

淀粉模板法辅助合成二氧化锰纳米棒 及其电容特性研究

龚良玉, 孙露霞

(青岛农业大学化学与药学院, 山东 青岛 266109)

摘要:以淀粉为模板,结合浸渍-煅烧法合成了 MnO_2 纳米棒,对产晶体型结构、形貌大小和电容特性等进行表征。测试结果表明所得样品为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒,其平均直径为 20 nm 左右,平均长度约为 75 nm。在 1.0 mol/L 的 Na_2SO_4 电解液中,0.1.0 V 电位区间内,充放电电流为 2.0、5.0、10.0 mA 时,所制备的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 放电比电容分别达到了 186、120、90 F/g。2 mA 恒流充放电 1 000 次后, MnO_2 的放电比容量保持率为 91%。

关键词:淀粉;天然模板; MnO_2 纳米棒;电容特性

中图分类号:TM53

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0050-04

Synthesis of MnO_2 nanorods by using starch as template

GONG Liang-yu, SUN Lu-xia

(College of Chemistry and Pharmaceutical Science, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorods are firstly synthesized by immersing-annealing technique with starch as template. The obtained samples are characterized, then tested for its super electrochemical characteristics, which have shown that they are $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorods with diameters of about 20 nm and lengths up to 75 nm, and also have excellent electrochemical performance in 1.0 mol/L Na_2SO_4 electrolyte within the potential range of 0.0 - 1.0 V (vs. SCE). The initial specific capacitance of single MnO_2 electrode can reach 185.53, 120.26, 90.34 F/g at 2, 5, 10 mA currents, respectively, and can maintain 91% after one thousand of cycles at 2 mA current.

Key words: MnO_2 nanorod; starch polysaccharide; natural template; electrochemical capacitors

MnO_2 在超级电容器领域的应用中备受青睐,各种新型结构 MnO_2 的研究层出不穷^[1-7],其制备方法集中于水热法和模板法,但水热法对高压装置要求较为严格,整个合成过程难以观测与控制调整,传统硬模板法的主要缺点则在于模板的制备过程繁琐、去除困难及成本过高。淀粉作为模板成本低、来源广泛、加工简单,且容易脱除。笔者以淀粉为模板辅助合成 MnO_2 纳米棒,并对所得 MnO_2 的电容特性及其影响因素进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 MnO_2 纳米棒的制备

将 0.4 g 淀粉分散于 50 mL 0.04 mol/L 的醋酸锰水溶液中,持续搅拌 60 min 后再超声处理 40 min,以使锰离子充分吸附于淀粉的表面,然后将 10 mL 含有 6 mmol 过二硫酸铵 (APS) 和 0.0177 mmol

硝酸银的混合溶液(新制)逐滴加入上述溶液中,室温下搅拌 48 h,离心、抽滤、洗涤并干燥后得 MnO_2 /淀粉复合体系。将所 MnO_2 /淀粉复合体系置于马弗炉中,于 375℃ 和 500℃ 下煅烧 5 h,得棕黑色目标产物分别标记为 C-Mn-1 和 C-Mn-2。不加入淀粉,其余制备过程同样品 C-Mn-1,得到对照样品标记为 C-Mn-0。实验所用淀粉、醋酸锰、过硫酸铵 (APS)、无水乙醇均为分析纯,水为去离子水。

1.2 MnO_2 纳米棒的物性表征及电容性能测试

采用德国布鲁克公司生产的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶为激发光源,扫描速度为 6°/min,扫描角度范围 $2\theta = 15^\circ \sim 90^\circ$) 对样品进行 XRD 测试。采用 Tecnai G² 20 型透射电镜 (加速电压为 200 kV) 观察样品的形貌及尺寸。采用 HCT-1 型热重分析仪 (北京恒久科学仪器厂) 进行热重和差热分析。用 Nicolet IR200 型傅里叶变换红外光谱

