

Ca²⁺掺杂对 MnO₂ 晶格结构的调制及其 超级电容器性能的改善作用

齐健全^{1,2}, 郭 瑞^{1,2}, 韩秀梅^{1,2}, 钟瑞霞^{1,2}, 赵芳芳², 秦万里², 董晓瑜^{1,2}

(1. 东北大学 材料冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

(2. 东北大学 秦皇岛分校资源材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: MnO₂ 存在很多不同的晶格相, 作为超级电容器材料, 其电荷存储能力通常被认为 α -MnO₂> δ -MnO₂> γ -MnO₂ 相。本研究采用陶瓷工艺球磨混合 KMnO₄、MnSO₄·H₂O 和 NaOH, 通过不同浓度的 Ca²⁺掺杂, 在室温下可以直接合成不同形貌和晶型的 MnO₂ 粉体。在采用去离子水作为介质时, 获得 α -MnO₂ (硬碱锰矿), 而用无水乙醇做介质, 则获得 γ -MnO₂ (畸变水铝石)。在去离子水介质中, 通过极其微量的 Ca²⁺ (<100 mg/L) 掺杂, 可以使 α 相转化为 α 、 γ 混合相, 从而形成对 MnO₂ 晶格结构的调制, 有效地提高 MnO₂ 超级电容器电荷存储性能。掺杂浓度进一步提高则产生不明杂相, 使性能转而劣化。因此, 通过 Ca²⁺掺杂浓度的控制, 可以控制物相。对其循环伏安特性的测试分析表明, 其存储电荷的能力依次为调制的混合相 MnO₂> α -MnO₂> γ -MnO₂。

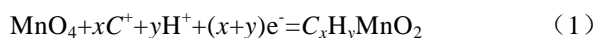
关键词: 二氧化锰; 钙离子; 球磨法; 超级电容器

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-236-05

MnO₂ 作为超级电容器具有很多优点: 其原料来源广泛、价格低廉、绿色环保, 因此赢得了超级电容器电极材料科研人员的青睐。MnO₂ 具有丰富的晶型, 其结构由[MnO₆]八面体共角或共面构成。主要包括 α 相、 β 相、 γ 相、 δ 相等^[1,2]。其中做为超级电容器材料最主要的有一维线性结构的 α -MnO₂ (硬碱锰矿或隐钾锰矿, 四方晶系, 14/m), γ -MnO₂ (畸变的水铝石, 正交晶系, pmna), 二维片状结构的 δ -MnO₂ (单斜晶系, R $\bar{3}m$) 等。其电荷存储性能通常被认为 $\alpha \geq \gamma > \lambda > \beta$ 相^[3]。MnO₂ 储存电能主要通过一种赝电容反应^[4]:

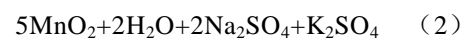
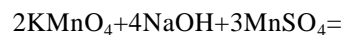


式中, C⁺代表 Li⁺、Na⁺、K⁺等离子。通过表面及近表面阳离子的嵌入和脱嵌引起的锰离子氧化还原, 进而影响 MnO₂ 的赝电容。

MnO₂ 作为电极材料的稳定性较好, 其理论比电容较高, 但比电容的实验测量值比较低。这主要是因为它的带隙较宽、离子电导较小、离子扩散较慢。这些不利因素制约了 MnO₂ 的应用范围^[5-10]。

不同合成条件和方法可以制备不同形貌、晶型的 MnO₂ 粉体。目前的主要方法是水热法, 也有人使用共沉淀烧法、微波辅助烧法等^[1]。虽然合成形式多

种多样, 但是一般的反应机理都是通过 MnO_n^{-x} 离子的还原反应来制备^[1,2,11,12]。本研究利用化学反应式 (2) 所示氧化还原方法, 采用球磨工艺直接在室温下合成制备 MnO₂ 粉体。这种制备方法曾被成功地用来合成钙钛矿系纳米颗粒^[13-15], 其优点是常温常压操作、利于大规模生产, 节能环保。在这一过程中, 发现了球磨剂和 Ca²⁺离子浓度对产品的晶型、电容性能有较为明显的影响, 尤其是 Ca²⁺离子对晶格结构的调制作用, 可以有效提高电荷存储性能, 相关结果尚未见诸报道。



