

反应温度对水热合成法制备 MnO_2 的晶型、形貌及超级电容性能的影响研究

周 玉¹ 李凯楠¹ 胡书春^{1,2*} 张鲲^{1,2} 屈圆圆¹ 李晓冬¹ 周文杰¹

(1.西南交通大学材料科学与工程学院,成都 610031;
2.材料先进技术教育部重点实验室,成都 610031)

摘 要 以硫酸锰为锰源、过硫酸铵为氧化剂,分别在 100℃、120℃、140℃、160℃和 180℃的反应温度下,通过水热合成法制备了 5 个 MnO_2 产物。XRD、SEM 及超级电容性能测试结果表明,反应温度直接影响 MnO_2 产物的晶型、形貌与超级电容性能。当反应温度在 100~120℃范围内时,制得的 MnO_2 产物(S1 和 S2)呈球状聚集体形貌,晶型结构为 $\alpha+\gamma$;当反应温度在 140~180℃范围内时,制得了呈棒状形貌的 $\alpha+\beta$ 型 MnO_2 产物(S3、S4 和 S5),且产物平均直径随反应温度的升高而逐渐增大(0.18~0.51 μm), α 晶型含量随反应温度的升高而逐渐降低(77.8%~57.5%)。棒状形貌产物(S3、S4 和 S5)较具有球状聚集体形貌的产物(S1 和 S2)表现出更高的比电容值、库伦效率和比电容保持率;在棒状形貌产物中,棒状体直径最小、 α 晶型含量最高的 S3 产物表现出最优的超级电容性能。

关键词 水热合成,反应温度, MnO_2 ,晶型结构,形貌,超级电容性能

中图分类号 TM53

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0175-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.040

Influence of reaction temperature to crystal structure, morphology and supercapacitance performance of MnO_2 prepared by hydrothermal synthesis

Zhou Yu¹ Li Kainan¹ Hu Shuchun^{1,2} Zhang Kun^{1,2} Qu Yuanyuan¹
Li Xiaodong¹ Zhou Wenjie¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031;
2.Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Chengdu 610031)

Abstract With using manganese sulfate monohydrate as manganese source and ammonium persulfate as oxidant, five MnO_2 products were prepared by a hydrothermal synthesis method at the reaction temperature of 100, 120, 140, 160 and 180℃, respectively. The results of XRD, SEM and supercapacitor performance tests shown that the reaction temperature directly affected the crystal form, morphology and supercapacitor properties of MnO_2 products. When the reaction temperature was in the range of 100~120℃, the as-prepared MnO_2 (S1 and S2) were consisted of $\alpha+\gamma$ crystal and in the morphology of aggregated spheres. As the temperature was in the range of 140~180℃, MnO_2 products (S3~S5) with the crystal form of $\alpha+\beta$ and the morphology of rods were synthesized; furthermore, with the increasing of reaction temperature from 140 to 180℃, the rod diameter was found to be gradually increased from 0.18 to 0.51 μm , as well as the α -form content was proved to be gradually decreased from 77.8% to 57.5%. As far as supercapacitor properties are concerned, the rod-like products (S3-S5) exhibits higher specific capacitance, coulombic efficiency and capacitance retention than those aggregated sphere-like products (S1 and S2). Among the rod-like products, product S3 which with the smallest rod diameter and the highest α -form content appeared the best supercapacitor behavior.

Key words hydrothermal synthesis, reaction temperature, MnO_2 , crystal structure, morphology, supercapacitance performance

当前,能源短缺和环境污染已成为人类可持续发展中面临的突出问题。因此,研究开发新型清洁

能源及其储能技术具有重要意义。其中,超级电容器因具有高功率密度、高充放电速率、高安全系数、

基金项目:高技术有机纤维四川省重点实验室开放基金(PLN 2016-09)

