

MnO₂-纳米碳球/活性炭混合电化学电容器单体的制备及其电容特性研究

徐海益 周贤良 危震坤

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

摘要 通过液相沉淀法制备了 MnO₂-纳米碳球(MnO₂-NCs)复合粉末用作正极活性物质,与活性炭(AC)负极组成混合电化学电容器。利用电化学测试研究了正负极配比、工作电压宽度和充放电电流密度对电容器单体电容特性的影响。结果表明:以 0.5mol/LNa₂SO₄ 水溶液为电解液的 MnO₂-NCs/AC 混合电容器单体在工作电压能够达到 1.6~1.8V;当正负极配比为 1.5 时整体表现出最佳电容性能;单体以 50mA 恒流放电时的比容量相对 10mA 时保持率为 68%~82%。

关键词 混合电化学电容器,MnO₂,正负极配比,工作电压,速率性能

Preparation and capacitance of MnO₂-NCs/AC hybrid electrochemical capacitor monomer

Xu Haiyi Zhou Xianliang Wei Zhenkun

(School of Material Science and Engineering,Nanchang Hangkong University,Nanchang 330063)

Abstract MnO₂-NCs (nano-carbon sphere) composite powder was prepared by liquid-phase precipitation method,then mixed electrochemical capacitors incorporating the composite powder as the positive electrode active material and AC(activated carbon) as the negative electrode was fabricated.The effects of ratio of anode and cathode materials,operating voltage width and current density on the capacitance characteristics of monomer were studied by electrochemical test.Experiment results showed that the operating voltage of MnO₂-NCs/AC can reach 1.6~1.8V with 0.5mol/L Na₂SO₄ as the electrolyte.When the ratio of positive and negative was 1.5,the monomer exhibited the best specific capacitance.And when galvanostatic charge-discharge at 50 mA,the specific capacitance of monomer maintained 68%~82% in comparison with that at 10mA.

Key words hybrid electrochemical capacitor,manganese dioxide,ratio of anode/cathode,operating voltage,rate performance

电化学电容器(也称为超级电容器)以其特有的高功率性能和长期循环稳定性成为最引人注目的电化学储能器件之一^[1-3]。其中,电极材料的研究非常关键^[4]。碳材料是其中非常重要的一种电极材料,常见的有石墨、改性石墨^[5]、石墨烯、碳微米管、碳纳米管以及纳米炭微球等,一般以粉末的形式存在^[6-7]。由粉末电极组装的混合电化学电容器(或称之为非对称超级电容器)的工作电压较宽^[8],电容容量及放电功率较大,粉末电极制备工艺也比较成熟,因此有着诱人的发展前景。非对称超级电容器的正负极配比会影响其储能性能^[9],然而关于正负极配比对电容特性影响的研究报道较少。吴明霞等^[10]进

行了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/活性炭(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/AC)混合超级电容器正负极容量配比的研究,其研究偏向于实际应用化,在两个不对称的电极中采取一极过量的策略,以提高使用寿命或者节约成本。然而理论上正负极存在最佳的匹配使得混合电容器整体性能最好^[11]。找到合适的正负极配对于其放电功率和比电容的提高都是有益的^[12-14]。

本研究制备了 MnO₂ 复合粉末作为超级电容器正极材料,与不同质量比的 AC(负极材料)制成混合超级电容器单体,探讨正负极配比、工作电压宽度对其电容性能的影响,并测试了单体恒流充放电的速率性能。

基金项目:江西省教育厅科技落地计划(DB201101397)

作者简介:徐海益(1993-),男,硕士研究生,主要从事超级电容器电极材料研究。

1 实验部分

1.1 正极材料的制备

配制一定浓度的葡萄糖水溶液,通过水热反应制得纳米碳球(NCs)粉末。取适量 NCs 粉末和硫酸锰配制成混合溶液 A。将 KMnO_4 溶液缓慢滴入快速搅拌的混合溶液 A 中。将反应产物清洗多次并抽滤,将滤饼置于真空干燥箱中 90°C 干燥 8h,研磨即可得到正极 MnO_2 复合粉末。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE 型,德国 Burker 公司)对样品的物相组成与晶体结构等信息进行分析,靶材料为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{nm}$),步长 0.02° ;使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, NOVANOSEM450 型,美国 FEI 公司)观察样品的微观形貌及结构尺寸。

1.3 超级电容器单体的组装

均匀混合质量比为 70:20:10 的活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE),加入少量乙醇搅拌形成浆料,将浆料压制在泡沫镍上,制得电极片。正极活性物质为 MnO_2 复合粉末,负极活性物质为 AC 粉末。

