



纳米氧化锰电极材料的制备和电容特性研究

张治安* 杨邦朝 胡永达 邓梅根 汪斌华

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

关键词: 超级电容器; 氧化锰; 固相反应; 电容特性

中图分类号: O614; TM53

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0389-05

Preparation and Capacitive Characteristics of Nano-MnO₂

ZHANG Zhi-An* YANG Bang-Chao HU Yong-Da DENG Mei-Gen WANG Bin-Hua

(College of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract: The nano-MnO₂ as active electrode material for supercapacitor was synthesized by solid-state reaction between KMnO₄ and manganese acetate at room temperature. The products annealed at 100 °C and 200 °C were characterized by XRD and TEM. The results showed the sample annealed at 100 °C was poorly crystallized phase with an average grain size of <20 nm. Electrochemical performances of manganese oxide electrode were investigated by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge. The manganese oxide electrode annealed at 100 °C in 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous electrolyte exhibited excellent capacitive behavior between -0.2 and +0.8 V (vs SCE). By 5 mA and 10 mA constant current charge/discharge, the nano-MnO₂ annealed at 100 °C can provide a specific capacitance of 158.5 F·g⁻¹ and 151.2 F·g⁻¹, respectively.

Key words: supercapacitor; manganese oxide; solid state reaction; capacitive characteristics

超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件, 比传统的电容器具有更高的比电容和能量密度, 比电池具有更高的功率密度, 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极其重要和广阔的应用前景, 已经引起各国学术界和工业界的广泛关注^[1]。按其储能机制可分为靠电极/电解质界面形成双电层的双电层电容器和靠快速、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两类。其中氧化物赝电容器近年来研究比较活跃, 其电极材料主要包括氧化钽、氧化镍、氧化钴和氧化锰等材料^[2-5]。氧化钽比容量很高, 性能优越, 但价格高昂,

难以实现商品化; 氧化镍和氧化钴的电位窗口相对较窄, 对提高能量密度不利。氧化锰常用作电池的电极材料, 具有资源广泛、环境友善、电化学稳定等优点。近年来, 氧化锰用作超级电容器的电极材料引起了较广泛的关注^[5-9]。

室温或近室温条件下的低热固相化学反应制备纳米氧化物是近年来发展起来的新研究领域, 它以无溶剂、选择性强、产率高、能耗低、操作简单等优点也受到了广泛的研究^[10,11]。本文利用高锰酸钾和醋酸锰之间的低热固相反应合成纳米氧化锰, 研究了不同处理温度下氧化锰粉体的结构与形貌特点, 通过循环伏安和恒流充放电实验对氧化锰电极材料在

收稿日期: 2004-06-28。收修改稿日期: 2004-12-02。

厦门信达电子股份有限公司博士后流动站基金资助项目(No.w030319)。

*通讯联系人。E-mail: zhianzhang@sina.com

第一作者: 张治安, 男, 28岁, 博士研究生; 研究方向: 超级电容器及材料。

1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 中性水系电解液的电容特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 电极材料的制备和表征

分别称取一定量已经充分研细的高锰酸钾(分析纯)粉末和醋酸锰(分析纯)粉末,按物质的量之比 2:3 混合均匀,在玛瑙研钵中充分研磨 30 min,将研磨后的样品置于 65 °C 水浴中恒温 10 h,使反应进行完全。将产物用去离子水多次洗涤、抽滤,而后用无水乙醇洗涤、抽滤 2 次。最后分别在 100 °C 和 200 °C 的真空干燥箱中烘干,即得氧化锰粉末 M100 和 M200。

采用 Philips 公司 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相 XRD 测试,测试用 Cu K α 作为靶材,波长 λ 为 0.154 056 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 10°~70°。用 JEM-100CX 型透射电镜(TEM)观察粉体的形貌和粒度。

