

文章编号: 1000-5862(2015)04-0420-05

无定型 MnO_2 的合成及电化学性能研究

朱杨军, 谭军艳, 于 峰, 李 莉, 吕 蕾, 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 KMnO_4 、 MnCl_2 和 KOH 为原料利用液相化学共沉淀法制备了 MnO_2 电极材料, 通过 X-射线衍射、扫描电子显微镜、比表面积分析、热重分析、循环伏安法和恒流充放电等测试手段对所合成材料的物理性质和电化学性能进行了表征. 研究结果表明: 该材料为无定型结构 $\alpha\text{-MnO}_2$, 比表面积高达 $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中的电势窗口为 $0 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs. SCE) 在扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的比电容高达 $110.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 漏电流为 0.117 mA , 经 500 次充放电后仍有良好的循环稳定性.

关键词: 超级电容器; 电极材料; 无定型 MnO_2

中图分类号: O 657.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.04.17

0 引言

超级电容器 (Supercapacitors) 是介于传统电容器和电池之间的一种新型储能装置, 与传统电容器相比具有更高比电容量和能量密度, 与电池相比具有更高的功率密度. 另外, 超级电容器还具有绿色环保、效率高、循环寿命长、使用温度范围宽、安全性高等优点, 在移动通讯、信息技术、工业领域、消费电子、电动汽车、航空航天和国防科技等方面具有重要和广阔的应用前景, 已成为国际上的研究热点^[1-2]. 根据其储能机理的不同又可分为双电层电容器 (Electric Double Layer Capacitors, EDLCs) 和法拉第“赝”电容器 (Faradaic Pseudocapacitors). EDLCs 的机理是利用电极和电解质之间形成的界面双电层来存储能量的, 主要是以双电层-双电层为主要机制, 即在充电时, 正极和负极的炭材料表面分别吸附相反电荷的离子, 电荷保持在电极材料与液体电解质的界面双电层中^[3]; 法拉第“赝”电容器的机理是在电活性物质表面或体相中的 2 维或准 2 维空间上, 进行欠电位沉积, 高度可逆的化学吸附/脱附或嵌/脱反应而产生的^[4].

电极材料是影响超级电容器性能关键的因素之一, 高性能新型电极材料的研究一直是超级电容器研究中的重要组成部分. 目前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^[5], 其中碳材料因其储存电荷主要来自双电层电容, 比电容较低, 使得其在工业应用受到极大限制; 导电聚合物由于存在循环寿命较差的问题, 其在超级电容器电极材料方面的应用同样受到限制; 过渡金属氧化物通过在电极/溶液界面发生可逆法拉第反应, 可产生双电层电容和法拉第“赝”电容. MnO_2 因具有资源丰富、价格低廉、环境友好等优点, 成为非常具有发展潜力的超级电容器电极材料, 而引起了各国科研工作者的广泛兴趣^[6]. MnO_2 存在 α 、 β 、 γ 等多种晶型, 其中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 是一种具有大隧道结构的 MnO_2 , 有利于电解液离子进入电极材料发生吸附/脱附反应和嵌入/脱嵌反应而产生双电层电容与法拉第“赝”电容, 因而备受关注^[7]. 在以上 3 种晶型中用微乳液法制备的无定形结构 $\alpha\text{-MnO}_2$ 比电容最大, 但是循环稳定性差, 比电容衰减严重^[8]. MnO_2 的电化学性能不仅取决于其晶体结构, 还与孔结构 (孔径、孔隙率)、BET 比表面积和形态等有关^[6].

本文以 KMnO_4 、 MnCl_2 和 KOH 为原料利用液相化学共沉淀法合成一种无定形结构的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极材料, 采用 XRD、SEM、TG/DTG 和 BET 等方法对其进行了表征, 并通过循环伏安、恒流充放电、交流阻抗等电化学测试对该无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极材料进行研究.

收稿日期: 2014-12-20

基金项目: 江西省自然科学基金 (20142BAB203013) 和江西师范大学博士科研启动基金 (201061002) 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;

温祖标 (1976-), 男, 江西石城人, 副教授, 博士, 主要从事化学电源研究.

