MnO_2 超级电容器材料在中性电解质中的电化学特性

文建国[1,2], 周震涛[2*]
(1. 华南理工大学材料学院,广东 广州　510640;2. 东莞理工学院应用化学系,广东 东莞　523106)

摘　要:采用常温液相氧化法制备了 MnO_2 超级电容器材料,并用 X 射线衍射(XRD)和循环伏安以及恒电流充放电测试等方法对所得的 MnO_2 电极材料的结构和电化学特性进行了研究。结果表明:所得的水含 $MnO_2 \cdot xH_2O$ 为无定型结构,该电极材料在硫酸盐水溶液中比在氯化物溶液中有更宽电位窗口,可达 0～1.0 V(vs. SCE),比电容达 144.1 F/g,并具有良好的准电容特性和循环寿命。

关键词:二氧化锰;超级电容器;电化学特性;中性电解质
中图分类号:TM535　**文献标识码**:A　**文章编号**:1002 - 4336(2004)02 - 0031 - 04

电化学超级电容器以其优良的脉冲充放电性能以及传统物理电容器所不具备的大容量储能优势已引起人们的广泛兴趣。这种新型能源储备装置应用前景十分广泛。

国外对超级电容器电极材料研究十分活跃。Zheng 和 Jow 等人[1,2]制备的无定形水合 α- $RuO_2 \cdot \chi H_2O$,以硫酸为电解质,比电容达 720 F/g,工作电位 1.4 V(vs. SHE),是目前发现的较为理想的高性能超级电容器材料。但钌属稀贵金属,价格昂贵,从而限制了它的实用化。因此,寻找廉价材料替代贵金属成为近几年来的研究热点。MnO_2 是碱性锌—锰电池常见的电极材料,资源广泛、价格便宜、对环境无污染,但在超级电容器的应用报道很少。硫酸属腐蚀性强酸,对金属集电体材料有腐蚀,包括 MnO_2 在内的许多电极活性物质在强酸介质下均不能稳定存在。一旦电容器受到挤压、撞击等破坏,易导致硫酸泄露,造成更大的危害。因此,研究可适用于中性电解质的 MnO_2 超级电容器材料既具理论意义又有应用前景。本文通过常温液相氧化法合成了 MnO_2 超级电极器材料,并研究了该材料在中性电解质的电化学特性。

1　实验部分

1.1　试样与仪器

常温液相氧化法制备[3] MnO_2:按反应式 Mn(Ⅶ) + 1.5Mn(Ⅱ) —— 2.5Mn(Ⅳ),称取一定量的 $KMnO_4$ 和 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$(稍过量),分别溶于 50 mL 去离子水。待完全溶解后,将 $Mn(Ac)_2$ 溶液缓缓滴加到 $KMnO_4$ 溶液中。此时有棕色 MnO_2 产生,溶液粘度增大,经强烈搅拌,回流 24 h,过滤得棕黑色沉淀,用去离子水将沉淀洗涤数次,至滤液中无 Mn^{2+} 即可。110 ℃真空干燥 12 h,冷却至室温,在玛瑙研钵充分研磨,得 MnO_2 粉体试样。

电解质:0.5 mol·L^{-1} M_2SO_4、1.0 mol·L^{-1} MCl(M = Li、Na、K),pH = 6～7,均采用二次去离子水配制,实验中所用药品均为分析纯。

仪器:日本理学 D/MAX - ⅢA 型 X 射线衍射仪,瑞士万通 Autolab/PGSTAT30 电化学工作站。

1.2　电化学性能测试

复合电极的制备:按 m(MnO_2) ∶m(乙炔黑) :m(60 %PTFE 乳液) = 75 ∶20 ∶5 的质量比

* 收稿日期:2004 - 02 - 11
作者简介:文建国(1963 -),男,湖南岳阳人,副教授,华南理工大学博士生,研究方向:材料物理化学;周震涛(1945 -),男,广东电白人,华南理工大学教授,主要研究方向:材料物理化学。

© 1995-2006 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd.　All rights reserved.