1.2 电极的制备

分别将氧化锰 M100、M200 与炭黑按质量比 70:25 混合,加入到盛有一定量含无水乙醇的去离子水的烧杯中,在超声波发生器中超声混合 30 min,然后进行干燥备用。称取一定量处理过的氧化锰与炭黑混合物,加入去离子水将其浸湿,然后加入总质量 5% 的聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂,同时加入少量无水乙醇进行分散,在 65 °C 水浴中加热破乳一定时间,于 80 °C 烘干,在 10 MPa 的压力下,用手动油压机将其压在处理过的泡沫镍集流体上,制成 Φ 11.8 mm 的电极片,于 80 °C 真空干燥 12 h,得 M100 电极和 M200 电极。

1.3 电化学性能表征

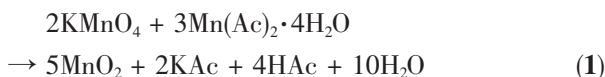
以上述电极为研究电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,20 mm × 20 mm 铂片作为辅助电极,电解液选用 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液,形成三电极体系,进行循环伏安测试和恒电流充放电测试。测试中使用鲁金毛细管(Luggin capillary),管尖距电极表面大约 2 mm 处,以降低电解液 IR 电压降引起的误差。所有的测试在循环 20 次以后进行测定。实验中采用分析纯试剂和去离子水配制溶液。

2 结果与讨论

2.1 室温固相反应

在室温(25 °C)时,把研细的 KMnO₄ 与 Mn(Ac)₂·

4H₂O 混匀后,一经研磨立即有醋酸味释放,反应体系逐步变为润湿状,说明醋酸锰中含有的结晶水释放出来,在反应物表面形成液膜,并使部分反应物溶解,溶解的反应物在液膜中具有较快的传质速度,加快了反应速度。体系的颜色由灰色逐渐加深,最后变为棕黑色。根据所观察到的现象认为,反应前充分的研磨,可增大反应物的表面积,使反应物间相互接触的机会增加^[10],从而加速了晶格的扩散,大大加快了反应速度,一经研磨固相反应立即开始,并释放出 HAc。初步判定该固相反应方程式为:



2.2 材料的物性表征

用 XRD 和 TEM 测定固相合成经不同温度处理所得氧化锰粉体的结构和形貌。图 1 为制备的样品 M100 和 M200 的 X 射线衍射图谱。由图 1 可知,当处理温度为 100 °C 时,在 37° 附近出现了 α -MnO₂ 的主衍射峰,其他衍射峰明显弱化、宽化,表明结晶性较差。而当处理温度为 200 °C 时,MnO₂ 衍射峰相对比较突出,表明晶型相对较明显。与 JCPDS 卡相对比,主晶型为 α -MnO₂。处理温度为 200 °C 时,根据 Scherrer 公式计算,氧化锰晶粒的平均粒径为 27.9 nm,这和 TEM 观察的结果基本一致。

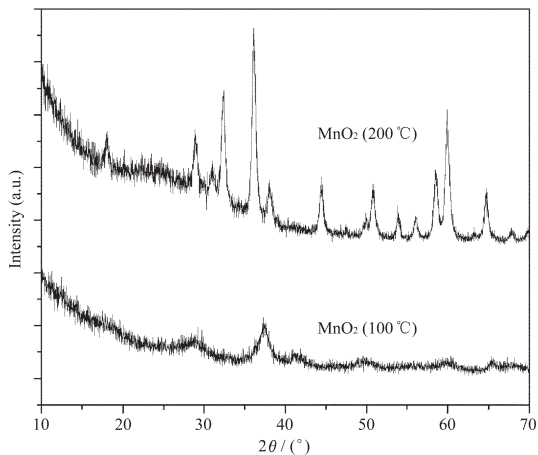


图 1 100 °C 和 200 °C 处理得到的氧化锰的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of MnO₂ (100 °C) and MnO₂ (200 °C)

图 2 为样品 M100 和 M200 的 TEM 照片。由 TEM 照片可以看出,固相产物经两种温度处理后得到的样品粒径均为纳米级。M100 样品的粒径相对较小,平均粒径小于 20 nm,粒子呈现球形或针状;M200 样品的平均粒径小于 40 nm,粒子呈现不规整的球形。