一般情况下给超级电容器单体充电后,正极所带电荷量应当等于负极所带电荷量,因此正负极质量配比 R 可按式(1)计算^[15]。然而实际上由于正负极电位区间可能重合,两极放电效率不同,以及各种赝电容反应的存在^[11],很难预料出准确的正负极质量配比。因此,按正负极活性物质质量比 (m_+/m_-) 为 0.5、0.7、1.5、2.0 和 2.5 分别制作超级电容器单体进行测试。

$$R = \frac{m_+}{m_-} = \frac{c_- \times \Delta E_-}{c_+ \times \Delta E_+} \quad (1)$$

式中, c 为质量比容量, F/g ; 正负号代表正负极; ΔE 为电极工作电位宽度, V 。

将浸润硫酸钠电解液的正负电极片用隔膜纸隔开,引出极耳,再用柔性铝塑膜进行封装,组成小型的超级电容器单体。

1.4 电化学性能测试

采用双电极体系(即超级电容器单体)进行电化学性能测试;循环伏安测试的电位区间分别采用 1.2V、1.4V、1.6V、1.8V 和 2.0V,扫描速率为 5mV/s ;恒流充放电测试的电流大小为 20mA ,电位区间分别为 1.2V、1.4V、1.6V、1.8V 和 2.0V;速率性能测试以 $10\sim 50\text{mA}$ 进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 和 XRD 分析

NCs-MnO_2 复合粉末的 FE-SEM 图和 XRD 谱图见图 1。

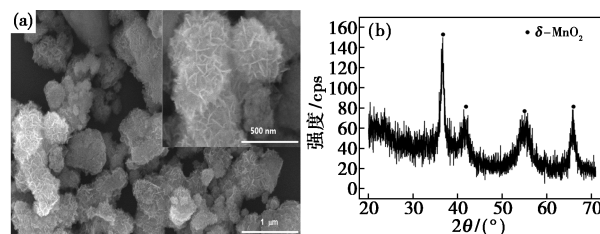


图1 NCs-MnO_2 复合粉末的 FE-SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)(图 a 插图为放大图)

由图 1(a)可知, NCs-MnO_2 复合粉末的细微颗粒近似球形,粒径大小在 $200\sim 500\text{nm}$ 之间,但球形颗粒之间已经互相粘连,颗粒表面覆盖着不规则的 MnO_2 片状组织,形成丰富的空隙结构,有利于电解质离子与 MnO_2 的接触,能够提高 MnO_2 的赝电容利用率。

由图 1(b)可知, NCs-MnO_2 复合粉体在 $2\theta = 37^\circ$ 、 43° 及 66° 左右出现了明显的衍射峰,但是宽化现象严重,可知样品中含有结晶度不高的 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

2.2 电化学电容器单体的循环伏安分析

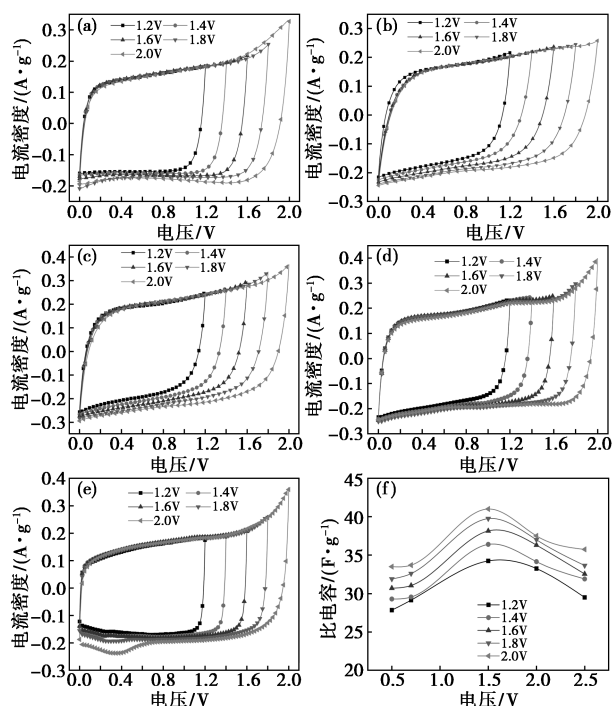


图2 超级电容器单体在不同电位宽度下的循环伏安曲线图(a—e)及单体比电容与正负极比例关系图(f)
(扫速 5mV/s)

[(a) 0.5; (b) 0.7; (c) 1.5; (d) 2.0; (e) 2.5]

5 组不同正负极配比的超级电容器单体分别在 1.2V、1.4V、1.6V、1.8V 和 2.0V 电位宽度下,以 5mV/s 的扫描速率进行循环伏安测试,结果见图 2。由图可知,大部分循环曲线具有较好的矩形特征。循环曲线偏离方形的程度当正负极配比为 0.5 和 2.5 时较为明显,或者当电位宽度越大时也愈加明显。除了 $R=0.7$ 、1.5 的单体在 2.0V 工作电压下尚能保持较好的矩形特征,其他配比的单体在 2.0V 时,对应的电流密度明显增大,电容可逆性遭到破坏。说明正负极配比在 0.7~1.5 附近的 $\text{MnO}_2\text{-NCs/AC}$ 混合超级电容器单体拥有较好的电容可逆性,也说明单体在工作电压大致在 1.6~1.8V 范围内。