收稿日期:2010-01-09

基金项目:国家自然科学基金(30871894)资助项目

作者简介:龚良玉(1971-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米电极材料的制备及性能研究,lydhny@163.com。

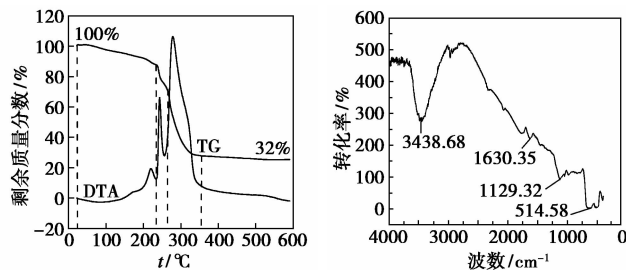
仪进行红外光谱测试。

将所得 MnO_2 粉末样品、乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比 70:25:5 混匀, 和成糊状, 涂到石墨电极上, 干燥后制成工作电极, 以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂片为辅助电极, 1.0 mol/L Na_2SO_4 溶液作为电解液组成三电极体系, 在 LK2005A 型电化学工作站上 (天津市兰力科化学电子技术有限公司) 进行循环伏安测试和交流阻抗测试, 在 CT2001A 型电池测试仪上 (武汉蓝电电子有限公司) 进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 淀粉/ MnO_2 复合体系的热重-差热分析

以室温 ~ 600°C 温度范围内, 升温速率为 10°C/min 对淀粉/ MnO_2 复合体系进行了热重-差热分析, 结果如图 1(a) 所示, 其 DTA 曲线在 220、250、300°C 附近出现了 3 个较明显的放热峰, 分别对应于 TG 曲线上 3 个较明显的失重台阶。第一、二台阶失重约 25%, 这是由于该复合体系样品脱水造成的。第三台阶有较大失重, 约为 40%, 这主要是淀粉受热分解生成 CO_2 和 H_2O 引起的, 对应于 DTA 曲线上最明显的一个吸热峰。由此可以初步推断温度高于 350°C 方可达到脱除淀粉模板的目的。图 1(b) 为在 375°C 脱除淀粉模板后得到样品 (C-Mn-1) 的红外吸收光谱图, 在 3 438、1 630、1 129、515 cm^{-1} 附近有不同强度的吸收峰, 其中 3 438、1 630 cm^{-1} 处的峰对应于材料中吸附水的羟基的伸缩振动和弯曲振动, 1 129、515 cm^{-1} 处为 Mn—O 键的特征吸收峰, 表明脱除模板后有目标产物 MnO_2 生成。



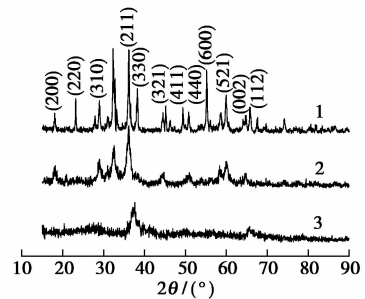
(a) MnO_2 /淀粉复合体系 TG-DTA (b) MnO_2 样品红外光谱

图 1 MnO_2 /淀粉复合体系的 TG-DTA 曲线和 MnO_2 的红外光谱

2.2 纳米 MnO_2 的 X 射线衍射

图 2 为所得 MnO_2 样品的 X 射线谱图。从 C-Mn-0 ~ 2 曲线的特征衍射峰逐渐明显, 强度逐渐加强。对照样 (C-Mn-0) 仅在 37.5° 及 68.2° 处出现

