

2008-02-28

Molten Salt Treatment of MnO₂ and Investigation on Supercapacitor Properties

Ye CHEN

Zun-bo ZHANG

Wei ZHANG

Liang LIU

Zhi-min LIU

Recommended Citation

Ye CHEN, Zun-bo ZHANG, Wei ZHANG, Liang LIU, Zhi-min LIU. Molten Salt Treatment of MnO₂ and Investigation on Supercapacitor Properties[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 46-50.

DOI: 10.61558/2993-074X.1861

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)01-0046-05

熔盐处理 MnO_2 及其超级电容性能研究

陈野*, 张尊波, 张巍, 刘良, 刘智敏

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以 KCl-NaCl-LiCl 熔盐体系处理由固相法制备的 MnO_2 , 经 XRD、循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试表明, 合成的 MnO_2 样品含 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合晶相, 熔盐处理后其结晶程度增加, 而且超级电容性能明显提高, 放电比容量 ($129.07 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 比处理前的 ($100.94 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 提高了 27.88%。熔盐处理后的样品循环性能良好, 充放电效率接近 100%, 等效串联电阻 (R_{ESR}) 和电极电阻 (R_{E}) 分别为 0.28Ω 和 0.54Ω 。

关键词: 超级电容器; 熔盐; MnO_2 ; 循环伏安; 恒流充放电; 交流阻抗

中图分类号: TM 53

文献标识码: A

超级电容器是一种新型储能器件, 具有工作温度范围广、可快速充放电且循环寿命长、无污染等特点^[1], 广泛应用于移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等众多领域^[2]。 MnO_2 作为超级电容器电极材料具有成本低、来源广、电化学性能好、对环境友好等优点, 展现出很好的应用前景^[3]。

固相法^[4]是合成 MnO_2 比较常见的一种方法。但所得样品多存在粒径分布不均匀、团聚较严重、晶化程度有限等问题。研究表明, 利用熔盐体系处理合成的 MnO_2 会导致其晶格微结构、颗粒尺寸、表面形貌发生变化, 从而对性能产生影响。本文应用 KCl-NaCl-LiCl 熔盐体系处理固相法制备的 MnO_2 , 并对样品作电化学性能测试。

1 实验

1.1 样品制备

将 KMnO_4 (分析纯) 与 MnCl_2 (分析纯) 以 3:2 的摩尔比混合, 在球磨机中球磨 8 h 后于 60°C 水浴恒温 24 h 洗涤过滤, 烘干, 得到棕色粉末, 记为样品 A。取部分 A 样品与 KCl 、 LiCl 、 NaCl (三者质量比为 36:55:9) 充分研磨混合, 于 350°C 下恒温处理 8 h 自然冷却, 去离子水充分洗涤, 抽滤, 烘

干, 研磨, 得到熔盐处理后的样品, 记为样品 B。

1.2 结构表征

样品的 XRD 分析使用 TTR III A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), 铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 扫描角度范围 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。

1.3 电化学测试

分别将样品 A 或 B 与石墨、乙炔黑、PTFE、CMC 按 75:10:10:2:3 质量比混合, 放在无水乙醇中加热至微沸破乳, 将两种混合物分别均匀涂覆在泡沫镍上压制成 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 的电极, 记为电极 A 和电极 B。

电化学测试使用 CH1760C 电化学工作站 (上海辰华)。三电极系统中参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极是 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ 的铂电极, 电极 A 或 B 为工作电极, 电解质为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液。

电极的比容量由下式计算:

$$C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (1)$$

式中 C_m 为电容器的比容量; I 为恒流充放电电流; Δt 为充放电时间; ΔV 为电压变化; m 为电极活性物质质量。

充放电效率 (η) 计算如下:

$$\eta = \frac{C_{\text{md}}}{C_{\text{mc}}} \times 100\% \quad (2)$$

此处, C_{md} 和 C_{mc} 分别代表放电比容量和充电比容量.

2 结果与讨论

2.1 结构

图 1 为样品 A 和经熔盐体系处理后的 MnO_2 样品 B 的 XRD 谱图.

如图可见, 样品 A 和 B 均在 12.8° 、 18.1° 、 28.8° 、 49.9° 、 60.1° 、 65.2° 、 69.6° 附近出现 $\alpha\text{-MnO}_2$ 特征衍射峰, 37.2° 、 42.1° 、 56.2° 附近出现 $\gamma\text{-MnO}_2$ 特征衍射峰, 可见该合成样品含有 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合晶相. 相对于样品 A, 样品 B 的特征峰峰位并没有改变, 但其峰强度增强, 峰宽变窄, 说明经过熔盐处理后样品的结晶程度更高.

