

集束式对流微通道反应器制备超细 MnO_2 粉体

魏开轩, 吴波, 王倩倩, 文利雄

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室; 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为原料, 去离子水为溶剂, 采用液相沉淀法, 在集束式对流微通道反应器中合成超球形 MnO_2 颗粒; 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、热重-差热分析仪 (TGA-DTA)、电化学工作站对 MnO_2 颗粒进行分析表征, 研究工艺条件对 MnO_2 颗粒尺寸以及电化学性能的影响。结果表明 通过控制操作条件, 在集束式对流微通道反应器中可以得到形貌与性能良好的 MnO_2 颗粒; 在陈化 2 h、220 °C 煅烧工艺条件下, 得到 MnO_2 的比电容为 175 F/g 左右, 循环充放电 500 次后性能下降约 10%。

关键词: 微反应器; 液相沉淀; 二氧化锰; 比电容

中图分类号: TQ152 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2018)06-00014-05

Preparation of ultrafine manganese dioxide particles by clustered countercurrent flow micro-channel reactor

WEI Kaixuan, WU Bo,

WANG Qianqian, WEN Lixiong

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites;
Research Center of Ministry of Education for High Gravity
Engineering & Technology, Beijing University of Chemical
Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultrafine spherical MnO_2 particles were prepared via the liquid deposition method in a clustered countercurrent flow micro-channel reactor (C-CFMCR), in which two streams of MnSO_4 and KMnO_4 aqueous solutions reacted with each other. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA-DTA) and electrochemical workstation were used to characterize the samples. The influence of preparation conditions on particle morphologies and electrochemical properties were

收稿日期 2018-07-10, 修回日期 2018-10-22。

基金项目 国家自然科学基金项目 编号 21576012。

第一作者简介 魏开轩 (1992—) 男, 硕士研究生, 研究方向为微反应器的构建与应用。E-mail: wxk1004@163.com。

通信作者简介 文利雄 (1970—) 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为反应工程与纳米材料。E-mail: wenlx@mail.buct.edu.cn。

investigated. The results indicate that MnO_2 with fine morphology and properties is obtained under optimized operating conditions in C-CFMCR. With aging time of 2 h and calcination for 2 h at 220 °C, MnO_2 particles with a specific capacitance (SC) of about 175 F/g are synthesized. After 500 cycles of galvanostatic charge and discharge, the capacitance loss is about 10%.

Keywords: microreactor; liquid deposition; manganese dioxide; specific capacitance

二氧化锰作为一种重要的原材料在催化、搪瓷、电池等方面有着诸多的应用^[1-4]。纳微米级二氧化锰更是凭借其多孔性以及高化学稳定性成为超级电容材料中的佼佼者, 以其高循环使用寿命、快速充放电特性应用于新能源汽车、大功率电容器等方面。相比于 RuO_2 等贵金属氧化物电容材料, 二氧化锰有着储量丰富、价格低廉、高电压窗口以及低环境污染的优势, 而且 1 370 F/g 左右的理论比电容 (specific capacitance, SC) 也使其有着巨大的开发潜能^[5-6]。随着对储能材料需求的不断提高, 二氧化锰的消耗量也日益增加。据统计, 二氧化锰的年消耗量已达数十万吨^[7]。由于天然锰矿多含杂质, 因此人工合成高性能二氧化锰材料已成为日益迫切的需求^[8-10]。

目前 MnO_2 的制备方法主要有电解法、水热法^[11]、低温固相法^[12]、溶胶凝胶法^[13]和液相沉淀法^[14-16]等。单束式对流微通道反应器 (single countercurrent flow micro-channel reactor, S-CFMCR) 如图 1 所示。

