

文章编号: 1674-2869(2019)02-0131-06

碳包覆二氧化锰/石墨烯复合凝胶的制备与性能

周 含, 王浩楠, 罗晓锋, 喻湘华, 李 亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘 要: 为了充分发挥二氧化锰与石墨烯的电化学性能, 并实现二者的性能互补, 先制备超长二氧化锰(L-MnO₂)纳米线, 再以多巴胺作为碳源, 合成碳包覆超长二氧化锰(C@L-MnO₂), 再将C@L-MnO₂与氧化石墨烯通过水热反应制备碳包覆超长二氧化锰/石墨烯(C@L-MnO₂/G)复合凝胶。利用扫描电子显微镜表征L-MnO₂与C@L-MnO₂复合材料的微观结构, 研究了不同含量的C@L-MnO₂对于复合凝胶形成的影响。采用恒电流充放电法、交流阻抗法等方法表征了复合凝胶的电化学性能。与碳包覆普通二氧化锰与氧化石墨烯合成的复合凝胶, 以及与未经碳包覆的超长二氧化锰与氧化石墨烯合成的复合凝胶相比, C@L-MnO₂/G复合凝胶的电化学性能有明显提高。

关键词: 碳包覆二氧化锰; 石墨烯; 复合凝胶; 电化学性能

中图分类号: O633 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.02.006

Preparation and Performances of Carbon-Coated Manganese Oxide/Graphene Composite Hydrogel

ZHOU Han, WANG Haonan, LUO Xiaofeng, YU Xianghua, LI Liang*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To enhance the electrochemical properties of manganese dioxide and graphene, we first prepared the carbon coated ultra-long manganese dioxide composite material (C@L-MnO₂) using ultra-long manganese dioxide (L-MnO₂) as the precursor and dopamine as the carbon source, then the carbon coated ultra-long manganese dioxide/graphene (C@L-MnO₂/G) composite hydrogel was synthesized by the hydrothermal reaction of C@L-MnO₂ and graphene oxide (GO). The microstructure of L-MnO₂ and C@L-MnO₂ was observed by scanning electron microscopy. The effect of C@L-MnO₂ on the formation of C@L-MnO₂/G composite hydrogel was studied, and the electrochemical performance of the composite hydrogel was measured by galvanostatic charge-discharge and alternating current impedance method. Compared with the hydrogels prepared with C@MnO₂/GO and L-MnO₂/GO, the electrochemical performance of C@L-MnO₂/G composite hydrogel is significantly improved.

Keywords: carbon coated manganese dioxide; graphene; composite hydrogel; electrochemical property

近几年, 由于日益增加的环境问题和对电化学储能设备的广泛需求, 引起科学界对绿色可持续发展的电化学储能设备的广泛兴趣。锰为基础的氧化物材料, 因其具有高理论比电容、绿色环

保、低毒性等优点被考虑应用于电化学储能设备中^[1-7], 然而, 锰材料用做电极时会遇到如下问题: 离子导电率较低; 在充放电过程中出现非常大的体积膨胀^[8-11]。这些缺点将直接影响锰材料电极

收稿日期: 2018-11-23

基金项目: 武汉工程大学第十届研究生创新基金(CX2018062)

作者简介: 周 含, 硕士研究生。E-mail: 1275325302@qq.com

*通讯作者: 李 亮, 博士, 教授。E-mail: msell08@163.com

引文格式: 周含, 王浩楠, 罗晓锋, 等. 碳包覆二氧化锰/石墨烯复合凝胶的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(2): 131-136.

的循环稳定性和电化学活性。根据 Yao 等^[12]的研究将二氧化锰的长度控制在毫米级,直径控制在纳米级,可充分发挥二氧化锰的性能。另外, Li 等^[13]报道,选用多巴胺作为碳源,在碱性条件下,多巴胺在二氧化锰表面自聚,经煅烧处理,获得碳包覆二氧化锰(carbon coated manganese dioxide, C@MnO₂)复合材料,这种核壳结构可以防止在充放电过程锰材料的体积膨胀,并且碳材料具有导电性,能提升二氧化锰的导电性能。

石墨烯(Graphene, Gr)是一种由碳原子以 sp² 杂化轨道组成的二维碳纳米材料。它具有优良的导电与导热性能,在常温下的电子迁移率超过 15 000 cm²/(V·s)。因此它被广泛应用于构建超级电容器。本文结合石墨烯大的比表面积、低电阻率以及锰氧化物的高比电容,充分发挥二者的协同效应^[14-15]。

