

溶胶-凝胶法制备掺镧改性纳米 MnO_2

赵娜英¹ 卞洁鹏¹ 杨雪健² 杨庆浩^{1*}

(1.西安科技大学材料科学与工程学院,西安 710054;

2.西安科技大学安全科学与工程学院,西安 710054)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备出掺镧纳米 MnO_2 活性电极材料,分别研究了酸处理、温度及硝酸镧含量对掺镧纳米 MnO_2 的形貌与性能的影响。结果表明:酸化与掺镧是有效提升纳米 MnO_2 电化活性手段,酸化可以减小颗粒尺度,提高松散程度,掺镧可以优化纳米 MnO_2 晶型结构,提升比电容;在焙烧温度为 300°C ,硝酸镧和乙酸锰的摩尔比为 0.09:1 时,制备的纳米 MnO_2 电极材料的比电容最大,且充放电过程一致性较好。

关键词 MnO_2 ,溶胶-凝胶法,掺镧改性,比电容

Preparation of La-doped nano MnO_2 by sol-gel method

Zhao Naying¹ Bian Jiepeng¹ Yang Xuejian² Yang Qinghao¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054;2.College of Safety Science and Engineering,Xi'an University of Science and
Technology,Xi'an 710054)

Abstract La-doped nano manganese dioxide active electrode material was prepared by sol-gel method. The effects of acid treatment, temperature and lanthanum nitrate content on the morphology and properties of nano- MnO_2 were studied respectively. The results showed that acidification and lanthanum doping were effective means to improve the electrochemical activity of nano- MnO_2 , acidification can reduce the particle size and improved the loose degree. Doping can optimize the crystal structure and enhanced the specific capacitance for nano- MnO_2 . When the calcination temperature was 300°C , the molar ratio of lanthanum nitrate and acetic acid manganese was 0.09:1, the specific capacitance of electrode material reached the maximum, and the charge discharge process had good consistency.

Key words manganese dioxide, sol-gel method, lanthanum doping, specific capacitance

超级电容器具有较高的功率密度,且使用寿命长,具有二次电池和静电电容器的优点^[1-2],成为许多国家的研究热点。电解 MnO_2 已经成为了高性能电池中必不可少的原料^[3],由于电解 MnO_2 生产周期长、耗电多、成本高等缺点,近几年人们对 MnO_2 的制备及性能方面的研究兴趣颇深,开发出生产周期短、环境友好、成本低、性能好的工艺。致力于研究纳米级电池材料的一些国内外学者,已经成功制备出纳米级电极材料,据了解相关的纳米材料可以在一定程度上提高电池的电化学性能^[4-7]。之前研究人员对纳米级 $\gamma\text{-MnO}_2$ 做过一些电化学性能测试^[8-12],但其他晶型如 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的研究并不多。本研究采用溶胶-凝胶法,以柠檬酸和乙酸锰为

原料,经高温焙烧和酸化处理后制备出纳米级的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 作为原电池活性电极材料,但发现其充放电性能极差,若掺镧或者酸化对纳米 MnO_2 进行改性,则能有效提高其电活性。由此假设用溶胶-凝胶法制备改性的掺镧可充 MnO_2 。

1 实验部分

1.1 纳米级改性掺镧 MnO_2 的制备

首先称取一定量的硝酸镧溶于适量的去离子水中,然后再称取 12.2545g 乙酸锰,待乙酸锰完全溶解后向溶液中加入 5.2535g 柠檬酸,分别溶于水,并用磁力搅拌器搅拌直至溶液均匀透明,然后用浓度为 25% 的氨水调节 pH 至 6 左右。先将配制好的溶

基金项目:国家自然科学基金(21204072);陕西省重点科技创新团队计划(2014KCT-04)

作者简介:赵娜英(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为无机非金属材料、复合材料。

联系人:杨庆浩(1977-),男,副教授,硕士研究生导师。

液置于 80°C 烘箱中反应数小时,待溶剂蒸发呈溶胶态,将溶胶态物质在 110°C 烘箱中继续脱水反应,生成干凝胶。在室温下取出碾细,并放入一定温度的马弗炉中烧结 10h。烧结产物取出用研钵研细后,在 90°C 条件下,用浓硫酸溶液酸化处理 2h。冷却到室温,用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤至滤液呈中性,然后干燥,碾细后得到掺杂硝酸镧的 MnO_2 复合材料。其中硝酸镧按乙酸锰与 La 摩尔比为 1:0.03、1:0.06、1:0.09、1:0.12 加入其中来制备样品,分别记做样品-a、样品-b、样品-c 和样品-d,然后分别在 300°C 下焙烧待用。同样,对 4 种样品在 350°C 下焙烧待用。