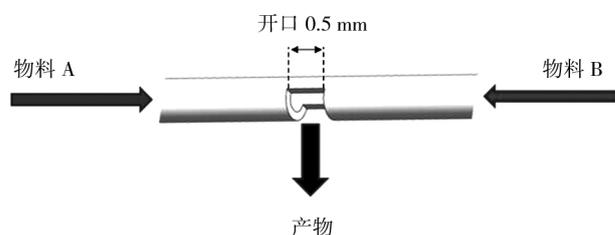


图 1 单束式对流微通道反应器

Fig. 1 Single countercurrent flow micro-channel reactor

通过集束放大方式构建的集束式对流微通道反应器 (clustered countercurrent flow micro-channel reactor, C-CFMCR) 如图 2 所示,具有可精确调控物料比、易于改变操作条件、强化微观混合等优点^[17]。

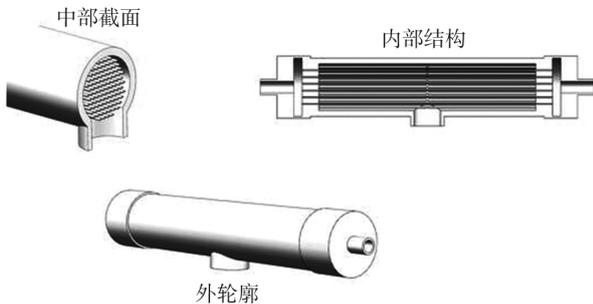


图 2 集束式对流微通道反应器
Fig. 2 Clustered countercurrent flow micro-channel reactor

本文将上述 2 种新型微通道反应器应用于二氧化锰粉体制备,旨在获得操作方便、颗粒尺寸均匀、电化学性能优异、有着工业化生产前景的制备途径,为高品质二氧化锰的生产提供一种新思路。

1 实验

1.1 原料

硫酸锰、高锰酸钾(北京化工厂);无水硫酸钠(通广精细化工);聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑、N-甲基吡咯烷酮(国药试剂公司);泡沫镍(北京壮仕科技公司);去离子水(和泰 SMART 超纯水系统)。

1.2 仪器

2PB20005 型平流泵(北京卫星制造厂)、TBP-1T02 型中压恒流泵(TAUTO BIOTECH)、CT2001A 型蓝电测试系统(武汉蓝电电子有限公司)、769YP-15A 型压片机(天津科器高新技术公司)、XRD-6000 型 X-射线衍射仪(日本津岛公司)、S4700 型扫描电子显微镜(日立公司)、SDT-Q600 型热分析仪(美国 TA 仪器公司)。

1.3 材料制备

将浓度为 0.1 mol/L 的 KMnO₄ 溶液与浓度为 0.15 mol/L 的 MnSO₄ 溶液以相同的体积流量通过平流泵从 S-CFMCR 的两端注入,在中部出口接触并反应;使用 C-CFMCR 反应器时物料经反应器两侧缓冲腔进入,分流至各单管后于反应器中部开口处进行反应,通过烧杯收集反应液,在常温下陈化一段时间后经抽滤、干燥、研磨、煅烧后得到 MnO₂ 粉末, C-CFMCR 实验装置图如图 3 所示。

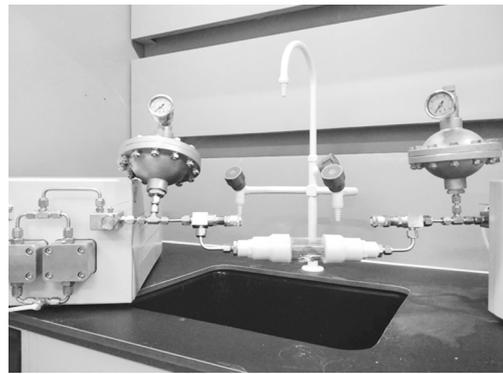


图 3 C-CFMCR 实验装置图
Fig. 3 Experimental setup of C-CFMCR

1.4 表征与测试

实验采用热重-差热分析检测二氧化锰的热稳定性,升温区间为 100~600 °C,升温速率 10 °C/min;采用扫描电子显微镜观察材料的颗粒尺寸与形貌,对样品进行喷金处理,采用 X 射线衍射分析仪分析材料的晶型,扫描速率为 5(°)/min,扫描区间为 10~70 °;采用三电极体系测试材料电化学性能,以浓度为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液为电解液,辅助电极选用碳棒,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),电压窗口为 0~0.8 V,电流密度为 1 A/g。