作者简介:周玉(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能材料。

联系人:胡书春(1978-),男,副教授,主要研究方向为功能材料。

高工作温度范围、长循环寿命和环境友好等特点而备受关注^[1-3]。在超级电容器的研究开发中,电极材料性能的提升是一项至关重要的研究工作。

一般来说,应用于超级电容器的电极材料主要是具有大的比表面积的导电材料,如导电聚合物^[4-5]、碳材料^[6-7]和金属氧化物^[8-9]。其中,碳电极材料的电容主要来源于静电双层充电,其主要应用于双电层电容器^[10],而导电聚合物和金属氧化物主要用作赝电容器电极材料^[11]。通常,赝电容器比双电层电容器更能存储能量^[12]。因此,研究赝电容器电极材料对超级电容器的发展更具重要意义。与导电聚合物相比,金属氧化物具有高能量密度,以及电极表面氧化还原反应快速且可逆的优点,这可显著提升其比电容值^[13]。目前,比较有代表性的金属氧化物电极材料包括 RuO_2 、 NiO 和 MnO_2 等。其中, RuO_2 的比电容值高,可达 863F/g ^[14],但其价格高昂且有 toxicity,这极大地限制了其在超级电容器领域中的推广应用;虽然 NiO 生产成本较低、化学和热稳定性较高,但其用作超级电容器电极材料时的倍率性能和循环稳定性较差^[15]。与以上两种金属氧化物相比, MnO_2 原料资源更为丰富、生产成本更低,且其环境友好性突出、理论比电容值较高,逐渐成为了一类备受关注的电极材料^[16-18]。例如, Li 等^[16]以十六烷基三甲基溴化铵为模板,通过化学沉淀反应及热处理工艺,制备了直径小于 50nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒,发现产物在循环伏安和充放电试验过程中表现出规则的电容行为和良好的循环稳定性,最大比电容为 166.2F/g 。Wang 等^[17]在超声化学条件下,通过 KMnO_4 与 D-葡萄糖之间的快速氧化还原反应合成了一种多孔纳米 $\gamma\text{-MnO}_2$ 产物,发现其在 $1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 和 9mol/L KOH 水溶液中都表现出良好的超级电容性能。Kalubarme 等^[11]以 MnSO_4 为前驱体,分别以 KMnO_4 、 NH_4Cl 和 NH_4F 作氧化剂,制备了分别具有针状、片状和棒状形貌的 3 种 MnO_2 产物,发现片状产物在水性和有机电解质中显示出比其他两类产物更高的比电容值;并研究指出这一方面与片状产物的 α 晶型的 2×2 隧道结构有利于阳离子的插入与嵌出有关,另一方面也归因于片状结构产物具有更大的表面积,从而有利于电解质中法拉第氧化反应的发生。

分析以上国内外研究报道可知,在制备 MnO_2 的过程中,通过配方及工艺参数的调节来实现对产物晶型和微观形貌的调控,是一条非常有效的调控 MnO_2 产物超级电容性能的技术途径。本研究采用

水热合成技术制备 MnO_2 ,通过在 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 范围内调控反应温度,实现了对 MnO_2 产物的晶型、形貌的可控调节,分别得到了具有球状聚集体和棒状结构两种不同微观形貌的 MnO_2 产物。同时,摸清了反应温度对产物晶型结构的影响规律,获得了一种较为简单易行的 MnO_2 可控合成方法。在此基础上,对具有不同晶型和微观形貌的 MnO_2 产物的超级电容性能进行了对比研究,得到了产物晶型和形貌对其超级电容性能的影响机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硫酸锰 ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸铵 (APS) 和 无水乙醇,均为分析纯,成都科龙化学试剂厂;乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液和泡沫镍,太原力源锂科技中心;蒸馏水为实验室自制。

磁力搅拌水浴锅 (DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;水热合成反应釜 (DY-200 型),重庆东悦仪器有限公司;烘箱 (TST101A-3B 型),北京市永光明医疗器械厂;电化学工作站 (CHI 660E 型),上海辰华仪器有限公司;X-ray 衍射仪 (XRD, X'Pert PRO 型),荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 200 型),美国 Fei 公司。

