

MnO₂/石墨烯/聚噻吩复合材料的 制备与充放电性能研究

闫福丰¹, 张园厂², 董晓东², 张治红², 何领好²

(1. 郑州轻工业学院 国际教育学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用原位水热氧化还原法制备了 MnO₂/石墨烯/聚噻吩(MnO₂/G/PTh)三元复合材料. 使用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对复合材料的形貌和结晶性进行了表征, 运用电池测试系统考察了材料的充放电性能. 结果表明, 复合材料中石墨烯表面有球状 MnO₂ 生长, 大颗粒聚噻吩的缝隙中也存在有球状 MnO₂. 合成的 MnO₂/G/PTh 复合材料, 经过 20 次循环后电极材料的比容量基本都能保持在 300 mAh/g 左右, 其中组比为 20 : 1 : 0.67 的复合材料首次充放电效率达到 46.5%, 放电容量最高. MnO₂/G/PTh 复合材料的充放电稳定性及库伦效率均高于 MnO₂.

关键词:二氧化锰; 石墨烯; 聚噻吩; 纳米复合材料; 充放电性能

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.001

Study on preparation and charge-discharge properties of MnO₂/graphene/polythiophene composites

YAN Fu-feng¹, ZHANG Yuan-chang², DONG Xiao-dong², ZHANG Zhi-hong², HE Ling-hao²

(1. College of International Education, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The MnO₂/graphene/polythiophene composites were synthesized by in-situ hydrothermal oxidation-reduction method. The morphology and crystallinity of the composites were characterized with scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The electrochemical charge-discharge performance of the nanocomposites was tested by the battery test system. The results showed that globulig MnO₂ was grown both on the surface of graphene and the gap of large particles of polythiophene in the nanocomposites. The specific capacity of synthesized MnO₂/G/PTh composites was 300 mAh/g after the cycle of 20 times, the first charge and discharge efficiency of the nanocomposites with the ratio of 20 : 1 : 0.67 was 46.5%, the discharge capacity was the highest. The charge-discharge stability and coulombic efficiency of the MnO₂/graphene/polythiophene nanocomposites were better than that of pristine MnO₂.

Key words: MnO₂; graphene; polythiophene; nanocomposite; charge-discharge property

收稿日期:2014-06-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51173172);郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006)

作者简介:闫福丰(1981—),男,吉林省长春市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向生物高分子材料.

通信作者:何领好(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向功能高分子材料.

0 引言

MnO₂ 纳米材料具有许多特殊的物理和化学性质,在分子筛、催化材料、二次电池的正极材料和新型磁性材料等应用领域显示了广阔的前景^[1-5]. MnO₂ 作为活性物质一般广泛用于锌锰以及高性能碱锰电池中,最近几年其作为锂离子电池和电容器电极活性材料的研究也取得了一定的进展. 电解 MnO₂ 虽然电化学性能优异,但是制备成本高、耗电多、投资大,并且颗粒较大. 因此选择适宜的合成方法制备综合性能较好、尤其是能够作为锂离子电池和电容器电极材料的 MnO₂,具有重要意义.

由于优越的电子传输性能、导电性、机械性能和电容性等,石墨烯 G(graphene)作为一种新型的二维材料备受关注,石墨烯纳米复合材料的制备和性能研究目前已成为研究热点之一^[6-9]. 关于 MnO₂/G 复合材料的研究已有报道,徐晓等^[10]通过共沉淀法制备了 MnO₂/G 复合材料,并证明其具有较好的电化学性能. 但在此基础上进一步研究 MnO₂/G/聚合物三元复合材料的相关报道还未见到.

与其他共轭导电高分子材料聚苯胺、聚吡咯等相比,聚噻吩 PTh(polythiophene)有更好的化学稳定性,并且 PTh/无机纳米颗粒复合材料有着良好的光电性能^[11-12]. 近年来,PTh 类复合材料用于超级电容器和太阳能电池等电性能和光电转换器件的研究越来越广泛. 根据 PTh 掺杂量的不同,PTh/无机纳米复合材料可以表现出半导体到金属导体的特性,有很高的潜在应用价值.