1 实验部分

1.1 材料的合成

将 0.056 mol MnCl_2 溶解在 200 mL 蒸馏水作为溶液 A, 0.020 mol KMnO_4 和 0.600 mol KOH 溶解在 200 mL 蒸馏水中作为溶液 B, 在冰水浴中将溶液 A 在边加入边搅拌的情况下逐滴缓慢加入到溶液 B, 将所得沉淀物在室温下静置 1 d, 然后抽滤, 用去离子水反复洗涤样品至中性, 最后在 60 °C 条件下干燥 12 h 即可得到无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

1.2 材料的表征

用 X-射线衍射仪 (Cu 靶, D8 ADVANCE, Bruker, 德国) 对材料的晶相结构进行分析, 扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 管压为 40 kV, 扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 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; 采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; 采用 WRT-3P 型热失重分析仪对材料进行差热分析, 升温速率为 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气氛围。

1.3 电极的制备及电化学性能测试

所合成的无定型二氧化锰、PTFE 乳液 (Polytetrafluoroethylene, PTFE $\mu = 60\%$) 和石墨按质量比为 8:1:1 均匀混合, 以无水乙醇 (分析纯) 作为分散剂充分搅拌混合成泥状, 制成厚度为 0.2 mm、直径为 15 mm 的圆形电极片, 烘干后于 9 MPa 压力下压在相同大小的镍网上, 70 °C 真空干燥 12 h, 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 12 h。在 3 电极体系中, 以制备的电极作为工作电极、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) 上测定在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1.1 晶型结构分析 图 1 为液相化学共沉淀法合成 MnO_2 样品的 X-射线衍射图谱, 可见其衍射图谱衍射峰强度较弱, 衍射峰严重宽化, 但在 $2\theta = 10^\circ$ 左右存在着 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的特征峰, 这表明所得样品是一种晶格排列无序和晶化程度小的无定型 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 卡号 44-0141), 其大隧道和无定型结构将有利于电解液离子在电极表面或者体相中产生快速、可逆的化学吸附/脱附或者氧化/还原反应而产生双电层电容与法拉第赝电容, 而不会引起电极材料结构的严重形变, 提高了材料的利用率, 改善了其电容性能^[9-11]。

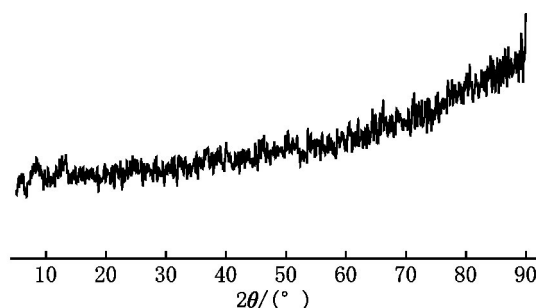


图1 MnO_2 样品的 X-射线衍射图谱

2.1.2 $\alpha\text{-MnO}_2$ 试样的形貌表征 图 2 是所制备无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 不同放大倍数的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 呈鱼鳞状或类鱼鳞状, 粒径大约在 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$, 表面具有类似薄层鱼鳞状的结构。经 BET 测试所制备 MnO_2 的比表面积高达 $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 13.2 nm。

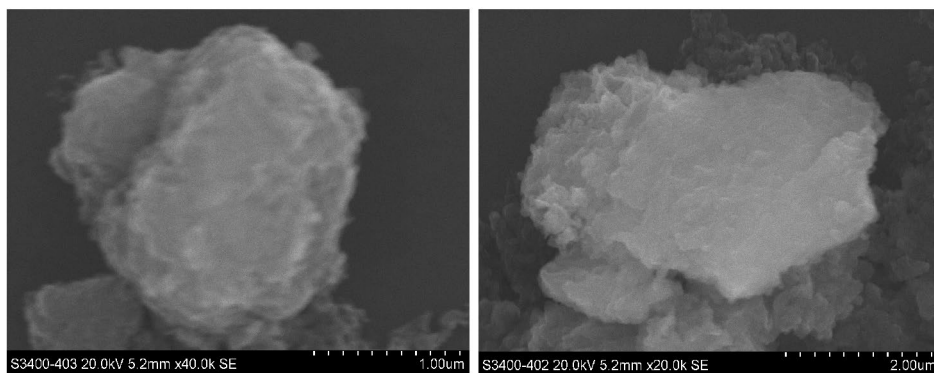
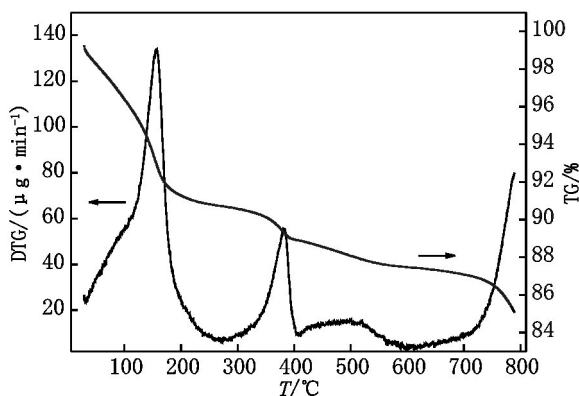