2.2 电化学性能

1) 循环伏安

图 2 给出未经处理的 (A) 和经过熔盐处理 (B) 的 MnO_2 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中于 $0.0 \sim 1.0 \text{ V}$ (SCE) 电位区间的循环伏安曲线, 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 由图可见, 曲线 A 矩形特征不明显, 对称性较差; 曲线 B 不仅具有较好的矩形特征且积分面积较大, 表明经熔盐处理后的 MnO_2 样品比未经处理的比容量大. 曲线 B 在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下仍然保持了相对较好的矩形特征, 阴极过程和阳极过程基本对称, 电极的电位变化对电极的容量几乎没有影响^[6], 同时也说明电极和电解液之间的电荷交换以恒定的速率进行, 电极 B 具有良好的可逆性, 且当扫描方向发生改变时, 电极 B

表现出更快速的电流响应, 电流几乎在瞬间反向, 说明 B 电极内阻更小^[7].

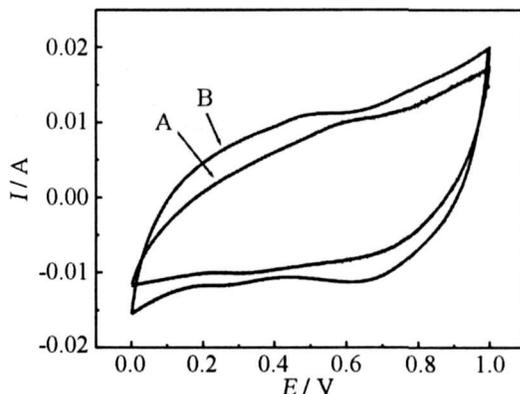


图 2 未经处理 (A) 和经过熔盐处理 (B) 的 MnO_2 电极在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安曲线
扫速: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 2 Cyclic voltammograms of the MnO_2 electrode untreated (A) and after treated with molten salt (B)
scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 3 示出上述 B 电极随扫描速率的变化的循环伏安曲线. 如图, 扫速越小曲线的矩形特征越明显. 但随着扫描速率的增加, $I \sim E$ 曲线出现变形, 其矩形特征越来越不明显. 这可能是因为在大扫速下, 电极上电流密度很大, 电极吸附电解液离子的速率加快, 使得电极与电解液界面上离子浓度急剧下降, 而电解液中离子的扩散速率相对缓慢, 不能与电极材料充分接触, 导致电极材料利用率下降^[8]. 而在较小的扫速下电极吸附电解液离子速率较慢, 电极材料与电解液离子能充分接触, 充放电比较完全, 具有较好的可逆性, 因而表现出良好的电容性能.

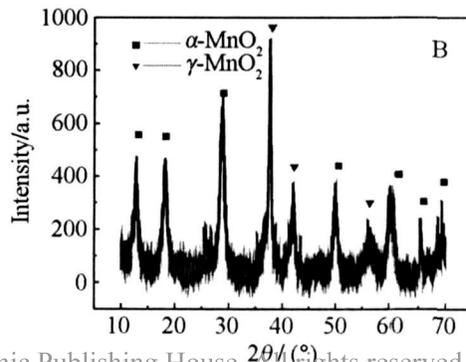
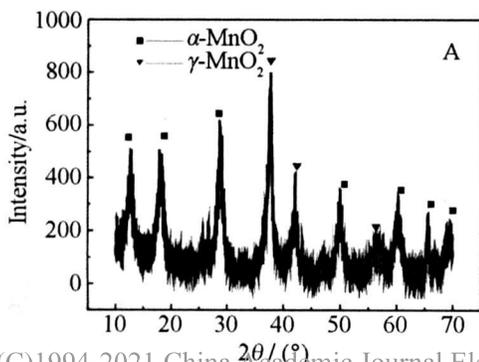


图 1 未经处理 (A) 和经过熔盐处理 (B) 的 MnO_2 的 XRD 谱图

Fig 1 XRD pattern of the MnO_2 sample untreated (A) and after treated with molten salt (B)

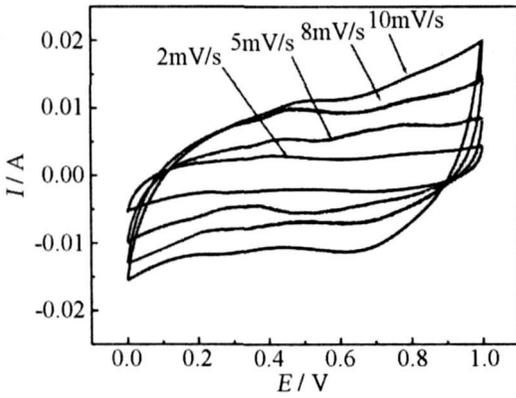


图 3 经熔盐处理的 MnO₂ 电极 B 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the MnO₂ electrode B after treated with molten salt at different sweep rates

