

超级电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征

张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 胡永达, 汪斌华

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都610054)

摘要 以聚乙二醇为分散剂, 利用高锰酸钾和醋酸锰溶液之间的化学共沉淀法制备纳米水合氧化锰。借助SEM, TEM, FT-IR, XRD和BET分析手段对样品结构及性能进行表征。研究表明, SEM和TEM显示所得粉体为纳米粉体, 粒径大约为10~30nm左右, XRD分析表明该粉体为无定型 $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FT-IR分析表明获得的粉体为水合物, BET测试比表面积达160.7m²/g。以氧化锰为研究电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为辅助电极的三电极体系中, 以1mol/L的Na₂SO₄溶液为电解液, 通过循环伏安法研究其电化学行为。实验结果表明, 纳米氧化锰是理想的超级电容器电极材料, 在电位窗口为-0.2~0.9V(vs.SCE)范围内, 扫描速度为4mV/s, 其比电容达到203.4F/g。

超级电容器(Supercapacitor)又称电化学电容器(Electrochemical capacitor)或者超大容量电容器(Ultracapacitor), 是一种介于传统电容器和电池之间的新型元件, 它比传统电容器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, 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, 已成为国际上研究的热点^[1, 2]。超级电容器分为双电层电容器(Electric double layer capacitor, EDLC)和赝电容电容器(Pseudocapacitor), 其中赝电容具有比双电层电容更高的比容量, 因此更具有发展潜力。赝电容的电极材料主要是过渡金属氧化物, 如氧化钨、氧化镍、氧化钴和氧化锰等。目前, 赝电容电容器研究最为成功的是氧化钨/H₂SO₄体系^[3], 但氧化钨价格高昂, 且H₂SO₄溶液对集流体要求较高, 从而限制了其广泛应用。而氧化镍^[4]和氧化钴^[5]存在电化学窗口过窄的问题。氧化锰作为超级电容器电极材料的研究刚刚兴起, 且氧化锰资源丰富, 价格低廉, 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, 因此倍受研究人员的关注, 目前研究重点是制备高比面积的活性材料。

近年来, 氧化锰的制备方法有所进展, 已报道的有sol-gel法^[6]、电化学沉积法^[7]、热分解法^[8]、液相共沉淀法^[9, 10]以及低温固相反应法等^[11]。技术制备氧化锰微粒, 其中液相法制备氧化锰具有设备简单、纯度高、制备工艺因素可控等优点, 但是制备的颗粒容易团聚。

本文采取高锰酸钾和醋酸锰之间的液相共沉淀法合成氧化锰, 用聚乙二醇作分散剂, 通过控制洗涤和干燥等工艺条件, 抑制其团聚, 制备出纳米级的 $\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 用SEM, TEM, FT-IR, XRD和BET手段对其进行了表征, 采用三电极体系, 通过循环伏安法研究其电化学性能, 发现在1mol/L的Na₂SO₄溶液中电极比容量达到203.4F/g。

1 实验部分

1.1 样品的合成

准确称取7.90g高锰酸钾(分析纯), 溶解到300mL去离子水中, 准确称取18.40g醋酸锰(分析纯)溶解到500mL去离子水中, 将两者直接混合, 加入一定量的分散剂聚乙二醇(PEG400), 强烈搅拌反应6h, 将沉淀产物用去离子水多次洗涤,

进行抽滤，然后用无水乙醇洗涤2次，抽滤，在110℃真空干燥箱中烘干12h，而后用玛瑙研钵充分研磨，得到棕黑色的粉末为#1。按照同样的工艺，未加分散剂制得的粉末为#0。

1.2 仪器表征

采用JEOL的JSM-5900LV型扫描电镜(SEM)和JEM-100CX型透射电镜(TEM)观察粉体的形貌和粒度。采用NicoletMX-1E型傅立叶变换红外光

谱仪(FT-

IR)对粉体进行KBr压片后测定红外光谱，光谱范围400

$0 \sim 200\text{cm}^{-1}$

；采用Philips公司的X'PertPro型X射线衍射分析仪对粉体进行物相测试，测试用CuK α 作为靶材，波长为 0.154056nm ，管电压为40kV，管电流为40mA，扫描角度范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用Autosorp ZXF26型自动物理吸附仪上测定样品的比表面积和孔结构参数，液氮为吸附质，利用BET测定样品的比表面积，B.J.H.法计算孔径分布。