图2 MnO_2 样品的 SEM 图

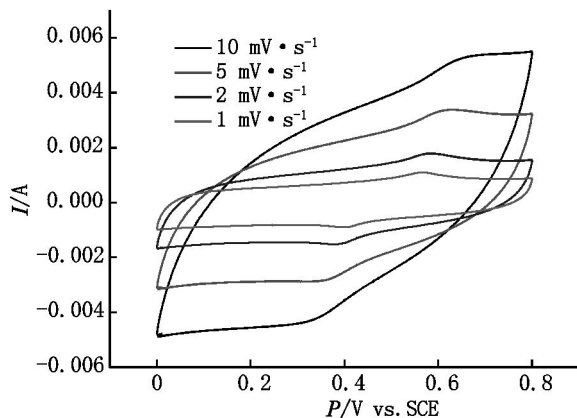
2.1.3 $\alpha\text{-MnO}_2$ 样品的热重分析 图 3 是 MnO_2 样品的 TG/DTG 的变化曲线, 可见 $\alpha\text{-MnO}_2$ 样品在受热过程中经历了 3 个阶段: 1) 180 °C 之前是表面吸附水的失去, 质量损失在 9% 左右; 2) 在 180 °C ~ 400

°C 间是结晶水和一些金属离子消失的过程, 质量损失在 3% 左右; 3) 在 400 °C ~ 800 °C 间是失氧造成的失质量, 对应无定型 $\alpha\text{-MnO}_2$ 转变为 Mn_2O_3 的过程^[12]。

图3 MnO_2 样品的 TG/DTG 图谱

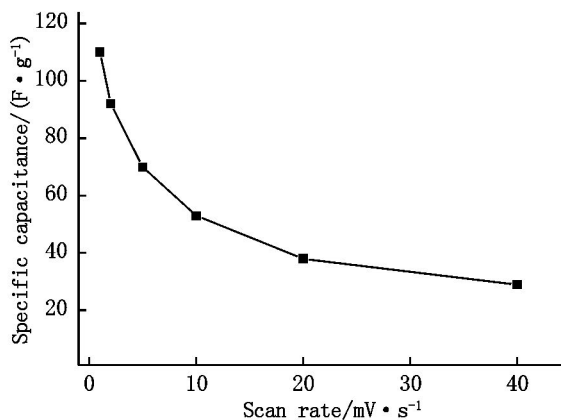
2.2 无定型 MnO_2 的电化学性能

2.2.1 循环伏安曲线 图4(a)是无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同扫描速率的循环伏安曲线,由曲线可以看出,在不同的扫描速率下都出现了一对明显的氧化还原峰,这可以归结为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的隧道尺寸 ($0.46 \text{ nm} \times 0.46 \text{ nm}$) 大于电解液 Li^+ (0.382 nm) 的水合离子半径,这意味着 Li^+



(a)

在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 体相中可快速嵌入和脱嵌运动,从而产生赝电容;另一方面无定型结构的 MnO_2 有利于电解液中的 Li^+ 在电极表面或者体相中产生快速、可逆的化学吸附/脱附或者氧化/还原反应,从而也产生赝电容^[6]. 随着扫描速率的增加, MnO_2 电极的氧化峰/还原峰的峰电位差逐渐增加,这是由于当扫描速度增大时,电极极化程度随之提高,使循环伏安曲线发生变形所造成的^[12]. 图4(b)是 MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同扫描速率与比电容的曲线,由图可见,随着扫描速率的增加,比电容不同程度的下降,这是由于在较低的扫描速率时, Li^+ 不仅在 MnO_2 电极表面发生吸附/脱附反应,还在 MnO_2 电极内部发生了可逆的嵌入/脱嵌反应产生了赝电容;在较高的扫描速率下,电极极化程度提高, Li^+ 没有足够的时间吸附到电极表面和嵌入电极内部,导致吸附/脱附反应嵌入/脱嵌运动难以进行,因而所产生的比电容较低,这与 XRD 所得结论是一致的.



