

超级电容器氧化锰电极材料的特点制备

黄登勇

(四川电子军工集团有限公司发展规划部, 四川 成都611731)

摘要：分析超级电容器的制备以及其化学性能，制备出了无定型氧化锰电极，并将制得的氧化锰电极置入电解液中，在一定的电位范围中扫描绘制了循环伏安曲线，另外，将电极在一定电流下放电，分析其可逆性。从测试结果可以看出，这种电极的充放电性能良好，且具有理想的可逆性。

超级电容器是一种新型高效实用的电化学电容器，拥有高充放电功率同时又有储能能力。此外，还具有寿命长，实用性强等优点。目前关于超级电容器的研究，主要是针对其电极材料展开的。常用的电极材料有以活性炭为主的高比表面积多孔炭材料和导电聚合物以及过渡金属氧化物等。由于氧化锰相对于其他电极材料来说，价格低廉，资源丰富以及电化学性能良好，使氧化锰这种电极材料应用更加广泛。

1 无定型氧化锰粉末电极的制备

氧化锰粉末电极的制备工艺如图1所示。将制备的氧化锰电极材料和导电剂以及添加剂充分混合，再加入黏结剂进行和浆处理，就会初步形成型件。接着将预成型件和集流体进行键合、压制，等到干燥成型就可制作获得电极片。目前关于粉末电极主要研究的是如何制备具有高比电容以及高活性的氧化锰粉末^[1-3]。氧化锰粉末的制备方法主要有液相沉淀反应法、低温固相反应法以及Sol - Gel法等^[4-5]。

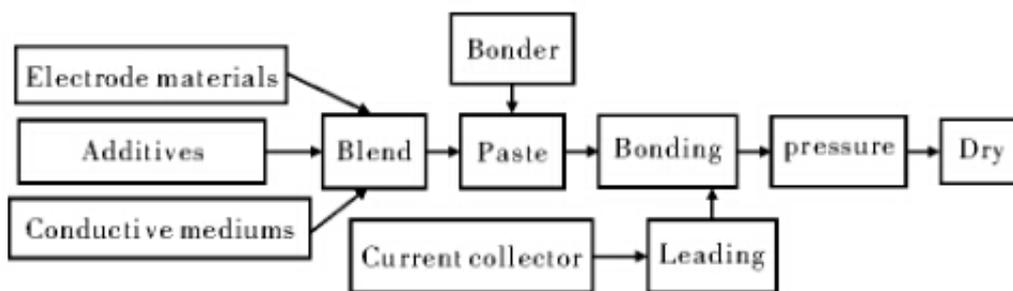
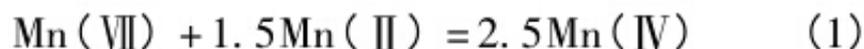


图1 氧化锰粉末电极的制备工艺

1.1 液相化学反应沉淀法

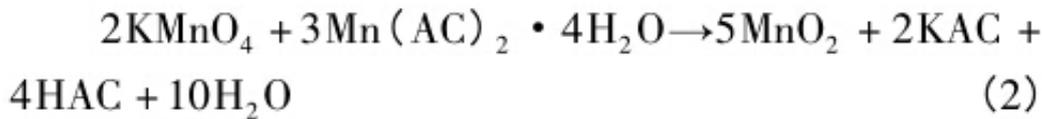
液相化学沉淀法是实验室以及工业中常用的一种合成金属氧化物方法。比如制备无定型氧化锰的一种液相反应试验。准确地称量7.90g高锰酸钾(分析纯)，将其溶解到300ml的去离子水中，然后再称量18.40g醋酸锰(分析纯)溶解到500ml的去离子水中，然后将这两种溶液混合。在这种混合溶液中再添加一定量的表面活性剂聚乙二醇(PEG400)，进行6h的强烈搅拌。将反应产生的沉淀物用去离子水进行多次洗涤后进行抽滤，然后再用无水乙醇洗涤两次，再次抽滤，最后将这种沉淀物放入110 真空干燥箱进行烘干，烘干之后用玛瑙研钵将该沉淀进行充分研磨，就会得到得到棕黑色的无定型氧化锰的粉末样品^[3, 6-7]。其化学反应式是



