

文章编号: 1000-5862(2015)06-0551-05

# 纳米层状二氧化锰的制备及电化学性能研究

朱杨军, 谭军艳, 徐雅梅, 王姣姣, 曾悦, 章磊\*, 温祖标

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 以  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{MnCl}_2$  为原料, 在室温下采用液相氧化还原法制备了层状二氧化锰电极材料. 分别采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜和  $\text{N}_2$  吸附-脱附等方法对材料试样的晶体结构、表观形貌和比表面积等物理性能进行了表征; 采用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学方法研究了材料试样的电化学性能. 研究表明: 所制备的层状二氧化锰为纳米材料, 比表面积为  $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$  水系电解液中比电容为  $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 等效串联电阻为  $1 \Omega$ , 漏电流为  $0.24 \text{ mA}$ . 800 次循环前后具有良好的循环稳定可逆性.

**关键词:** 超级电容器; 电极材料; 层状二氧化锰; 电化学性能

**中图分类号:** O 657.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.06.01

## 0 引言

超级电容器(Supercapacitors)是一种能快速存储/释放能量的储能装置, 主要由电极材料、隔膜、电解液等构成. 根据储能机理的不同, 可分为依赖电极/电解质界面形成双电层的双电层电容器和快速、可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应产生赝电容的赝电容器<sup>[1]</sup>. 作为一种储能装置, 超级电容器较传统电容器具有更高的比电容量和能量密度, 比电池具有更高的功率密度. 在新能源发电、电动汽车、信息技术、航空航天、国防科技等领域中具有广泛的应用前景, 已成为国际上的研究热点<sup>[2-3]</sup>.

电极材料的特性是直接决定超级电容器的电容性能的最关键因素. 特别是在当今社会, 提倡低碳经济、绿色经济, 如新能源混合动力车的大力发展, 因而研究和开发高性能、低成本的电极材料是超级电容器研发工作的重要内容. 目前, 用于超级电容器的电极材料主要有碳材料、导电聚合物、过渡金属氧化物等<sup>[4]</sup>. 其中过渡金属氧化物除了具有高比电容、低电阻和高能量密度等优点外, 同时兼有双电层电容和法拉第赝电容性质, 因此其比电容常常高于活性炭材料表面的双电层电容, 已成为公认的首选材料之一<sup>[5]</sup>. 二氧化锰由于其资源丰富、价格低廉、环境友好等特点, 一直是储能装置的电极材料研究的

热点. 层状二氧化锰又是二氧化锰晶体族中的典型代表之一<sup>[6]</sup>, 其化学组成及晶体结构独特, 颗粒细小, 比表面大( $63 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 是一类 2 维层状锰氧化物, 其层间容易嵌入或脱出其他离子或分子, 使得其具有较好的离子交换性能, 是良好的电极材料; 同时也是制备其他锰氧化物电极材料的前驱体<sup>[7-8]</sup>. 由于以上优点, 层状二氧化锰在国内外引起了广泛的关注, 目前合成二氧化锰的方法有水热法<sup>[9]</sup>、熔融盐法<sup>[10]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[11]</sup>和高温固相法<sup>[12]</sup>等.

本文采用液相氧化还原法, 在室温下以  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{MnCl}_2$  为原料, 利用在液相中的氧化还原反应可制备结晶度高和比表面积较大样品的优点, 制备了层状二氧化锰, 并研究其在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中的电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 层状二氧化锰的制备

将  $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $100 \text{ mL}$   $\text{MnCl}_2$  溶液在冰水浴的条件下缓慢加入到  $0.01 \text{ mol}$   $\text{KMnO}_4$  和  $0.3 \text{ mol}$   $\text{NaOH}$  的  $100 \text{ mL}$  混合溶液中, 将所得沉淀物在室温下静置老化  $1 \text{ d}$ , 然后抽滤, 用蒸馏水洗涤数次至中性, 在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下干燥  $24 \text{ h}$  即得层状二氧化锰.

收稿日期: 2015-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(21463013)和江西省自然科学基金(20142BAB203013)资助项目.