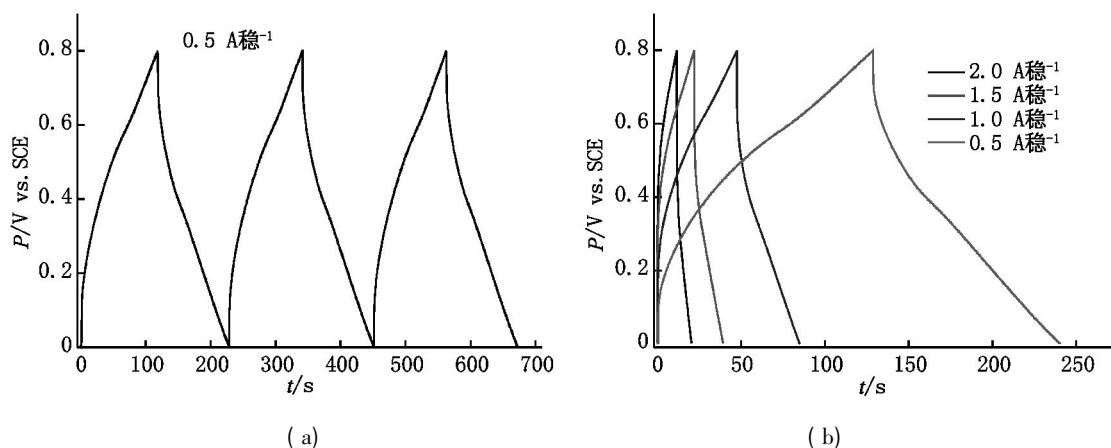
(b)

图4 (a) MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同扫描速率的循环伏安曲线;(b) MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同扫描速率的比电容

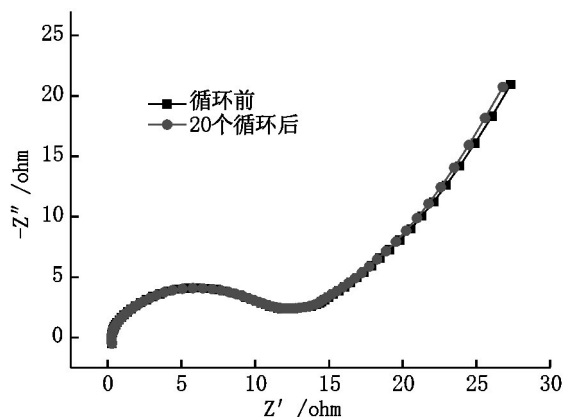
2.2.2 恒流充放电 图5(a)是 MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线,由图5(a)可知无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线并不是呈现对称性良好三角形,伴随着 Li^+ 的嵌入和脱嵌,在充放电曲线中都出现了一个较短的平台,这意味着 MnO_2 电极不仅具有双电层电容,还具有快速的法拉第赝电容性质^[14]. 此外,由图5(a)还可以看出,经过多次循环后,曲线仍具有良好的重现性,表明电极充放电性能稳定、循环可逆性好和库仑效率高^[16]. 图5(b)是无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同电流密度的恒流充放电曲线,可见随着电流密度的增加,充放电曲线中较短的平台不同程度的减弱,这是由于随着电流密度

的增加, Li^+ 在大电流下没有足够的时间在 MnO_2 电极中发生嵌入/脱嵌反应,导致充放电时间减少和充放电平台减弱,这与循环伏安所得结论是一致的.