在本工作中,首先制作超长二氧化锰(ultra-long manganese dioxide, L-MnO₂)纳米线,然后选用多巴胺作为碳源,在碱性条件下,多巴胺在 L-MnO₂表面自聚,再经煅烧处理得到碳包覆超长二氧化锰(carbon coated ultra-long manganese dioxide, C@L-MnO₂),将 C@L-MnO₂与氧化石墨烯(graphene oxide, GO)进行水热反应,得到碳包覆超长二氧化锰/石墨烯(carbon coated ultra-long manganese dioxide/graphene, C@L-MnO₂/G)复合凝胶。进一步选取 C@L-MnO₂和未经碳包覆的 L-MnO₂分别与 GO 反应,制得 C@MnO₂/G 复合凝胶与 L-MnO₂/G 复合凝胶,经对比发现 C@L-MnO₂/G 的电化学性能更为突出。

1 实验部分

1.1 实验原料

硫酸锰、硫酸铵、过硫酸铵、多巴胺、氨水(上海国药集团化学试剂有限公司),GO(实验室自制)^[16-18]。

1.2 材料的制备

1.2.1 L-MnO₂纳米线的制备 将 0.22 mol 硫酸锰, 0.22 mol 过硫酸铵和 0.72 mol 硫酸铵加入 36 mL 水中,混合均匀,然后倒入水热反应釜进行水热反应,220 °C 恒温反应 96 h,待反应完成用去离子水洗涤数次,在 80 °C 下干燥,得到 L-MnO₂纳米线。

1.2.2 C@L-MnO₂的合成 将 0.5 g L-MnO₂纳米线和 0.15 g 多巴胺分散到 300 mL 的 pH 为 8.5 的水溶液中,搅拌使多巴胺在 L-MnO₂纳米线自聚,得到多巴胺包覆超长二氧化锰(dopamine ultra-long man-

ganese dioxide, D@L-MnO₂),抽滤洗涤后,将 D@L-MnO₂在 800 °C 氩气氛围下煅烧得到 C@L-MnO₂。

1.2.3 C@MnO₂的制备 将 1.12 g 硫酸锰、2.85 g 硫酸铵和 1.51 g 过硫酸铵分别加入 30 mL 去离子水中,再转移到水热反应釜中,在 200 °C 加热 12 h,过滤洗涤,并在 60 °C 干燥得到普通二氧化锰。再按照 1.2.2 的步骤,将普通 MnO₂替换 L-MnO₂,制备 C@MnO₂。

1.2.4 C@L-MnO₂/G 复合凝胶的制备 将 15、20、30 和 60 mg 的 C@L-MnO₂分别加入到 15 mL 的 4 mg/mL 的 GO 溶液中,磁力搅拌 3 h,然后将混合液移至水热反应釜中,在 150 °C 下水热反应 12 h,得到复合凝胶,此复合凝胶记作 C@L-MnO₂/G。选取 C@MnO₂和未经碳包覆的 L-MnO₂替换上述实验中的 C@L-MnO₂,重复以上实验制得 C@MnO₂/G 和 L-MnO₂/G 复合凝胶。

1.3 表征与测试

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(JSM-5510LV,日本电子株式会社)用来表征样品的微观形貌。X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)(XD-5A,日本 Shimadzu 公司)用来表征样品的结构。采用 CHI-660C 型电化学工作站使用三电极体系进行测试分析其电化学行为。以压片电极作为工作电极,铂丝电极作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,压片得到的高密度石墨烯/聚苯胺薄膜作为工作电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,电解液为 0.5 mol/L 的硫酸钠溶液分别进行恒电流充放电测试、交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 C@L-MnO₂/G 复合凝胶的合成

如图 1 所示,制备 L-MnO₂纳米线,再以多巴胺作为碳源,先在二氧化锰表面完成多巴胺的自聚,再煅烧得到 C@L-MnO₂,最后将 C@L-MnO₂与 GO 通过水热反应制备 C@L-MnO₂/G。