2) 恒流充放电

图 4 为上述 MnO₂ 电极 (A 和 B) 在电流密度恒定为 2mA · cm⁻² 下的充放电曲线. 据图, 按式 (1) 分别得出 A 和 B 的放电比容量各为 100.94 F · g⁻¹ 和 129.07 F · g⁻¹, B 比 A 提高了 27.88%. 可见经 KClNaClLiCl 熔盐处理后的样品其超级电容性能明显提高, 与循环伏安曲线测试结论一致. 这可能是因为熔融状态的 KClLiClNaCl 体系 (350 °C) 为反应物提供了均匀和稳定的反应环境, 熔融盐的存在阻止了颗粒之间相互接触, 避免了它们发生团聚^[9], 即增大了样品的比表面积, 同时能使晶体的晶格通道扩大, 有利于 H⁺ 向晶体内部扩散, 从而提高了电极材料的利用率, 表现在增大了电极的比容量.

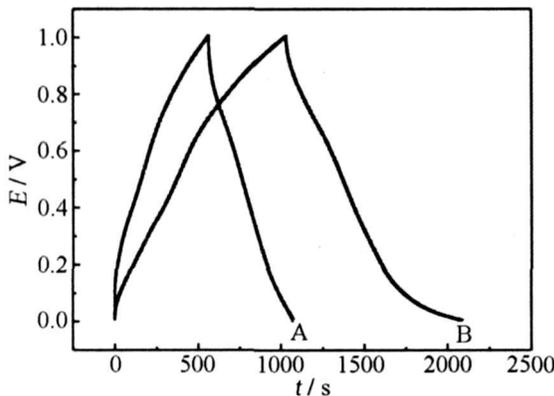


图 4 未经处理 (A) 和经过熔盐处理 (B) 的 MnO₂ 电极在电流密度为 2 mA · cm⁻² 下的充放电曲线图

Fig 4 Charge/discharge curves of the MnO₂ electrode untreated (A) and after treated with molten salt (B) at 2 mA · cm⁻² currents

3) 循环性能

图 5 示出上述 MnO₂ (B) 电极在 2 mA / cm² 电流密度下的放电比容量与其充放电效率随循环次数的变化关系. 可以看出, 该电极在循环前期其放电比容量随循环次数的增加有所下降, 随着循环次数的增加, 充放电效率 (η) 趋于稳定, 容量衰减变化不明显, 经过 100 次充放电循环后放电比容量稳定在 104.20 F · g⁻¹. 再者, 充放电效率在初始阶段随循环次数的增加略有增大, 主要是因为循环初始阶段电极未能充分活化, 约经 25 次循环后充放电效率趋于稳定, 接近 100%. 以上说明, 该样品材料具有良好的充放电稳定性和循环性能.

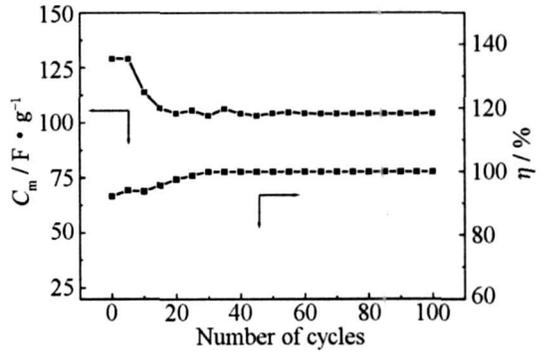


图 5 经熔盐处理的 MnO₂ 电极 B 放电比容量与充放电效率随循环次数变化关系

Fig 5 Variation of discharge specific capacitance and coulombic efficiency with cycles number for the MnO₂ electrode B after treated with molten salt

4) 交流阻抗谱

图 6 为上述 MnO₂ 电极 B 的交流阻抗谱图. 正弦波交流信号, 频率范围 100 kHz ~ 1 Hz

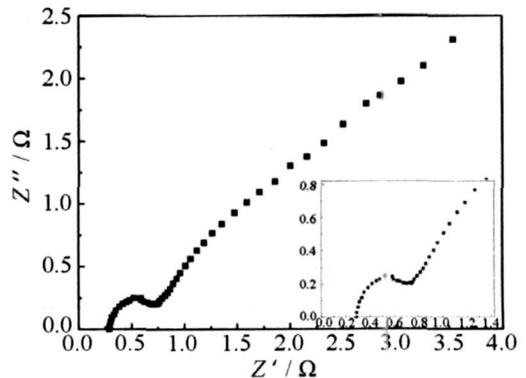


图 6 经熔盐处理的 MnO₂ 电极 B 的交流阻抗谱图

Fig 6 AC impedance spectrums of the MnO₂ electrode B after treated with molten salt

如图,在高频区电极的阻抗曲线为一半圆弧,其直径表征电化学反应电极的电阻 (R_E),而它在 x 轴上的截距则代表电极的等效串联电阻 (R_{ESR}),主要包括电解液和集流体的电阻.图中,低频区直线与 x 轴近似成 45° ,表明由质子扩散引起的 Warburg 阻抗的存在,这是多孔电极阻抗曲线的典型特征^[10].从图中可以得出:该电极 (B) 的等效串联电阻 (R_{ESR}) 为 0.28Ω ; 电极电阻 (R_E) 为 0.54Ω .