通信作者: 章磊(1968-), 女, 江西南昌人, 副教授, 硕士, 主要从事电化学研究.

## 1.2 材料表征

用 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 仪(Cu 靶, D8 ADVANCE, Bruker 德国) 对材料的晶相结构进行分析, 扫描范围为  $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ; 采用扫描电子显微镜(VEGA3 LMU 型, 捷克 Tescan 公司) 观察材料颗粒大小和表面形貌; 使用比表面积和孔径测定仪(BELSORP-mini II, 日本 BEL 公司) 测试比表面积和孔结构参数, 液氮为吸附质。

## 1.3 电极制备及电化学性能测试

所合成的层状二氧化锰、PTFE 乳液(Polytetrafluoroethylene, PTFE  $\mu = 60\%$ ) 和石墨按质量比为 8: 1: 1 均匀混合, 制成厚度为 0.2 mm, 直径为 12.0 mm 的圆形电极片, 烘干后于 8 MPa 压力下压在相同大小的镍网上, 80  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥, 将压制好的电极片浸渍在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中 10 h. 在 3 电极体系中, 以制备的电极片为工作电极、镍网为对电极、饱和甘汞电极为参比电极, 在电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器公司) 上测定其在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  中的电化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构分析

图 1 为所制备样品的 XRD 图谱, 由图 1 可知, 在  $2\theta$  为  $12.2^{\circ}$  和  $24.7^{\circ}$  处呈现出 2 个明显的层状二氧化锰特征衍射峰<sup>[13]</sup>, 由此可以判断出所制备的材料为层状二氧化锰。另外, 样品的衍射峰强度较大、峰宽较小, 且未出现明显的其他杂峰, 表明该样品具有较高的结晶度。

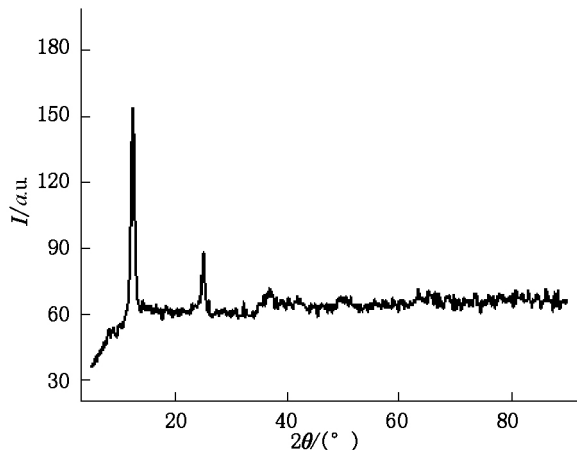


图 1 层状二氧化锰的 XRD 图

### 2.2 样品的形貌表征

扫描电子显微镜(SEM) 是观察和研究物质微

观形貌的重要工具之一, 图 2(a) 和图 2(b) 分别是层状二氧化锰不同放大倍数的 SEM 图, 从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出样品是由不规则的薄片层状所构成, 属于纳米尺寸内的材料, 表明所制得的样品具有较好的结晶度, 这与所制备的不规则的颗粒层状二氧化锰不同<sup>[14]</sup>。此外, 经 BET 测试所制备层状  $\text{MnO}_2$  的比表面积约为  $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔体积约为  $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径约为 8.8 nm。

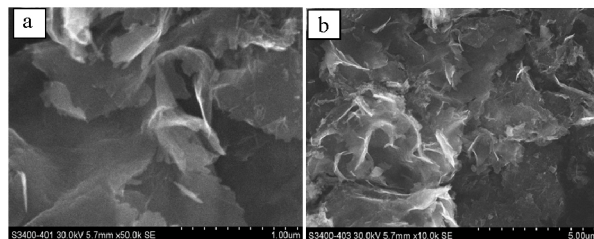


图 2 层状二氧化锰的 SEM 图

### 2.3 层状二氧化锰的电化学性能

2.3.1 循环伏安曲线 循环伏安法是电化学中一种被广泛采用的研究方法, 为电化学电极研究过程提供了丰富的信息。图 3 是  $\text{MnO}_2$  电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  中不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图 3 可以看出,  $\text{MnO}_2$  电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  中出现了一对氧化-还原峰, 在  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时比电容为  $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明材料的比容量是由双电层电容和法拉第电容共同组成的, 这与层状二氧化锰大的比表面积和  $\text{Li}^+$  在层状二氧化锰晶格中的嵌入/脱出有关<sup>[15]</sup>,  $\text{Li}^+$  的水合离子半径(0.382 nm) 小于