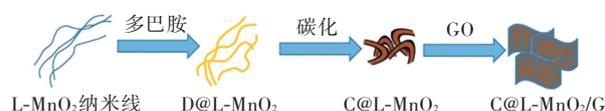


图 1 C@L-MnO₂/G 复合凝胶的制备示意图

Fig. 1 Scheme of preparation of C@L-MnO₂/G

为了研究加入不同量的 C@L-MnO₂对合成的 C@L-MnO₂/G 复合凝胶的影响,图 2 给出了当 C@L-MnO₂与 GO 质量比为 1:4 与 1:2 时的复合水凝胶的实物图照片。可以观察到这 2 种比例均可

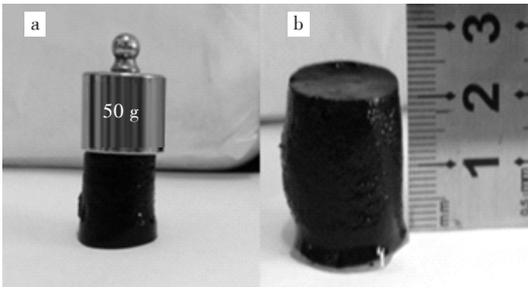


图2 不同 C@L-MnO₂与 GO 质量比合成的复合凝胶照片:
(a) 1:4, (b) 1:2

Fig. 2 Photos of composite hydrogels prepared with mass ratios of C@L-MnO₂ and GO: (a) 1:4, (b) 1:2

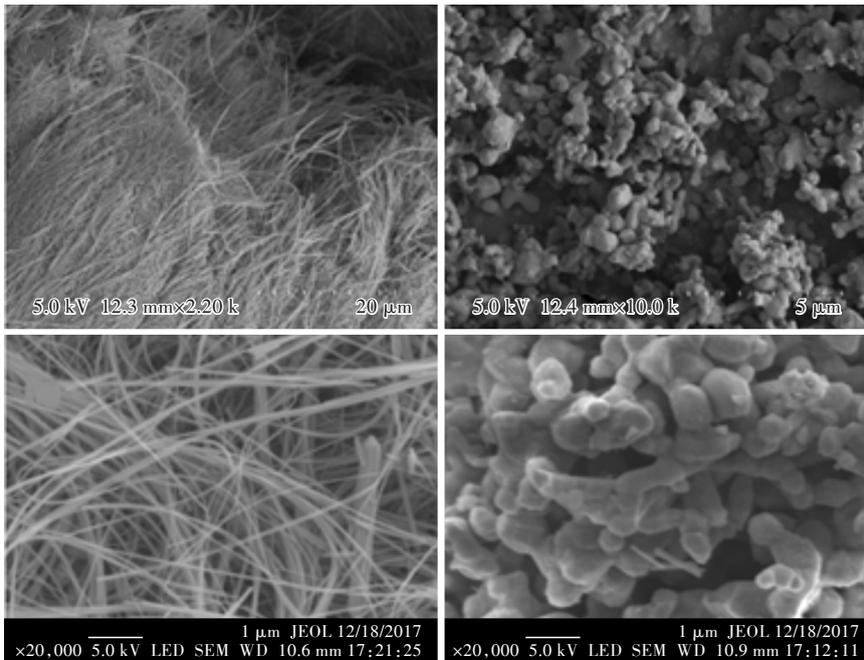


图3 不同放大倍率SEM图:(a,c) L-MnO₂, (b,d) C@L-MnO₂

Fig. 3 SEM images at different magnifications: (a,c)L-MnO₂, (b,d) C@L-MnO₂

图4给出了L-MnO₂和C@L-MnO₂/G的XRD图。L-MnO₂的晶型为α-MnO₂型,与之前的报道一致^[12]。经过碳包覆与石墨烯一起水热复合后,尽管在复合凝胶中由于石墨烯的包覆使得MnO₂的结晶强度变弱,但仍能观察到它的晶型为α-MnO₂型。

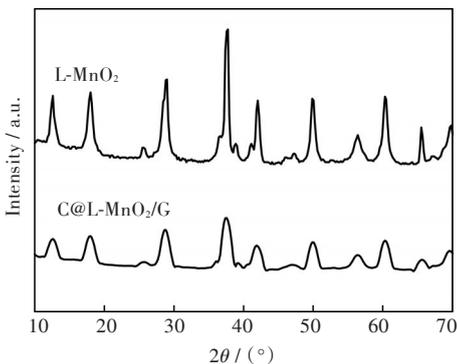


图4 L-MnO₂和 C@L-MnO₂/G的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of L-MnO₂ and C@L-MnO₂/G

