大学, 2007:7-53.
- [27] Song Y, Liu T, Yao B, et al. Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8):1752-1759.
- [28] Peng R, Wu N, Zheng Y, et al. Large-scale synthesis of metal-ion-doped manganese dioxide for enhanced electrochemical performance [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13):8474-8480.
- [29] 黄晓宇, 马换梅, 汪天洋, 等. 量子点敏化太阳能电池 FTO/CoS/CuS 对电极的制备与性能 [J]. *精细化工*, 2017, 34(9):961-966.

Effects of hydrothermal time and low-temperature heat treatment on supercapacitor properties of δ - MnO_2

DU Wenhao, WANG Yifan, SHI Yiyuan, SU Chen, HU Yizhang, WANG Tao

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: δ - MnO_2 was prepared with hydrothermal method under different reaction time by using KMnO_4 as the raw material. Besides, low-temperature heat treatment (300 °C) was carried out for δ - MnO_2 prepared under different reaction time. The growth mechanism of δ - MnO_2 was revealed by SEM. The morphology and crystallinity of δ - MnO_2 were characterized by SEM, TEM and XRD. Furthermore, the specific surface area of δ - MnO_2 was characterized by N_2 adsorption-desorption method. The electrochemical performance of δ - MnO_2 was tested by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammogram and AC impedance spectroscopy. The experimental results indicate the crystallinity of δ - MnO_2 increased and specific capacitance gradually increased with the extension of hydrothermal treatment time. When current density was 0.1 A/g, the specific capacitance of samples was as high as 264 F/g in 1 M Na_2SO_4 after 10 h, which was the best specific capacitance. The samples were further treated under 300 °C. The crystallinity further increased, and physically-absorbed water lost a lot, thus leading to the decline of specific capacitance. The results verify both the crystallinity of δ - MnO_2 and physically-absorbed water make contributions to capacitive performance, and both are dispensable. With the rise of crystallinity, the stratified structure of δ - MnO_2 becomes more stable. Meanwhile, the ability to store ionic charge continuously strengthens. Physically-absorbed water on the surface contributes to enhancing wettability between electrolyte and electrode material, reducing charge transfer resistance and generating large faradaic pseudocapacitance.

Key words: supercapacitor; hydrothermal method; low-temperature heat treatment; crystallinity; physically-absorbed water; electrochemical performance

(责任编辑:唐志荣)