1.3 电化学测试

将 $w(\text{氧化锰}) : w(\text{乙炔炭黑}) : w(\text{PTFE}) = 0.67 : 0.25 : 0.08$ 进行均匀混合，在10MPa的压力下将其压在处理过的泡沫镍集流体上，制成 $<11.8\text{mm}$ 的氧化锰电极片，于80℃真空干燥12h得氧化锰电极。以氧化锰电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，20mm \times 20mm铂片为辅助电极，1mol/L

Na_2SO_4

溶液为电解液，形成三电极体系。用循环伏安法(CV)研究氧化锰电极在中性水系电解液中的电化学特性。测试在循环20次以后进行。测试在室温20℃左右进行。

2 结果与讨论

2.1 SEM和TEM分析

图1, 2分别为添加分散剂和未加分散剂制得的氧化锰粉末#1和#0样品的扫描电镜(SEM)照片。从图1可以看出，制得的氧化锰为圆球形颗粒，粒度分布比较均匀，粒径约为40~50nm，粒径分布较窄，颗粒与颗粒之间的聚集，形成更大的颗粒，同时也存在大量的孔洞。由图2可以看出，制得的氧化锰呈纤维状，分散性较好，纤维的直径大约为70~100nm，长度小于 $1\mu\text{m}$ ，且长短不一致。由图1, 2可知，通过多次水洗+醇洗以及真空干燥来控制洗涤和干燥条件，从而有效地控制团聚状态，可以制得分散性较好的纳米级氧化锰粉末。对比图1, 2可知，添加分散剂后，颗粒的形状由纤维状变成颗粒状，造成这种情况原因可能是由于添加PEG400后，分散剂吸附在纳米粒子的表面，形成微胞状态，降低了界面自由能，同时产生空间位阻效应，限制颗粒运动的位能，也限制了粒子的进一步长大，导致颗粒的形貌呈圆球形。

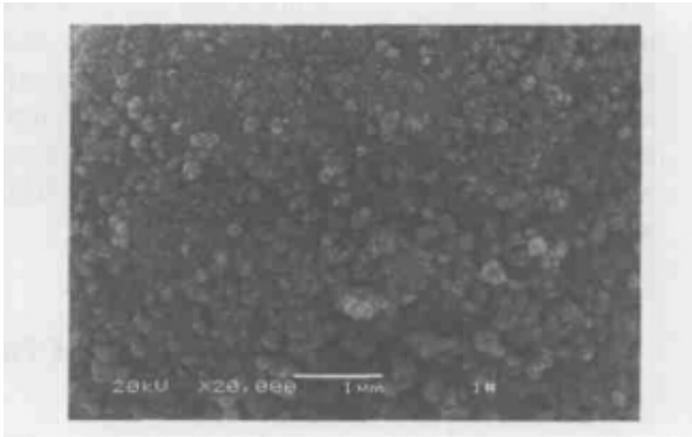


图1 添加分散剂氧化锰的 SEM 照片 (#1)

Figure 1 SEM image of MnO₂ with disperser (#1)

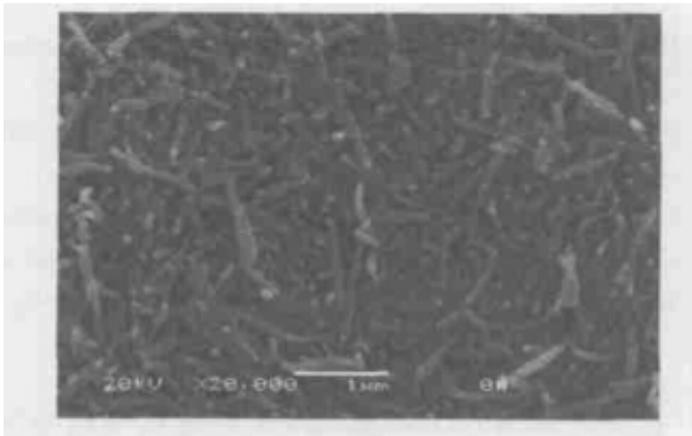


图2 未添加分散剂氧化锰的 SEM 照片 (#0)

Figure 2 SEM image of MnO₂ without disperser (#0)

为了进一步观察添加分散剂后制得的氧化锰的形貌和粒径分布，将样品经无水乙醇超声分散后作TEM测试。图3为添加分散剂后制得的氧化锰的TEM照片。由图3可以看出，制得的氧化锰粒子形貌基本呈类球形，粒径大约在10~30nm，有团聚，粒径分布不很均匀。这表明加入表面分散剂聚乙二醇，抑制了氧化锰晶核的成长，形成较小的粒子，也进一步说明采用液相共沉淀法可以制得纳米级氧化锰。可能由于超声时间较短，由TEM观察的氧化锰粒子分散性并不良好，有团聚。由于一次粒子粒径较小，表面积和表面能较大，容易团聚形成二次粒子，导致TEM中观察的粒径并不均匀，也使得SEM观察的粒径为40~50nm。一次粒子之间的团聚，形成大量的微孔，二次粒子的附着，进一步形成大的颗粒，也形成大量微孔及中孔的孔洞结构，有利于质子的嵌入和脱嵌，这与BET测试的结果和电化学性能测试的结果相一致。