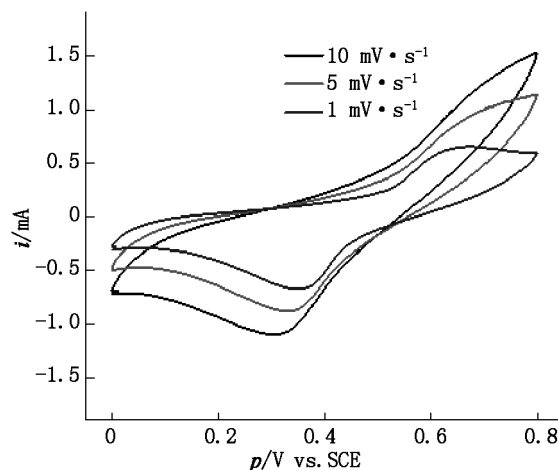


图 3 层状  $\text{MnO}_2$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中不同扫描速率下的循环伏安曲线

层状二氧化锰的层间距(0.700 nm), 并且在嵌入/脱出过程中伴随着  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的氧化还原反应和法拉第电流的产生<sup>[16]</sup>。由图 3 还可以看出, 随着扫描速率的增加, 氧化还原峰的峰形发生了变化, 峰电

流增大,而且由于过电位的增加,氧化还原峰分别稍微向左右偏移,氧化峰和还原峰之间的峰峰电位差也相应增大,这是由于 $\text{Li}^+$ 在 $\text{MnO}_2$ 电极中的扩散速度较小,随着扫描速率的增大,受到 $\text{Li}^+$ 的迁移速率和脱溶剂化等电极过程的限制, $\text{Li}^+$ 没有足够的时间吸附到 $\text{MnO}_2$ 电极表面,导致吸附反应不完全,因而氧化还原峰出现不同程度的减弱和左右偏移<sup>[17]</sup>。

**2.3.2 恒流充放电曲线** 图4是 $\text{MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同电流密度下和 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线,由图4可以看出, $\text{MnO}_2$ 电极的恒流充放电曲线不同程度地出现了充放电平台,并不是呈现典型的对称三角形,表明该材料的比电容是由双电层电容和法拉第电容共同组成的,其中直线部分是线性变化,意味着双电层电容起主导作用;充放电平台代表法拉第电容起主导作用<sup>[18]</sup>。

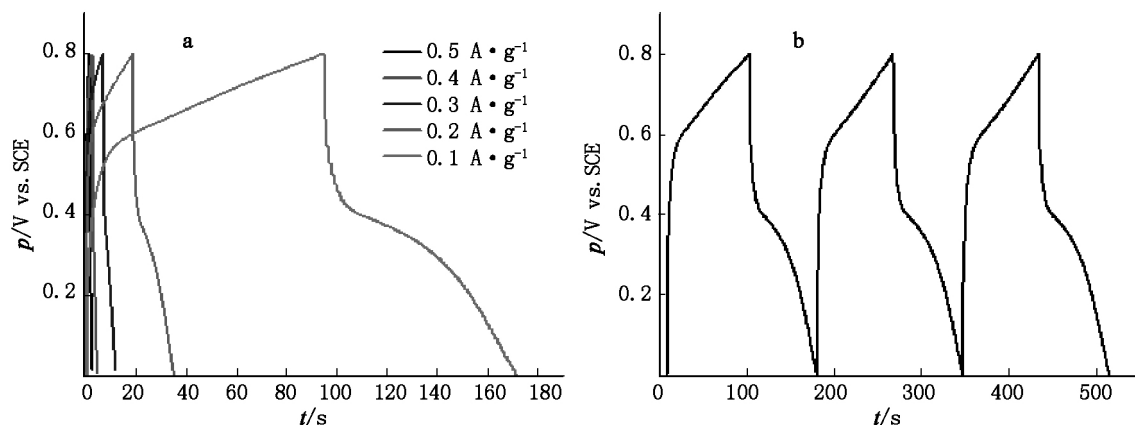


图4  $\text{MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同电流密度(a)和 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线(b)