了衍射峰, 且强度不大, 峰较宽, 说明产物结晶不完全, 为典型的无定型 MnO_2 结构。在 375°C 煅烧后得到的样品 (C-Mn-1) 除了在上述位置表现出特征峰外, 还在 2θ 值为 18.02°、28.84°、44.71°、50.83°、59.84° 等处表现出了 α - MnO_2 的特征衍射峰, 其衍射峰强度明显较对照样 (C-Mn-0) 增强, 峰宽变窄, 与 PDF 卡 (44-0141) 相对照, 可知该样品的主晶相为结晶型 α - MnO_2 。当热处理温度升高至 500°C 时, 样品表现出来的特征峰尖锐, 强度进一步增大, 峰宽变得更窄, 几乎表现出了所有 α - MnO_2 的特征衍射峰。可见随着模板脱除温度的升高, 样品的结晶性得以不同程度的提高。

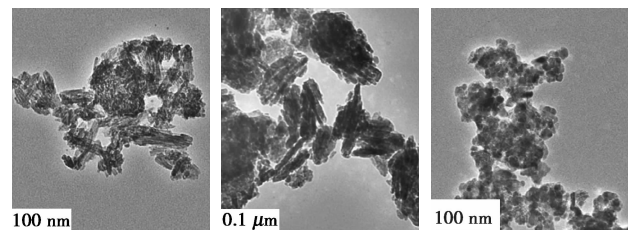


1—C-Mn-2; 2—C-Mn-1; 3—C-Mn-0

图 2 MnO_2 样品的 X 射线衍射测试谱图

2.3 α - MnO_2 纳米棒的透射电镜测试

图 3 为样品 C-Mn-1、C-Mn-2 及对照样 C-Mn-0 的透射电镜照片。以淀粉为模板得到的二氧化锰为棒状, 而对照样呈不规则的球形状。C-Mn-1 的平均直径约为 20 nm, 平均长度约为 75 nm, 随着热处理温度的升高, 样品平均直径有增大的趋势, 棒状粒子间出现了团聚现象, 但样品仍然主要为棒状。可见淀粉的加入对 MnO_2 纳米棒的形成起到了关键作用, 而淀粉模板的脱除通过热分解即可完成。图 3(a)、(b) 中存在少量球形颗粒状样品可能是由于少量锰离子与淀粉没有充分接触或接触不牢, 有部分游离锰离子没有依托淀粉模板而发生了直接氧化反应所致。



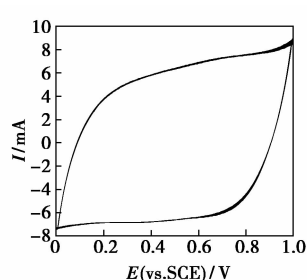
(a) C-Mn-1 (b) C-Mn-2 (c) C-Mn-0

图 3 MnO_2 样品的透射电镜照片

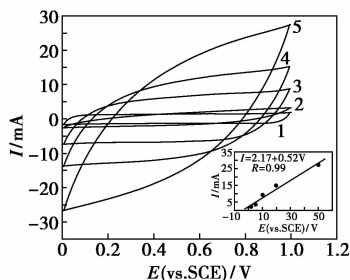
2.4 MnO₂ 纳米棒超级电容性能

2.4.1 循环伏安测试结果与讨论

图 4(a) 为 C-Mn-1 在 0.0 ~ 1.0 V (vs. SCE) 工作电位范围内, 1.0 mol/L Na₂SO₄ 电解液中扫速为 10 mV/s 下的循环伏安曲线, 其在扫描电位窗口范围内没有显示明显的氧化还原峰, 呈现较理想的矩形特征。此外, 样品的第一周与最后一周的循环伏安曲线重合, 表明充放电过程是可逆的。进一步在 550 mV/s 的不同扫速下进行了循环伏安测试, 结果如图 4(b)。随着扫速增加, 响应电流几乎线性增大, 而循环伏安曲线并没有发生完全的扭曲变形, 说明电极内阻小, 电极的氧化还原过程具有较好的动力学可逆性。