1 实 验

按摩尔比 2:4:3 比例准确称取一定质量的 NaOH、Mn(SO₄)·H₂O、KMnO₄。先将 15.8 g KMnO₄ (0.1 mol) 和 8 g NaOH (0.2 mol) 以及 200 mL 球磨介质加入球磨罐 (500 mL) 中混合球磨, 球磨介质分别为去离子水、不同浓度的 Ca²⁺水溶液 (如浓度为 100、500、1000 mg/L Ca(NO₃)₂ 溶液)、无水乙醇。充分球磨 4 h 后加入 25.35 g Mn(SO₄)·H₂O (0.15 mol), 继续球磨 20 h, 得到大量类似牛奶粘稠度的棕褐色固、液混合物, 此

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 河北省基础研究计划重点基础研究基金 (15961005D, 14961108D); 东北大学秦皇岛分校科技支撑项目 (XNK201602)

作者简介: 齐健全, 男, 1960 年生, 博士, 教授, 东北大学秦皇岛分校资源材料学院, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8050031, E-mail: jianquanqi@tsinghua.edu.cn

产物经过多次抽滤、水洗后得到黑色或者褐色沉淀物, 放置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内烘干去除水分后获得所需的 MnO_2 粉末。

将电极材料置于玛瑙研钵中, 充分研磨, 过 300 目筛。分别以质量比 75:20:5 称取 MnO_2 粉末、乙炔黑和 60% 聚四氟乙烯乳液 (PTFE)。将 PTFE 加入到小烧杯中, 准确量取 5 mL 无水乙醇进行破乳处理。将 MnO_2 粉末与乙炔黑在研钵中混合均匀, 倒入小烧杯中。将装有上述混合物的小烧杯放入超声波清洗器中超声振荡 1.5 h, 使 MnO_2 、乙炔黑等充分均匀混合成浆糊状。将糊状物反复均匀涂于 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 泡沫镍极板两侧。把涂好的泡沫镍极板用铝箔包好, 放入两不锈钢板之间, 用油压机在 8 MPa 条件下压成电极。将压好的电极片放入烘箱中 $200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 固化。电极制好之后, 在 1 mol/L 的 Na_2SO_4 的电解液中浸泡 12 h, 待用。

XRD 测试使用方圆公司 DX-2500 型 X 射线衍射仪, 使用蔡司 SUPRA-55 型扫描电镜观察微观形貌, 使用彼得奥 SSA-3200 型比表面积测试仪测试比表面积, 使用普林斯顿 PARSTAT-2273 型电化学工作站测试循环伏安特性。

2 结果与讨论

2.1 球磨介质与 MnO_2 晶格结构和性能的关系

在 MnO_2 合成时分别选用强极性的去离子水和极性相对较弱的无水乙醇。图 1 是不同介质中合成的 MnO_2 的 XRD 图谱。图 1 中 a 是以去离子水为介质制备得到的 MnO_2 样品, 与标准 XRD 卡片: 44-0141 相吻合, 证明其为纯相的四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。图 1 中 b 是以无水乙醇为介质制备得到的 MnO_2 样品, 与标准 XRD 卡片: 39-3075 相吻合, 证明其为纯相 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。因此可以看出, 介质极性减弱, 合成的 MnO_2 样品会由 α 型硬碱锰矿结构转变为 γ 型的畸变的水铝石结构。

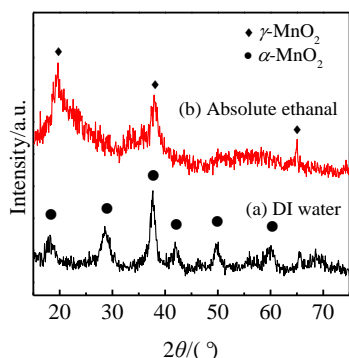


图 1 制备介质不同的 MnO_2 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MnO_2 synthesized in different media

图 2 是制备介质不同的微观形貌 SEM 照片。样品团聚比较严重。在这 2 种样品中, 以无水乙醇中所得样品团聚更甚, 可能由于 $\text{KMnO}_4/\text{MnSO}_4$ 在无水乙醇中溶解度非常小, 且所得粉末的一次粒径也小的缘故。2 种样品比表面积分析表明其比表面积大小分别为 115 和 $85\text{ m}^2/\text{g}$, 因此样品的团聚度增加, 比表面积减小。