本文拟采用水热氧化还原法制备 MnO₂/G/PTh 复合材料,并对系列复合材料进行充放电性能测试.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:石墨,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;NaNO₃,分析纯,北京华腾化工有限公司产;KMnO₄,分析纯,天津市化学试剂三厂产;浓 H₂SO₄,分析纯,开封市芳晶化学试剂有限公司产;浓 HCl,分析纯,洛阳市化学试剂厂产;水合肼,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;噻吩,FeCl₃,均为分析纯,上海晶纯试剂有限公司产;(NH₄)₂S₂O₈,分析纯,中国派尼化学试剂厂产;MnSO₄,分析纯,天津市大茂化学试剂厂产.

仪器:D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪

(XRD),德国 Bruker 公司产;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产;Land CT2001 A 型恒流充放电仪,武汉蓝电电子有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 G 的制备 采用氧化还原法制备 G. 称取石墨 2 g,NaNO₃ 1.6 g,量取 100 mL 浓 H₂SO₄ 加入 250 mL 三颈瓶中,冰浴搅拌,称取 9 g KMnO₄,缓慢加入上述混合液中,反应 120 h;将反应产物转移到 1 000 mL 烧杯中,用 5% 的 HCl 洗涤,静止分层,洗 3—5 次;离心,水洗,直至未检出 SO₄²⁻,用氨水调节 pH=7~8,将产物分成 2 份,分别放在 1 L 的烧杯中,加水至 900 mL,超声 5 h,得氧化石墨烯;再加入 15 mL 水合肼,常温下还原氧化石墨烯,抽滤、干燥,得到 G.

1.2.2 PTh 的制备 将 25.93 g FeCl₃ 加入到含 100 mL 氯仿的三口瓶中,搅拌约 30 min,得暗绿色混浊液,然后将 50 mL 0.8 mol/L PTh 的氯仿溶液逐滴加入上述混浊液,其中,FeCl₃/PTh 的摩尔比为 4:1. 冰浴条件下机械搅拌 10 h. 反应完成后,在室温下将溶剂蒸干,然后倒入 1 mol/L 的 HCl,室温条件下搅拌 12 h 后,抽滤,用 1 mol/L 的 HCl 溶液洗涤,处理两三次,至滤液为无色. 最后,水洗、抽滤,50 ℃ 真空烘干.

1.2.3 MnO₂/G/PTh 复合材料的制备 分别称取 0.039 2 g G 和 PTh 加入 20 mL 超纯水中,超声分散 30 min;然后将两者混合,继续超声 30 min,使混合溶液分散均匀;最后将 0.760 5 g MnSO₄·H₂O 和 1.482 g (NH₄)₂S₂O₈ 加入上述混合溶液,超声分散. 将混合液转入反应釜中 140 ℃ 下,反应 24 h,反应结束后,分别用超纯水和无水乙醇离心洗涤,将得到的产物 100 ℃ 干燥 12 h,得到组比为 10:1:1 (质量比)的 MnO₂/G/PTh 复合材料. 改变 G 和 PTh 的用量,其他实验条件同上,制得不同组比的复合材料.

1.3 材料表征

1.3.1 材料结晶和形貌表征 材料结晶性能通过 XRD 进行测试;材料形貌通过 SEM 进行表征.

1.3.2 电池的组装和充放电性能测试 将活性物质样品粉末、乙炔黑和粘结剂聚偏氟氯乙烯(PVDF)按质量比 80:10:10 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀,然后将其均匀涂布在集流体铜箔上,80 ℃ 下干燥 10 h,再在 10 MPa 压力下压制,最后用磨具冲成直径 14 mm 的圆形,并称取极

片质量.以金属锂为正极, $c(\text{LiPF}_6) = 1 \text{ mol/L}$ 的 EC (碳酸乙烯酯)-DEC(碳酸二乙酯)[$V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}} = 1:1$]溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配成 2026 型扣式电池.