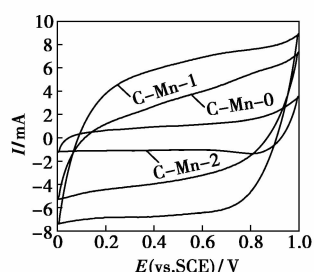


(a) 10 mV/s



扫速, mV/s: 1—2; 2—5; 3—10; 4—20; 5—50

(b) 不同扫速



(c) 10 mV/s

图 4 不同扫速下 MnO₂ 电极的循环伏安曲线

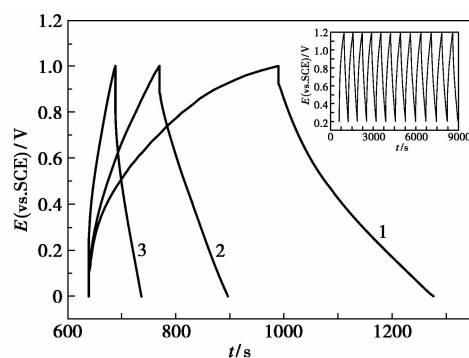
2.4.2 恒流充放电测试

图 5(a) 为 MnO₂ 电极 (样品 C-Mn-1) 在充放电电流分别为 2、5、10 mA 时的充放电曲线, 电位范围为 0.0 ~ 1.0 V。电压随时间基本上呈线性变化, 无明显放电平台, 表明样品在整个还原过程中只发生一个均相的放电过程。图形的对称性和重现性好, 见图 5(a) 内小图, 显示了其良好的循环可逆性。

图 5(b) 进一步给出了样品 C-Mn-2 及对照样 C-Mn-0 在充放电电流为 2 mA 下的充放电曲线。所有曲线基本上呈现出较规整的三角对称分布, 且电极电位和充放电时间大致呈线性关系, 说明各样品均具有一定的电容特性。但放电时间有明显差别。计算出各样品的放电比容量见表 1, 随着电流的减小, 充放电周期显著延长, 放电比容量呈增加趋势。此外各样品的放电容量按下述顺序依次减少: C-Mn-2 < C-Mn-0 < C-Mn-1, 这与循环伏安测试结果一致。

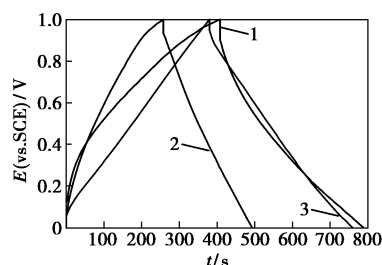
表 1 各样品的放电比容量 F/g

电流/mA	C-Mn-1	C-Mn-2	C-Mn-0
2.0	186	103	175
5.0	120	—	112
10.0	90	—	68



1—2 mA; 2—5 mA; 3—10 mA

(a)



1—C-Mn-1; 2—C-Mn-2; 3—C-Mn-0

(b)

图 5 MnO₂ 电极在不同电流下的充放电曲线

实验中进一步考察了 MnO₂ 纳米棒样品 (C-Mn-1)

所制备的电极的循环寿命,在 2 mA 下进行了 1 000 次恒流充放电测试。图 6 给出了该电极的单电极放电比容量与充放电循环次数的关系曲线,其内小图为截取前 100 次恒流充放电测试所得曲线,可见其循环性能良好。电极的放电比容量呈现先增大后减小再增大再减小的循环趋势,可能是活性物质被电解液完全湿润需要一定时间,在 25 次循环充放电之后,电解液与电极表面充分接触,使活性物质的利用率达到最大,其单电极比容量相对应达最大值 186 F/g。随着循环次数的增加,虽然电极的放电比容量总体呈缓慢衰减趋势,但其始终处于反复循环变化中,循环 1 000 次后电极的放电比容量保持率仍可达到 91%,表明 MnO_2 纳米棒作为电容器电极材料具有较好的循环稳定性。