**2.3.3 交流阻抗图谱** 电化学阻抗谱图(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)又称交流阻抗图谱,通常由高频端的1个圆弧、中频端的1条 $45^\circ$ 斜线和低频端的1条几乎垂直于 $z'$ 轴的直线组成。在高频端 $z'$ 轴上的截距为电极的等效串联电阻,主要电解液和集流体间的接触电阻;圆弧的直径代表电极电荷转移电阻;中频段与实轴成 $45^\circ$ 角,表明了Wathurg阻抗的存在;低频部分的直线表明电极过程为扩散控制,直线斜率越大,意味着电化学性能越好<sup>[18]</sup>。

图5是 $\text{MnO}_2$ 电极在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中20次循环前后的交流阻抗图谱。由图5可知, $\text{MnO}_2$ 电极在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中20次循环前后的等效串联电阻(quantivalent series resistance, ESR)分别是 $1.1 \Omega$ 和 $1.0 \Omega$ ,在经历20次循环后高频端的圆弧的直径明显减小,低频部分的直线斜率明显高于循环前。以上结论意味着循环后该 $\text{MnO}_2$ 电极的电化学性能更好,这是因为

图4(a)是在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同电流密度的恒流充放电曲线,由图4(a)可以看出,随着电流密度的增加,充放电时间逐渐减少,充放电平台逐渐减弱,这是因为在小的充放电电流下,电极的极化较小,电极材料中 $\text{MnO}_2$ 的利用率较高,电极的表面和体相中都能发生反应;随着充放电电流密度增大,电极的极化变大,离子运动速率变快,电极反应只能发生在电极表面,电极材料中 $\text{MnO}_2$ 的利用率较低<sup>[17]</sup>。由图4(a)可知,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 中的恒流充放电曲线的充放电平台最为明显,因此在该 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下作进一步研究。由图4(b)可以看出,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,经过多个充放电循环后,曲线重现性良好,表明电极充放电性能稳定、循环可逆性好。此外,充放电平台分别在 $0.6 \text{ V}$ 和 $0.4 \text{ V}$ 左右,这与循环伏安曲线中氧化还原峰的位置是一致的。

在电化学循环活化后,电解质离子在电场的作用下能够充分地在 $\text{MnO}_2$ 电极表面吸附/脱附或更容易嵌入/脱出到 $\text{MnO}_2$ 电极中,并有益于氧化还原反应的发生所导致的<sup>[19]</sup>。

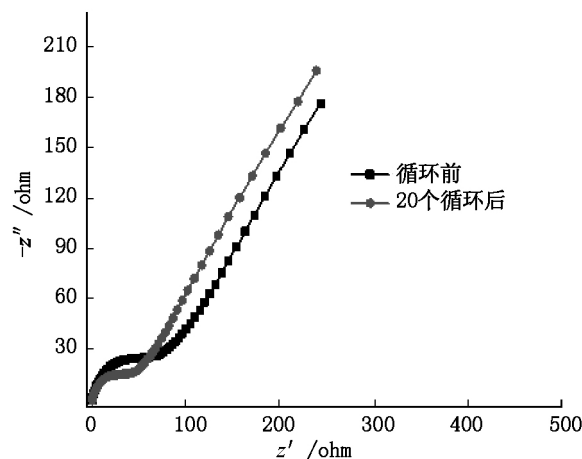


图5  $\text{MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中20个循环前后的交流阻抗图谱

2.3.4 漏电流和循环性能 漏电流是衡量超级电容器性能的一个重要指标,在理想的超级电容器中,在电容器的工作中会随着时间的增长电流会逐渐下降为0,然而在实际情况中,由于电解液的分解、电极/溶液界面上的离子向溶液本体迁移、内阻等原因,充电电流最后不会下降为0而是一恒定值即为漏电流<sup>[20]</sup>.图6(a)是 $\text{MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中的漏电流曲线,由图6(a)可以看出, $\text{MnO}_2$ 电极在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中的漏电流伴随着时间的增加而减