图 3 是不同介质中合成 MnO_2 样品制得电极的循环伏安测试曲线。通过计算获得比电容, 如表 1 所示。在去离子水介质中样品为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 具有较高的比表面积, 且其比电容也较在无水乙醇介质中的样品 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相要大。因此, 存储电荷的能力 $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$, 与文献相吻合。

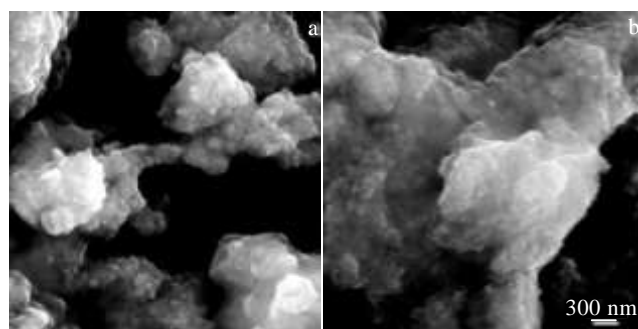


图 2 制备介质不同的 MnO_2 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MnO_2 synthesized in different media: (a) DI water and (b) absolute ethanol

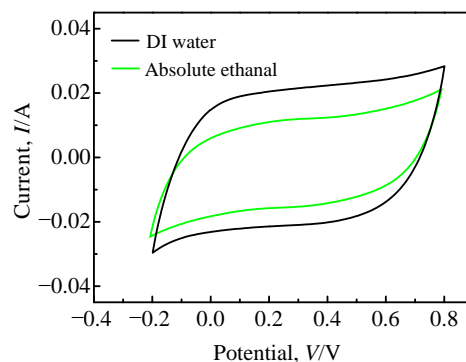


图 3 不同介质中合成样品制备的电极的循环伏安特性

Fig.3 I-V cycling of the samples synthesized in different media

表 1 不同介质中合成 MnO_2 样品制得电极的比电容

Table 1 Specified capacitance of the samples synthesized in different media

	DI water	Absolute ethanol
Specific area/ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	115	85
Specific capacitor/ F g^{-1}	133	115

2.2 Ca²⁺浓度与晶格结构和性能的关系

Ca²⁺是自然界中最常见的离子，广泛存在于各种水体中。图 4 是不同 Ca²⁺浓度的溶液为球磨介质时获得的 MnO₂ 粉末的 XRD 图谱。其中 1#样品是对比样品，其合成时的球磨介质为去离子水，如前所述，为纯四方晶系 α-MnO₂ 相。2#、3#、4#样品合成时所用球磨介质为 Ca(NO₃)₂ 水溶液，其浓度依次为 100、500 和 1000 mg/L。很显然，在样品 2#中除了 α-MnO₂ 相之外，在 22°出现了 γ-MnO₂ 的特征峰，证明，微量 Ca²⁺的掺杂，由于杂质离子的介入，晶格发生畸变，合成的 MnO₂ 会由纯 α-MnO₂ 向 α-MnO₂、γ-MnO₂ 混合相转变。当浓度增大到 500 mg/L 时，有未知杂相形成，γ-MnO₂ 又有所减弱，而当 Ca²⁺浓度进一步增大到 1000 mg/L，除 α-MnO₂ 和 γ-MnO₂ 的共有的 37.5°左右的衍射峰比较明显外，其他峰变弱，杂峰更强。因此，高浓度的 Ca²⁺使晶格畸变造成部分 α-MnO₂ 和 γ-MnO₂ 遭到破坏而形成杂相。

对以上 4 种样品用 SEM 进行微观形貌观察，如图 5 所示。与去离子水为介质的对比 1#样品相比，掺杂浓度为 100 mg/L 的 2#样品的团聚明显好于 1#样品，这是由于 2#样品为 α-MnO₂、γ-MnO₂ 混合相，一定程度的打乱了单一相的周期性而使团聚减弱。随着 Ca²⁺进一步增大，团聚程度则反而增大，到 4#样品中 Ca²⁺浓度达到 1000 mg/L 时，样品板结严重，这是由于 Ca²⁺是强电解质，这种带电离子的加入，会导致颗粒和颗粒之间电荷作用力增强，从而加重颗粒之间的团聚。因此，当 Ca²⁺浓度较小时，Ca²⁺可以进驻晶格，使 MnO₂ 结构发生转变，而 Ca²⁺浓度进一步增大，Ca²⁺游离出来使颗粒团聚加重。对 4 种样品进行比表面分析得到结果分别为 115、123、98 和 53 m²/g。