电池的充放电循环测试在电池测试系统上进行,采用恒流充放电,50 mA/g 电流充电至 3 V,50 mA/g 电流放电至 0.01 V.记录电池的充放电电压随容量的变化曲线即为电极材料的充放电曲线.

2 结果与讨论

2.1 MnO₂/G/PTh 复合材料的晶体结构

图 1 为不同组比 MnO₂/G/PTh 复合材料的 XRD 图. MnO₂ 是比较复杂的氧化物,其晶体结构有 α 、 β 、 γ 和 δ 等多种类型, MnO₂ 晶胞结构不同,电化学活性差别很大.由图 1 可见,复合材料在 $2\theta = 37^\circ$ (211) 和 66.7° (112) 处有较强的衍射峰,表明得到的复合材料中 MnO₂ 为四方晶系 α -MnO₂ [2-3].同时复合材料在 $2\theta = 25.5^\circ$ 处表现出 G(100) 晶面的衍射峰,在 $2\theta = 22^\circ$ 处可以观察到微弱 PTh 的衍射峰.改变复合物中 MnO₂,G 和 PTh 的比例,主要特征峰没有明显变化,说明三元复合物组成的变化对其结构影响不大.

2.2 MnO₂/G/PTh 复合材料的表面形貌

图 2 为不同组比 MnO₂/G/PTh 复合材料的 SEM 图.由图 2 可见,PTh 呈堆积的层状结构,MnO₂ 为球状结构,PTh 和 MnO₂ 分散在石墨烯表面,复合物中 MnO₂ 比例增大后,球状颗粒明显增加,部分堆积在 PTh 周围.

2.3 电化学性能测试

图 3 为纯 MnO₂ 和组比 20:1:1.33 的 MnO₂/G/PTh 复合材料的充放电图,其中 2,3,5,10,15,20 为充放电次数.从图 3 可以看出,纯 MnO₂ 首次放电的