3 结 论

应用固相法制备出含 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合晶相的 MnO_2 样品,经 $\text{KCl}|\text{NaCl}|\text{HCl}$ 熔盐体系处理后,样品的结晶程度提高,并表现出更好的循环伏安特性.对经过熔盐处理的 MnO_2 电极 (B) 在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下其放电比容量为 $129.07 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,比未经处理 (A) 的 ($100.94 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 提高了 27.88% .电极的等效串联电阻和电极电阻分别为 0.28Ω 和 0.54Ω ,经 100 次充放电循环后放电比容量趋于稳定,充放电效率接近 100% .

参考文献 (References):

- [1] HE Fu(贺福). Carbonized material and superelectric capacitors [J]. Hi-tech Fiber & Application (in Chinese), 2005(6): 13-19.
- [2] FU Kan(符瞰), Li Zhong(李忠), Xia Qi-bin(夏启宾), et al Application of carbon materials in the supercapacitor[J]. Guangdong Chemical Industry(in Chinese), 2005, 32(11): 30-33.
- [3] HUANG Qing-hua(黄庆华), WANG Xian-you(王先友), WANG Xing-yan(汪形艳), et al Studies of electrochemical preparation and performance of MnO_2 for the application of supercapacitor [J]. Chinese Journal of Power Sources(in Chinese), 2005, 29(7): 470-473.
- [4] FENG Yang-liu(冯杨柳), ZHANG Mi-lin(张密林), CHEN Ye(陈野), et al Preparation and electrochemical performance of Cr doped MnO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(in Chinese), 2005, 15(2): 316-320.
- [5] DENG Mei-gen(邓梅根), ZHANG Zhi-an(张治安), HU Yong-da(胡永达), et al Study on carbon nanotubes/manganese dioxide composite electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(in Chinese), 2004, 32(4): 411-415.
- [6] ZHANG Zhi-an(张治安), YANG Bang-chao(杨邦朝), DENG Mei-gen(邓梅根), et al Amorphous MnO_2 as electrode material for supercapacitor [J]. Journal of Functional Materials and Devices (in Chinese), 2005, 11(1): 58-62.
- [7] LIU Su-qin(刘素琴), WANG Jue(王珏), HUANG Ke-long(黄可龙), et al Effect of hydrothermal treatment on capacitance performance of manganese dioxide [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (in Chinese), 2006, 22(10): 1783-1787.
- [8] CHEN Ye(陈野), ZHANG Mi-lin(张密林), HAN Ying(韩莹). Research on supercapacitors with lanthanum oxide-doped MnO_2 electrode [J]. Chinese Journal of Rare Metals(in Chinese), 2005, 29(1): 30-33.
- [9] LIXue-dong(李雪冬), ZHU Bo-quan(朱伯铨), WANG Hou-zhi(汪厚植). Application of molten salt method in preparation of inorganic material powders [J]. Materials Review (in Chinese), 2006, 20(3): 44-47.
- [10] LIANG Kui(梁逵), CHEN Ai(陈艾), YE Zhi-xiang(叶芝祥). Frequency response characteristics of supercapacitors utilizing carbon nanotube and activated carbon electrodes [J]. Journal of Functional Materials and Devices(in Chinese), 2002, 8(2): 183-186.

Molten Salt Treatment of MnO_2 and Investigation on Supercapacitor Properties

CHEN Ye^{*}, ZHANG Zun-bo, ZHANG Wei, LIU Liang, LIU Zhimin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The MnO_2 prepared by solid phase method is treated by $\text{KCl}/\text{NaCl}/\text{LiCl}$ molten salt system. The XRD patterns indicated that the crystal structures of MnO_2 sample have had the $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\gamma\text{-MnO}_2$ phase, the crystallinity of sample is increased after treated by molten salt. The electrochemical properties were tested by cyclic voltammetry, constant current charge/discharge and AC impedance. The result shows that the supercapacitor performance of the treated material has improved. The specific discharge capacitance of the treated sample are $129.07 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, increased by 27.88% compared to $100.94 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ of untreated sample. Long cycle life and high coulombic efficiency were also demonstrated after charge/discharge 100 cycles. The value of R_{ESR} and R_{E} are 0.28Ω and 0.54Ω respectively after treated.

Key words: supercapacitor; molten salt; MnO_2 ; cyclic voltammograms; constant current charge/discharge; AC impedance