混合。加入适量无水乙醇,使 PTFE 纤维化。然后滚压成一定厚度的薄片,在 10 MPa 的压力下,将此薄片压在泡沫镍集流体上,60 ℃真空干燥除去乙醇,制成厚度约 0.2 mm,几何面积为 1.5cm ×1.5 cm 的活性物测试复合电极。非工作面用环氧树脂封闭。

循环伏安测试:以饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,大面积铂片作辅助电极,MnO_2 电极作研究电极,0.5 mol·L^{-1}的硫酸盐或 1.0 mol·L^{-1}氯化物水溶液为电解质组成三电极体系。在 0～1.0 V(vs. SCE)电位范围内,以 2 mV/s 的扫描速度对测试电极作循环伏安扫描。

恒电流充放电测试:采用上述三电极体系,分别以 10 mA、50 mA 的恒电流,在 0～1.0 V(SCE)电位范围对 MnO_2 电极进行恒电流多重循环充放电实验,并准确测定 MnO_2 比容量。法拉第比电容量(C)按下式计算:

$$C = \frac{dQ}{dV} = I \times S/(dV/dt)$$

式中 I ——电流密度,mA/cm^2;

V ——电极电位,mV;

S ——电极面积,cm^2;

t ——时间,S。

2 结果与讨论

2.1 储能原理及样品的物性

超级电容器的电荷储存主要基于双电层原理和氧化还原准电容器原理[4]。双电层原理是正负离子由于静电作用在固体电极与电解质溶液相界面形成紧密电双层(EDL),使 2 个固体电极之间产生电势差,能量以电荷或浓缩电子的形式储存在电极材料的表面而实现的。理想的双电层电容与电势无关,它允许大电流快速充放电,其电容量大小与电极材料的有效比表面积大小成正比。碳基材料电容器就是利用双电层原理来储存能量。准电容器原理是指在特征电位范围,由于多孔电极表面准二维(2-D)空间发生快速、可逆、无相变的法拉第反应,并伴随着质子或 Li^+的欠电势沉积或在晶格内的"嵌脱"来实现能量的储存,其准电容值与电位有关。金属氧化物、氮化物和导电聚合物就是基于准电容原理储存能量。准电容量一般为双电层电容器的 10～100 倍以上。超级电容器大容量和高功率充放电特点正是基于这两种原理。由此可见,要制备高性能的超级电容器有 2 条途径:①不断增大材料的比表面积,从而增大双电层电容量;②不断提高电极材料的可逆法拉第反应的机率,从而提高准电容量。实际上对一种电极材料而言,2 种储能原理往往同时存在,只不过是以何种为主而已。

MnO_2 试样的 X 射线衍射谱图见图 1。

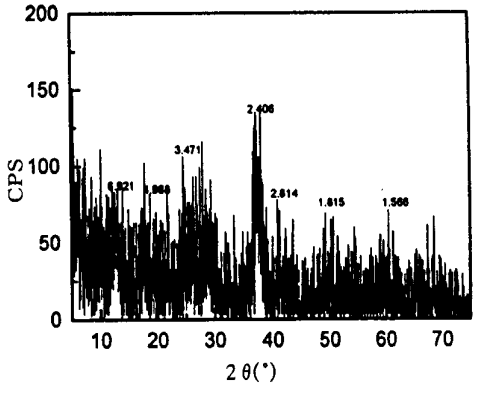

图 1 MnO_2 的 XRD 图谱

从 XRD 图可知,采用常温液相氧化法,经 110 ℃真空干燥制备的是一种含少量α晶型的水合 $MnO_2 \cdot xH_2O$ 无定型粉体,仅在 37.34°有个较强衍射峰。这是因为纳米化水合 MnO_2 本身的结晶度较低,造成衍射峰严重宽化,弱化所致。研究表明[5]无定型多孔结构比晶态结构更适用于超级电容器材料。因为无定型水合 MnO_2 能使电解液更容易进入电极材料体相,使材料的利用率可达 100 %;对晶态结构而言,电解液不容易进入到电极材料内部,质子或 Li^+只能在材料的表面发生反应,准电容反应机率大大降低,比电容量难以提高。

2.2 MnO_2 在中性电解质中的电化学特性

为了考察无定型水合 MnO_2 在中性电解质中的准电容特性,作者以 0.5 mol·L^{-1}硫酸盐溶液为电解质,在工作电位 0～1.0 V(vs. SCE)对 MnO_2 电极进行了的循环伏安扫描见图 2。

