

新型超大容量电容器电极材料—纳米水合 MnO_2 的研究

闪 星 董国君 景晓燕 张密林*

(哈尔滨工程大学化学工程系, 哈尔滨 150001)

本文用 KMnO_4 氧化 MnSO_4 制得纳米水合 MnO_2 粉末。以该粉末作为活性物质制成电极, 分别在物质的量浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 、 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 、 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 在 $0.0 \sim 0.85\text{V}$ (SCE) 电位范围内用循环伏安考察电极的电容性能, 循环伏安结果表明该材料在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中表现出良好的电容性能; 用恒流充放电测得其比容量可达 $177.5\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经 5000 次循环, 电极容量保持 90% 以上。

关键词: 超大容量电容器 纳米 MnO_2 电解液 循环性能
分类号: O614.7+1 O646

电化学电容器 (Electrochemical Capacitor)^[1], 又称为超大容量电容器, 是七、八十年代发展起来的一种新型储能元件。由于电化学电容器有着比电池高十倍以上的功率密度, 并且它的储存电荷的能力比普通电容器高许多, 且具有充放电速度快、对环境无污染、循环寿命长等优点, 有希望成为下世纪新型的绿色能源, 或与电池联用组成电动汽车的混合动力系统。随着微电子技术的迅猛发展, EC 也可应用于各种存储器的备用电源。近年来, 各国对超大容量电容器的研究非常活跃。

电化学电容器是利用电极/电解液界面上的双电层或界面上发生的快速、可逆的氧化还原反应来储存能量。利用界面双电层储存能量的电容器, 其活性物质需要大的比表面积, 如, 活性炭, 其比容量可达 $280\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外一种电化学电容器主要利用电极/电解液界面上发生的高度可逆的快速的氧化还原反应来储存能量, 如 RuO_2 , 其比容量高达 $760\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]。但是由于 RuO_2 的价格非常昂贵, 这大大限制了它的商品化; 而碳基电容器较高的内阻使其在较大电流下的工作较为困难^[3]。所以近年来人们一直致力于降低碳基电容器的内阻和寻找新的价廉且比容量大的电极材料, 由于镍、钴、锰的某些氧化物有着和 RuO_2 相似的性质, 且它们的价格便宜、资源丰富, 所以倍受国外研究人员的关注。目前有用溶胶-凝胶法和电化学沉积法制备这些氧化物的报道^[4~9], 但这些方法条件苛刻, 不利于大量生产。我们运用简单的络和沉淀法制得纳米 NiO , 其比容量可达 $110\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是由于 NiO 在碱性电解液中工作电位较窄 (在 $6.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液中仅适合在 $-58 \sim 242\text{mV}$ (SCE) 下工作)^[5], 而 MnO_2 在中性电解液中可以在 $0.0 \sim 0.85\text{V}$ (SCE) 的电位范围内工作。因此, MnO_2 作为电化学电容器的活性材料具有更大的实用价值。本文采用 KMnO_4 氧化 MnSO_4 制得纳米水合 MnO_2 , 并研究了其不同电解液中的电容性能、恒流充放性能。国内尚无此方面研究的报道, 本文的工作对超大容量电容器的研究和实际应用具有一定的参考价值。

收稿日期 2001-03-14。收修改稿日期: 2001-05-15。

* 通讯联系人。

第一作者 闪 星, 男, 25 岁, 硕士 研究方向 纳米材料化学。

1 实验部分

1.1 纳米水合 MnO_2 的制备

分别将 1.976g KMnO_4 (分析纯) 溶于 600mL 蒸馏水, 6.338g MnSO_4 (化学纯) 溶于 100mL 蒸馏水配成溶液, 在 $\text{pH} \approx 10.6$ 碱性条件下将 MnSO_4 溶液以 10 滴/分的速度滴入 KMnO_4 溶液中, 强烈搅拌下反应 18h, 离心沉淀, 将所得沉淀物于 80°C 干燥 10h, 用玛瑙研钵充分研磨, 得到棕色粉末。