2 结果与讨论

2.1 MnO₂ 形貌分析

通过 SEM 对 S-CFMCR、C-CFMCR 及烧杯 3 种反应器制备的材料进行形貌表征,发现制备的材料均为粒径小、结构疏松、表面具有网状结构的球形颗粒,且该结构利于电解液与材料的充分接触,解释了二氧化锰适用于超级电容材料的原因。使用管径 $\Phi 0.8$ mm、开口大小 $\Phi 0.5$ mm 的 S-CFMCR 在体积流量为 30 mL/min、陈化时间 2 h、煅烧温度 220 °C 工艺条件下制备的 MnO₂ 的扫描电镜图像如图 4 所示,可以看出样品粒径在 120 nm 左右且粒径大小较为均匀。

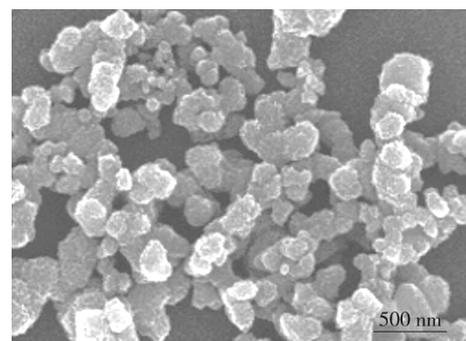


图 4 S-CFMCR 制备的 MnO₂ 的扫描电镜图像
Fig. 4 SEM image of MnO₂ prepared by S-CFMCR

使用同种管型、10 管束集成的 C-CFMCR 在体积流量为 300 mL/min 下放大制备的 MnO₂ 颗粒的扫描电镜图像如图 5 所示,同样表现出粒径小、大小均匀的特点。

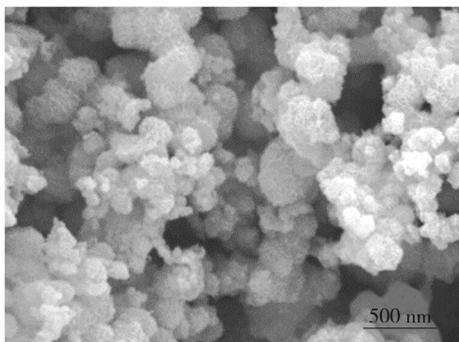


图 5 C-CFMCR 制备的 MnO₂ 的扫描电镜图像
Fig. 5 SEM image of MnO₂ prepared by C-CFMCR

相同浓度及后续处理条件下烧杯并流滴加法制备的 MnO₂ 的扫描电镜图像如图 6 所示。可以看出,出现了明显的团聚与粒径大小不均匀现象。其原因是 S-CFMCR 与 C-CFMCR 强化了反应体系的微观混合,晶核生长所处的浓度氛围较为均匀,晶体生长速度较为一致,所以制得的材料粒径大小均匀^[18];使用烧杯制备时,受物料滴入时间以及搅拌对微观混合的有限影响,晶核处在不同浓度微团中生长,使得材料颗粒大小不一。

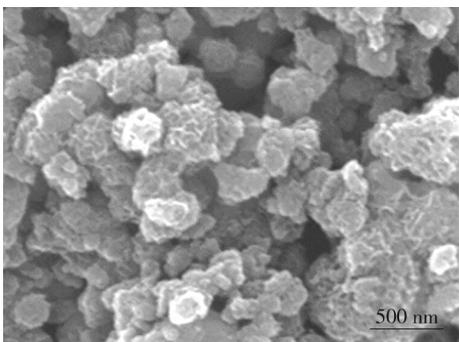


图 6 烧杯并流滴加法制备的 MnO₂ 的扫描电镜图像
Fig. 6 SEM image of MnO₂ prepared by parallel dropping in beaker

