

# 超级电容器电极材料纳米 $\text{-MnO}_2$ 的制备及性能

张琦<sup>1</sup>, 郑明森<sup>1,2</sup>, 朱亚薇<sup>1</sup>, 董全峰<sup>1,2</sup>, 金明钢<sup>2</sup>, 詹亚丁<sup>1,2</sup>, 林祖赓<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:**用  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnSO}_4$  水溶液作为原料, 用液相沉淀法制备无定形  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。对样品进行比表面积测定 (BET)、XRD、SEM 等测试。通过循环伏安法和恒流充放电测试研究了样品的电化学行为。合成的无定形  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在 0.5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中, 在 0~0.9 V (vs. SCE) 范围内, 电流为 10 mA, 2 mV/s 的扫描速度下的比电容可达 126.4 F/g。无定形  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  是较好的超级电容器电极材料。

**关键词:** 超级电容器; 电极材料; 二氧化锰; 比容量

**中图分类号:** TM531; TM912.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2005)06-0437-03

## Preparation and properties of nano-structured $\text{-MnO}_2$ as electrode material of supercapacitor

ZHANG Qi<sup>1</sup>, ZHENG Ming-sen<sup>1,2</sup>, ZHU Ya-wei<sup>1</sup>, DONG Quan-feng<sup>1,2</sup>  
JIN Ming-gang<sup>2</sup>, ZHAN Ya-ding<sup>1,2</sup>, LIN Zu-geng<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. Powerlong Battery Research Institute, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** Amorphous  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was synthesized with chemical coprecipitation method by using  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{MnSO}_4$  aqueous solution as raw materials. The sample was characterized by BET, XRD and SEM. The electrochemical characteristics of the sample were characterized by CV and constant current charge-discharge tests. The specific capacitance of the amorphous  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was 126.4 F/g in 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte at the scan rate of 2 mV/s, the current of 10 mA, in the range of 0~0.9 V (vs. SCE). The amorphous  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was an excellent electrode material for supercapacitor.

**Key words:** supercapacitor; electrode material;  $\text{MnO}_2$ ; specific capacity

超级电容器具有功率密度大、循环寿命长、可快速充放电、对环境无污染等优点<sup>[1]</sup>。人们在对超级电容器的研究过程中, 重点放在对在各种电解液中具有高比能量、高比功率电容的极化电极材料的研究上。目前主要有 3 类材料: 碳基材料、金属氧化物及水合物材料和导电聚合物材料<sup>[2-5]</sup>。氧化锰资源广泛, 价格低廉, 对环境友善, 具有多种氧化价态, 电化学窗口较宽, 电化学性能好, 已被广泛应用于碱性电池。本文作者合成了纳

米  $\text{MnO}_2$  材料, 并将其作为超级电容器的活性材料, 对其性能进行了研究。

### 1 实验

#### 1.1 电极材料的制备

##### 1.1.1 球磨商品化的电解 $\text{MnO}_2$

混合球磨机 (美国 SPEX 公司 8000M-230 型), 锆石研磨容

### 作者简介:

张琦 (1983-), 女, 天津人, 厦门大学化学化工学院博士生, 研究方向: 化学电源;

郑明森 (1975-), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院博士生, 研究方向: 贮能材料;

朱亚薇 (1980-), 女, 河北人, 厦门大学化学化工学院硕士生, 研究方向: 化学电源;

董全峰 (1964-), 男, 河南人, 厦门大学宝龙电池研究所研究员, 研究方向: 聚合物锂离子电池;

金明钢 (1968-), 男, 重庆人, 厦门大学宝龙电池研究所高级工程师, 研究方向: 电池和电化学;

詹亚丁 (1952-), 女, 福建人, 厦门大学化学化工学院实验师, 研究方向: 贮能材料;

林祖赓 (1934-), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院教授, 博士生导师, 研究方向: 电池和电化学。

**基金项目:** 973 项目 (2002CB211800), 国家自然科学基金 (20373058), 福建省科技项目 (2003H044)

器(50 ml)。

原料:商品化的电解  $\text{MnO}_2$  (EMD),粒径为  $27 \mu\text{m}$  (50%)。

向粉末状  $\text{MnO}_2$  中添加异丙醇助溶剂后,球磨 4 d,干燥后再研磨成粉末(简称球磨  $\text{MnO}_2$ ),粒径为  $1.0 \mu\text{m}$  (50%)。

