

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.06.025

自支撑 GN/MnO₂ 复合材料的制备及其电容性能研究

刘艳云¹, 张爱华¹, 张志华², 潘玉峰¹, 陈勇强¹, 何甜¹, 孙芳芳¹

(1. 晋中学院化学化工学院, 晋中 030619, 2. 大同出入境检验检疫局, 大同 037000)

摘要: 本文通过水热辅助真空冻干法制备得到了可以自支撑的石墨烯/二氧化锰(GN/MnO₂)复合材料,利用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分别对复合材料结构与形貌进行表征,并以复合材料为工作电极,组装成对称电容器,探究反应物质量比与电解液对材料电化学性能的影响,结果表明:在KOH电解液中,复合材料的比电容最大;当反应物质量比为1:4时,该复合材料比电容可以达到224 F/g(电流密度为1 A/g).

关键词: 自支撑;二氧化锰;石墨烯;复合材料;电容性能

中图分类号: O646.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1282-05

Preparation of free-standing graphene/MnO₂ composite material and its capacitance properties

LIU Yan-Yun¹, ZHANG Ai-Hua¹, ZHANG Zhi-Hua², PAN Yu-Feng¹,
CHEN Yong-Qiang¹, HE Tian¹, SUN Fang-Fang¹

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China;
2. Datong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Datong 037000, China)

Abstract: A free-standing graphene/MnO₂ composite material has been prepared through a simple hydrothermal method, followed by freeze-dried in vacuum treatment. The structure and morphology of the composite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of mass ratio of reactants and electrolyte on the electrochemical properties of the materials were investigated. The results show that the specific capacitance of the composite is the largest in KOH electrolyte. In addition, the specific capacitance of the composite material can reach 224 F/g (the current density is 1 A/g) when the mass ratio of reactants is 1 : 4.

Keywords: Free-standing; MnO₂; Graphene; Composite material; Capacitance properties

1 引言

超级电容器,是一种介于传统电容器和二次电池之间的新型储能装置,具有高功率密度与长循环寿命等特点^[1,2]. 石墨烯(GN)是一种新型碳材料,具有优异的导电性、导热性、力学性能与大的比表面积,是超级电容器电极材料的潜在候选者^[3,4]. 但其

在作为电极材料使用时,主要依靠表面吸附作用进行储能,只能发挥其双电层效应,电容性能较低. 二氧化锰(MnO₂)是另一种常见的电容器电极材料,具有价廉、低毒、环境友好和高比电容等特点,其主要通过与电解液中离子发生氧化还原反应来进行储能. 将GN与MnO₂复合,可以提高电极的活性和稳定性,并发挥两者的协同效应,制得具有高比电容

投稿日期: 2018-01-01

基金项目: 晋中学院博士科研经费;晋中学院“1331工程”创新团队建设计划

作者简介: 刘艳云(1984-),女,山西晋中人,博士,讲师,研究方向为石墨烯基储能材料. E-mail: 312217642@qq.com

通讯作者: 陈勇强. E-mail: chenrongqiang82@126.com

的复合电极材料,但是传统的 GN/MnO₂ 复合材料用作电极时多为粉体形式,在实际应用中,需要添加聚四氟乙烯等粘结剂使电极材料均匀涂在集电极上,绝缘粘结剂的加入将导致整个电极体系的内阻增大,而且也不利于电解液离子和电极材料的充分接触,从而无法最大限度地利用复合材料的储能性能^[5-7]. 同时,随着人们对各种多功能的便携式的电子设备需求的增大,粉体形式的电极材料也不利于超级电容器作为柔性、轻便性储能装置的发展,因此制备可以自支撑的 GN/MnO₂ 复合材料电极显得至关重要^[8-13].