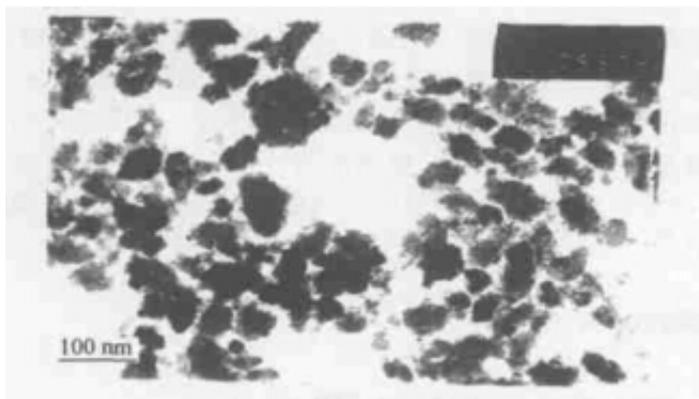


图3 添加分散剂后氧化锰粉末的TEM照片

Figure 3 TEM image of MnO₂ powder with disperser

2.2样品的FT-IR分析

图4为添加分散剂后制得的氧化锰的FT-IR谱图。由图4可知,制得的氧化锰在3422.1, 1631.5, 1538.0, 1419.4和571.5 cm⁻¹处有吸收峰,这表明制得的氧化锰有2种羟基

,其中在1631.5cm⁻¹处的吸收峰是以物理吸附水的形式存在于材料中的羟基,在1419.4cm⁻¹

处的吸收峰是以化学吸附水的形式存在于材料中的羟基,这和文献[12]报道的结果一致,说明制得的氧化锰为水合MnO₂·nH₂O。另外,1538.0cm⁻¹

处出现的吸收峰是纳米粒子效应引起的垂直纵向声子振动有关的红外吸收峰^[13, 14],这可能起源于纳米MnO₂

的表面原子效应。由于纳米氧化锰粉体中表面原子所占比例较大,出现大量的悬键,垂直表面悬键的伸缩振动变得十分活跃,导致与纵向声子振动有关的红外吸收强度得到了加强。571.5cm⁻¹处的吸收峰对应的为Mn—O键。

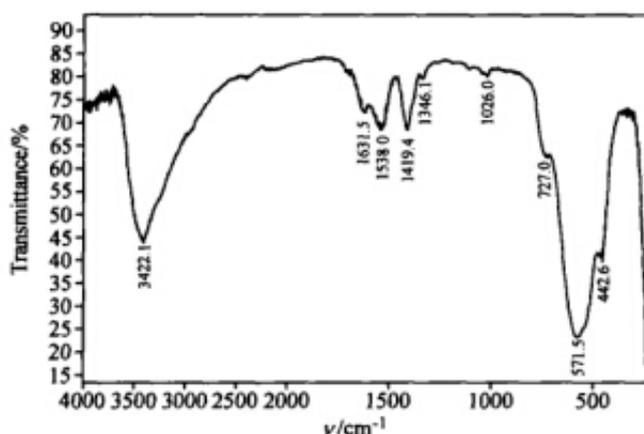


图4 添加分散剂后氧化锰的红外光谱图

Figure 4 FT-IR spectrum of MnO₂ with disperser

2.3XRD分析

图5为添加了分散剂制得的氧化锰粉体的XRD图谱。实验结果表明:制备的氧化锰为一种结晶性较差的无定型 - MnO₂·nH₂O

。在37.53°有一个衍射峰,其他衍射峰强度较弱,衍射峰严重宽化,表明其晶化程度小,为典型的无定型结构,这与文献[9, 10]中报道的一致。无定型结构材料比较适合超级电容器的电极材料。无定型结构有利于质子快速嵌入和脱嵌,在电极表面或者体相范围内产生快速、可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应,从而产生赝电容,而不会引起电极材料结构的严重形变,从而不会影响电极的性能。