### 1.1.2 液相沉淀法合成 $\text{MnO}_2$

以 3:1 的物质的量比配制  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnSO}_4$  混合溶液。将  $\text{MnSO}_4$  溶液在搅拌的条件下缓慢滴加到  $\text{KMnO}_4$  溶液中后,剧烈搅拌 5 h。将所得悬浊液抽滤,用去离子水洗涤多次,再用无水乙醇置换沉淀中残留的水分。在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,充分研磨,得到棕黑色的  $\text{MnO}_2$  粉末(简称合成  $\text{MnO}_2$ )。

### 1.2 电极的制备

将上述两种  $\text{MnO}_2$  粉末与 Super-P (超细碳黑)、PTFE (58.7%乳液)按照 70:25:5 的质量比混合,加入适量异丙醇,高能球磨 3 h 后,进行和浆处理。将糊状浆料均匀涂抹在处理过的泡沫镍集流体上,进行键合,干燥后制成  $1.4 \text{ cm} \times 1.4 \text{ cm}$  的电极。

### 1.3 样品物性表征

用 Cilas 1064 型激光粒度分析仪(法国产)对电极材料的粒度进行测定。在 ASAP2010 表面及孔径分析仪上,采用静态氮吸附法,测定样品的比表面积。采用 Philips 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪对粉体进行 XRD 测试。测试用 CuK 作为靶材,波长为  $0.154 \text{ nm}$ ,管电压为  $40 \text{ kV}$ ,管电流为  $30 \text{ mA}$ 。扫描步长为  $0.0167^\circ$ ,扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。用 Philips 公司的 LEO 1530 高分辨扫描电子显微镜进行形貌测试。

### 1.4 循环伏安和恒流充放电测试

以  $\text{MnO}_2$  电极作研究电极,  $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$  泡沫镍集流体作辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  非缓冲溶液作电解液,构成三电极体系。在  $0 \sim 0.9 \text{ V}$  (vs. SCE) 电位范围内,以  $2 \text{ mV/s}$  的扫描速度进行循环伏安测试。用上述三电极体系在  $2.0 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  非缓冲溶液中,  $0 \sim 0.9 \text{ V}$  (vs. SCE) 的电位范围内,以  $10 \text{ mA}$  恒流充放电循环 200 次,测定  $\text{MnO}_2$  的比容量。测试用 Solartron 综合电化学测试仪,在  $25^\circ\text{C}$  下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

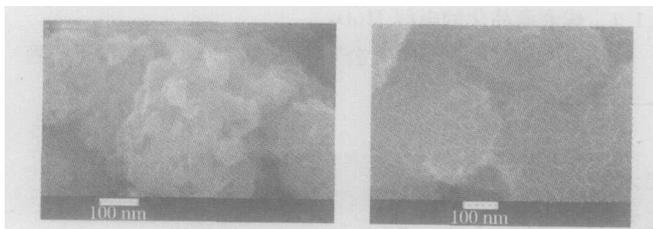


图 1  $\text{MnO}_2$  样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of  $\text{MnO}_2$  samples

对比图 1 可知:球磨  $\text{MnO}_2$  (图 1a) 为圆球形颗粒,颗粒与颗粒聚集,形成更大的颗粒。合成  $\text{MnO}_2$  (图 1b) 呈纤维状,存在一定的团聚现象,纤维的直径和长度达到纳米级水平。通过多次

水洗、醇洗以及真空干燥,有效地控制了团聚状态,可以制得分散性较好的纳米级  $\text{MnO}_2$  粉末。

### 2.2 粒度、比表面积(BET)和结构分析

表 1  $\text{MnO}_2$  样品的粒度分布、比表面积和比电容

Table 1 Particle distribution, specific area and specific capacitance of  $\text{MnO}_2$  samples

样品	粒度分布(D50)/ $\mu\text{m}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比电容/ $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$
球磨 $\text{MnO}_2$	1.0	28.9	4.5
合成 $\text{MnO}_2$	5.6	91.3	126.4