1.2 样品物性的测试

在美国 NICOLET 红外光谱仪上用 KBr 粉末压片法测试样品的红外吸收光谱 (IR)。用日本理学公司 D/Max-A 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试, 测试用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 波长 0.15418nm, 管电压为 40kV, 电流为 30mA, 扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度范围为 $10 \sim 90^\circ$ 。用日本电子公司 1200-EX 型透射电镜对产物粒子照相, 工作电压 200kV, 放大倍数为 1×10^5 。

1.3 循环伏安测试及恒流充放电测试

将 MnO_2 与乙炔黑、石墨、PTFE 以 6.5:1.5:1:1 的质量比混合, 在 $1.2 \times 10^7 \text{Pa}$ 的压力下将其压在泡沫镍上, 制成电极。电极面积为 2.0cm^2 。饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, $1.5 \times 1.5 \text{cm}$ 的铂电极作辅助电极, MnO_2 电极作研究电极构成三电极体系。分别在 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 $0.0 \sim 0.85 \text{V} (\text{SCE})$ 电位范围对研究电极作循环伏安, 扫速为 $10 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 以研究电极在上述三种不同电解液中的电容性能。并用恒流充放电测量电极的容量。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构和表面形貌

图 1 为 MnO_2 的 IR 图, 由图知水合 MnO_2 在红外光谱波数为 1631.94cm^{-1} 和 1426.16cm^{-1} 处有两个吸收峰, 这表明水合 MnO_2 中有两种羟基, 其中在波数为 1631.94 处的吸收峰是以物理吸附水的形式存在于材料中的羟基, 1426.16 处的吸收峰是以化学吸附水的形式存在于材料中的羟基。本实验用 X 射线衍射研究 MnO_2 的晶体结构, 实验结果表明: 制备的 MnO_2 是一种结晶较差的无定型粉末, 仅在 38.5° 左右有一个衍射峰。这可能是由于纳米 MnO_2 本身的结构较复杂, 衍射峰严重宽化、弱化。另外还可能与实验所用的仪器的精确度有关。由图 2, MnO_2 的 TEM 照片, 可知实验所得 MnO_2 为直径约 $4 \sim 20 \text{nm}$ 的纤维状物质。

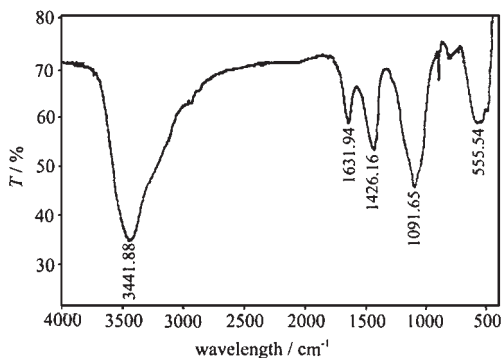
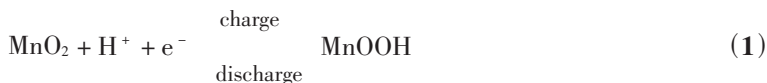


图 1 MnO_2 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of MnO_2

2.2 电化学性能测试

在中性或弱酸性电解液中, 充放电过程中 MnO_2 主要发生的反应为^[4]:



在 $0.0 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内, 上述反应是一个快速、可逆的电化学过程。充电时, MnO_2 吸附溶液中的 H^+ , 同时接受电子, 被还原为 MnOOH , 放电时, MnOOH 失去电子并释放出 H^+ , 被氧化为 MnO_2 。这样电极便将电荷储存/释放出来, 表现出法拉第电容的性质。电极的容量 (C) 可用下式表示:

$$C = dQ/dV = I \times A / (dV/dt) \quad (2)$$

Q : 电极上存储的电荷 (C);