把 4 种样品分别做成电极，在扫速 5mV/s 下测试循环伏安曲线，如图 6 所示。通过计算获得的比电容

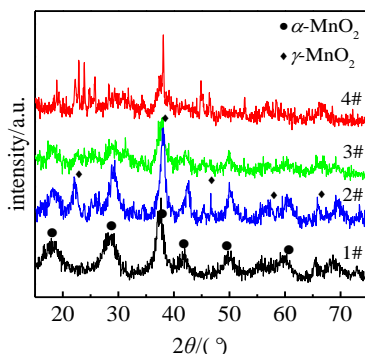


图 4 不同 Ca²⁺浓度掺杂的样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples doped with different concentrations of Ca²⁺ (1#, 0 mg/L; 2#, 100 mg/L; 3#, 500 mg/L; 4#, 1000 mg/L)

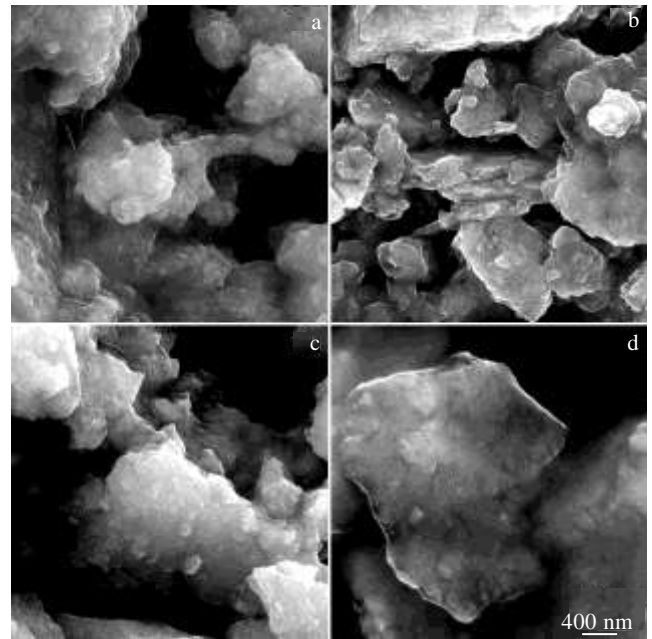


图 5 不同浓度的 Ca²⁺水溶液为助磨的二氧化锰 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the samples doped with different concentrations of Ca²⁺: (a) 1#, 0 mg/L; (b) 2#, 100 mg/L; (c) 3#, 500 mg/L; (d) 4#, 1000 mg/L

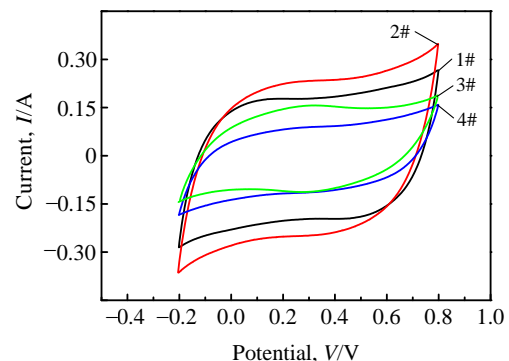


图 6 不同 Ca²⁺浓度掺杂 MnO₂ 样品的循环伏安曲线

Fig.6 I-V cycling of the samples doped with different concentrations of Ca²⁺ (1#, 0 mg/L; 2#, 100 mg/L; 3#, 500 mg/L; 4#, 1000 mg/L)

如表 2 所示。可以看出，2#样品比 1#样品的比电容有明显的提升，是由于 2#样品由 α-MnO₂、γ-MnO₂ 混合相组成，且比表面积有一定程度的增加。而随着掺杂浓度进一步增大，样品团聚加大，出现未知杂相使得比电容降低。