2.2.3 交流阻抗图谱 图6是 MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中 20 个循环前后的交流阻抗图谱,采用振幅 5 mV , 频率为 $10 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$ 的正弦交流信号,对无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极的交流阻抗特征进行测试. 该交流阻抗图谱由 2 部分组成: 高频区的半圆和低频区的斜线. 高频区的半圆与实轴的交点代表无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极的等效串联电阻,半圆的直径表示电荷转移电阻的大小;低频区的直线斜率可代表电荷在电极材料表面形成双电层的速度快慢程度,斜率越大,双电层形成速度越快,越接近于理想电容,电化学性能越好^[17-18]. 由图6可见无

图5 (a) MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒流充放电曲线;(b) MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 中不同电流密度的恒流充放电曲线

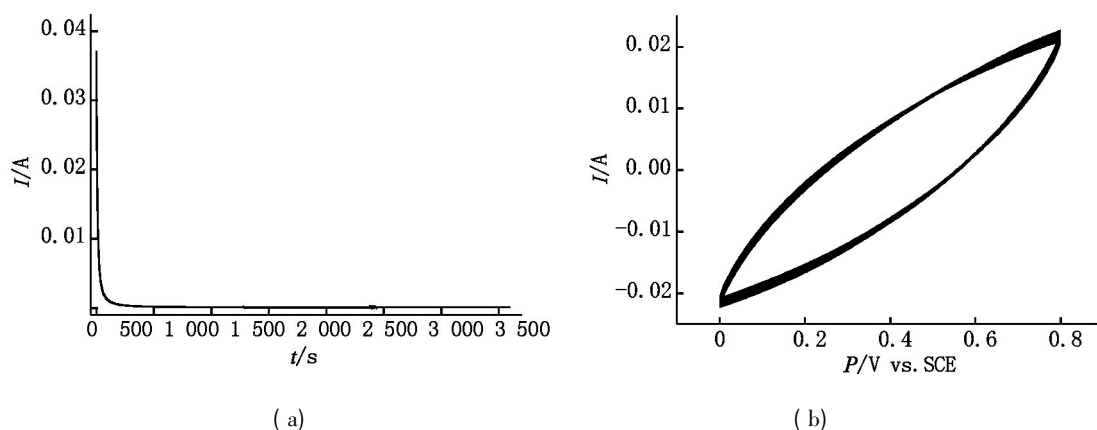
定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 20 个循环前后的等效串联电阻为 0.25Ω 左右,循环前后 2 个半圆几乎重叠,表明电荷转移电阻在循环前后没有变化,低频区的直线斜率也无明显变化,预示着该无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中具有较好的循环稳定性^[13],这与恒流充放电所得结论是一致的。

图6 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

2.2.4 漏电流和循环性能 漏电流的大小和循环性能是衡量超级电容器电极材料性能的重要指标之一,一般来说理想的超级电容器的漏电流为 0,但在实际情况下由于电解液的分解、电解液与电极材料表面官能团的反应以及电极片或电解液中存在杂质而在电极表面形成微电化学电池等原因,漏电流不会为 0 而是为一恒定值^[18]。图 7(a) 是 MnO_2 电极的漏电流曲线,可见漏电流在开始时迅速下降,500 s 后基本趋于稳定,3 600 s 后降低至 0.117 mA ,表明该 MnO_2 电极材料具有良好的电化学性能。图 7(b) 是 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 500 次的循环伏安曲线,在 500 次循环前后,循环伏安曲线基本重叠在一起,重现性良好,且面积无明显变化,这说明该无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极材料具有良好的循环稳定性,可以归因于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的特殊的无定型和大隧道结构,这与交流阻抗预测的结论是一致的。

3 结论

以 KMnO_4 、 MnCl_2 和 KOH 为原料利用液相化学

图7 (a) MnO_2 电极的漏电流曲线; (b) MnO_2 电极的循环性能曲线

共沉淀法合成合成出无定型的 α - MnO_2 电极材料,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液中研究该材料的电化学性能,结果表明:其比电容达到 $110.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,等效串联电阻为 0.25Ω ,漏电流 0.117 mA ,具有良好的循环稳定性.无定型的 α - MnO_2 电极材料不仅具有双电层电容还具有法拉第“赝”电容,此外 α - MnO_2 的无定型和大隧道结构有利于电解液离子在电极表面或者体相中产生快速、可逆的化学嵌入和脱嵌运动或者氧化/还原反应,是一种非常具有发展潜力的超级电容器电极材料.