表 1 是两种  $\text{MnO}_2$  的粒度分布和比表面积的比较,并给出了相应的比电容。合成的  $\text{MnO}_2$  由于表面吸附作用和范德华力,一次粒子非常容易发生聚集,所以实验测得的数据实际上是一次粒子发生聚集后的二次粒子的粒度分布数据。合成  $\text{MnO}_2$  具有较大的比表面积。

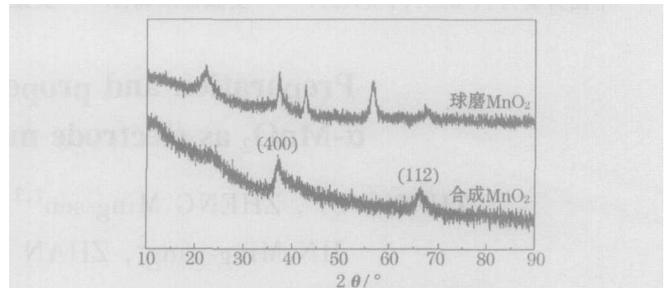


图 2  $\text{MnO}_2$  样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  samples

图 2 结果表明:合成  $\text{MnO}_2$  为一种晶型较差的无定形  $-\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,仅在  $2\theta$  为  $36.95^\circ$  和  $66.53^\circ$  时有两个宽化的衍射峰,其他衍射峰强度较弱。衍射峰严重宽化,表明其晶化程度小,晶体细小<sup>[6]</sup>。这与文献[7-9]中报道的一致。合成  $\text{MnO}_2$  的 XRD 谱图相对于球磨  $\text{MnO}_2$ ,一些晶体结构的峰消失或减弱,晶体结构被严重破坏,晶型较差。通过 FT-IR 分析可知:合成  $\text{MnO}_2$  含有结晶水。

### 2.3 循环伏安(CV)和恒流充放电

图 3 是合成  $\text{MnO}_2$  的循环伏安曲线和恒流充放电曲线。由图 3 可知: $\text{MnO}_2$  电极具有较好的电容特性,产生的电容主要是活性物质的氧化-还原反应所产生的法拉第电容。

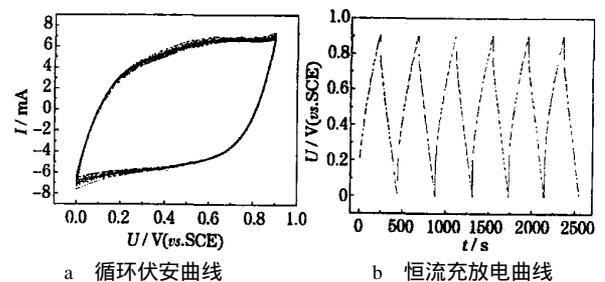


图 3 合成  $\text{MnO}_2$  的循环伏安曲线和恒流充放电曲线

$= 2 \text{ mV/s}$ ,  $I = 10 \text{ mA}$ , 电解液:  $2.0 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig. 3 CV and constant current charge-discharge curves of synthesized  $\text{MnO}_2$

根据公式  $C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I}{dV/dt}$ ,利用放电曲线可以准确计算出电极在恒流下的放电比电容。合成  $\text{MnO}_2$  电极在  $10 \text{ mA}$  恒流

下的放电比电容为 126.4 F/g。

晶胞结构不同,球磨和合成  $\text{MnO}_2$  的几何形状和尺寸不同,因此电化学性能有所差异。合成  $\text{MnO}_2$  虽然粒径有所增加,但比表面积同样增加。这说明合成  $\text{MnO}_2$  的颗粒存在一定的团聚情况,这与 SEM 的结果一致。合成  $\text{MnO}_2$  比球磨  $\text{MnO}_2$  的比表面积增加了约 2 倍,而比电容增加了约 27 倍,表现出更好的电容特性(表 1)。比电容的增加并不单纯取决于比表面积的增加,而是由于晶体结构的改变所致,这与 XRD 的结果一致。

根据双电层理论,电极表面的双电层电容平均约为  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。估算球磨  $\text{MnO}_2$  的比表面积为  $28.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,电极表面的双电层电容为 2.9 F/g。与实际测定的电极比电容 4.5 F/g 相比较,球磨  $\text{MnO}_2$  主要以双电层储能,几乎不存在准法拉第电容。根据文献[1]可知:液相法合成的无定形  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  比表面积为  $160.7 \text{ m}^2/\text{g}$  时,比电容为 203.4 F/g。