1.2 MnO_2 的合成与表征

配制 130mL MnSO_4 溶液(浓度为 0.115mol/L),并利用磁力搅拌水浴锅将所配制的 MnSO_4 溶液保持在 50°C ;然后按照大约 5mL/min 的滴速,将预先配制的 20mL APS 溶液(浓度为 0.75mol/L)滴加到 MnSO_4 溶液中;待磁力搅拌均匀后,将所得混合溶液转移到内衬聚四氟乙烯的水热合成反应釜内,并将反应釜置于烘箱内反应 8h ;反应结束和反应釜自然冷却后,取出反应产物,并对其进行减压抽滤、清洗及烘干 (50°C 、 24h),得到最终产物 MnO_2 。在上述实验过程中,分别控制反应过程中的烘箱内温度为 100°C 、 120°C 、 140°C 、 160°C 和 180°C ,得到了 5 个 MnO_2 产物样品,分别记为 S1、S2、S3、S4 和 S5。

用 X-ray 衍射仪 (Cu 靶,管电压 40.0kV ,管电流 40.0mA ,扫描范围为 $2\theta=5\sim 80^\circ$,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$)对 S1—S5 产物进行物相和晶型分析。用扫描电子显微镜(工作电压 20kV)对 S1—S5 产物进行微观形貌分析。

1.3 MnO_2 电极的制备及其超级电容性能测试

将方形泡沫镍(面密度为 380g/cm^2 ,厚约 1mm)剪成 $1\text{cm}\times 1.5\text{cm}$ 的长条,再将泡沫镍长条

先后置于无水乙醇和蒸馏水中,分别进行 15min 的超声清洗;随后对其进行烘干(80℃,1h),称量烘干后的长条状泡沫镍的质量,记为 M_1 ;然后使用 MnO₂、乙炔黑、PTFE 乳液及蒸馏水制作膏状混合物(其中,前 3 种物质的质量比控制为 85:10:5),并涂覆在已称重的长条状泡沫镍表面,涂覆面积约为 1cm²,厚度约 0.05mm;对涂覆均匀的电极片进行烘干处理(50℃,4h),然后通过冷压处理(10MPa,室温)得到电化学工作站测试用 MnO₂ 工作电极样品,称量其质量,记为 M_2 。对于分别使用 S1—S5 产物制作的电极样品,采用公式(1)计算电极片中的活性物质 MnO₂ 的质量(m),得出 S1—S5 样品的 m 值分别为 0.0056、0.0054、0.0067、0.0059 和 0.0060g。

$$m = (M_2 - M_1) \times 85\% \quad (1)$$

式中, m 为 MnO₂ 的质量,g; M_1 为烘干后的长条状泡沫镍的质量,g; M_2 为 MnO₂ 工作电极的质量,g。

利用电化学工作站对 S1—S5 样品进行超级电容性能测试。测试过程中,以 Na₂SO₄ 溶液(浓度为 1mol/L)为电解液,以铂电极和饱和甘汞电极分别作对电极和参比电极,依次以 S1—S5 电极样品为工作电极而搭建电化学三电极体系,然后在相同条件下依次对 S1—S5 样品进行循环伏安曲线(CV 曲线)测试、恒电流充放电测试及循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 MnO₂ 产物晶型和形貌的影响

图 1 给出了在不同反应温度下制备的合成产物 MnO₂ 的 XRD 谱图,通过与 MnO₂ 标准卡片对比^[19-21],发现 5 个产物均为 MnO₂,但产物的结晶度和晶型因反应温度的不同而表现出一定的差异。当反应温度分别为 100℃ 和 120℃ 时,对应产物 S1 和 S2 的 XRD 谱图中的衍射峰强度均较低,表明 S1 和 S2 产物的结晶度较低^[16,20]。进一步分析发现,S1 和 S2 产物中的 MnO₂ 呈现 $\alpha + \gamma$ 两种晶型,在 2 θ 为 36°、42°、56° 处的衍射峰分别对应 α -MnO₂ 的 (211)、(301)、(600) 晶面^[19,22-23],在 2 θ 为 22.5° 处的衍射峰对应 γ -MnO₂ 的 (120) 晶面^[20,22]。当反应温度分别为 140℃、160℃ 和 180℃ 时,对应 MnO₂ 产物 S3、S4 和 S5 中不再出现 γ 晶型,而是呈现 $\alpha + \beta$ 晶型,它们的 XRD 谱图中 2 θ 为 29°、37°、56° 处的衍射峰分别对应 α -MnO₂ 的 (310)、(211)、(600) 晶面,42.5°、59°、65°、72° 处的衍射峰分别对应 β -MnO₂ 的