4 参考文献

- [1] 温祖标,田舒,曲群婷,等.以嵌入化合物为正极的混合超级电容器[J].化学进展,2011,23(2/3):589-594.
- [2] Kang Y J,Chun S J,Lee S S,et al. All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers,carbon nanotubes,and triblock-copolymer ion gels[J]. ACS Nano,2012,6(7):6400-6406.
- [3] Pandolfo A G,Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. J Power Sources,2006,157(1):11-27.
- [4] 翟晓玲,宋燕,李鹏,等.超级电容器用中孔炭复合电极材料研究进展[J].化学研究,2014,25(2):23-30.
- [5] 朱杨军,代芳,于峰,等.硝酸改性活性炭电极材料的电化学性能研究[J].复旦大学学报:自然科学版,2014,53(1):93-98.
- [6] 万厚钊,缪灵,徐葵,等. MnO_2 基超级电容器电极材料[J].化工学报,2013,64(3):801-813.
- [7] Xiao Wei,Wang Deli,Lou Xiongwen. Shape-controlled synthesis of MnO_2 nanostructures with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. J Phys Chem C,2010,114(3):1694-1700.
- [8] Devaraj S,Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties[J]. J Phys Chem C,2008,112(11):4406-4417.
- [9] Hu Chichang,Tsou T W. The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies[J]. J Power Sources,2003,115(1):179-186.
- [10] 张琦,郑明森,朱亚薇,等.超级电容器电极材料纳米 α - MnO_2 的制备及性能[J].电池,2005,35(6):437-439.
- [11] 张治安,杨邦朝,邓梅根,等.无定型氧化锰超级电容器电极材料[J].功能材料与器件学报,2005,11(1):58-62.
- [12] 杨顺毅,王先友,魏建良,等. Na-Mn-O 正极材料的合成及电化学性能[J].物理化学学报,2008,24(9):1669-1674.
- [13] Qu Qunting,Zhang Peng,Wang Bin,et al. Electrochemical performance of MnO_2 nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors[J]. J Phys Chem C,2009,113(31):14020-14027.
- [14] Zhang Baihe,Liu Yu,Chang Zheng,et al. Nanowire $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ from a hydrothermal method as a cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. J Power Sources,2014,253:98-103.
- [15] 王兴磊,何宽新,张校刚.层状 Co_3O_4 的制备及其电化学电容行为[J].无机化学学报,2006,22(6):1019-1022.
- [16] 胡中华,万翔,刘亚菲,等.改性活性炭双电层电容器电极材料研究[J].电子元件与材料,2006,25(8):11-15.
- [17] Borgohain R,Li J C,Selegue J P,et al. Electrochemical study of functionalized carbon nano-onions for high-performance supercapacitor electrodes[J]. J Phys Chem C,2012,116(28):15068-15075.
- [18] 张莹,刘开宇,张伟,等.二氧化锰超级电容器的电极电化学性质[J].化学学报,2008,66(8):909-913.
- [19] 孙现众,张熊,张大成,等.活性炭基 Li_2SO_4 水系电解液超级电容器[J].物理化学学报,2012,28(2):367-372.

The Preparation and Electrochemical Performance of Amorphous MnO_2

ZHU Yangjun,TAN Junyan,YU Feng,LI Li,LYU Lei,ZHANG Lei*,WEN Zubiao*
(College of Chemistry and Chemical Engineer,Jiangxi Normal University,Nanchang Jiangxi 330022,China)

Abstract: MnO_2 as electrode material for supercapacitors was synthesized with chemical coprecipitation method by using KMnO_4 , MnCl_2 and KOH aqueous solution as raw materials. Physical and electrochemical characterization of the synthesized material were performed using XRD,SEM,BET,TG/DTG,cyclic voltammograms and galvanostatic charge-discharge and so on. Results showed the obtained α - MnO_2 had a amorphous structure and BET specific surface areas are $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The specific capacitance of the amorphous α - MnO_2 was $110.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$ electrolyte at the scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in the range of $0 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs. SCE) and leakage current of the MnO_2 electrode was 0.117 mA , exhibiting excellent cycling behavior in 500 cycles of charge-discharge.

Key words: supercapacitors; electrode materials; amorphous MnO_2

(责任编辑:刘显亮)