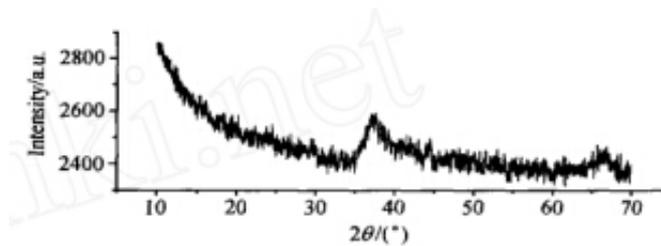


图5 添加分散剂后氧化锰的 XRD 图谱

Figure 5 XRD pattern of MnO₂ with disperser

2.4样品的BET比表面积和孔径分析

添加了分散剂制得的氧化锰粉体的BET比表面积为160.7 m²

/g。材料的孔径分布见图6，根据国际纯粹与应用化学学会(IUPAC)将孔径分为微孔(<2nm)，中孔(2~50nm)和大孔(>50nm)3个范围。由图6可以看出，1~2nm的孔径占31%，其次5~10nm孔径占23%，3~4nm孔径占12%。这种适宜的孔径分布对电容大小的影响至关重要^[15]。

这是因为若孔径太大，相应的比表面积必将缩小，电解质离子只与活性物质的外表面接触，活性物质的利用率较低，最后将导致包括双电层电容在内的总电容都缩小。反之，若孔径太小，也很难产生电容。对超级电容器而言，当材料的孔径小于水合离子的半径0.6~0.76nm时，电解质离子很难进入到孔中，这些微孔对BET比表面积有贡献，但对总电容起不到贡献作用，也导致电解质离子与活性物质的接触减少，活性物质的利用率降低，从而使电容量减少。因此制备的材料大于1nm的微孔和中孔应尽可能多。

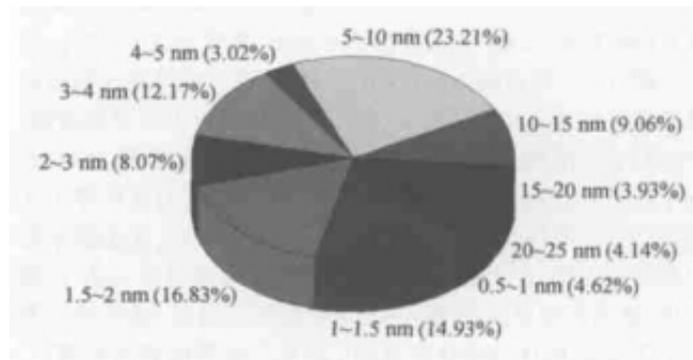


图6 添加分散剂后氧化锰粉末的孔径分布

Figure 6 Pore size distribution of MnO₂ powder with disperser

2.5电化学性能测试

图7为未

加分散剂和加入分散

剂制备的氧化锰电极的循环伏安图。由图7

可知，氧化锰电极在1mol/L的Na₂SO₄

溶液中，在-0.2~0.9V(vs.SCE)电位窗口范围内具有较好的方型特征，阴极过程和阳极过程基本上对称，这表明该电极电容器以恒定速度进行充放电，同时，也说明电极和电解液之间的电荷交换以恒定的速率进行，显示了氧化锰电极具有较好的电容特性。在0.6~0.85V之间有一个小的凹区，这与文献[16]中报道的结果相一致。同时可以看出，加入分散剂的氧化锰电极比未加分散剂的氧化锰电极表现出更好的电流响应特性，这可能与SEM电镜观察的加入分散剂氧化锰的粒径较小有关。

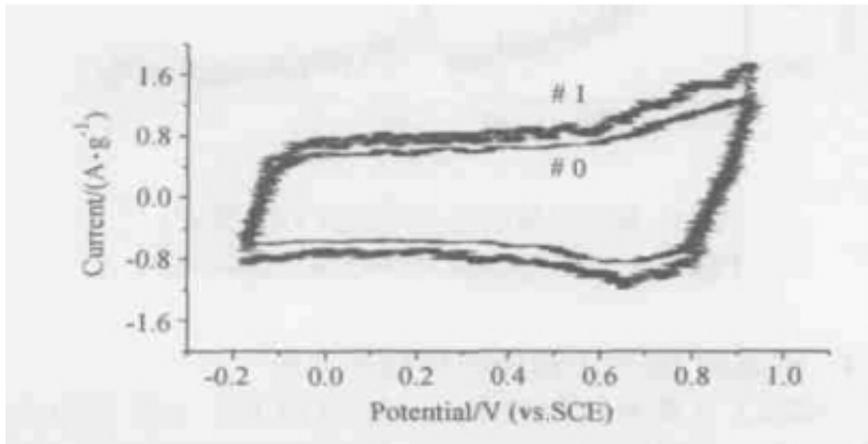


图7 氧化锰电极在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线
扫描速度:4 mV/ s. #0 为未加分散剂氧化锰; #1 为加入分散剂氧化锰