(111)、(220)、(002)、(301) 晶面^[20,22,24]。值得一提的是,Xu 等^[22]也曾报道在相对较低的温度(90℃)下制得 γ -MnO₂,在较高的温度(160℃)下制得晶型为 $\alpha + \beta$ 的 MnO₂ 产物。本研究结果与其具有一致性。另外,按照文献[25-26]报道的方法,根据衍射峰强度,计算出 S3、S4 和 S5 产物中 α 晶型的含量依次为 77.8%、59.6% 和 57.5%。

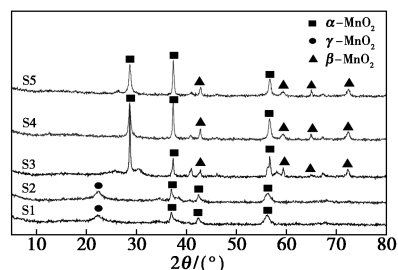


图 1 不同反应温度下制备的合成产物 MnO₂ 的 XRD 谱图

图 2 是在不同反应温度下制备的 MnO₂ 产物的 SEM 图。由图 2 可知,当反应温度较低时(100℃ 和 120℃),制得的 S1 和 S2 产物中的 MnO₂ 呈片状结构,且由于 MnO₂ 结晶度不高,使得片状产物之间存在明显的粘连,并导致 S1 和 S2 产物呈现球状聚集体的微观形貌。当反应温度较高时(140℃、160℃ 和 180℃),伴随 MnO₂ 产物的充分结晶及其晶型结构转变为 $\alpha + \beta$ 型,得到的 S3、S4 和 S5 产物呈棒状微观形貌,且棒状产物的直径随反应

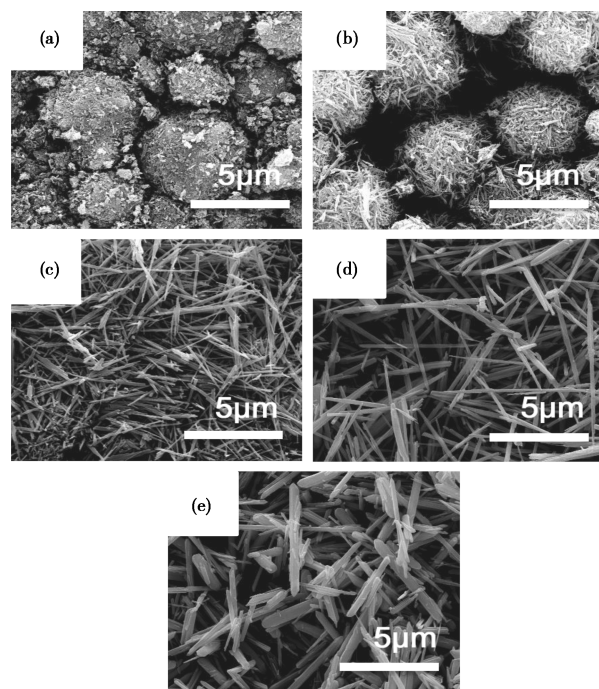


图 2 不同反应温度下制备的 MnO₂ 产物的 SEM 图
[(a)S1;(b)S2;(c)S3;(d)S4;(e)S5]

温度的升高而逐渐增大,用 Nano Measurer 1.2.5 软件测量出 S3、S4 和 S5 棒状产物的平均直径分别为 0.18、0.28 和 0.51 μm 。