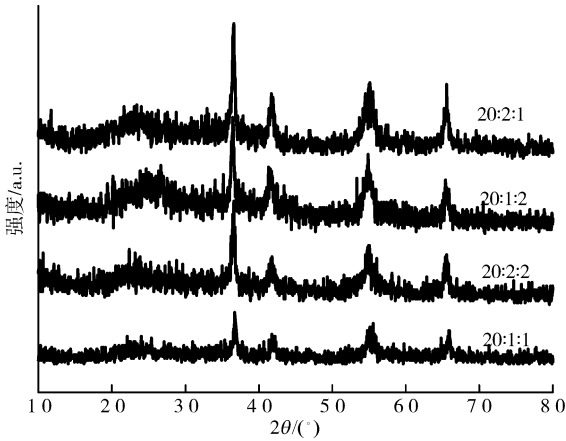


图1 不同组比 MnO₂/G/PTh 复合物的 XRD 图

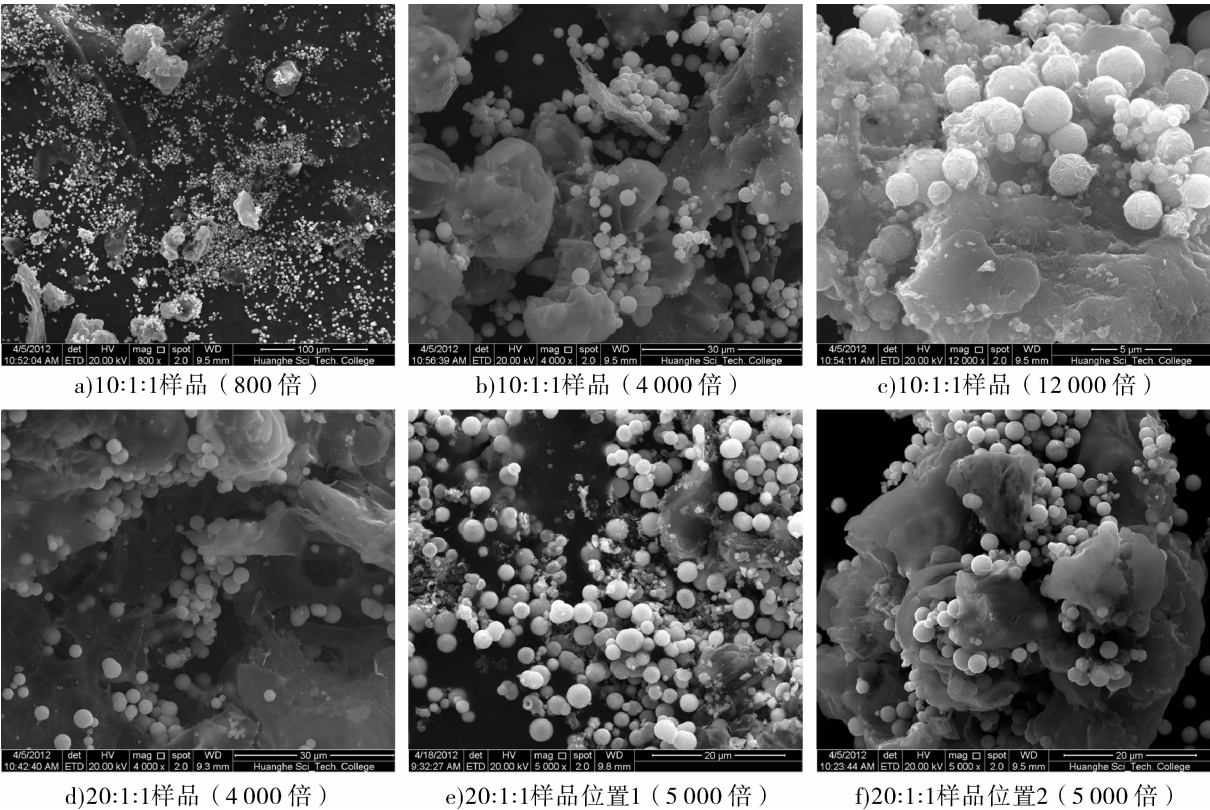


图2 不同组比 MnO₂/G/PTh 复合材料 SEM 图

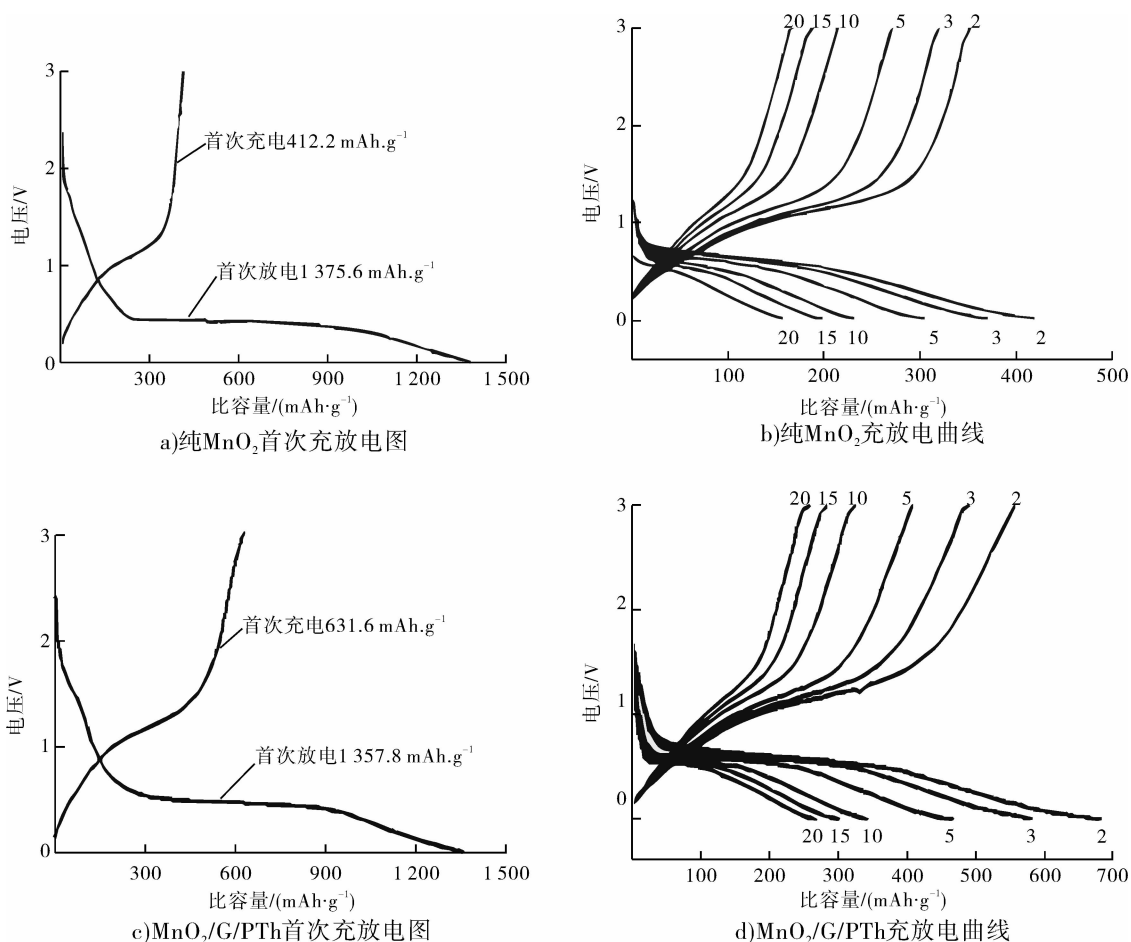


图3 纯 MnO_2 和 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料 ($\text{MnO}_2 : \text{G} : \text{PTh} = 20 : 1 : 1.33$) 的充放电曲线图

比容量为 $1375.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但首次充电比容量仅为 $412.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充放电过程的不可逆容量损失较高. 在首次充放电过程中, 由于电解液的氧化分解并与材料发生氧化还原反应生成大量的 SEI 膜, 造成大量的不可逆容量损失, 这也是限制其在锂离子电池中应用的重要原因之一. 复合材料首次放电过程在 0.5 V 左右有 1 个长的平台, 首次充电过程在 1.2 V 左右有 1 个平台, 与纯 MnO_2 的首次放电比容量变化不大, 但首次充电比容量提高, 且经过 20 次充放电循环后比容量仍保持在 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 随着充放电循环的进行, 容量衰减趋于缓慢, 与纯 MnO_2 相比, 使用该复合材料具有很好的容量保持率, 即循环性能较好.

图4为不同组比的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料的循环-比容量曲线图. 由图4可见, 20次循环后 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料的比容量仍保持在 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 其中组成为 $20 : 1 : 0.67$ 的复合材料放电容量最高.

图5为 MnO_2 , $\text{MnO}_2/\text{G} (10 : 1)$, $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$

($20 : 1 : 0.67$) 的库伦效率曲线. MnO_2 的库伦效率曲线波动较大, 不稳定; 相比而言, $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ ($20 : 1 : 0.67$) 库伦效率比较稳定, 且首次充放电效率达到 46.5% .

图6为不同组比 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 材料的库伦效率曲线, 经过几次充放电循环后库伦效率都在 90% 以上, 并且库伦效率很稳定.