Figure 7 Cyclic voltammograms for MnO₂ electrode in 1 mol/L Na₂SO₄ electrolyte

#0—MnO₂ without disperser; #1—MnO₂ with disperser. Scan rate: 4 mV/ s

根据公式

$$C = \frac{1}{V_f - V_i} \int_{V_i}^{V_f} (Q/\Delta V) dV = \frac{1}{V_f - V_i} \int_{V_i}^{V_f} (I/\nu) dV$$

以及文献[6]报道的利用CV曲线计算比容量的方法，计算出电极的比容量。未加入分散剂制得的氧化锰#0在1mol/L的Na₂SO₄

溶液中的比容量为155.6F/g.加入分散剂制得的氧

化锰#1在1mol/L的Na₂SO₄

溶液中的比容量为203.4F/g，大于文献[16]中报道的166F/g的比容量。这可能是由于制备的纳米氧化锰具有更小的粒径，使氧化锰具有较大的比表面积，一次粒子的团聚，形成二次粒子，也形成合理的孔径分布，有利于质子的嵌入和脱嵌，使得活性物质氧化锰的利用率大大提高；另外，制备的纳米氧化锰具有无定型结构，便于质子进出粒子的内部，产生快速、可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应，从而产生更高的赝电容，导致高的比电容。这种情况类似于无定型RuO₂·nH₂O在H₂SO₄体系产生赝电容的机理^[3]。

因此，制备的无定型纳米氧化锰是理想的超级电容器电极材料。

3结论

加入分散剂PEG400，利用高锰酸钾和醋酸锰之间的液相共沉淀法合成氧化锰，通过控制洗涤和干燥等工艺条件，抑制其团聚，制备出颗粒基本呈球形的、分散

性良好的纳米级 -MnO₂·nH₂

O，通过循环伏安测试，发现氧化锰电极在1mol/L的Na₂SO₄

溶液中，电位窗口为-0.2~0.9V(vs.SCE)范围内具有良好的电容特性，扫描速度为4mV/s时，比容量达到203.4F/g。制备的无定型纳米氧化锰是理想的超级电容器电极材料。

References

1 Burke, A.J.Power Sources 2000, 91, 37.

- 2 K otz , R. ; Carlen , M.Electrochim.Acta 2000 , 45 , 2483.
- 3 Zheng , J.2 P. ; Cygan , P.J. ; Jow , T.R.J.Electrochem.Soc.1995 , 142 , 2699.
- 4 Liu , K.2 C. ; Anderson , M.A.J.Electrochem.Soc.1996 , 143 , 124.
- 5 Lin , C. ; Ritter , J.A. ; Popov , B.N.J.Electrochem.Soc.1998 , 145 , 4097.
- 6 Pang , S.2 C. ; Anderson , M.A. ; Chapman , T.W.J.Electrochem.Soc.2000 , 147 , 444.
- 7 Hu , C.2 C. ; Wang , C.2 C.J.Electrochem.Soc.2003 , 150 , A1079.
- 8 Lee , H.Y. ; Manivannan , V. ; G oodenough , J.B.C.R.Acad.Sci. , Ser.IIc:Chem.1999 , 2 , 565.
- 9 Lee , H.Y. ; G oodenough , J.B.J.Solid State Chem.1999 , 144 , 220.
- 10 Hong , M.2 S. ; Lee , S.K. ; K im , S.W.Electrochem.Solid State Lett.2002 , 5 , A227.
- 11 Li , J. ; Xia , X. ; Li , Q.2 W.Chem.J.Chin.Univ.1999 , 20 , 1434(in Chinese).
- 12 Shan , X. ; Dong , G.2 J. ; Jing , X.2 Y. ; Zhang , M.2 L.Chin.J.Inorg.Chem.2001 , 17 , 669(in Chinese).
- 13 Li , D.2 S. ; Wang , W.2 L. ; Wang , Z.2 J.Chem.Res.Appl.2002 , 14 , 583(in Chinese).
- 14 Zhang , C.2 S. ; Zhao , F. ; Zhang , J.2 J. ; Wang , X.2 Y. ; Bao , G.2 L. ; Bai , Y.2 B. ; Li , T.2 J.Acta Chim.Sinica 1999 , 57 , 275(in Chinese).
- 15 Qu , D.2 Y. ; Shi , H.J.Power Sources 1998 , 74 , 99.
- 16 K im , H.S. ; Popov , B.N.J.Electrochem.Soc.2003 , 150 , D56.(A0402018 SHEN , H. ; ZHENG , G.C.)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98933.html>