在本文中,我们通过水热辅助真空冻干法制备得到了可以自支撑的 GN/MnO₂ 复合材料,该方法简单环保,而且该复合材料用作电极材料时,比电容可以达到 224 F/g(电流密度为 1 A/g),具有优异的电化学电容性能.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

四水氯化锰、硫酸钠、氯化钾、氢氧化钾、高锰酸钾(以上试剂均为分析纯);天然多层氧化石墨烯(苏州碳丰科技);冷冻干燥机(FD-1A-50,上海豫明仪器有限公司);电子天平(WT2003,杭州万特衡器有限公司);超声波清洗机(15B2823,宁波新芝生物科技股份有限公司);电化学工作站(CHI660E,上海辰华有限公司)

2.2 实验方法

2.2.1 复合材料的制备

将氧化石墨烯(GO)超声分散成 2 mg/ml 的溶液,量取 3 份 50 ml 的该 GO 分散液,在每一份分散液中,分别加入 198、396 和 594 mg MnCl₂ · 4H₂O 并超声 10 min,然后将混合液装入水热反应釜中,170 ℃ 反应 6 h. 待混合溶液冷却到室温后取出真空冷冻干燥 24 h,制得不同比例的自支撑 GN/MnO₂ 复合材料,分别命名为 GN/MnO₂-1、GN/MnO₂-2、GN/MnO₂-3.

2.2.2 复合材料电化学性能测试

将复合材料用小刀切下两块厚度相等的圆片,利用压片机压成直径为 10 mm 的薄片作为工作电极. 将吸附有电解液(2M KOH, 2M H₂SO₄ 与饱和 KCl 溶液)的滤纸作为分开两电极的隔膜. 另外大小相等的泡沫镍作集电极压到工作电极两边组装成对称电容器进行测试,循环伏安曲线(CV)和恒电流充放电(DC)测试的电位窗口为 0~1 V. 电化学阻

抗谱图(EIS)在开路电位下进行,振幅为 5 mV,频率范围 10⁵~0.01 Hz.

比电容利用恒流充放电曲线按以下公式计算:

$$C = 2 \frac{It}{m\Delta V}$$

公式中 I 是电流, Δt 是放电时间, m 是单电极的质量, ΔV 为在放电时候的电压差(1- iR).

3 结果与讨论

3.1 复合材料结构与形貌分析

图 1a 为 GO 与 GN/MnO₂-2 复合材料 XRD 衍射图. 从衍射图中可知 GO 在 2θ 为 11° 时出现了 Nina I Kovtyukhova 在文献中^[11]所述的 GO 特征峰,其对应的层间距为 0.79 nm,则说明 GO 中有许多含氧官能团. 在 GO 与 MnO₂ 复合后,11° 附近的衍射峰基本消失,说明 GO 中的含氧官能团被大部分除去,与此同时在 22~25° 之间出现了一个较宽的衍射峰,对应于石墨烯(002)晶面的特征衍射峰. 复合材料在 2θ 为 18° 与 43° 上有 2 个微弱的衍射峰,这与 β -MnO₂ 相对应. 但是这两处吸收峰强度很弱,所以我们认为通过该方法所制的 MnO₂ 主要为无定形态,其中掺杂着少量的 β -MnO₂ 微晶. 图 1b 为在 GN/MnO₂-2 复合材料的 SEM 图. 从图中可以看出,通过水热反应,纳米颗粒状的 MnO₂ 均匀负载在 GN 表层. 这充分发挥了 MnO₂ 赝电容的特性,与 GN 片层结合,从而提高复合材料的导电性. 其中插图冻干得到的自支撑 GN/MnO₂ 复合材料.

3.2 复合材料电化学性能研究

本文将制备的电极材料做成测试电极,在两电极测试体系中,用电化学工作站对电极进行电化学性能测试.

3.2.1 电解液对复合材料电化学性能的影响 图 2a 为在 20 mV/s 扫速下,不同水系电解液中,所得的电极的 CV 图. 如图所示,在 KOH、H₂SO₄、KCl 三种不同电解液中,复合材料都表现出很好的对称性,说明该复合材料具有良好的循环稳定性,从不同电解液所包围的曲线面积看:KOH>H₂SO₄>KCl,说明该复合材料在 KOH 电解液中的循环性能最好,这可能是因为 OH⁻ 比其它阴离子的溶剂化离子小,可以使材料中的微孔得到充分的利用. 在 H₂SO₄ 电解液中循环性能次之,在 KCl 电解液中循环性能最差,而且在实验中发现,利用 KCl 作电解液,经过多次循环后在电极附近电解液呈现淡绿色,这说明氯离子促进了泡沫镍的溶解.