根据式(2)可以计算电极的质量比容量(C_s)。

$$C_s = \frac{S}{2v\Delta U} = \frac{\oint i dU}{2v\Delta U} \quad (2)$$

式中, S 为循环伏安曲线所围成图形的面积, W/g ; i 为响应电流密度, A/g ; v 为电极测试的扫描速率, V/s ; ΔU 为电极的扫描电位宽度, V 。

由图还可知,当正负极质量配比 R 为 1.5 时,电容器单体通过循环伏安测试的比容量值最大;当正负极配比小于或者大于 1.5 时,电容器单体的比容量值都减小。另外,混合电容器单体的比容量测试结果随着电位宽度增加均缓慢增加。

2.3 电化学电容器单体的恒流充放电分析

对 5 种不同正负极配比的单体进行恒流充放电测试,其中两组不同正负极配比的超级电容器单体分别在 1.2V、1.4V、1.6V、1.8V 和 2.0V 电位宽度,20mA 下的测试结果见图 3。由图可知,同一单体在不同电位宽度下的曲线有着大小几乎一样的电位突变, $R=1.5$ 的电位突变约为 0.1V,对应的单体内阻约为 5Ω 。随着电位宽度的增加,曲线大致呈现向上平移的趋势,直到电位宽度达到 2.0V 时其三角形特征仍然较好,但已经可以观察到曲线的线性有所丧失。

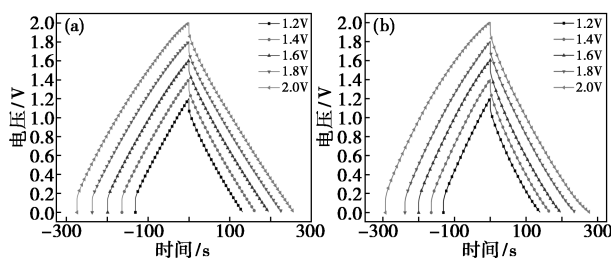


图 3 超级电容器单体在不同电位宽度下的恒流充放电测试曲线图

[(a)0.7;(b)1.5]

恒流充放电测试测得的比容量值可由式(3)计算^[16]。

$$C_s = \frac{Q}{m \cdot \Delta U} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta U} \quad (3)$$

式中, I 为恒流放电电流的恒定电流值, A ; Δt 为恒流放电曲线的放电时间, s ; ΔU 为恒流充放电过程的电位区间, V ; m 为活性物质质量, g 。

恒流充放电测试与循环伏安测试的结果偏差较小,两种测试都表明当 R 为 1.5 时,电容器单体的比容量值较大。

2.4 电化学电容器单体的速率性能

对 5 种不同正负极配比的单体进行恒流充放电速率测试, $R=0.7$ 的混合电容器单体以 10~50mA 进行恒流充放电的测试曲线见图 4,工作电位宽度设为 1.8V。由图可知,混合电容器单体恒流充放电曲线三角形特征明显,随着充放电电流增大,电位突变也越大。

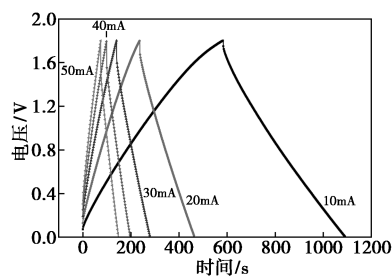


图 4 正负极比例 0.7 的单体在不同电流下的恒流充放电测试图

由式(3)可以分别计算出不同电流下电容器单体的比容量值。通过计算可知,与 10mA 恒流充放电相比, $R=0.5$ 、0.7、1.5、2.0 和 2.5 的单体在 50mA 下比容量的保持率分别为 68.9%、67.8%、71.4%、72.4% 和 82.2%,电容器单体的保持率在 68%~82% 范围内。

3 结论

(1)水系 $\text{MnO}_2\text{-NCs/AC}$ 混合超级电容器单体在工作电压能够达到 1.6~1.8V。

(2)当正负极配比 $R=1.5$ 时, $\text{MnO}_2\text{-NCs/AC}$ 混合超级电容器单体表现出最佳的电容特性;5 组不同正负极配比单体的电化学测试表明,正负极配比存在一个最优值使得电化学电容器达到最好的电容性能。

(3)速率测试表明,混合电容器单体以 50mA 恒流放电的比容量相对 10mA 的保持率为 68%~82%。

(下转第 143 页)