2.2 反应温度对 MnO_2 产物超级电容性能的影响

图 3 为电化学工作站测得的 MnO_2 样品的超级电容性能曲线。

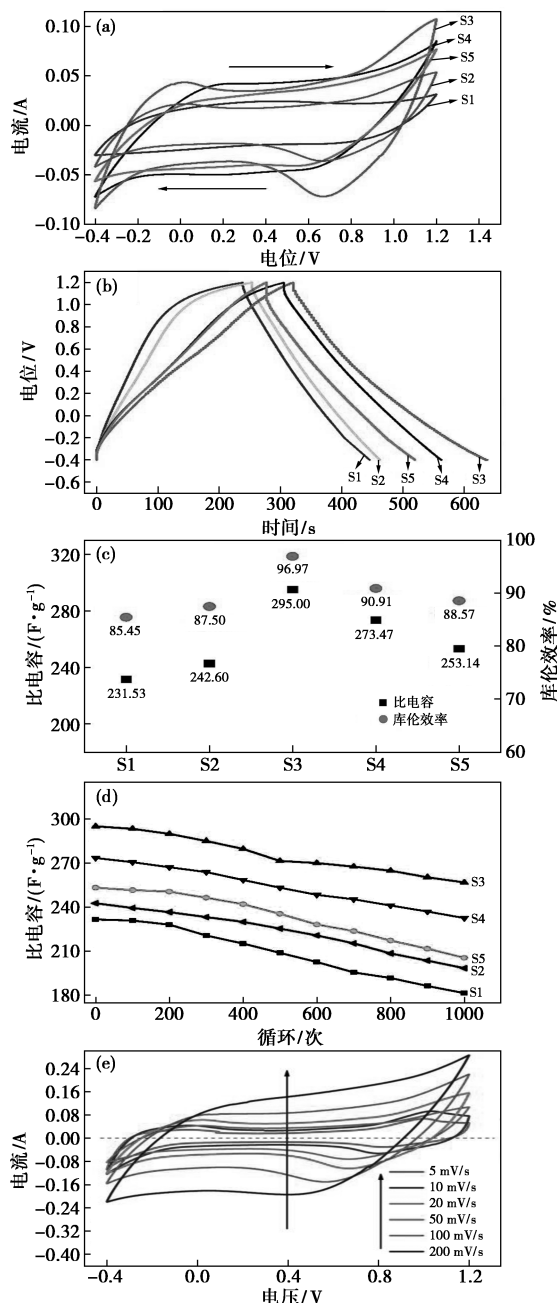


图 3 MnO_2 样品的超级电容性能测试曲线

[(a) S1—S5 的 CV 曲线(扫速为 20 mV/s);(b) S1—S5 的充放电曲线(电流密度为 10 mA/cm²);(c) S1—S5 的比电容值和库伦效率;(d) S1—S5 的循环稳定性测试曲线(电流密度为 10 mA/cm²);(e) S3 在 5~200 mV/s 扫速范围内的 CV 曲线]

从图 3(a)可以看出,5 个 MnO_2 样品的 CV 曲线都是关于零电流对称的,当扫描电位方向发生

变化时,电流均表现出较快的响应,说明制备的系列 MnO_2 电极样品均具有优异的电化学可逆性。图 3(b)是 5 个 MnO_2 电极样品在 10 mA/cm² 电流密度下测得的充放电曲线,曲线均呈现等腰三角形形状,说明系列产物用作电极样品时均呈现较为理想的可逆行为^[27]。通过对图 3(a)显示的各样品的响应电流及 CV 曲线所包围面积的进一步对比分析可知,5 个样品的响应电流及比电容值大小排序均为 S3>S4>S5>S2>S1。以上关于比电容的分析结果与根据产物充放电曲线[图 3(b)]计算出的各产物的比电容值结果取得了一致,计算公式见式(2)^[28],得出 S1—S5 产物的比电容值依次为 231.53、242.60、295.00、273.47 和 253.14 F/g。根据充放电曲线和公式(3)^[29]计算了 5 个样品的库伦效率(CE),依次为 85.45%、87.50%、96.97%、90.91%和 88.57%。5 个样品比电容值和库伦效率的计算结果如图 3(c)所示。