2.3 晶格结构的调制与电荷存储性能的关系

MnO₂ 的电化学性能与其晶体结构有直接的关系。本研究涉及的 α-MnO₂ (隐钾锰矿)和 γ-MnO₂ (斜方锰矿)都是一维隧道结构，其结构示意图如图 7 所示，

表 2 不同 Ca^{2+} 掺杂浓度的样品的比电容
Table 2 Specific capacitance of the samples doped with different concentrations of Ca^{2+}

	Ca^{2+} doping concentration/ mg L^{-1}			
	0	100	500	1000
Specific area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	115	123	98	53
Specific capacitance/ F g^{-1}	133.33	186.67	106.48	98.47

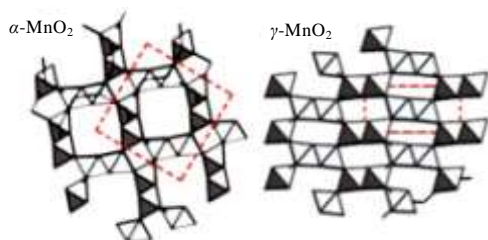


图 7 不同晶型 MnO_2 的晶格结构

Fig.7 Different crystal patterns of MnO_2

其中红色虚线部分显示了其晶格结构单元。在各种 MnO_2 的晶格结构中, 形成了不同尺度的空隙和隧道。它们有利于电解液中阳离子的插入和脱嵌, 因此形成离子性传导。一般讲离子电导率越大, 材料的比电容就越大。可以预期碱金属离子和质子从 MnO_2 晶格中插入和脱嵌的数量与材料比电容大幅度提高值和隧道的尺寸或 MnO_6 八面体形成的夹层间距密切相关^[3]。

由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中隧道尺寸较 $\gamma\text{-MnO}_2$ 大, 因此离子移动更容易, 所以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为主的样品较 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为主的样品就获得了更大的比电容。反过来, 合成条件和环境又会对合成的晶格结构产生影响。在本研究中, 仅把合成介质从去离子水换成无水乙醇, 就足以引起晶格结构的转变。因为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 为具有较大的 2×2 隧道结构, 要维系结构的稳定性需要碱金属离子的参与。由于在无水乙醇中, KMnO_4 、 MnSO_4 、 Na_2SO_4 溶解度非常小, 难以提供碱金属离子自由移动的环境, 因此无水乙醇介质中合成的样品倾向于形成结构更为紧凑的 $\gamma\text{-MnO}_2$, 而不是 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。对于 Ca^{2+} 掺杂的情况, 由于 Ca^{2+} 半径与 Na^+ 相当, 然而其荷电量高出一倍, 因此与 O^{2-} 之间的相互作用更强, 要求更高的配位数, 在太大的 2×2 隧道中最近邻 O 原子较少, 而在较小的 1×2 隧道中最近邻 O 原子可以更多, 因此, 微量的 Ca^{2+} 掺杂, 可以使晶格向 γ -型转变。更多量的掺杂会形成更复杂的杂相。

在纳米颗粒中, 溶液中的离子只要能够在晶格隧道中插入和脱嵌, 由于尺寸很小, 晶格结构中的隧道尺寸效应被弱化了, 因为离子不需要在隧道中移动很长距离。从这个观点看, $\alpha\text{-MnO}_2$ 为主的样品和 $\gamma\text{-MnO}_2$

为主的样品的比电容差距不是很大, 可能仅仅是由于比表面变化引起的。对于微量掺杂 Ca^{2+} 离子的混合相样品, 可以看成是两相混合分布形成的调制结构。由于 2 种晶格结构的存在, 可以缓解 Mn 离子在发生氧化还原反应时由于离子半径的变化对晶格结构产生的应力, 进而使结构产生破坏。另外, 由于 2 种结构不同, 其隧道大小各异, 离子传递速度就不同, 因此可以避免带电离子在电极附近的累积而形成的钝化, 从而提高整体材料的氧化还原反应的效率, 因而有效提高材料的比电容。因此可以看到, 混合相 MnO_2 (2# 样品) 相对 $\alpha\text{-MnO}_2$ (1# 样品) 的比电容大幅度提高, 而 2 种样品的比表面积的变化并不是很大。所以, 在此研究中可以看到存储电荷的能力依次为调制的混合相 $\text{MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$ 。