小,600 s后基本趋于恒定,3 600 s后在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中的漏电流为 $0.24 \text{ mA}$ ,意味着该 $\text{MnO}_2$ 电极在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中的电化学性能较好.循环性能是超级电容器的一个重要参考指数,图6(b)是 $\text{MnO}_2$ 电极在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时循环800次的循环伏安曲线,从图6(b)可以看出该 $\text{MnO}_2$ 电极在经过800次的循环前后曲线重现性好,意味着所合成的材料具有良好的循环稳定性,这与恒流充放电的结论是一致的.

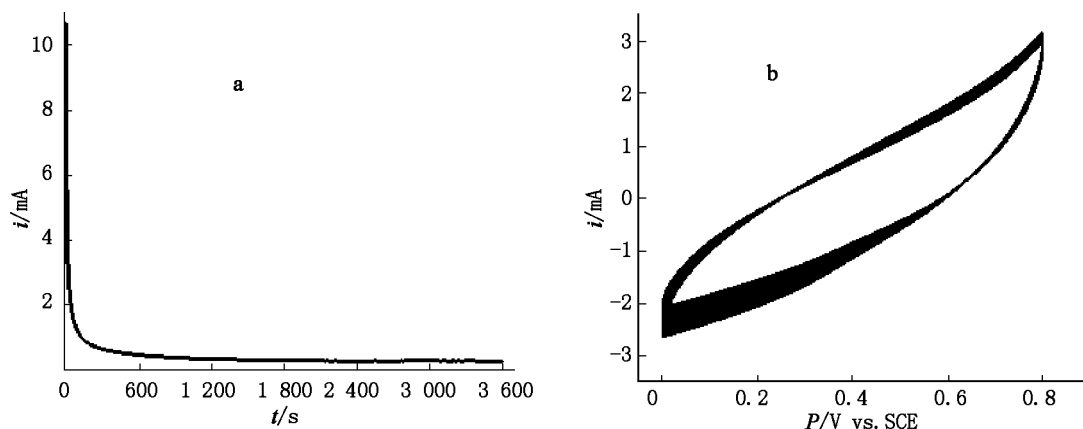


图6 (a)  $\text{MnO}_2$  电极的漏电流曲线; (b)  $\text{MnO}_2$  电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时循环800次

### 3 结论

在室温下以 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 和 $\text{MnCl}_2$ 为原料,利用在液相中氧化还原反应合成结晶性较好和比表面积较大的具有纳米尺寸的层状二氧化锰,研究结果表明该 $\text{MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 中分别出现1对氧化还原峰,且比电容达到 $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,在恒流充放电曲线中出现不同程度的电位平台,意味着材料不仅具有双电层的性质同时还具有法拉第赝电容的性质.此外,该 $\text{MnO}_2$ 电极在经过800次的循环后伏安曲线重现性良好,表明所制备的材料具有良好的循环稳定性.本文介绍的 $\text{MnO}_2$ 电极材料的制备方法简易,对进一步研究与发展高性能、低成本的金属氧化物电极材料或有着重要意义.