以与GO复合成形态完整的复合凝胶。

2.2 SEM与XRD表征

L-MnO₂和C@L-MnO₂在不同放大倍率下的SEM图如图3所示。从图3(a)和3(c)中可以看出,L-MnO₂的长度在微米级,直径在纳米级,证明所合成的L-MnO₂与文献一致^[12]。从图3(b)和图3(d)中可以看出,以多巴胺作为碳源的碳紧紧地包裹在二氧化锰表面,其形状为圆环状,说明高温煅烧使二氧化锰的微观结构发生变化,纳米线的微观结构被破坏,但仍能观察其一维结构。

图5进一步给出了C@L-MnO₂/G的SEM图。可以明显看出石墨烯的片层结构,相互堆叠成为三维空间网络结构。而且如图5中圆圈所示,石墨烯片层中穿插了一些一维结构的物质[与图3(d)一致],表明在复合凝胶中C@MnO₂分布在石墨烯片层中。

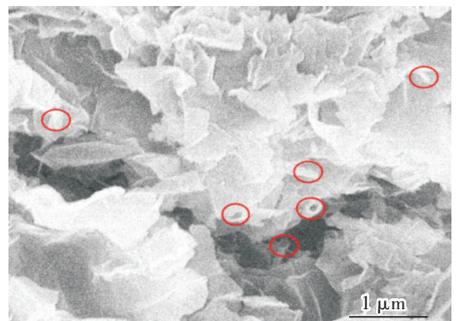


图5 C@L-MnO₂/G的SEM图

Fig. 5 SEM image of C@L-MnO₂/G

2.3 电化学性能测试

2.3.1 恒电流充放电法 为探究材料的电化学性能,对复合凝胶进行电化学测试。比较图6(a)~图6(d)可以得知,相同扫描速率下,随着C@L-MnO₂和GO质量比的增大,C@L-MnO₂/G复合材料的恒电流充放电曲线的放电时间先增大后减小,表明C@L-MnO₂/G复合凝胶的比电容随着质量比的增大呈现出先增大后减小的趋势,并在质量比为1:2时达到最大,在电流密度为0.5 A/g时,最大比电容达到181.1 F/g,相应的,(a)、(b)和(d)组分的比电容在0.5 A/g依次为124.9、166.1、165.75 F/g。这说明随着C@L-MnO₂的加入,提高了复合凝胶的比电容,但当C@L-MnO₂加入量过多时,导致其在GO溶液中不能充分均匀分散,影响了水热反应所得到复合凝胶的结构,导致其电化学性能降低。

为了对比C@L-MnO₂与C@MnO₂以及L-MnO₂的电化学性能差异,以C@MnO₂与GO质量比为1:2和L-MnO₂与GO质量比为1:2分别合成C@MnO₂/G复合凝胶和L-MnO₂/G复合凝胶。比较图6(e)和图6(f),通过计算得到在电流密度为0.5 A/g时,C@MnO₂/G复合凝胶和L-MnO₂/G复合凝胶的比电容依次为113.9和71.8 F/g,可以看出,C@MnO₂/G复合凝胶的比电容高于L-MnO₂/GO复合凝胶,这说明碳包覆有利于与石墨烯的充分复合,碳包覆结构对比电容的提升有着更大的帮助。进一步对比图6(c)、图6(e)和图6(f),可以得知C@L-MnO₂/G复合凝胶的比电容远高于C@MnO₂/G复合凝胶和L-MnO₂/G复合凝胶,这是因为在C@L-MnO₂/G复合凝胶中C@L-MnO₂的微观结构及其与石墨烯发生协同作用的结果。