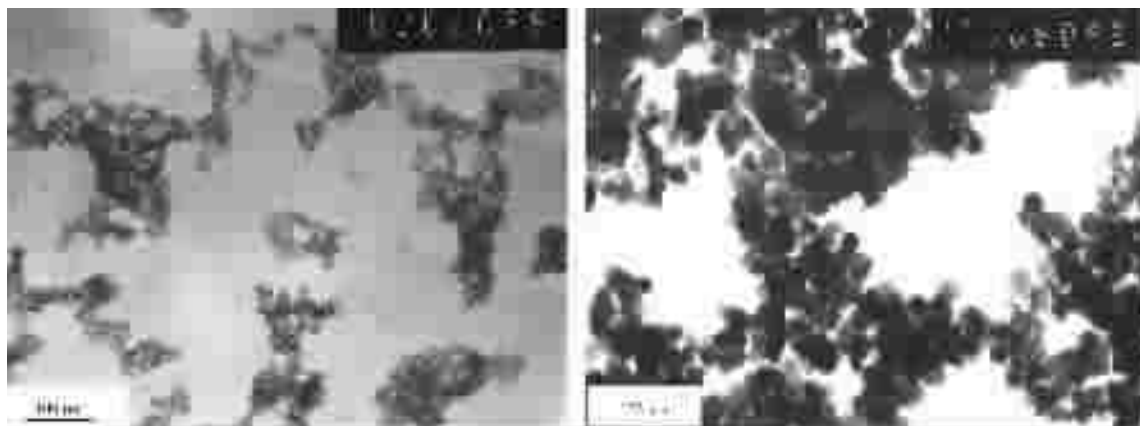


图2 氧化锰样品 M100(左)和 M200(右)的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of M100 (left) and M200 (right)

X射线衍射及透射电镜结果表明,低热固相法合成的产物粒径均属于纳米颗粒范围,而且颗粒大小的分布比较集中、分散性较好。根据固相反应的机理,固相反应一般要经历晶格的扩散、反应、产物的成核与生长等步骤,如果生成物的反应速度较快,产物的成核速度较快,抑制了晶核的生长,则生成的产物晶粒较小。我们知道晶粒的大小是由晶核生长与晶核长大速度的相对大小决定的,对于本文所研究的反应体系,两反应物混合,一经研磨,立即在室温条件下发生固-固相化学反应,生成棕黑色产物,表明反应体系在室温条件下化学反应速度较快,成核速度远大于核长大速度,因此得到粒径较小的纳米氧化锰。最后将产物用无水乙醇洗涤和真空干燥,有效地防止产物粒子的进一步长大和团聚。

2.3 电化学性能测试

2.3.1 循环伏安测试

将 MnO_2 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中做循环伏安测试。图3为M100电极不同扫描速度的CV曲线。图4为M200电极不同扫描速度的CV曲线。对于M100电极,当扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$ 电位窗口范围内具有较好的方型特征,无明显氧化还原峰,电流响应值几乎为恒定,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^[5]。另外,从CV曲线的两端可以看出,当扫描方向发生改变时,有快速的电流响应,电流在瞬间转向,说明电极充放电过程具有良好的动力学可逆性^[6]。表明利用超声混合技术制备氧化锰电极,使氧化锰和炭黑能够均匀混合,改善了电极的传质和传荷环境,有利于电子的传输和离子的扩散,使氧化锰电极内实现良好的

导电网络,导致氧化锰电极的内阻较小。随着扫描速度的增加,CV曲线出现扭曲。对于M200电极,扫描速度较小时,电容特性较好;扫描速度的较高时,电容特性相对较差。比较图3和图4可以看出,低温处理得到的氧化锰电极CV曲线更接近矩形,表现出