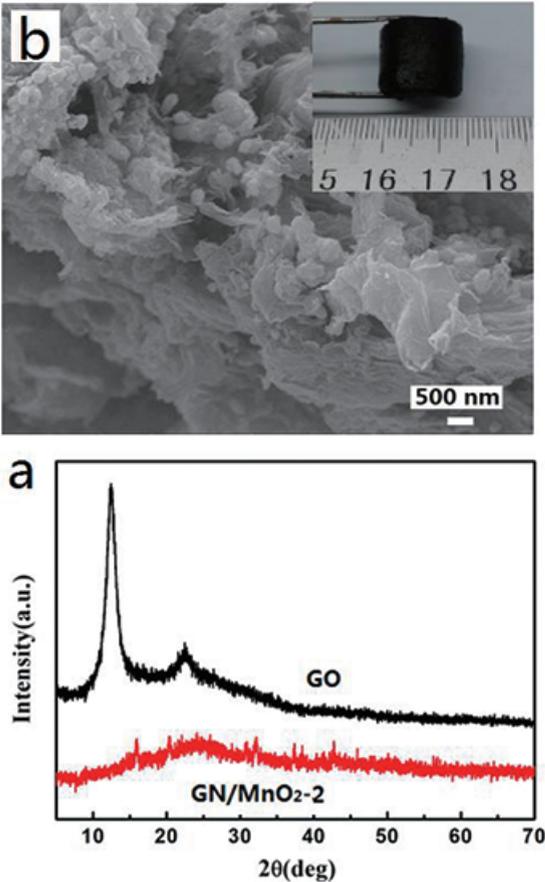


图 1 GO 与 GN/MnO₂-2 复合材料 XRD 图(a)与 GN/MnO₂-2 复合材料的 SEM 图(b)

Fig. 1 (a) XRD patterns of GO and GN/MnO₂-2 and (b) SEM image of GN/MnO₂-2

图 2b 为 GN/MnO₂-2 在不同水系电解液中的 EIS 图,由图可知,测试曲线由高频区的小半圆和低频区直线组成,阻抗圆弧半径小,表明电解液对电极的电阻小,有利于反应发生时电子的传递,所以这三种电解液电荷转移电阻关系为:KOH>H₂SO₄>KCl, KOH 能很快渗入电极内部,显示超强的电容性能。

图 3a 为在不同电解液中,对电极进行 1 A/g 电流密度充放电所得的 DC 图,由图可知,在不同电解液中 GN/MnO₂-2 材料都表现了一定的对称性,则说明该电极材料具有良好的电化学特性。根据比电容公式计算得,在 KOH、H₂SO₄、KCl 电解液中电极材料的比电容分别为 224、204 和 174 F/g,由此可知该电极材料在 KOH 电解液中的比电容最大,性能最好。所以在下面的实验中,我们选用 2M KOH 作为电解液对复合材料电化学性能进行研究。

3.2.2 反应物浓度对复合材料电化学性能的影响

图 4 为不同比例 GN/MnO₂ 在扫速为 20 mV/S 下的 CV 图,由图可以看出不同比例的 GN/MnO₂

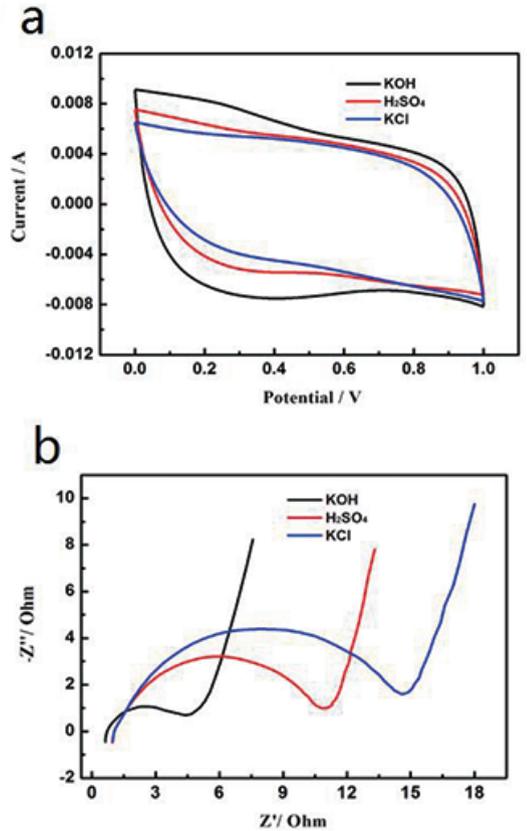


图 2 GN/MnO₂-2 在不同水系电解液中电极材料的 CV 图(a)与 EIS 图(b)