从图 2 可知:在 0～1.0 V 电位范围,没有出现受扩散控制的尖锐峰电流,而是平稳的宽

© 1995-2006 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

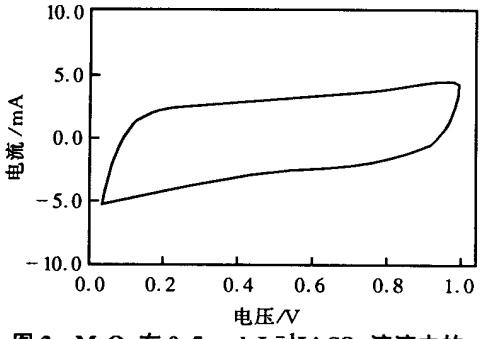

图 2　MnO_2 在 0.5 mol·L^{-1}Li_2SO_4 溶液中的循环伏安

扫描速度 2 mV/s

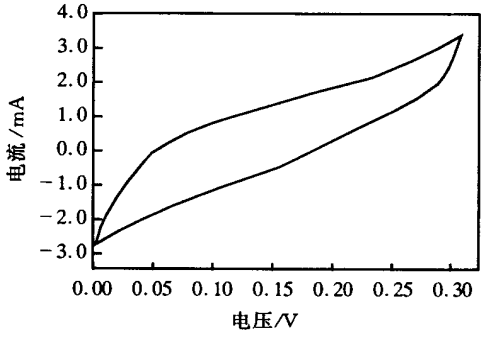

图 3　MnO_2 在 1.0 mol·L^{-1}LiCl 溶液中的循环伏安

扫描速度 2 mV/s

峰。在整个工作电位范围,阳极电流和阴极电流对电位的响应呈现比较对称的矩型,具有类似电容器的准电容特征。表明电极在此电位范围是以恒电流充放电,且可逆准电容(电流)的大小与电位有关,这是区别双电层电容的重要特征。根据热力学理论,吸附准电容(电流)的变化是基于质子或 Li^+ 在电极材料表面化学吸脱附覆盖率(θ)与电压(V)之间连续线性关系,即:

$$C_\phi = q\frac{d\theta}{dV}$$

式中　C_ϕ ——准电容量;

　　q ——充入电荷。

充放电过程中的发生的法拉第反应可表示为[6]:

$$MnOOH_n + \delta H^+ + \delta e = MnOOH_{n+\delta}$$

当 n = 0 时,δ = 1 时有:

$$MnO_2 + H^+ + e = MnOOH$$

在中性电解质中,上述过程可能还伴随着水合离子半径较小的 Li^+、K^+、Na^+ 在电极表面的快速"嵌脱"。即:

$$MnO_2 + \delta Li^+ + \delta e = Li_\delta MnO_2$$

为了考察电解质对可逆准电容工作电位的影响,作者对常见的碱金属氯化物和硫酸盐电解质进行了比较,见图 2、图 3。实验结果表明:电解液对电极材料的可逆电位范围有较大影响,MnO_2 电极材料在氯化物溶液电解质中的可逆电位窗口很窄,无应用价值。而在硫酸盐溶液电解质中,材料的可逆电位可达 0～1.0 V (vs. SCE),已接近 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 在 5M H_2SO_4 的工作电位范围。由于电容器的能量(E)与两极电压的平方(V)成正比。

$$W = \frac{1}{2}CV^2$$

可以认为,MnO_2 作为超级电容器的候选电极材料是很有应用前景的。MnO_2 电极在硫酸盐溶液中之所以比在氯化物溶液中有更宽的工作电位,作者认为可能与阴离子的水合半径以及阴离子的稳定性有关。电极界面电荷存储机理既有法拉第反应也包含双电层过程。由于 SO_4^{2-} 水合离子半径较大,有利于固/液界面形成稳定的双电层。这也是为什么常用硫酸作低电阻超级电容器的电解质的原因之一。阳离子的水合半径对电极材料的准电容器也有影响。Sarangapani[7]给出的解释是:MnO_2 具有类似 Li/TiS_2 层状嵌插电极特性,水合离子半径较小的质子或 Li^+ 在这种结构材料中可快速"吸附"与"嵌脱",有利于电极材料准电容的提高。