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2)$$

式中, C 为比电容, F/g; I 为放电电流, A, 本研究中 $I=0.01$ A; ΔV 为电压范围, V, 本研究中 $\Delta V=1.6$ V; Δt 为放电时间, s, 根据图 3(b)得出 S1—S5 样品的 Δt 值分别为 208.1、209.1、316.7、257.0 和 242.0 s; m 为活性物质的质量, g, 本研究中 S1—S5 样品的 m 值分别为 0.0056、0.0054、0.0067、0.0059 和 0.0060 g。

$$CE = \frac{\Delta t}{t_c} \times 100\% \quad (3)$$

式中, CE 为库伦效率, %; Δt 为放电时间, s, S1—S5 样品的 Δt 值分别为 208.1、209.1、316.7、257.0 和 242.0 s; t_c 为充电时间, s, 根据图 3(b)得出 S1—S5 样品的 t_c 值分别为 243.5、239.0、326.6、282.7 和 273.2 s。

图 3(d)反映了 S1—S5 样品在 10 mA/cm² 的电流密度下进行循环充放电的比电容变化情况,可评价其循环稳定性。通过图 3(d)可知, S1—S5 的比电容值均随循环充放电次数的增加而逐渐降低,通过计算得出:在经历 1000 次的循环充放电后, S1—S5 的比电容保持率分别为 78.34%、81.15%、87.03%、85.02%和 81.76%。

根据以上关于各样品比电容、库伦效率及比电容保持率的计算结果可知,相比于晶型结构为 $\alpha+\gamma$ 型的球状聚集体产物(S1 和 S2),晶型结构为 $\alpha+\beta$ 型的棒状产物 S3、S4 和 S5 具有明显更高的比电容值、库伦效率和比电容保持率。这一方面是因为 S1

和 S2 产物结晶度低,对其超级电容性能具有明显的抑制作用;另一方面也与产物微观形貌差异有关。相对于 S1 和 S2 产物中的 MnO_2 以片状结构粘连成球状聚集体,S3、S4 和 S5 产物呈现明显更为分散的棒状形貌,这将有利于暴露更多的表面区域,提升其表面与电解质中离子的接触机会,从而有利于提高电极活性物质的利用率和促进电解质中法拉第氧化还原反应的发生^[11]。在同为 $\alpha + \beta$ 晶型,且微观形貌均为棒状的 S3、S4 和 S5 产物中,S3 产物的比电容值、库伦效率和比电容保持率均最高,这既与 S3 产物具有最高的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 含量有关,也与 S3 产物的平均直径最小有关。从晶型含量角度考虑,由于 $\beta\text{-MnO}_2$ 是由共单棱的 MnO_6 八面体组成,形成 1D(1×1)隧道,其狭窄的(1×1)隧道尺寸(1.89 Å)导致其不能容纳阳离子^[20],从而对 MnO_2 的超级电容性能产生一定程度的抑制;而 $\alpha\text{-MnO}_2$ 是 MnO_6 八面体双链结构,它们连接形成 1D(2×2)和(1×1)隧道,其中的(2×2)隧道大小为 4.6 Å,非常适合插入/提取碱性阳离子,从而对 MnO_2 的超级电容性能起到提升作用^[20,30]。从产物直径角度考虑,在 S3、S4 和 S5 产物中,S3 的平均直径最小,导致其比表面最大,从而更有利于提升其与电解质中离子的接触机会,并促进电解质中法拉第氧化还原反应的发生,最终对其超级电容性能的提升起到积极的促进作用。

对于本研究获得的具有最优超级电容性能的 S3 样品,进一步测试了其在不同扫速下的 CV 曲线[图 3(e)],结果表明:在 5~200 mV/s 扫速下,S3 样品的 CV 曲线均保持良好的伪矩形形状,这说明 S3 产物在用于研制超级电容器电极片领域具有较好的发展潜力,课题组后期将进一步开展以其制作超级电容器的研究工作。