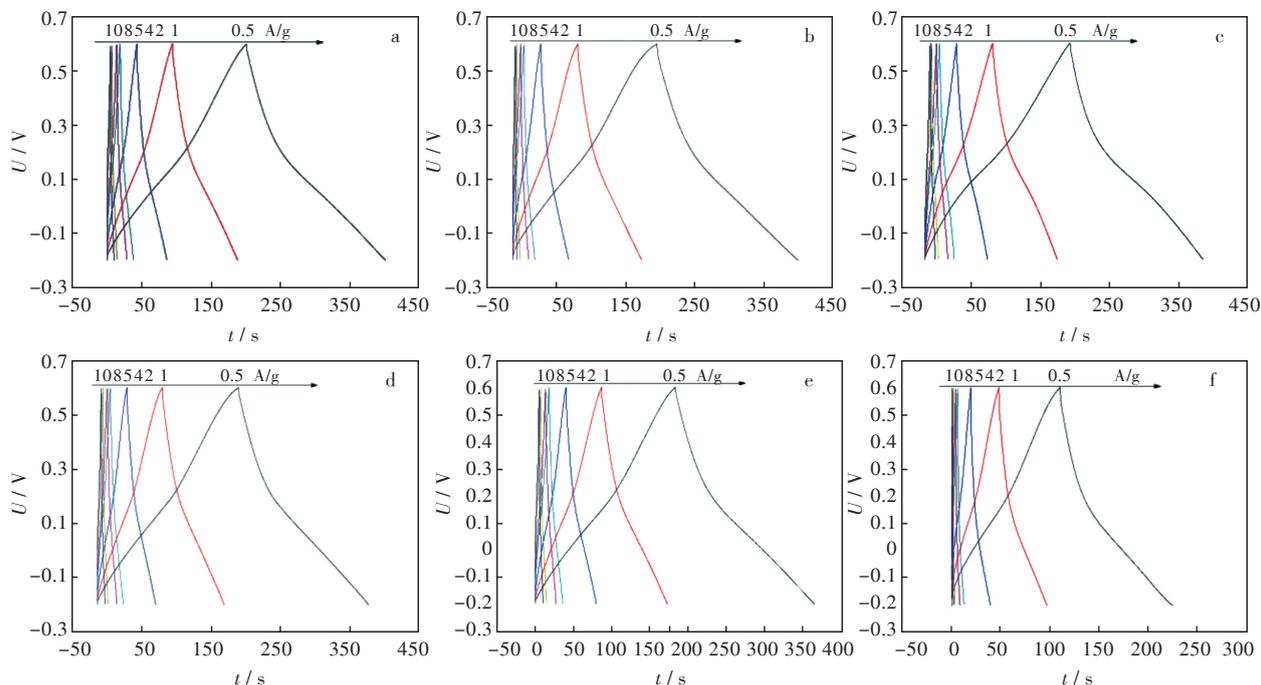


图6 不同电流密度下的恒电流充放电曲线:C@L-MnO₂与GO质量比为(a)1:4,(b)1:3,(c)1:2,(d)1:1合成的C@L-MnO₂/G复合凝胶,(e)C@MnO₂与GO质量比为1:2合成的C@MnO₂/G复合凝胶,(f)L-MnO₂与GO质量比为1:2合成的L-MnO₂/G复合凝胶

Fig. 6 Galvanostatic charge and discharge curves :C@L-MnO₂/G prepared with C@L-MnO₂/GO mass ratios of (a) 1:4,(b)1:3,(c) 1:2 and (d) 1:1,(e) C@MnO₂/G prepared with C@MnO₂/GO mass ratio of 1:2,(f) L-MnO₂/G prepared with L-MnO₂/GO mass ratios of 1:2

由图7可知随着电流密度增大,C@L-MnO₂/G复合凝胶的比电容逐渐减小,这是由于随着电流密度的增大,材料的电子传输效率逐渐变差。当C@L-MnO₂与GO质量比为1:2时,比电容达到最大,在0.5 A/g时的比电容为181.1 F/g,其比电容远高于C@MnO₂/G复合凝胶(113.9 F/g)和L-MnO₂/G复合凝胶的比电容(71.8 F/g)。这说明复合凝胶中C@L-MnO₂与石墨烯之间存在相互作用,极大增强

了复合凝胶的比电容性能。

2.3.2 交流阻抗法 图8给出了C@L-MnO₂/G复合凝胶的交流阻抗谱图。由图8可知所测得的交流阻抗谱图可以分为2个部分,高频区域的容抗弧和中频区域有一定斜率的直线。高频区域的圆弧与两部分阻抗有关,高频区域的半圆和阻抗实轴的交点表示的是电解液电阻 R_e ,半圆弧的直径表示电荷转移电阻 R_{ct} ,低频区域的直线对应为电解