2.2 MnO₂ 热稳定性测试

为了获得性能良好的 MnO₂, 选用 100~580 °C 温度范围对 MnO₂ 进行了热稳定性测试。材料的 TGA-DTA 曲线图如图 7 所示,可以看出,温度由 100 °C 上升到 220 °C 的过程中, MnO₂ 样品失质量分数约为 10%, 并且在 DTA 曲线 220 °C 位置出现明显峰形,这是样品深度干燥的结果;再继续升温到

540 °C,此过程失质量分数约为 4%,DTA 曲线再次出现明显峰形,这是因为部分 MnO₂ 丢失晶格氧转化为 Mn₂O₃ 造成的质量损失^[19]。

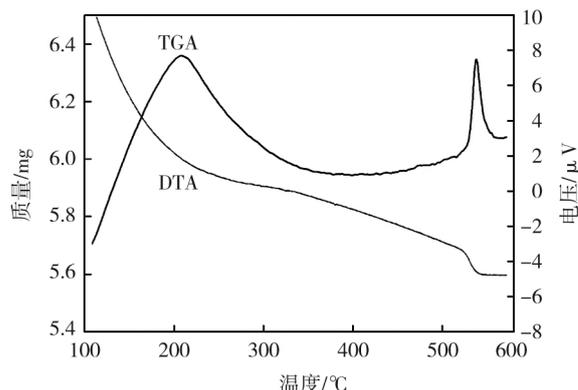


图 7 MnO₂ 的 TGA-DTA 曲线图
Fig. 7 TGA-DTA curves of MnO₂

为了研究煅烧温度对材料的影响,依次对 220、420、620 °C 煅烧所得样品进行 X 射线衍射分析,结果如图 8 所示。可以看出,220、420 °C 煅烧样品均在 37、66.5 ° 位置附近有较明显的衍射峰,而其他区域没有出现明显的峰。通过对比 JCPDS44-0141 标准卡,可知所制样品为无定型的 α-MnO₂;通过对比 JCPDS41-1442 标准卡,可知当煅烧温度达 620 °C 时材料转变为 Mn₂O₃,与 DTA 曲线吻合。

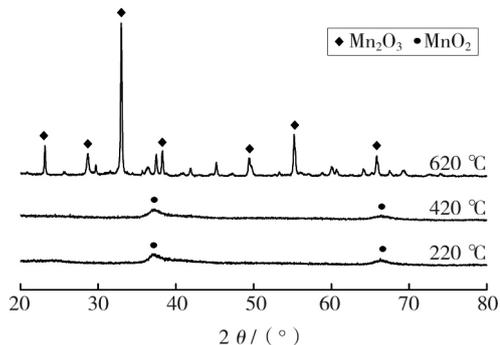


图 8 不同煅烧温度下 MnO₂ 的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of MnO₂ prepared under different calcination temperatures

2.3 不同体积流量下制备的 MnO₂ 电性能研究

采用管径 $\Phi 0.5$ mm、开口大小 $\Phi 1$ mm 的 S-CFMCR 制备二氧化锰。将产物二氧化锰、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 进行称重,并滴加 N-甲基吡咯烷酮制成黏稠的混合物,后经涂抹、压片于预处理的泡沫镍上制成测试电极。

不同体积流量下制备的二氧化锰的恒流充放电图如图 9 所示。可以看出,在流量 Q 为 10 mL/min

时制备的材料表现出较差的电性能,在初始的 100 个循环里性能下降严重,最后比电容稳定在 125 F/g 左右;当 $Q=30$ mL/min 时,材料表现出较好电性能;当 $Q=70$ mL/min 时,材料性能又出现下降。说明适当提高进料流量有助于提高通道内流体的湍动程度,同时较大的相对速度使 2 股流体在接触时更易分散成尺寸较小的微元,有利于混合效果的提升。当流量 Q 过大时,高速对流的溶液在出口会出现飞溅现象,物料未充分接触,混合效果变差,影响颗粒性能。同时,对比烧杯实验可以看出,S-CFMCR 在各流量下制得的材料在比电容性能上均优于烧杯制备的材料,体现了微通道反应器在材料制备上的独特优势。