1.2 MnO_2 -La 复合电极的制备

先备好面积为 1cm^2 的泡沫镍集流体,称重并记下数值。然后将 4 种样品粉末分别与乙炔黑、PTFE 按质量比 8:1:1 混合均匀,若溶液仍过于黏稠,可加入适量无水乙醇。然后用小刷子将混合好的物质均匀涂在备好的泡沫镍上。放入烘箱 70°C 干燥 8h 直至恒重。然后采用粉末压片机,在 10MPa 压力下维持 100s 压制涂覆好混合物的泡沫镍,并称重。并配好 1.0mol/L Na_2SO_4 的电解质溶液待用。

在研究酸处理对 MnO_2 -La 材料的影响时,取上述制备的样品-a, 300°C 焙烧后,将其一部分不进行酸化,另外一部分用浓硫酸酸化,分别记为样品-a1、样品-a2。

1.3 测试与表征

使用扫描电子显微镜(SEM)观察酸化前后样品-a1、样品-a2 的微观形貌,并进行循环伏安(CV)和恒流充放电测试(GCD),恒流充放电电流密度为 300mA/g ,电解质为 1mol/L Na_2SO_4 溶液,扫描电位窗口为 $-0.1\sim 0.6\text{V}$,扫描速率为 20mV/s ;采用 X 射线衍射仪(XRD)对样品-a、样品-b、样品-c 和样品-d 进行微观形貌表征;在循环伏安测试和交流阻抗测试前将制备好的电极在配好的电解质中浸泡 1h,扫描速率为 20mV/s ,交流阻抗测试频率范围为 $0.01\sim 10\text{MHz}$;对样品-a、样品-b、样品-c 和样品-d 经 300°C 和 350°C 下焙烧后采用 SEM 观察微观形貌并进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 酸处理对 MnO_2 -La 材料的影响

SEM 分析结果表明:酸化前后样品-a1 和样品-

a2 均呈颗粒状,且为纳米尺寸。样品-a1 颗粒尺寸大于样品-a2,颗粒聚集现象严重且不规则。样品-a2 微观颗粒粒径明显减小,团聚程度小,颗粒之间还存在微小的空隙。对比可知,酸处理对样品的形貌和尺寸有一定影响。出现这样的原因可能是因为制备的样品中有不同价态的锰,酸处理使得低价锰(Mn_2O_3)被氧化成高价锰(MnO_2)。同时因为发生化学反应,样品结构变得疏松,颗粒分散。进一步对其进行 CV 和恒流充放电测试,结果见图 1。

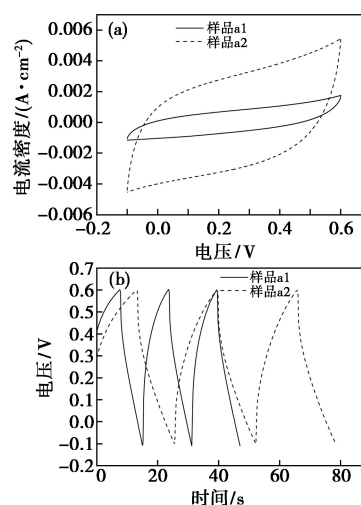


图1 酸化前后 MnO_2 -La 材料的 CV 曲线图(a)和恒流充放电曲线图(b)

由图 1(a)可见,与样品-a1 相比,样品-a2 矩形保持的更好,说明极化小;扫描方向发生变化,电流响应时间更短;矩形面积更大,即比电容大。经计算可知样品-a1 的比电容为 116.50F/g ,而样品-a2 的比电容为 167.38F/g ,也说明酸处理会提高样品的电容性。从图 1(b)可知,酸化前后曲线都呈现出一定程度的弯曲,说明电极材料与电解液的界面存在一定的内阻。在相同条件下,样品-a1 的放电时间短于样品-a2,也说明此样品的电容量小。

2.2 硝酸镧含量对 MnO_2 -La 复合材料的影响

2.2.1 SEM 分析

样品-a、样品-b、样品-c 和样品-d 经 300°C 焙烧后的 SEM 图见图 2。由图可见,加入硝酸镧的样品为球状颗粒,硝酸镧加入量对样品的形貌结构有一定影响。硝酸镧加入量不同,样品的颗粒分散程度也不同。随着硝酸镧加入量的增加,分散程度先减少后增加然后又减少。样品-c 的颗粒分散性最好,且结构疏松,颗粒间存在空隙,电解质离子容易进入,粒度小,说明其具有大的比表面积。