### 4 参考文献

- [1] Wang Guoping, Zhang Lei, Zhang Jiujun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev 2012 41: 797-828.
- [2] Kang Y J, Chun S J, Lee S S, et al. All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose pa-

- pers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels [J]. ACS Nano 2012 6(7): 6400-6406.
- [3] Wen Zubiao, Liu Yafei, Liu Aifang, et al. Influence of the pore structure on the electrochemical performance of activated carbon as electrode material for aqueous supercapacitors [J]. Funct Mater Lett 2010 3(3): 201-205.
- [4] Wang Faxing, Xiao Shiyong, Hou Yuyang, et al. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. RSC Adv 2013 3: 13059-13084.
- [5] 高书燕, 范豪. 基于金属氧化物的赝电容器 [J]. 化学通报 2013 76(3): 202-209.
- [6] 朱刚, 焦宝娟, 晏志军. 层状二氧化锰材料的制备及其电化学性能研究 [J]. 应用化工 2012 41(10): 1735-1737.
- [7] 田中青, 林琳, 黄伟九. 层状二氧化锰制备及应用研究进展 [J]. 中国粉体技术 2010 16(3): 46-49.
- [8] 朱杨军, 谭军艳, 于峰, 等. 无定型 $\text{MnO}_2$ 的合成及电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015 39(4): 420-424.
- [9] Yang Xiaojing, Tang Weiping, Feng Qi, et al. Single crystal growth of birnessite and hollandite-type manganese oxides by a flux method [J]. Cryst Growth Des 2003 3(3): 409-415.
- [10] Ching S, Petrovayd J, Jorgensen M L, et al. Sol-Gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides [J]. Inorg

- Chem, 1997, 36(5): 883-890.
- [11] Portehault D, Cassaignon S, Nassif N, et al. A core-corona Hierarchical manganese oxide and its formation by an aqueous soft chemistry mechanism [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 120(34): 6541-6544.
- [12] Ghodbane O, Pascal J L, Favier F. Microstructural effects on charge-storage properties in  $\text{MnO}_2$ -based electrochemical supercapacitors [J]. ACS Appl Mater & Interfaces, 2009, 1(5): 1130-1139.
- [13] 朱刚, 焦宝娟. 层状二氧化锰材料的制备及其电容特性 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1059-1062.
- [14] Athouel L, Moser F, Dugas R, et al. Variation of the  $\text{MnO}_2$  birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(18): 7270-7277.
- [15] Kanoh H, Tang W, Makita Y, et al. Electrochemical intercalation of alkali-metal ions into birnessite-type manganese oxide in aqueous solution [J]. Langmuir, 1997, 13(25): 6845-6849.
- [16] 冉奋, 张宣宣, 王翎任, 等. 发射状 OMS-2 型  $\text{MnO}_2$  的制备及其超级电容性能 [J]. 功能材料, 2013, 19(44): 2882-2887.
- [17] Qu Qunting, Zhang Peng, Wang Bin, et al. Electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$  nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for symmetric supercapacitors [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(31): 14020-14027.
- [18] Krzysztof F, Grzegorz L, Mikolaj M, et al. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors [J]. Energy Environ Sci, 2012, 5: 55842-55850.
- [19] Qu Qunting, Wang Bin, Yang Lichun, et al. Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolytes [J]. Electrochem Commun, 2008, 10: 1652-1655.
- [20] 李晶, 赖延清, 金旭东, 等. 超级电容器的制造工艺优化与性能研究 [J]. 电池工业, 2010, 15(10): 131-135.

## The Preparation and Electrochemical Performances of nanostructured Layered Manganese Dioxide

ZHU Yangjun, TAN Junyan, XU Yamei, WANG Jiaojiao, ZENG Yue, ZHANG Lei\*, WEN Zubiao  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** Nanostructured Layered manganese dioxide as electrode material was prepared by liquid oxidation-reduction method based on  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{MnCl}_2$  as raw materials at room temperature. The physical structures such as the crystal structure, morphology and specific surface area of the as-prepared electrode material were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption at 77 K, respectively. The electrochemical performances were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopies and so on. The results showed that the obtained material was nanostructured birnessite-type manganese dioxide with BET specific surface area of  $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The specific capacitance of the Layered manganese dioxide was up to  $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$  aqueous electrolyte. Equivalent series resistance is  $1 \Omega$  and leakage current was  $0.24 \text{ mA}$ , exhibiting excellent cycle and reversible stability in 800 cycles charge-discharge, which maybe have a promising prospect for application in super capacitor.

**Key words:** super capacitors; electrode material; layered manganese dioxide; electrochemical performances

(责任编辑: 刘显亮)