Fig. 2 (a) CV curves (at scan rate of 20 mV s⁻¹) and (b) EIS curves of GN/MnO₂-2 in different electrolytes

电极 CV 曲线对称性都比较好,说明电极具有较好的电容性和可逆性。当 GN/MnO₂ 增加到 GN/MnO₂-2 时,此时循环伏安曲线的积分面积达到最大,即此时的比电容最大。当继续增加到 GN/MnO₂-3 时反而减少,这说明,GN/MnO₂-2 为 GN/MnO₂ 的最佳比例。因为适当增加 MnO₂ 膜电容的前体 Mn²⁺ 有利于电极比电容的增大,但随着 Mn²⁺ 浓度的继续增大,GO 胶体产生的“盐析效应”会越来越明显,不利于 MnO₂ 在 GO 上的分布。

图 5 是不同比例的 GN/MnO₂ 在 1 A/g 电流密度下的 DC 曲线,GN/MnO₂-1, GN/MnO₂-2, GN/MnO₂-3 的比电容分别为 164、224 和 108 F/g。当 GN/MnO₂ 的比例为 GN/MnO₂-2 时达到最比电容达到最大值,此计算结果与上述循环伏安曲线的积分面积的变化趋势一致。

4 结 论

通过水热辅助真空冻干法制备得到了可以自支撑的 MnO₂/石墨烯复合材料。利用 XRD 和 SEM

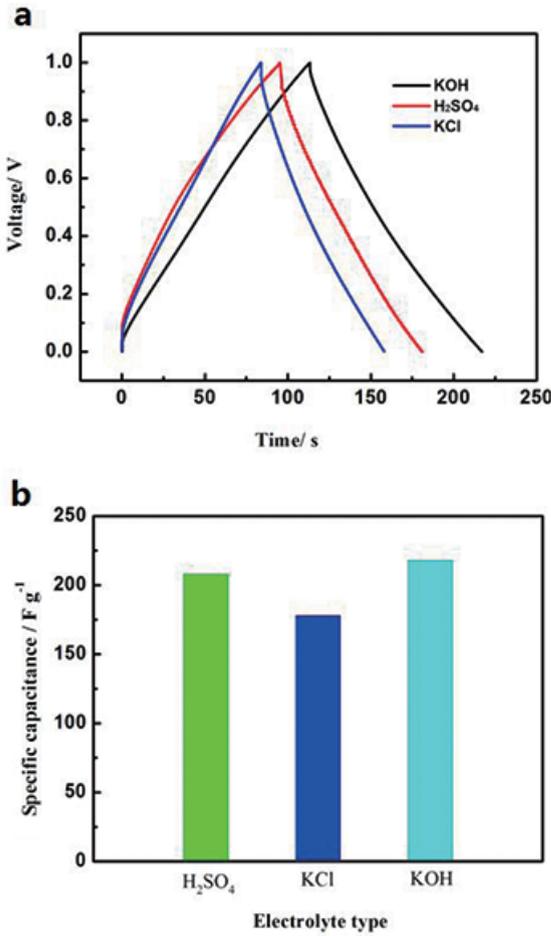


图 3 GN/MnO₂-2 在不同水系电解液中的 DC 图 (a)及其比电容图(b)

Fig. 3 (a) DC curves (at current density of 1.0 A/g) and (b) specific capacitance of GN/MnO₂-2 in different electrolytes

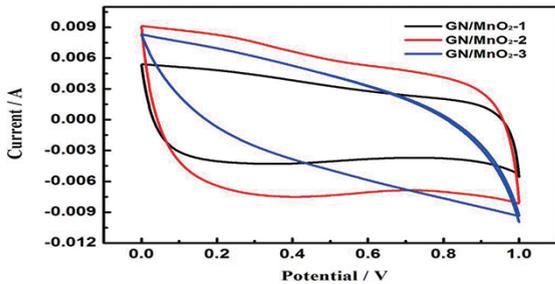


图 4 不同比例 GN/MnO₂ 的 CV 图

Fig. 4 CV curves of GN/MnO₂ prepared with different mass ratios of reactants

分别对复合材料结构与形貌进行表征, XRD 结果表明该方法所制的 MnO₂ 主要为无定形态, 其中掺杂着少量的 β-MnO₂ 微晶. SEM 分析表明纳米颗粒状的 MnO₂ 均匀负载在石墨烯表层. 以 GN/MnO₂ 复合材料为工作电极, 组装成对称电容器, 分别研究了反应物质量比与电解液对材料电化学性能的影响, 结果表明: 在 KOH 电解液中, 复合材料的