V : 电极电位 (mV);

I : 电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$);

A : 电极面积 (cm^2);

t : 时间 (s)。

MnO_2 电极在 $0.0 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内工作时, 不仅有电化学反应而且在电极表面形成双电层, 电极的容量随着电极电位有一定的变化, 由式 (2) 可知, 扫速一定时, 循环伏安曲线上电流密度是一随电极电位不断变化的瞬时值, 它的变化情况能够反映出电极的容量随电极电位的变化, 因此求算电极的容量时须用不同电位下电容的平均值。

图 3 是 MnO_2 电极分别在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图。由图可知, MnO_2 电极在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中具有较好的方型特征, 阴极过程和阳极过程基本上对称, 这表明电极的电位变化对电极的容量没有明显的影响, 这一特征使其充放电性能良好。另外如图 3(c) 所示: 电极在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中工作时, 由于溶液中 H^+ 的浓度较大, 在电极电位较低时, 电流密度增大较快; 增大扫速, 并无这一明显的增大, 这表明在电极电位低于 150mV 时, 电极上有反应速度较慢的电化学反应发生, 可能是 MnOOH 还原为 Mn^{2+} , 因此, 在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 电极的工作电位应选择在 $0.15 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 的范围内, 实验结果表明: 在这一电位范围内 MnO_2 电极也表现出较好的电容性质。因此, 在 $0.0 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液较适合 MnO_2 电极工作, 而在 $0.15 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内, MnO_2 电极在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 也能较好的工作。电极在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中法拉第电容性质较差的原因可能是由于该溶液的电导率较低。

表 1 中, 在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 电极不仅容量较小, 而且充放电效率也较低, 而在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 电极均具有较大的容量和充放电效率, 这一结果与图 3 中的循环伏安曲线基本一致。另外在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 中电极较在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中有较大的容量, 由图 3(c) 可知电极的容量在电极电位低于 $100\text{mV}(\text{SCE})$ 时会有一定的增加, 因此当电极在 $0.15 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内工作, 容量有一定的减小。在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 当电极以 50mA 电流充放时, 电极仍能表现出 $167.5\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 为以 10mA 充放时的 94% 左右, 这表明 MnO_2 电极的大电流充放性能相当好。

图 4 是 MnO_2 电极在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的恒流充放电曲线。

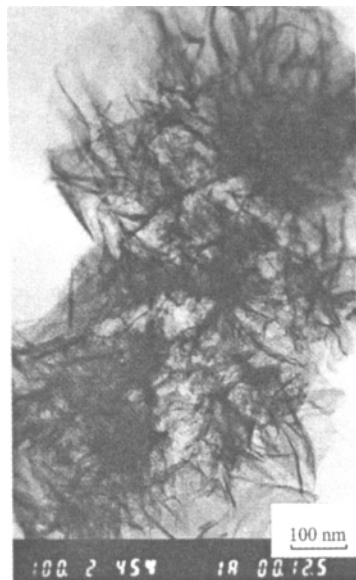


图 2 MnO_2 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of MnO_2

表 1 恒流充放测试 MnO_2 电极在不同溶液中的比容量及充放电效率, 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中电极工作电位为 $0.15 \sim 0.85 \text{ V (SCE)}$

Table 1 Specific Capacitance and Charge/Discharge Efficiency of MnO_2 Electrode in Several Electrolytes

		$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	$2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
10mA	specific charge capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	118.4	184.9	168.5
	specific discharge capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	105.3	177.5	158.9
	charge/discharge efficiency	88.9%	96.0%	95.3%
50mA	specific charge capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	89.2	177.3	148.6
	specific discharge capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	75.2	167.5	141.9
	charge/discharge efficiency	84.3%	94.5%	95.5%