将制得的无定型 $\alpha - \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末和乙炔炭黑以及黏结剂按一定的质量比进行混合，在一定的压力下将其压在 Ti 集流体上制备成氧化锰电极。

1.2 低温固相反应法

固相反应法无需添加任何溶剂，具有高选择性和高产率、工艺流程简单、对环境的污染较小等特点，尤其是低温固相反应，已被应用于众多的化合物合成反应。在制备氧化物粉末时，就采取过这种低温固相合成法。各称量一定质量的高锰酸钾和醋酸锰，并将其按一定比例混合，充分研磨，固相反应就会立即发生，反应方程式为



待完全反应后，将产物经过抽滤以及干燥，制得结晶性较差的无定型结构的氧化锰。这种方法靠研磨使其进行反应，工艺简单，生产效率较高，成本相对较低，但制得的产品容易引入杂质，导致产品不纯净，且颗粒不均匀^[8-9]。

2无定型氧化锰电极的化学性能

研究电极在电解液中电化学行为的常用方法是循环伏安法。循环伏安法是指在电极上施加一个线性的扫描电压，以恒定的变化速度扫描，当达到设定的终止电位时，再反向回归至起始电位。将氧化锰电极置入体系为0.5mol/L的K₂SO₄溶液中，在不同的电位扫描速度下，其循环伏安曲线^[3, 10-12]如图2所示。

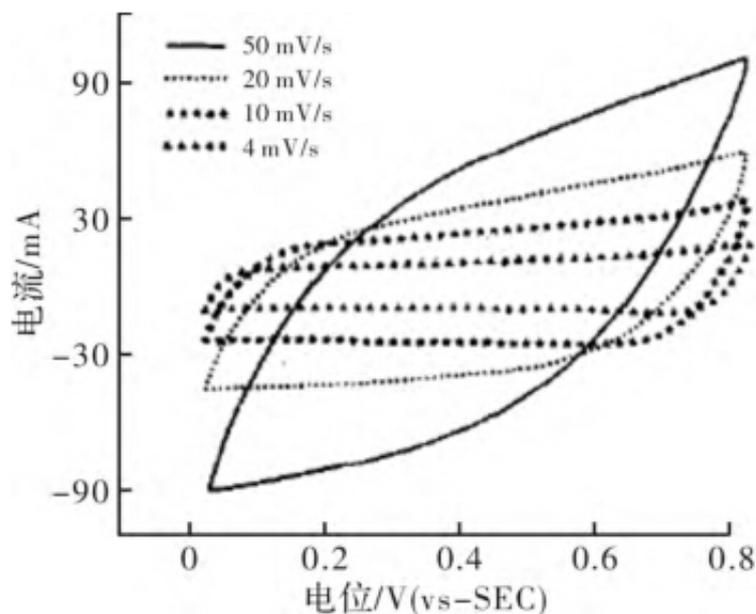


图2 氧化锰的伏安曲线

由图2可知，在氧化锰电极在0.5mol/L的K₂SO₄中，在电位范围0~0.8V(vs.SCE)内，扫描速度在20mV/s以下时，显示了良好的电容特性，CV曲线在扫描电位窗口范围内具有较好的方型特征，没有明显的氧化还原峰，阴极过程和阳极过程基本对称，这表明该电极以恒定速率进行充放电，电极的电位变化对电极的容量影响不明显，同时，也说明电极具有良好的可逆性，这一特征使其具有良好的充放电性能。而随着扫描速度的增加，CV曲线出现扭曲，扫描速度越大，扭曲越严重。