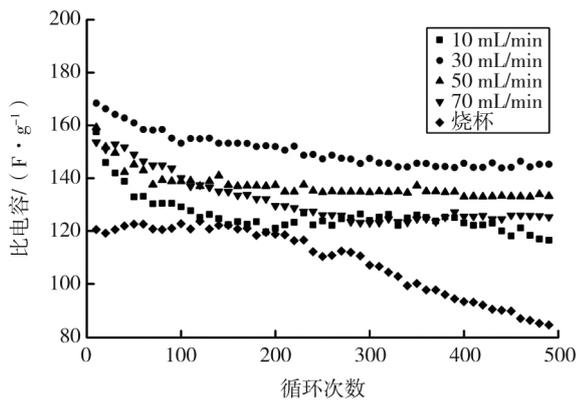


图 9 不同体积流量下 MnO₂ 的恒流充放电图

Fig. 9 Galvanostatic charge/discharge test image of MnO₂ prepared under different volumetric flow rates

2.4 不同放大倍数微反应器制备材料的对比

为了探讨放大生产的可能性,实验采用不同放大倍数的 C-CFMCR 反应器制备 MnO₂ 材料,其恒流充放电性能如图 10 所示。

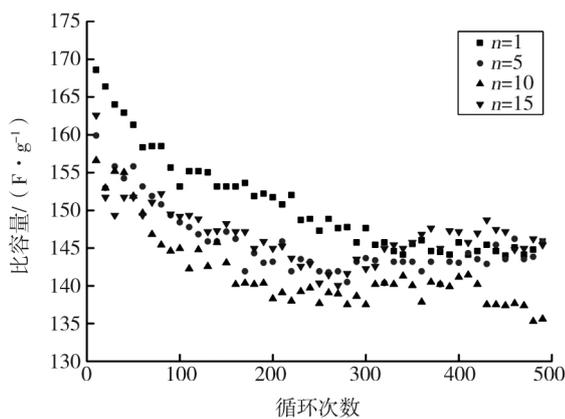


图 10 不同微反应器放大倍数下 MnO₂ 的恒流充放电图

Fig. 10 Galvanostatic charge/discharge test image of MnO₂ prepared under different amplification times

从图 10 中可以看出,随着集成的反应管数 n (即微反应器的放大倍数 n)的增多,材料性能出现轻微下降。原因可能是:放大制备时,存在单管流量分布不均、各管内流速不同的现象,影响了混合效果,但不同放大倍数下制备的材料依旧表现出优良的电性能,表明了 C-CFMCR 在放大生产高品质 MnO₂ 颗粒的可行性。

2.5 MnO₂ 循环伏安测试

220 °C 煅烧制得 MnO₂ 的循环伏安(CV)曲线如图 11 所示。

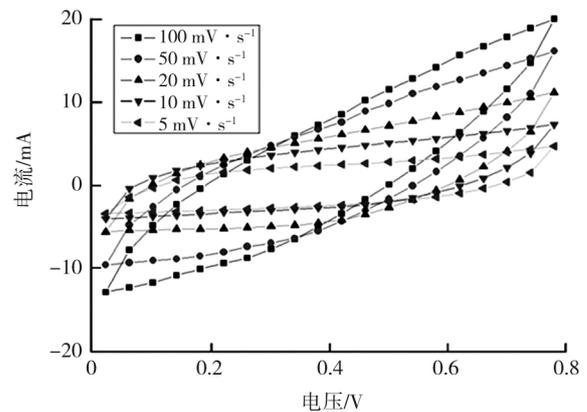


图 11 MnO₂ 的循环伏安曲线

Fig. 11 Cyclic voltammetry curves of MnO₂

由图 11 可知,在 0~0.8 V 范围内没有出现明显的氧化还原峰,说明 MnO₂ 发生了快速的电容型充放电过程。在 5 mV/s 扫描速率下,CV 曲线呈现出对称的矩形,说明正向与逆向发生的是同一电化学过程;当扫描速率增大到 20 mV/s 时,CV 曲线出现较小变化,但仍为较规则的矩形,显示出良好的电性能;当扫描速率继续增大时,CV 曲线不再为规则的矩形,正、逆向最大电流相差较大,说明此时电极极化现象明显。