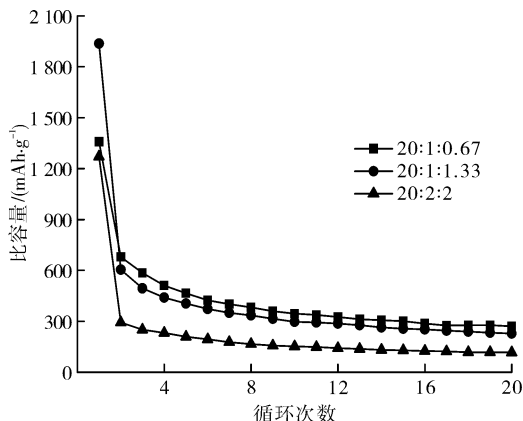


图4 不同组比的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料循环-比容量曲线图

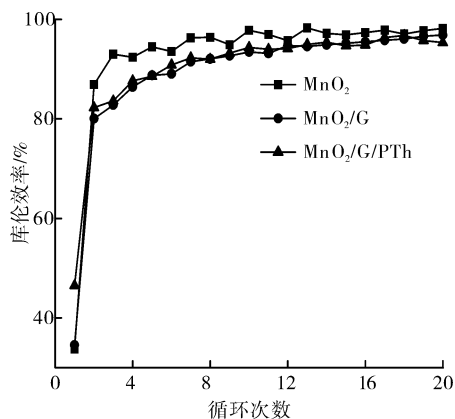


图5 MnO_2 , MnO_2/G 和 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 的库伦效率曲线图

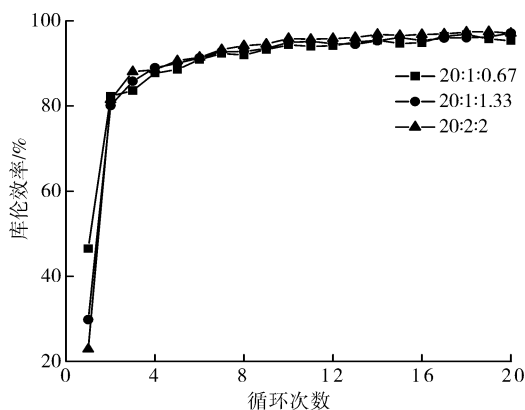


图6 不同组比的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 材料库伦效率曲线图

3 结论

采用原位水热合成法制备了 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料,并考察了复合材料的结构与表面形貌,通过充放电测试表征了复合材料的电化学性能。XRD 测试结果表明,通过水热法合成了较纯的四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$,SEM 测试结果表明合成的 MnO_2 为纳米球,合成的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料,经过 20 次循环后电极材料的比容量基本都能保持在 300 mAh/g

左右,且电池的循环稳定性能比纯 MnO_2 都有所提高。其中组比为 20:1:0.67 的复合材料首次充放电效率达到 46.5%,放电容量最高。

参考文献:

- [1] 李青,胡云楚,汤林. 二氧化锰超细粉体的制备及其电化学性能[J]. 材料热处理学报,2007,28(3):31.
- [2] Turner S, Buseck P R. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides[J]. Science, 1981, 212: 1024.
- [3] 夏熙. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能[J]. 电池, 2005, 35: 27.
- [4] Shen X F, Ding Y S, Liu J, et al. A magnetic route to measure the average oxidation state of mixed-valent manganese in manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS) [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 6166.
- [5] 孟蕊,邱瑞珍,高俊奎. 电动工具用锂离子电池的开发和性能研究[J]. 电源技术, 2007, 31(1): 30.
- [6] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene [J]. J Am Chem Soc, 2010, 110(1): 132.
- [7] Huang B, Li Z, Liu Z, et al. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(35): 13442.
- [8] Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. Nano Lett, 2009, 9(12): 4359.
- [9] 张治红,时宇,刘顺利,等. 氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013, 28(2): 44.
- [10] 徐晓,田艳红,张学军. 石墨烯/二氧化锰复合材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 38.
- [11] 伶拉嘎,王锦艳,赛锡高. 烷基取代聚噻吩的化学合成与光电性能研究进展[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 535.
- [12] 王红敏,晋圣松,唐国强,等. 聚噻吩多壁碳纳米管复合材料的导电性能[J]. 化学学报, 2007, 65(24): 2723.