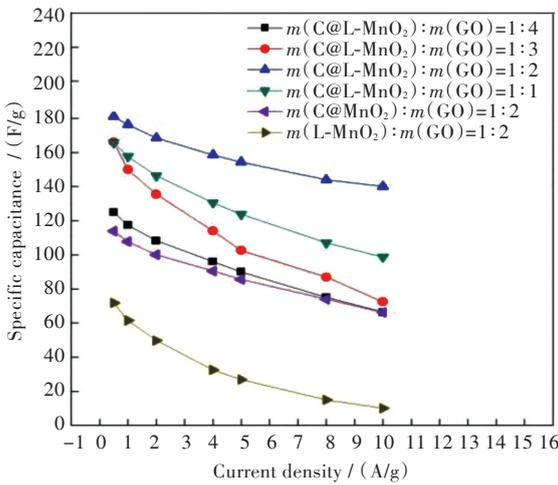


图7 C@L-MnO₂/G、C@MnO₂/G、L-MnO₂/G 复合凝胶在不同电流密度下的比电容

Fig. 7 Specific capacitances of C@L-MnO₂/G, C@MnO₂/G and L-MnO₂/G at different current densities

质溶液在电极孔隙内部的扩散传质进程,直线斜率的下降暗示着材料内部孔隙结构的变化和传质阻力的增大。直线斜率越大,表面材料的电容性能越好。C@L-MnO₂与GO质量比为1:4、1:3、1:2、1:1合成的C@L-MnO₂/G复合凝胶的电解液电阻 R_e 的大小分别为1.62、1.72、1.54、2.22 Ω ;电荷转移电阻 R_{ct} 的大小分别为3.5、3.6、1.4、1.6 Ω 。由此说明,C@L-MnO₂与GO质量比为1:2时合成的高频区的弧线直径最小,且低频区的斜率最大,说明其电化学性能最佳。

2.3.3 循环稳定性测试 进一步测试了C@L-MnO₂/G复合凝胶的电化学循环稳定性。如图9所示,以100 mV/s的扫描速率扫描800圈后,C@L-MnO₂/G的比电容保持率约在102%。这是因为C@L-MnO₂制约了二氧化锰在充放电过程的体

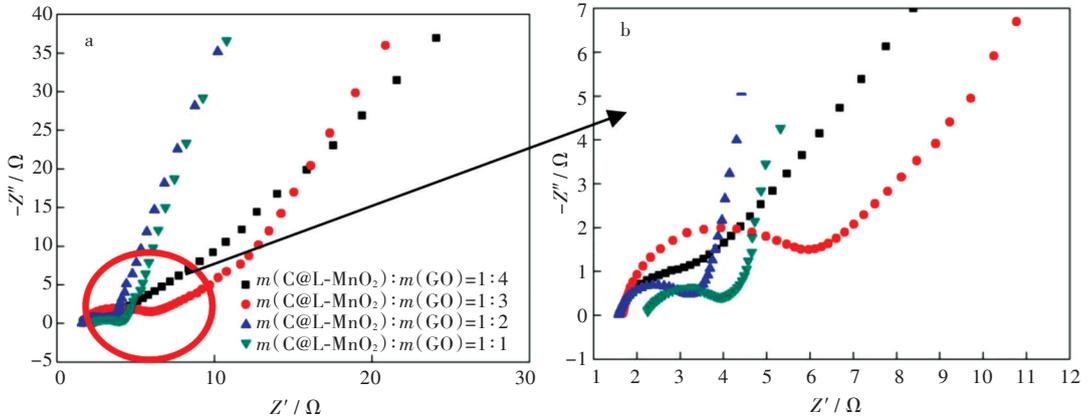


图8 (a) C@L-MnO₂与GO不同质量比合成的C@L-MnO₂/G的交流阻抗图,(b)为(a)的局部放大图

Fig. 8 (a) Alternating current impedance curves of C@L-MnO₂/G prepared with mass ratios of C@L-MnO₂ and GO, (b) is a local magnification diagram of (a)

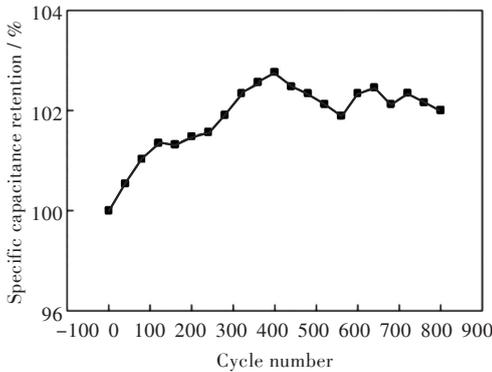


图9 C@L-MnO₂与GO质量比为1:3合成的C@L-MnO₂/G复合凝胶在100 mV/s的扫描速率下扫描800圈的循环稳定性图

Fig. 9 Cycle tests of specific capacitance of C@L-MnO₂/G prepared with mass ratio of C@L-MnO₂ and GO of 1:3 at scanning rate of 100 mV/s after 800 cycles