为了考察所制备 MnO_2 电极材料的循环寿命以及充放电强度对电极比容量的影响,作者分别以 10 mA 和 50 mA 的恒电流,以 0.5 mol·L^{-1}Li_2SO_4 溶液作电解质,在 0～1.0 V 电位范围内,对质量为 15.8 mg 的 MnO_2 电极进行了恒电流多重循环充放电实验。从图 4(a、b)可知,每个循环周期的充电与放电曲线基本对称,这一结果与循环伏安实验得到的对称矩型曲线所反映的电容特征相吻合。电极在 10 mA 和 50 mA 恒定电流下的放电容量分别为 144.1 F/g 和 140.3 F/g,可见电极在大电流作用下的工

© 1995-2006 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd.　All rights reserved.

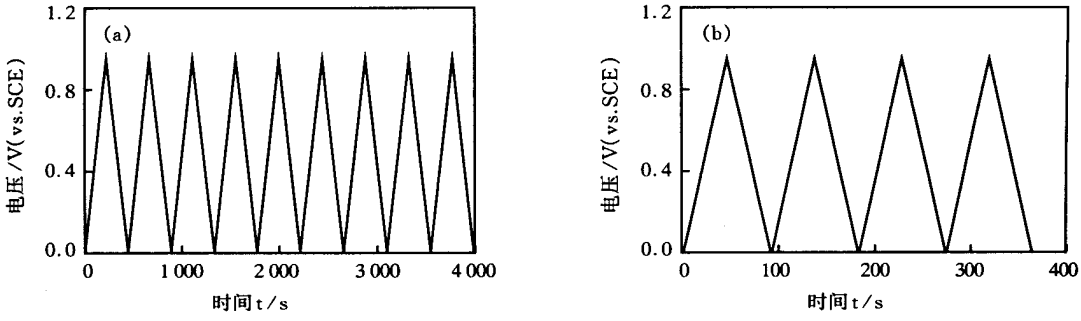

图4 MnO_2 电极恒流充放电曲线

a —10 mA;b —50 mA

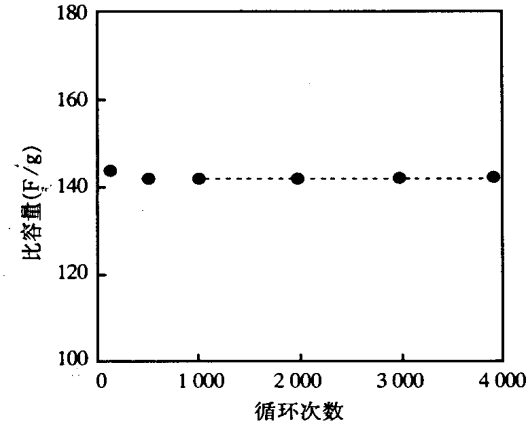

图5 MnO_2 放电比容量随循环次数变化曲线

作性能依然良好,比电容没有明显损失。

从图5可知,所制备的 MnO_2 电极材料具有较好的循环特性,循环次数可达4000次,说明电极材料所进行的法拉第反应是在快速、可逆、无相变状态中进行,基本符合超级电容器高功率充放电要求。

3 结 论

(1) 在常温水溶液体系,用 $KMnO_4$ 氧化 $Mn(Ac)_2$ 得到的 MnO_2 为水合无定型结构,该电极材料在0～1.0 V(vs. SCE)电位范围,0.5 mol·L^{-1}的中性碱金属硫酸盐水溶液电解质中具有相当好的法拉第准电容特性。

(2) 电解质对电极材料的可逆电位窗口有较大的影响,MnO_2 电极在碱金属硫酸盐水溶液电解质中比在氯化物溶液中有更宽的电位范围。

(3) 电极在10 mA和50 mA恒定电流下的放电容量分别为144.1 F/g和140.3 F/g,经4000次循环,电极比容量仍然保持良好。

参考文献:

[1] Zheng J P, Cygan P J and Jow T R, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for electrchemical Capacitors [J], J. Electrochem. Soc., 1995,142(8):2 699 - 2 703.

[2] Jow T R and Zheng J P, Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide[J], ibid, 1998,145(1):49 - 52.

[3] Hee Y L, et al. US Patent[P]. 20020036885.

[4] Conway B E, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications[M], New York: Plenum Publishers, 1999.