3 结论

通过对水热合成反应过程中反应温度的调节,实现了对 MnO_2 产物晶型和形貌的调控。研究表明,随反应温度升高,制备的 MnO_2 产物晶型由 $\alpha + \gamma$ 混合晶型向 $\alpha + \beta$ 型 MnO_2 产物转变,且产物聚集形貌也发生改变。产物超级电容性能研究结果表明, α 晶型含量最高的 S3 产物具有最高的比电容值 295 F/g,表现出最优的超级电容性能。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的晶型结构中形成的(2×2)隧道非常适合插入/提取碱性阳离子,这有利于提升 MnO_2 电极材料超级电容性能。因此, MnO_2 产物中形成 α 晶型产物对其

超级电容性能提升是有积极影响的,在此后的研究工作中,将深入研究 α 晶型 MnO_2 电极材料的性能。

参考文献

- [1] Jang J H, Han S, Hyeon T, et al. Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 123(1): 79-85.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Wang Y, Song Y, Xia Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(21): 5925-5950.
- [4] Wang J, Xu Y, Chen X, et al. Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite[J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 1120-1125.
- [5] Bhalarao A B, Bulakhe R N, Deshmukh P R, et al. Chemically synthesized 3D nanostructured polypyrrole electrode for high performance supercapacitor applications[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018(7): 1-9.
- [6] Hao Y, Yunmeng L, Xiaoya G, et al. Synergistic supercritical water 'wet' activated biomass carbon as high performances electrode materials for supercapacitor[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(10): A2075-A2083.
- [7] Li Q, Hu M, Kang W, et al. One-step approach for fabrication of 3D porous carbon/graphene composites as supercapacitor electrode materials[J]. Catalysis Today, doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.031.
- [8] Zhao Y, Wen Y, Xu B, et al. Fe_2O_3 hollow sphere nanocomposites for supercapacitor applications[C]. IOP Conference Series: Earth & Environmental Science, 2018.
- [9] Wu X, Meng L, Wang Q, et al. A flexible asymmetric fibered-supercapacitor based on unique Co_3O_4 @PPy core-shell nanorod arrays electrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 193-201.
- [10] Ye C, Lin Z M, Hui S Z. Electrochemical and capacitance properties of rod-shaped MnO_2 for supercapacitor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(6): A1272-A1278.
- [11] Kalubarme R S, Jadhav H S, Park C J. Electrochemical characteristics of two-dimensional nano-structured MnO_2 for symmetric supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1): 457-465.
- [12] Poonguzhali R, Shanmugam N, Gobi R, et al. Effect of thermal annealing on the structural, morphological and super capacitor behavior of MnO_2 nanocrystals[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 27: 553-561.
- [13] Yu Z, Duong B, Abbitt D, et al. Highly ordered MnO_2 nanopillars for enhanced supercapacitor performance[J]. Advanced Materials, 2013, 25(24): 3302-3306.
- [14] Kim H, Popov B N. Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 52-61.
- [15] Feng L, Zhu Y, Ding H, et al. Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes[J].