积变化,提高了其稳定性。C@L-MnO₂与GO在复合凝胶材料中有效的相互作用以及多层次的微观结构共同作用使C@L-MnO₂/G复合凝胶具有良好的电容性能。

3 结 语

本文介绍了一种制备碳包覆二氧化锰/石墨烯复合凝胶的方法,先以L-MnO₂与多巴胺反应得到C@MnO₂,再与GO水热反应得到复合凝胶。在复合凝胶中C@MnO₂与石墨烯充分复合,二者之间相互作用,有效发挥了二氧化锰与石墨烯的物理化学性能,使得复合凝胶具有良好的比电容与电化学循环稳定性,该复合凝胶可用于超级电容器的电极材料。

参考文献:

- [1] ZHANG H H, YANG J H, LIAO Z Y, et al. One-pot synthesis of graphite/MnO₂, hybrids and electrochemical supercapacitor performance on different substrates [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29(16): 13681–13686.
- [2] ZHANG Q Z, ZHANG D, MIAO Z C, et al. Research progress in MnO₂-carbon based supercapacitor electrode materials [J]. *Small*, 2018, 14 (24) : 1702883 (1) – 1702883(15).
- [3] XIE Y M, WANG L J, GUO Q Y, et al. Preparation of MnO₂/porous carbon material with core-shell structure and its application in supercapacitor [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29 (10): 7957–7964.
- [4] JIAN X, LIU S Y, AGO Y Q, et al. Carbon-based electrode materials for supercapacitor: progress, challenges and prospective solutions [J]. *Journal of Electrical Engineering*, 2016, 4(2): 75–87.
- [5] HSIEH C T, TZOU D Y, LEE W Y, et al. Deposition of MnO₂, nanoneedles on carbon nanotubes and graphene nanosheets as electrode materials for electrochemical capacitors [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 660: 99–107.
- [6] RAMEZANI M, FATHI M, MAHBOUBI F. Facile synthesis of ternary MnO₂/graphene nanosheets/carbon nanotubes composites with high rate capability for supercapacitor applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 345–355.
- [7] LIU M X, SHI M C, LU W J, et al. Core-shell reduced graphene oxide/MnO₂@carbon hollow nanospheres for high performance supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 518–526.
- [8] SUN J L, ZHU J L, ZHAO X, et al. Fabrication and photoconductivity of macroscopically long coaxial structured Ag/Ag₂S nanowires with different core-to-shell thickness ratios [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(3): 35–44.
- [9] HASSAN S, SUZUKI M, EL-MONEIM A A. Synthesis of MnO₂-chitosan nanocomposite by one-step electrodeposition for electrochemical energy storage application [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 68–73.
- [10] CAO Y L, XIAO L F, WANG W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(28): 3155–3160.
- [11] XU C J, WEI C G, LI B H, et al. Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7854–7859.
- [12] YAO W, WANG J, LI H, et al. Flexible α -MnO₂, paper formed by millimeter-long nanowires for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 824–830.
- [13] LI L P, ZHU J H, NIU Y L, et al. Efficient production of coaxial core-shell MnO@carbon nanopipes for sustainable electrochemical energy storage applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 6288–6296.
- [14] ZHENG F C, XIA G L, YANG Y, et al. MOF-derived ultrafine MnO nanocrystals embedded in a porous carbon matrix as high-performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (21) : 9637–9645.
- [15] LIU Y S, SHI K Y, ZHITOMIRSKY I. Asymmetric supercapacitor, based on composite MnO₂-graphene and N-doped activated carbon coated carbon nanotube electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 233: 142–150.
- [16] 朱珍妮, 熊惠之, 喻湘华, 等. 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备与性能 [J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(5): 455–460.
- [17] HUANG X, YIN Z Y, WU S X, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. *Small*, 2011, 7(14): 1876–1902.
- [18] 李亮, 胡军, 班兴明, 等. 石墨烯的制备及表征 [J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(8): 46–50.

本文编辑: 苗 变