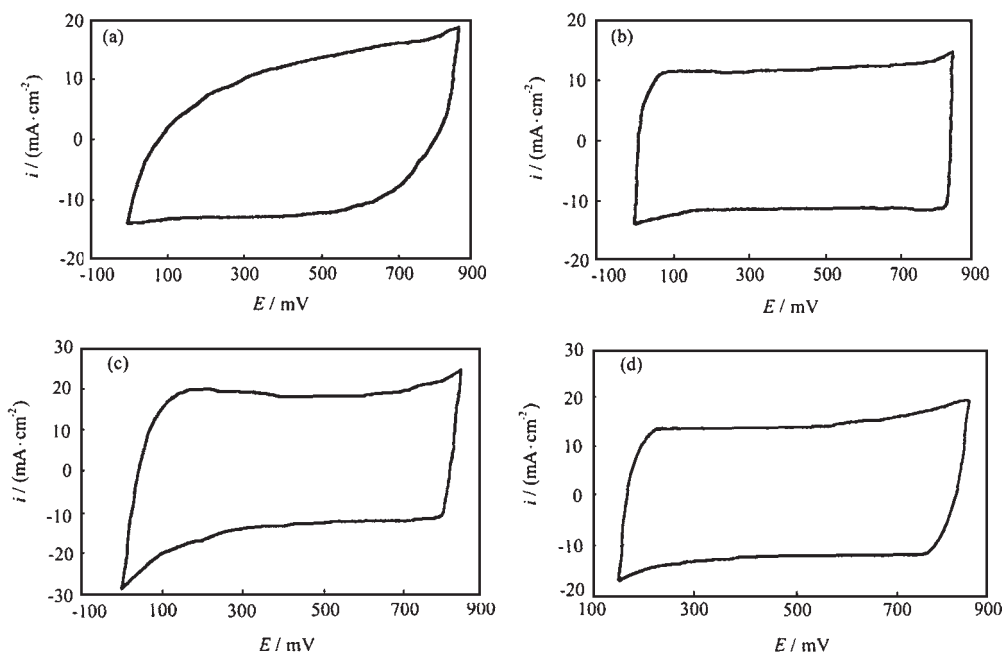


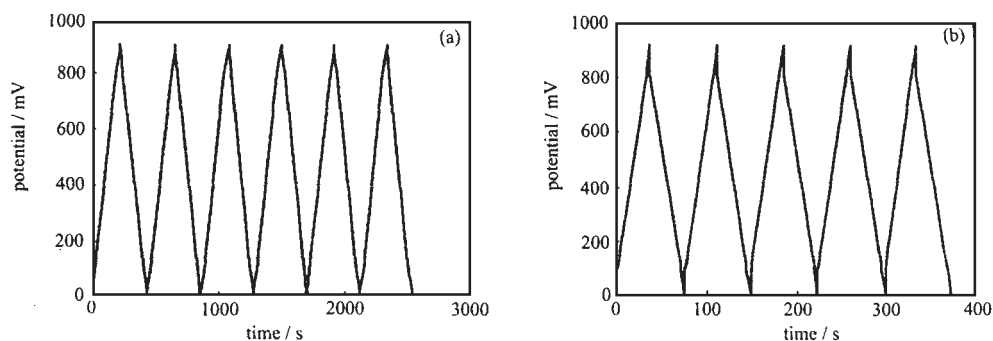
图 3 MnO_2 在各种电解液中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of MnO_2 electrode in several electrolytes

(a): $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (b): $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$; (c): $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (d): $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Cyclic voltammogram taken at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (a) (b) and (c) cycled between 0.0 and 0.85 V versus SCE, (d) cycled between 0.15 and 0.85 V versus SCE.