- Journal of Power Sources, 2014, 267: 430-444.
- [16] Li Y, Xie H, Wang J, et al. Preparation and electrochemical performances of α -MnO₂ nanorod for supercapacitor[J]. Materials Letters, 2011, 65(2): 403-405.
- [17] Wang H Q, Yang G, Li Q Y, et al. Porous nano-MnO₂: large scale synthesis via a facile quick-redox procedure and application in a supercapacitor[J]. New Journal of Chemistry, 2011, 35(2): 469-475.
- [18] Zhang X, Sun X, Zhang H, et al. Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO₂ nanostructures and their application in supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1): 637-644.
- [19] Wang H Q, Li Z S, Huang Y G, et al. A novel hybrid supercapacitor based on spherical activated carbon and spherical MnO₂ in a non-aqueous electrolyte[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(19): 3883-3889.
- [20] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [21] Li D, Yang J, Tang W, et al. Controlled synthesis of hierarchical MnO₂ microspheres with hollow interiors for the removal of benzene[J]. RSC Advances, 2014, 4(51): 26796-26803.
- [22] Xu H, Qu Z, Zhao S, et al. Different crystal-forms of one-dimensional MnO₂ nanomaterials for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 86-93.
- [23] Ranjusha R, Nair A S, Ramakrishna S, et al. Ultra-fine MnO₂ nanowire based high performance thin film rechargeable electrodes; effect of surface morphology, electrolytes and concentrations[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20465-20471.
- [24] Su D, Ahn H J, Wang G. β -MnO₂ nanorods with exposed tunnel structures as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. NPG Asia Materials, 2013, 5, e70. DOI: 10.1038/am.2013.56.
- [25] 王歌, 赵晓昱, 张瑾, 等. 不同晶型二氧化锰的可控制备条件研究[J]. 无机盐工业, 2017(8): 16-20.
- [26] 周武艺, 唐绍裘, 万隆, 等. 制备条件对纳米 TiO₂ 晶型及其晶相含量影响的研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 631-634.
- [27] Zhang H, Wang Y, Wang C. Influence of surfactant on the capacitive performance of manganese dioxide prepared at different temperatures [J]. Energy Conversion & Management, 2013, 74(5): 286-292.
- [28] Chen C, Yu D, Zhao G, et al. Three-dimensional scaffolding framework of porous carbon nanosheets derived from plant wastes for high-performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2016, 27: 377-389.
- [29] Bello A, Fashedemi O O, Barzegar F, et al. Microwave synthesis; characterization and electrochemical properties of amorphous activated carbon-MnO₂ nanocomposite electrodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 681: 293-300.
- [30] Shao J, Li W, Zhou X, et al. Magnetic-field-assisted hydrothermal synthesis of 2×2 tunnels of MnO₂ nanostructures with enhanced supercapacitor performance [J]. CrystEngComm, 2014, 16(43): 9987-9991.

收稿日期: 2019-02-21

修回日期: 2020-04-27

—————
(上接第 174 页)

(2) BH 的添加虽然会影响原先的多孔结构,造成孔隙率下降,透气度上升,但又会在拉伸过程中于 BH 与 UHMWPE 界面处产生界面孔,有助于孔隙率的提升,透气度下降。

(3) BH 的存在会抑制 UHMWPE 分子链的运动,从而使分子链链段向晶核扩散的运动能力比较弱,堆砌规整比较困难,同时也减慢了 UHMWPE 的结晶速率,导致结晶度降低。

(4) BH 在 UHMWPE 隔膜中起支撑作用,使热收缩性能提高,但随着 BH 含量继续增加,热收缩性能变化不大,但热失重的起始温度有显著提升。

(5) 当 BH 含量为 4% 时,菱形的 BH 颗粒嵌在 UHMWPE 基体树脂中,且 BH 表面有多孔网络缠结,有利于提高 BH 与 UHMWP 之间的界面结合力。

参考文献

- [1] Wakihara M. Recent developments in lithium ion batteries[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 33(4): 109-134.
- [2] 王畅, 吴大勇. 锂离子电池隔膜及技术进展[J]. 储能科学与技

术, 2016, 5(2): 120-128.

- [3] 洪柳婷, 王莉, 叶海木, 等. 聚烯烃锂离子电池隔膜的研究进展 [J]. 高分子通报, 2017(6): 59-67.
- [4] Ooms F G B, Kelder E M, Schoonman J, et al. Performance of solupor® separator materials in lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 598-601.
- [5] Shen L, Peng M, Qiao F, et al. Preparation of microporous ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by thermally induced phase separation of a UHMWPE/liquid paraffin mixture [J]. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), 2008, 26(6): 653-657.
- [6] 赵文明, 杨健, 王晓琳, 等. 热致相分离法制备高聚物微孔结构的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 1-5.
- [7] 耿忠民. 电池隔膜用 HDPE 微孔膜的制备和研究 [J]. 电源技术, 2009, 33(11): 977-979.
- [8] Zhang C, Zhu B, Ji G, et al. Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene in liquid paraffin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2782-2788.
- [9] Chen J Z, Wang X B, Liu W J. Crystallization kinetics of polyethylene/paraffin oil blend sheets formed by thermally induced phase separation with different molecular weights of polyethylene [J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 118: 1649-1661.

收稿日期: 2020-01-13

修回日期: 2020-03-23