无定形结构材料较适合作超级电容器的电极材料。本文作者认为,晶体结构存在较大的晶格能,不利于质子的嵌脱。无定形结构晶格能小,有利于质子进出粒子的内部和快速嵌脱,如在电极表面或者体相范围内产生快速、可逆的化学嵌脱或者氧化-还原反应,活性物质  $\text{MnO}_2$  的利用率将会大大提高,从而产生法拉第准电容,而不会引起电极材料结构的严重形变,不会影响电极的性能,使电极具有高的比电容。

### 3 结论

用  $\text{KMnO}_4$  氧化  $\text{MnSO}_4$ ,得到无定形  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;将其作为超级电容器的电极活性材料,制得的电极在 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,0~0.9 V(vs. SCE)电位范围内,有着相当好的法拉第电容性质。用恒流充放电测试电极的容量,电流为 10 mA 时, $\text{MnO}_2$  电极的比电容为 126.4 F/g。存在晶体结构的

EMD 主要以双电层储能,不合作超级电容器的电极材料;无定形结构的  $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  存在较大的准法拉第电容,适合作超级电容器的电极材料。

### 参考文献:

- [1] Atwater T B, Cygan P J, Leung F C. Man portable power needs of the 21st century[J]. J Power Sources, 2000, 91(1): 27 - 36.
- [2] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): 3 791 - 3 799.
- [3] CHENG Jie (程杰), LI Xiao-zhong (李晓忠), CAO Gao-ping (曹高萍), et al. 活性炭烧结合镍钴超级电容器[J]. Battery Bimonthly (电池), 2005, 35 (3): 166 - 168.
- [4] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(1): L6 - L8.
- [5] Zheng J P, Jow T R. High energy and high power density electrochemical capacitors[J]. J Power Sources, 1996, 62(2): 155 - 159.
- [6] Yuan L J, Li Z C, Sun J T, et al. Synthesis and characterization of activated  $\text{MnO}_2$ [J]. Materials Letters, 2003, 57(13 - 14): 1 945 - 1 948.
- [7] Lee H Y, Goodenough J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte [J]. J Solid State Chem, 1999, 144(1): 220 - 223.
- [8] Hong M S, Lee S K, Kim S W. Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/ activated carbon hybrid capacitor[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(10): A227 - A230.
- [9] ZHANG Zhi-an (张治安), YANG Bang-chao (杨邦朝), DENG Mei-gen (邓梅根), et al. 超级电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2004, 62(17): 1 617 - 1 620.

收稿日期:2005 - 06 - 05

35 年精心打造的品牌 荣获首届“国家期刊奖”的杂志

**欢迎刊登广告 彩色黑白随你选!**

**《电池》广告具有长久的影响力!**

**《电池》广告为您扬名!**

在《电池》上刊登广告具有长久的影响力!《电池》杂志对国内外公开发行人,拥有众多国内外订户,《电池》荣获首届“国家期刊奖”,进入“中国期刊方阵”“双高”期刊行列!2002年、2005年分别荣获第二届、第三届国家期刊奖百种重点期刊奖!《电池》已被国际国内众多著名文摘刊物收录,并被多家国外权威刊物转载,传播面广,针对性强,读者专一。

35年来,《电池》被中外读者精心珍藏,时时查阅,反复参考。《电池》广告将会使你们企业的名声大振,销售上升。

树立企业形象,提高知名度,吸引注意力,扩大市场份额,请赶快在《电池》上刊登广告!

2006年《电池》广告正在热卖中,很多企业早已捷足先登,请千万不要错过良机!请通过电子邮件、传真或拨打本刊热线与我们联系:

本刊热线电话:0731 - 5141901 5143047 - 8015 传真:0731 - 5427570

广告联系人:文力 罗秋珍 本刊电子邮件: dianchi @public.cs.hn.cn wenli @public.cs.hn.cn

敬请关注:2005年《电池》的广告客户都由《电池》因特网站 <http://www.batterypub.com> 推荐介绍,本刊2006年的广告客户都将享受同等待遇,欢迎访问《电池》网。点击《电池》网“电池博览”专栏,享受我们的特别增值服务!