将氧化锰电极电极置入0.5mol/LK₂SO₄溶液中，在电流为20mA下充放电，得到的数据如图3所示。

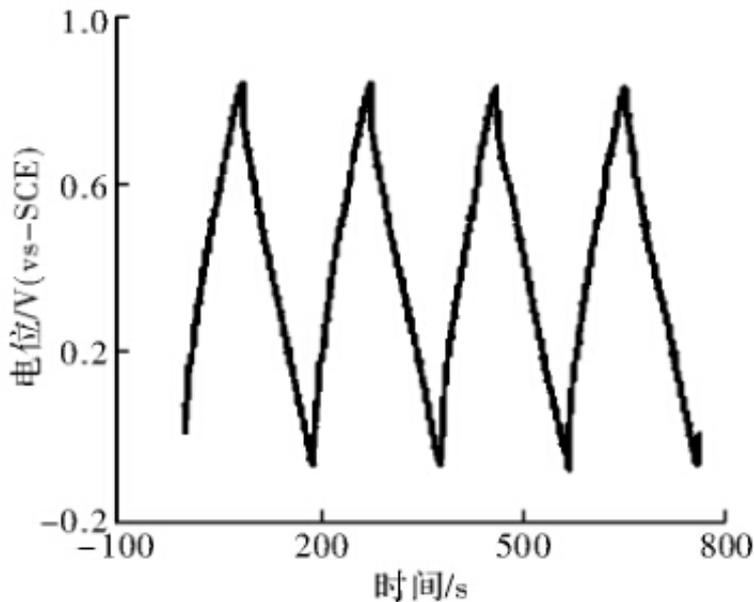


图3 氧化锰电极充放电曲线图

由图3所示,充放电曲线具有明显的三角形对称,电位与时间基本呈线性关系,即恒流充放电曲线的斜率基本恒定。另外,图形对称性和重现性好,表明该材料功率特性良好,充放电效率高,电极反应的可逆性良好。

3结束语

氧化锰以其本身的价格低廉和不会对环境造成污染以及资源丰富等优势,成为了值得研发的电容器电极的一种材料。制备的技术,是开发以及使用电化学性能良好的氧化锰电极材料的关键,应选择合理科学的,易于控制的技术,制备出性能好,比容量高的氧化锰电极材料。

参考文献

- [1]张治安,杨邦朝,邓梅根,等.超级电容器氧化锰电极材料的研究进展[J].无机材料学报,2005,20(3):529-536.
- [2]彭满芝.锰的氧化物/氢氧化物薄膜电极的制备及电容特性[D].湘潭:湖南科技大学,2012.
- [3]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.
- [4]田颖,阎景旺,刘小雪,等.活性炭表面负载氧化锰复合电极的电化学电容性能[J].物理化学学报,2010,26(8):2151-2157.
- [5]张治安,杨邦朝,邓梅根,等.超级电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征[J].化学学报,2004,62(17):1617-1620.
- [6]高强,刘亚菲,胡中华,等.氧化锰表面改性活性炭电极材料的电化学特性[J].物理化学学报,2009,25(2):229-236.
- [7]李强,李开喜,范慧,等.化学沉积法制备氧化锰/多孔炭复合材料及其电化学性能[J].新型炭材料,2007,22(3):227-234.
- [8]刘宗怀,杨祖培,王增林,等.超级电容器用氧化锰电极材料的制备及应用研究[C].南阳:中国中西部地区无机化学、化工学术研讨会,2009.
- [9]周富强.氧化锰及其复合材料的制备及超电容性能研究[D].天津:天津大学,2011.

[10]米娟,王玉婷,高鹏程,等.热处理对二氧化锰电化学行为的影响[J].物理化学学报,2011,27(4):893-899.

[11]王海滨.超级电容器用氧化锰/碳电极材料的研究[D].北京:北京化工大学,2006.

[12]曹建云.球磨石墨及球磨石墨/氧化锰复合材料制备与电容性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95711.html>