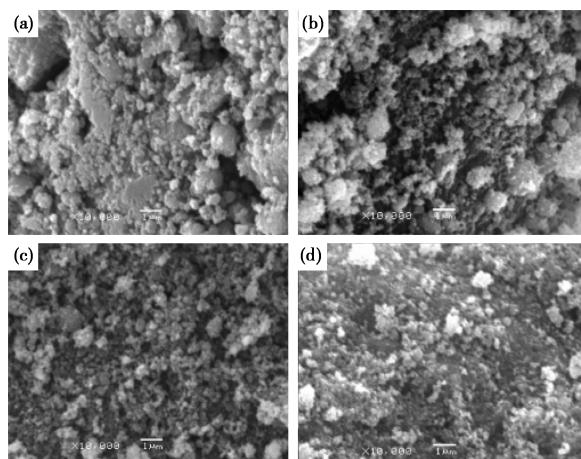


图 2 样品-a(a)、样品-b(b)、样品-c(c)和样品-d(d)的 SEM 图

2.2.2 XRD 分析

样品-a1 和样品-a2 的 XRD 谱图见图 3。由图可知,样品-a1 和样品-a2 的峰位置几乎没有变化,说明硝酸铜的加入没有影响纳米 MnO_2 的晶型,仍为 $\alpha\text{-MnO}_2$,也说明没有其他锰氧化物的生成。加入硝酸铜后,样品-a2 的 XRD 谱图中的峰没有样品-a1 的峰型尖锐,说明硝酸铜的加入会减弱峰的强度,峰的宽度增大,为无定型 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。用在超级电容器的电极材料中,无定型结构材料性能比较好。质子在无定型电极材料中的出入受到的阻力小,能够快速在其表面或机体内部发生化学反应。

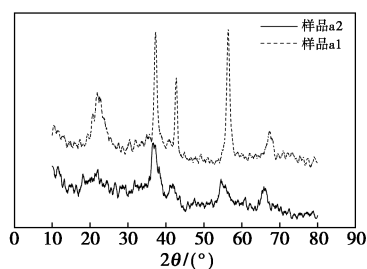


图 3 样品-a1 和样品-a2 的 XRD 谱图

2.2.3 CV 分析

样品-c 经 300°C 焙烧后所制电极的 CV 曲线见图 4。由图可知,电极可逆性比较好,说明电极和电解液界面电荷交换的速率比较恒定,比电容最大。

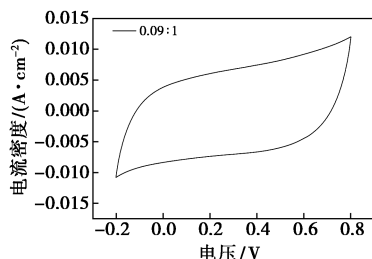


图 4 样品-c 经 300°C 焙烧后所制电极的 CV 曲线图

2.2.4 交流阻抗分析

由于硝酸铜含量不同,高频区曲线和中低频区曲线的角度有一定差异。实验发现样品-c 经 300°C 焙烧后所制电极的阻抗曲线坡度最大,说明扩散电阻最小,该电极材料的电化学性能最好。

2.3 温度对 $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料的影响

SEM 分析结果显示,在不同温度 (300°C 和 350°C) 下, $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料的形貌尺寸也有所不同。 300°C 时结构松散,尺寸小,而 350°C 时颗粒团聚严重,分散性不好。由于电极材料的电化学性能与材料和电解液发生的反应有关,当结构松散时,空隙为电解液离子提供通道,使得发生反应的可能性增大,电化学性能好。进一步考察温度对 $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料比容量的影响,结果见图 5。

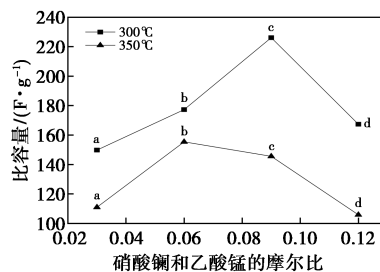


图 5 温度对样品-a(a)、样品-b(b)、样品-c(c)和样品-d(d)比容量的影响

由图可见,在其他条件都相同的条件下, 300°C 和 350°C 下 $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料的比容量有所不同。由图还可见, 300°C 时,各个含量样品的比容量均高于 350°C 时。在不同温度下, $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料比容量随着硝酸铜含量变化的趋势大致相同。在不同温度下,均可以确定最佳摩尔比。但 300°C 时,硝酸铜与乙酸锰摩尔比为 0.09:1 时, $\text{MnO}_2\text{-La}$ 复合材料的比容量 (226.12F/g) 明显高于其他摩尔比,比纯 MnO_2 高 50% 左右。所以,掺杂适量硝酸铜样品的最佳焙烧温度为 300°C 。

3 结论

采用溶胶-凝胶法合成了纳米 MnO_2 ,通过加入硝酸铜掺杂 MnO_2 ,并研究讨论影响改性纳米 MnO_2 电性能的几种因素,结论如下:

(1) 向 MnO_2 中掺杂不同含量的硝酸铜,相应电极材料的比容量随着硝酸铜含量的增加先增加后减小。硝酸铜和乙酸锰的摩尔比为 0.09:1,电极材料的比电容最大是 226.12F/g ,比纯 MnO_2 高 50% 左右。

(下转第 171 页)