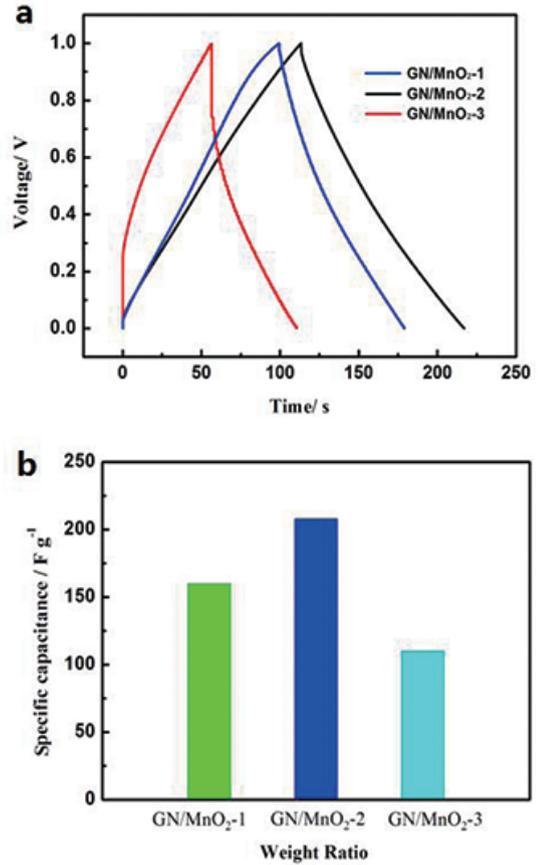


图 5 (a)不同比例 GN/MnO₂ 的 DC 图(1 A/g)及其(b)比电容值曲线

Fig. 5 (a) DC curves and (b) specific capacitance of GN/MnO₂ prepared with different mass ratios of reactants

比电容最大; 当反应物质量比为 1 : 4 时, 该复合材料比电容可以达到 224 F/g(电流密度为 1 A/g).

参考文献:

[1] 程建宇. 氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物的超电容性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 156.

[2] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 797.

[3] Peng X, Peng L, Wu C, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 3303.

[4] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene based ultracapacitors [J]. Nano Lett, 2008, 8: 3498.

[5] Liu Y, He D, Wu H, et al. Hydrothermal self-assembly of manganese dioxide/manganese carbonate/reduced graphene oxide aerogel for asymmetric supercapacitors [J]. Electrochim Acta, 2015, 164: 154.

- [6] Zhang Z Y, Chi K, Xiao F, *et al.* Advanced solid-state asymmetric supercapacitors based on 3D graphene/MnO₂ and graphene/polypyrrole hybrid architectures [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12828.
- [7] 何运生. 石墨烯/二氧化锰复合材料的制备与电化学性能 [J]. *广东化工*, 2014, 13: 6.
- [8] Liu Y Y, Zhang D, Shang Y, *et al.* A simple route to prepare free-standing graphene thin film for high-performance flexible electrode materials [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 30422.
- [9] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, *et al.* Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors [J]. *Science*, 2012, 335: 1326.
- [10] Liu Y C, Miao X F, Fang J H, *et al.* Layered-MnO₂ nanosheet grown on nitrogen-doped graphene template as a composite cathode for flexible solid-state asymmetric supercapacitor [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 5251.
- [11] Lu, X H, Yu M H, Wang G M, *et al.* Flexible solid-state supercapacitors; design, fabrication and applications [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2160.
- [12] Dubal D P, Kim J G, Kim Y, *et al.* Supercapacitors based on flexible substrates; an overview [J]. *Energy Technol*, 2014, 2: 325.
- [13] Zhao Y, Li M P, Liu S, *et al.* Superelastic pseudocapacitors from freestanding-MnO₂ decorated graphene-coated carbon nanotube aerogels [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 23810.

引用本文格式:

中文: 刘艳云, 张爱华, 张志华, 等. 自支撑 GN/MnO₂ 复合材料的制备及其电容性能研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1282.

英文: Liu Y Y, Zhang A H, Zhang Z H, *et al.* Preparation of free-standing graphene/MnO₂ composite material and its capacitance properties [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1282.