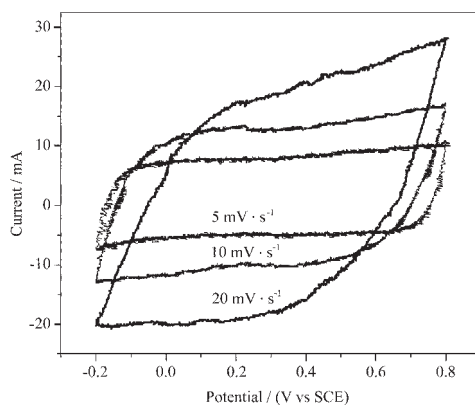


图3 M100 电极不同扫描速度的循环伏安曲线

Fig.3 CVs of M100 electrode at different scan rates

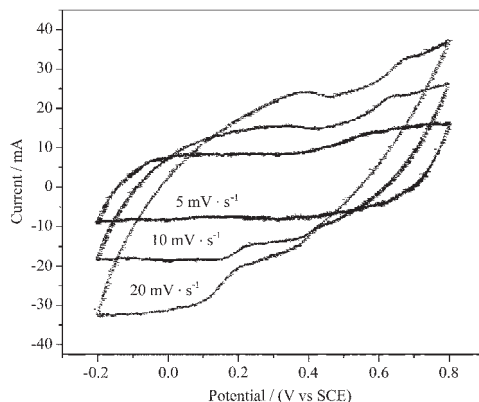


图4 M200 电极不同扫描速度的循环伏安曲线

Fig.4 CVs of M200 electrode at different scan rates

较好的电容特性,这可能是由于经 100 ℃处理的氧化锰粒径较小、结晶性较差,有利于电解液中的离子或者质子进出电极表面或者内部,从而发生快速、可逆的化学吸附/脱附反应或者氧化/还原反应,从而表现出较理想的赝电容特性,这与无定型水合氧化钨的结果一致^[2]。

电极材料在电解液中表现出电容行为的电位窗口范围是超级电容器研究中需要考虑的一个重要因素,电极电位窗口的范围直接影响到电容器的功率密度和能量密度^[8]。为了进一步说明 M100 电极在 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中的电化学动力学可逆性。通过改变电化学窗口的上电位窗口值来研究其电化学行为。用作超级电容器的活性物质强烈依赖于氧化还原转变的电化学动力学特性。图 5 为 M100 电极扫描速度为 5 mV·s⁻¹ 时不同电位窗口范围的 CV 曲线。由图 5 可知,当扫描电位窗口在 -0.2~1.0 V(vs SCE)范围内,在 0.8~0.85 V 范围内出现峰值。而扫描电位窗口在 -0.2~0.8 V(vs SCE)范围内,所有 CV 曲线具有较好的方型特征,且关于零电流线对称,说明 M100 电极的电化学电容特性显著,充放电过程的动力学可逆性好。由此可以看出 M100 电极在 -0.2~0.8 V(vs SCE)电位窗口范围内具有良好的电容行为,电化学窗口范围宽。说明固相合成经 100 ℃处理的纳米氧化锰电极适合作超级电容器的电极。

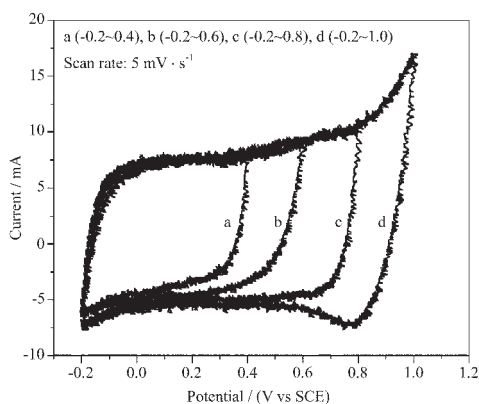


图 5 M100 电极不同电位窗口的 CV 曲线

Fig.5 CVs of M100 electrode with various upper potential limit of CV in 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄

2.3.2 恒流充放电测试

考察了 5 mA、8 mA 和 10 mA 不同大小电流对 M100 电极和 M200 电极充放电性能的影响。图 6 为 M100 电极 8 mA 恒流充放电曲线图。由图 6 可以看出,充放电曲线中电位-时间呈线性关系,也就是说恒流充放电曲线的斜率 dV/dt 基本上是恒定的,表