3 结论

1) 运用单束式对流微通道反应器制备 MnO₂ 颗粒,在体积流量为 30 mL/min、经 2 h 陈化及 220 °C 煅烧工艺条件下制得的颗粒粒径在 120 nm 左右。

2) 运用新工艺制得的 MnO₂ 颗粒具有 175 F/g 左右的初始比电容,循环充放电 500 次后比电容损失约 10%;经集束式对流微通道反应器放大制备的 MnO₂ 颗粒没有明显性能下降,该工艺有望成为生产高品质 MnO₂ 的工业化途径。

参考文献(References) :

- [1] 王春雨,侯永江,刘璇,等.不同晶型二氧化锰催化臭氧降解亚甲基蓝废水[J].环境工程学报,2017,11(2):908-914.
- [2] 李槐华,黄晓燕,沈慧庭,等.化学二氧化锰制备及进展评述[J].中国锰业,2014,32(2):1-5.
- [3] 崔瑜,彭锂. α -MnO₂/石墨烯纳米复合物的合成及其电化学性能研究[J].河南建材,2013(1):45-49.
- [4] 符志伟,程高,林婷,等.二氧化锰制备及催化燃烧甲苯性能研究[J].广东工业大学学报,2016,33(2):85-90.
- [5] WU Z S, WANG D W, REN W C, et al. Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(20):3595-3602.
- [6] LIU T, PELL W G, CONWAY B E. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(23/24):3541-3552.
- [7] 李亚寅,张晶.锂一次电池的新发展——锂-二氧化锰电池[J].中国电子商情:基础电子,2007(8):66-67.
- [8] 杨林,赖勇,郑文祥,等.锌锰电池产业的现状与未来[J].电池工业,2009,14(6):413-415.
- [9] WEI W, CUI X, CHEN W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3):1697.
- [10] 王歌,赵晓昱,张瑾,等.不同晶型二氧化锰的可控制备条件研究[J].无机盐工业,2017,49(8):16-20.
- [11] 靳福娅,余林,蓝邦,等.水热法制备二氧化锰及在过氧化氢传感器中的应用[J].化工进展,2017,36(9):3380-3387.
- [12] 范瑞娟,陈白珍,陈亚,等.超级电容器用中空 α -MnO₂ 材料的制备及电容性能[J].电源技术,2013,37(6):997-1000.
- [13] JACOB S A, RINU J E, JACULINE M, et al. Studies on sol gel synthesized lanthanum doped gamma manganese dioxide nano rods[J]. *International Journal of Chemtech Research*, 2014, 6(3): 2135-2137.
- [14] 张孟,朱协彬,陈海清,等.液相沉淀法制备纳米 α -MnO₂ 粉体的制备工艺研究[J].安徽工程大学学报,2014,29(1):20-22.
- [15] 沈丁,杨绍斌,张琴,等. KMnO₄ 浓度对 MnO₂ 结构和电容性能的影响[J].硅酸盐学报,2016,44(7):953-957.
- [16] 米娟,王玉婷,高鹏程,等.热处理对二氧化锰电化学行为的影响[J].物理化学学报,2011,27(4):893-899.
- [17] 吴波.集束式对流微通道反应器的构建与二氧化锰材料制备[D].北京:北京化工大学,2017.
- [18] 伍沅,陈煜.撞击流反应制取“超细”白炭黑[J].化工学报,2003,54(10):1381-1386.
- [19] YU G HUL, LIU N, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping [J]. *Nano Letters*, 2015, 11(10):4438.