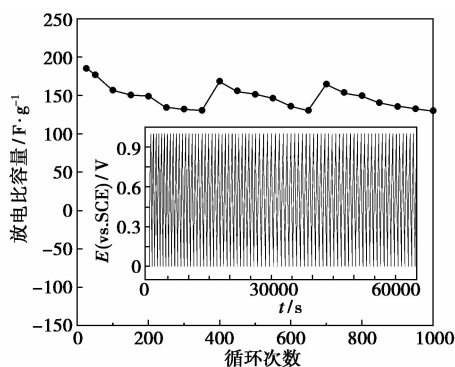


图 6 MnO_2 电极在 2 mA 电流下充放电的循环寿命

2.4.3 交流阻抗测试

测量了 MnO_2 电极(样品 C-Mn-1)在开路电位时的交流阻抗,结果如图 7 所示。频率范围为 $2 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz 电极的交流阻抗图可分成 3 部分:高频段、中频段和低频段。由图 7 进行局部放大图(见小图)可见, MnO_2 电极的阻抗谱在高频区存在明显的半圆弧,表现了法拉第准电容和法拉第阻抗的存在,半圆弧的直径即为电极电化学反应的电极电阻(R_E),图中阻抗半圆很小($R_E = 0.9 \Omega$),说明 MnO_2 纳米棒的电化学过程中的传荷电阻很小,其原因可能是 MnO_2 纳米棒有序的排列结构使得活性物质间的电荷传递阻力变小,有利于电子或离子的扩散。在中低频区,交流阻抗曲线几乎与实轴呈 45° ,这表明此时 MnO_2 电极反应速率受溶液中阳离

子的扩散速率控制,显示了良好的功率特性。

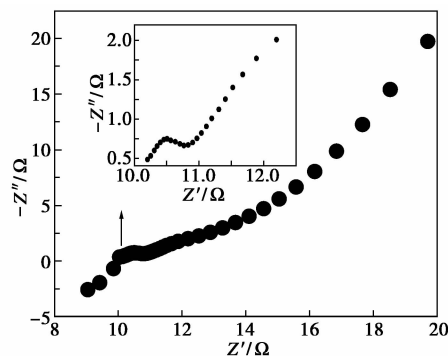


图 7 C-Mn-1 的交流阻抗谱图

3 结语

以可溶淀粉为天然模板,结合室温浸渍/吸附法成功地合成了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒,其平均直径为 20 nm 左右,平均长度约为 75 nm,模板的存在对 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒的形成起到了关键作用,模板脱除只需灼烧即可,方法简单,污染小。电化学测试结果表明所得 MnO_2 电极具有良好的电化学电容特性,电流为 10 mA 时, MnO_2 电极(样品 C-Mnn-1)的放电比电容最高可达 186 F/g,循环 1 000 次后,放电比容量保持率为 91%。

参考文献

- [1] Subramanian V, Zhu H W, Vajtai R, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO_2 nanostructures[J]. *Phys Chem B*, 2005, 109(43): 20207 - 20214.
- [2] Ye C, Lin Z M, Hui S Z. Electrochemical and capacitance properties of rod-shaped MnO_2 for supercapacitor[J]. *Electrochemical Society*, 2005, 152(6): 1272 - 1278.
- [3] Li X L, Li W J, Chen X Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of orchid-like MnO_2 nanostructures[J]. *Crystal Growth*, 2006, 297(2): 387 - 389.
- [4] 袁中直,周震涛,李伟善,等. $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒在溶液中的电容行为[J]. *中国锰业*, 2004, 22(4): 23 - 26.
- [5] 亓淑艳,冯静,闫俊,等. 海胆球形和纳米线形 MnO_2 制备及其超级电容特性[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(1): 113 - 117.
- [6] 汪彤艳,王先友,黄伟国. 溶胶-凝胶模板法合成 MnO_2 纳米线[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(1): 112 - 115.
- [7] Xu C L, Bao S J, Kong L B, *et al.* Highly ordered MnO_2 nanowire array thin films on Ti/Si substrate as an electrode for electrochemical capacitor[J]. *Solid State Chem*, 2006, 179(5): 1351 - 1355. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。