现出理想的电容特性,这跟前面 CV 曲线的测试结果一致。另外,图形对称性好,表明了该材料功率特性好,充放电效率高,电极反应的可逆性良好。恒流放电法是研究电极活性材料比容量常用的一种方法。氧化锰电极的比容量计算根据公式(1)来计算

$$C_s = \frac{dQ}{mdV} = \frac{dQ}{mdt} \frac{dt}{dV} \approx \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

C_s : 氧化锰电极的比容量

m : 氧化锰的质量

Q : 电荷量

ΔV : 放电电压范围值

I : 放电电流

Δt : 放电时间

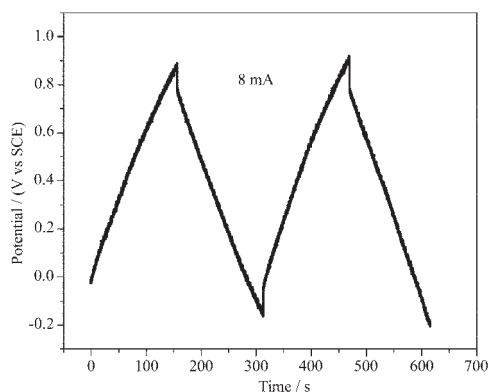


图 6 M100 电极在 8 mA 的充放电曲线

Fig.6 Constant current charge/discharge curves of M100 electrode at 8 mA

表 1 为 M100 电极和 M200 电极分别在 5 mA 和 10 mA 电流下的放电比容量。由表 1 可以看出,对于 M100 电极和 M200 电极来说,5 mA 电流放电时的比容量均比 10 mA 放电时的比容量大。这是由于小电流放电能够增大电极材料中活性物质的利用率,使得放电比较完全,因而比容量较大。比较 M100 电极和 M200 电极可以看出,M100 电极的比容量比 M200 电极比容量大,这是由于 M100 样品的颗粒粒径较小,结晶性较差,表现出较高的电化学

表 1 M100 和 M200 电极分别在 5 mA 和 10 mA 电流下的放电比容量

Table 1 Specific capacitance of M100 and M200 electrode at 5 mA and 10 mA discharge

Electrode	Specific capacitance at 5 mA / (F·g ⁻¹)	Specific capacitance at 10 mA / (F·g ⁻¹)
M100	158.5	151.2
M200	150	148.7

活性,从而导致电极的比容量较大。

3 结 论

(1) 利用高锰酸钾和醋酸锰之间的低热固相反应可以制得纳米氧化锰电极材料。

(2) 经 100 ℃处理的氧化锰电极材料具有较小的粒径,较差的结晶性。经超声混合处理技术制备的氧化锰电极在 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中电位窗口为 -0.2~0.8 V(vs SCE)范围内具有良好的电容行为。

(3) 100 ℃处理的氧化锰电极经恒流充放电测试在 5 mA 放电时比容量最大,比容量可达 158.5 F·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Kötzt R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:2483~2498
- [2] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**:2699~2703
- [3] WANG Xiao-Feng(王晓峰), WANG Da-Zhi(王大志), LIANG Ji(梁 吉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(2):137~141
- [4] ZHANG Mi-Lin(张密林), LIU Zhi-Xiang(刘志祥). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(5):513~517
- [5] SHAN Xing(闪 星), DONG Guo-Jun(董国君), JING Xiao-Yan(景晓燕), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(5):669~674
- [6] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:444~450
- [7] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:3946~3952
- [8] Hu C C, Tsou T W. *J. Power Sources*, **2003**,**115**:179~186
- [9] Reddy R N, Reddy R G. *J. Power Sources*, **2004**,**132**:315~320
- [10] ZHOU Yi-Ming(周益明), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(3):273~292
- [11] LI Juan(李 娟), LI Qing-Wen(李清文), XIA Xi(夏 熙). *Yingyong Huaxue(Chinese J. App. Chem.)*, **1999**,**16**(3):103~105