由图 4(a)可知, 电极的充放电曲线中电位 - 时间基本上是直线关系, 电极电位随时间线形的变化; 由(2)式可得 $dV/dt = I \times A / C$, 从图 3(b) MnO_2 电极循环伏安曲线可以看出电极的容量 (C) 基本不随电极电位变化, 因此, 电极在恒流充放时, 曲线的斜率 dV/dt 基本上是恒定的。另外从曲线上可以算出电极的内阻大约为 1Ω 。

图 5 是电极比容量与循环次数的关系图, 电极的容量在第一个循环时最大, 达 $190.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而后有所损失, 多次循环后在 $175 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右趋于稳定。5000 次循环后容量保持 90% 以上。这表明以 MnO_2 为电极活性材料的电化学电容器较电池有着相当好的循环性能。

图4 MnO_2 恒流充放电曲线Fig. 4 Constant current charge/discharge curves of MnO_2 electrode

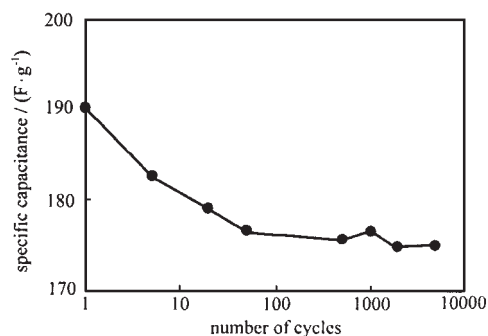
(a): 10mA; (b): 50mA

3 结 论

(1) 用 KMnO_4 氧化 MnSO_4 得到的纳米 MnO_2 作电化学电容器的活性材料, 制成的电极, 在 $0.0 \sim 0.85\text{V}(\text{SCE})$ 电位范围内, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中有着相当好的法拉第电容性质。

(2) 用恒流充放电测试电极的容量, 电流为 10mA 时, MnO_2 电极的比容量为 $177.5\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 50mA 时, 比容量为 $167.5\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 经过 5000 次循环, 电极的容量仍能保持 90% 以上。

图5 MnO_2 放电比容量随循环次数变化曲线Fig. 5 Variation of discharge-storage specific capacitance of the MnO_2 with number of cycles

参 考 文 献

- [1] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(6), 1539.
- [2] Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(8), 2699.
- [3] LIU Kuo-Chuan, Anderson M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, **143**(1), 124.
- [4] PANG Suh-Cem, Anderson M. A., Chapman T. W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(2), 444.
- [5] Srinivasan Venkat, Weidner J. W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(3), 880.
- [6] LIN Chuan, Ritter J. A., Popov B. N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(12), 4097.
- [7] Mulvaney P., Copper R., Grieser F. et al *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 8339.
- [8] Streinz C. C., Hartman A. P., Motupally Sathya *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(4), 1084.
- [9] Pell W. G., Conway B. E., Adams W. A. *J. Power Source*, **1999**, **80**, 134.

Study of New Electrode Materials for Ultracapacitors: Hydrous Nano-MnO₂

SHAN Xing DONG Guo-Jun JING Xiao-Yan ZHANG Mi-Lin*

(Department of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Hydrous nano-MnO₂ was synthesized by oxidation of aqueous MnSO₄ with KMnO₄ solution at pH ≈ 10.6. Hydrous nano-MnO₂ in Na₂SO₄ and (NH₄)₂SO₄ aqueous electrolytes proves to be an excellent electrode material for faradic capacitor. Cyclic voltammograms versus SCE give ideal capacitor behavior between 0.0 and 0.85V in 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ and between 0.15 and 0.85V in 2.0 mol · L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ with a constant specific capacitance over 5000 cycles of about 177.5 F · g⁻¹ and 159 F · g⁻¹, respectively. By 10mA and 50mA constant current charge/discharge in 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄, hydrous nano-MnO₂ can provide a specific capacitance of 177.5 F · g⁻¹ and 167.5 F · g⁻¹, respectively. These results demonstrate that in 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ solution, hydrous nano-MnO₂ can provide ideal capacitance characterization and excellent cyclicability.

Keyword: **supercapacitor** **nano-MnO₂** **electrolyte** **cyclicability**