3 结 论

1) 在室温条件下通过球磨直接合成了 MnO_2 。球磨介质对合成 MnO_2 的结构和性能有明显的影响, 以去离子水为介质获得硬碱锰矿 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相, 而以无水乙醇为介质获得畸变水铝石 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相。其存储电荷的能力 $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$ 。

2) 通过不同浓度的 Ca^{2+} 掺杂, 可以使 MnO_2 晶型发生变化, 极微量的 Ca^{2+} ($< 100 \text{ mg/L}$) 掺杂, 可以使 α 相转化为 α 、 γ 混合相, 浓度进一步提高则产生不明杂相。微量的 Ca^{2+} 掺杂, 有利于减少团聚, 增大晶格畸变, 形成具有调制结构的混合相, 从而增加 MnO_2 电极的比电容, 提高其做为超级电容器的存储电荷的能力。

参考文献 References

- [1] Wang J G, Kang F Y, Wei B Q. *Prog Mater Sci*[J], 2015, 74: 51
- [2] Cao J Y, Li X H, Wang Y M et al. *J Power Source*[J], 2015, 293: 657
- [3] Devaraj S, Munichandraiah N. *J Phys Chem C*[J], 2008, 112: 4406
- [4] Simon P, Gogotsi Y. *Nature Mater*[J], 2008, 7: 845
- [5] Tizfahm J, Aghazadeh M, Maragheh M G et al. *Mater Lett*[J], 2016, 167: 153
- [6] Hsieh C T, Tzou D Y, Lee W Y et al. *J Alloy Compd*[J], 2016, 660: 99
- [7] Lu M, Lu Y, Qiu K Wet al. *Mater Lett*[J], 2016, 166: 255
- [8] Poonguzhali R, Shanmugam N, Gobi R et al. *J Power Source* [J], 2015, 293: 790
- [9] Chen D C, Ding D, Li X X et al. *Chem Mater*[J], 2015, 27: 6608

- [10] Sun D M, Wang Z, Huang K *et al.* *Chem Phys Lett*[J], 2015, 638: 38
- [11] Huang M, Li F, Dong F *et al.* *J Mater Chem*[J], 2015, 3: 21380
- [12] Xue Z H, Liu Z L, Ma F *et al.* *Chin J Inorg Chem*[J], 2012, 28: 691
- [13] Qi J Q, Peng T, Hu Y M *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2011, 6(1): 1
- [14] Qi J Q, Wang Y, Chen W P. *J Sol Stat Chem*[J], 2005, 178: 279
- [15] Qi J Q, Wang X H, Zhang H *et al.* *Ceram Inter*[J], 2014, 40: 2747

Modulation on Crystalline Structures of MnO₂ by the Dopants of Ca²⁺ and Its Improvement on the Charge Storage Ability

Qi Jianquan^{1,2}, Guo Rui^{1,2}, Han Xiumei^{1,2}, Zhong Ruixia^{1,2}, Zhao Fangfang², Qin Wanli², Dong Xiaoyu^{1,2}

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(2. School of Nature Resources & Materials Science, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: In general, it is believed that the charge storage ability of MnO₂ as electrode materials of supercapacibility is in the order of α -MnO₂> δ -MnO₂> γ -MnO₂. In the present paper, the polymorphy of MnO₂ was synthesized directly at room temperature by ball milling of KMnO₄, MnSO₄·H₂O and NaOH using different synthetic media with different concentrations of Ca²⁺ doping. When deionized water was used as the medium, α -MnO₂ was obtained. When absolute ethanol was used as the medium, γ -MnO₂ was obtained. In the deionized water medium, the extremely low amount of Ca²⁺ (<100 mg/L) doping can transform the α phase into α , γ mixed phase. The hybrid phase is beneficial to improving the charge storage ability of MnO₂. The polymorphy of MnO₂ can be modulated by some impurities, such as Ca²⁺. The charge storage ability of MnO₂ as electrode materials of supercapacibility can be determined in the order of hybrid phase (α and γ) of MnO₂> α -MnO₂> γ -MnO₂ by cyclic voltammetry analysis.

Key words: MnO₂; Ca²⁺ ion; ball milling; supercapacibility

Corresponding author: Qi Jianquan, Ph. D., Professor, School of Nature Resources & Materials Science, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8050031, E-mail: jianquanqi@tsinghua.edu.cn