[5] Conway B E, Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in Electrochemical energy storage[J], J. Electrochem. Soc., 1991,138(6):1 539 - 1 548.

[6] Pang S C, et al, Novel Electrode Materials for Thin Ultracapacitors: Comparision of Electrochemical Properties of Sol - Gel - Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide[J], ibid, 2000,147(2):444 - 450.

[7] Sarangapani S, Materials for Electrochemical Capacitors: Theoretical and Experimental Constraints[J], ibid, 1996, 143(11):3 791 - 3 799.

(下转第37页)

欢迎访问中国锰业网站

Http://www.ChinaMn.com

© 1995-2006 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

由表 3 看出,浸出温度为 95 ℃,液固比为 5∶1,浸出时间为 4 h,浸出率达 93 %左右,有较高的锰回收率。得到的硫酸锰溶液经除杂处理后,产品硫酸锰的主含量 > 98 %,符合工业生产要求。

4 结　论

(1) 采用两矿法浸出低品位软锰矿制硫酸锰及其下游产品,工艺先进,技术可行,流程简单,操作方便。

(2) 试验采用的原料均为来源广、价格低的工业品,对工业装置有较强的实际指导意义,为工业上大量直接利用低品位软锰矿开辟了一条有效途径,具有较好的社会效益。

(3) 本工艺克服了软锰矿传统法生产中原料要求高,能耗高,劳动强度大,成本高,环境差的缺点,节约能源,降低了成本,有显著的经济效益。

参考文献:

[1] 袁明亮,梅贤功,庄剑鸣,等. 软锰矿两矿法选择性浸出[J]. 中国有色金属学报,1996,(3):22 - 25.

[2] 袁明亮,梅贤功,陈荩,等. 两矿法浸出软锰矿的工艺与理论[J]. 中南工业大学学报,1997,28(4):329 - 332.

[3] 杨新科,陈虎魁,郭进宝,等. 软锰矿直接还原浸取制备硫酸锰的研究[J]. 宝鸡文理学院学报,1997,2:33 - 37.

[4] 谭红翔. 氧化锰矿直接浸出制备硫酸锰的几个影响因素[J]. 中国锰业,1994,12(1):50 - 52.

[5] 杜冬云,刘建平,廖世军,等. 湿法生产硫酸锰中的几个化学问题[J]. 中国锰业,1994,12(5):29 - 31.

[6] 罗天盛,韦运县. 氧化锰化学浸出新工艺的研究[J]. 中国锰业,1998,16(3):37 - 39.

[7] 宋雄. 重视锰矿资源勘察与管理,保证锰业稳步发展[J]. 中国锰业,2003,21(2):1 - 8.

A Study on the two-ores Method of Leaching Low Grade Pyrolusite

HE Zhou-chu, PENG Ai-guo, ZHENG Xian-fu, YU Chang-yan, LIU Yu-ling
(Hunan Research Institute of Chemical Industry, Functional Material Department, Hunan Changsha 410007, China)

Abstract: This paper introduce the react mechanism and technology conditions of the two-ores method with low grade pyrolusite. On the appropriate technology conditions, utilize the pyrite and sulfuric acid direct reducing leaching low grade pyrolusite which the manganese content is approximately 25 %, the leaching ratio is above 93 %. This technology has some advanstages, such as saving energy, low production cost, strong practicability, high recovery of Mn, and break a new route for utilization of the low grade pyrolusite.

Key words: two-ores method; pyrolusite; manganese sulfate; technology study

(上接第 34 页)

Electrochemical Performance of Manganese Dioxide for Supercapacitors Materials with Neutral Aqueous Electrolyte

WEN Jian-guo, ZHOU Zheng-tao
(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydrous manganese dioxide ($MnO_2 \cdot xH_2O$) used as supercapacitors materials were synthesized by high temperature liquid-state oxidation, and its stricture and electrochemical performance were characterized by X-ray diffraction, cyclic voltammetry and chronopotentiomtry. The results showed that the hydrous manganese possessed amorphous stricture and wider potential window around 0～1.0 V (vs. SCE) in sulphate aqueous than in chloride. Optimized samples exhibited specific capacitance values of 144.1 F/g with excellent pseudocapacity and cyclability in sulphate aqueous.

Key words: manganese oxide; supercapacitors; electrochemical performance; neutral electrolyte

© 1995-2006 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.