

MnO₂的制备及其在电化学电容器中的应用

唐致远, 耿新, 王占良, 徐国祥

(天津大学化工学院应用化学系, 天津 300072)

摘要:在不同的pH值下,以KMnO₄氧化Mn(NO₃)₂分别合成2种化学MnO₂.晶体结构和晶型经X射线衍射仪和X射线扫描电镜检测表明pH值对晶体形成有一定的影响.在-0.3~0.6V(相对Hg/HgO电极电位)范围用循环伏安法研究两种材料的电化学性能,结果显示它们具有静电电容特征.活性炭作为对电极组成混合型电化学电容器与MnO₂相同电极对称型电化学电容器相比,工作电压窗口和比电容都得到了提高.恒流充放电显示,对称结构电极比电容分别为262和302F/g;不对称结构电极比电容为348和342F/g,具有较好的大电流放电能力和循环寿命.

关键词: MnO₂; 电化学电容器; 准电容

中图分类号: TM535

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2003)04-0351-05

1 前言

由于在移动通讯、动力支持和环保型电动汽车中的潜在应用,电化学电容器近年受到极大的重视^[1],它具有比二次电池更高的比功率,比静电电容器更高的比能量特性.电化学电容器由正极、负极、隔膜和电解液构成,其中电极材料包括各种类型炭电极、金属氧化物和导电聚合物^[2-4].由炭材料作为电容器电极材料是利用电解液与电极界面间形成的双电层存储能量,可得到的比电容为120和280F/g(分别在水溶液和有机电解液中),具有成本低的优点,但整体电容器的内阻较大且易受腐蚀而使电容器的性能恶化.

金属氧化物作为电容器的电极材料主要是利用自身的氧化还原反应获得准电容,具有比炭材料更高的比电容.水合氧化钨的比电容可达720F/g,但其价格昂贵且对环境有污染而无法实现商品化.由于钴、镍、锰的氧化物具有与RuO₂相似的性质,它们的价格低廉且资源丰富,因此倍受国内外研究人员的关注.目前这些氧化物的制备方法多采用溶胶-凝胶法和电化学沉积法,但这些方法制备条件较为苛刻,不利于大量生产^[5,6].MnO₂在电化学电容器中的应用研究已有采用溶胶-凝胶法和KMnO₄热分解法制备^[7,8],它们在中性电解液中的工作电压范围为0.0~0.9V(相对饱和甘汞电极),溶胶-凝胶法制得的MnO₂可达698F/g的质量比电容,但集流体单位面积活性物质质量太少,只有1.05μg/cm²,导致体积比电容很小,仅有7.3×10⁻⁴F/cm²^[7],难以在实际中应用.本文在不同的pH值下,以液相法制备MnO₂,讨论pH值对MnO₂形成的影响.组装两种类型电容器(对称型和混合型),研究了不同类型电容器电化学性能、发生氧化还原反应的机理以及大电流放电性能,其中混合型电容器优于对称型是提高金属氧化物电化学性能的一个研究方向.

2 实验

MnO₂的制备: KMnO₄配制为0.17mol/L溶液.另取液态Mn(NO₃)₂(50%,ω)按2:3(摩尔比)以2ml/min的速度,在碱性条件下逐滴加到KMnO₄溶液中,反应过程根据酸度计显示的pH值,通过加入0.1mol/LNH₃·H₂O溶液调节体系pH在10.5±0.2范围,强烈搅拌反应12h,最后用蒸馏水抽

滤洗涤至溶液 pH=7, 于 120°C 温度下真空干燥, 得样品 A. 另将两者按上述摩尔比, 将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 缓慢加入 KMnO_4 溶液中, 酸度计显示 pH 值由 6.54 很快降到 2.00 左右并稳定保持, 强烈搅拌反应 12 h. 用蒸馏水洗涤抽滤至溶液 pH=7, 于 120°C 真空干燥, 得样品 B.

工作电极由 MnO_2 :乙炔黑:PTFE(聚四氟乙烯)=80:15:5(质量比)组成, 超声混合均匀涂于泡沫镍 (9 cm^2) 上, 以 10 MPa 压力压成薄片, 在 1 mol/L KOH 溶液中真空浸泡 6 h. 电化学电容器对电极分别采用 MnO_2 (对称结构, 对称型电容器)和活性炭(不对称结构, 混合型电容器).

实验所用试剂均为试剂纯. 测试仪器为日本理学 D/MAX X 射线衍射仪, PhilipsX-ESEM X 射线扫描电镜; 循环伏安和恒流充放电实验在美国 Maccor 1500 电池测试仪上进行, 循环伏安采用三电极体系, 工作电极、对电极和参比电极分别是 MnO_2 、铂片和 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液; 恒流充放电采用两电极体系.

3 结果与讨论

3.1 材料特征-晶型和晶貌

由图 1 可见, 两种材料存在着明显的差别. 图 1(a)三强峰衍射角 $2\theta=12.38, 36.68, 66.11^\circ$, 由谱图的 JCPDS 卡片推测图 1(a)晶体结构有 $\alpha\text{-MnOOH}$ 存在; 图 1(b)不存在(001)面, 三强峰衍射角 $2\theta=37.10, 54.95, 66.50^\circ$, 由谱图的 JCPDS 卡片确知图 1(b)晶体结构为 $\varepsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$. 两样品的结晶不完整, 均存在晶体缺陷, 尤其是 $\varepsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的氧化度小于 2, 存在明显的缺氧空位, 即发生氧化还原反应的活性点多.

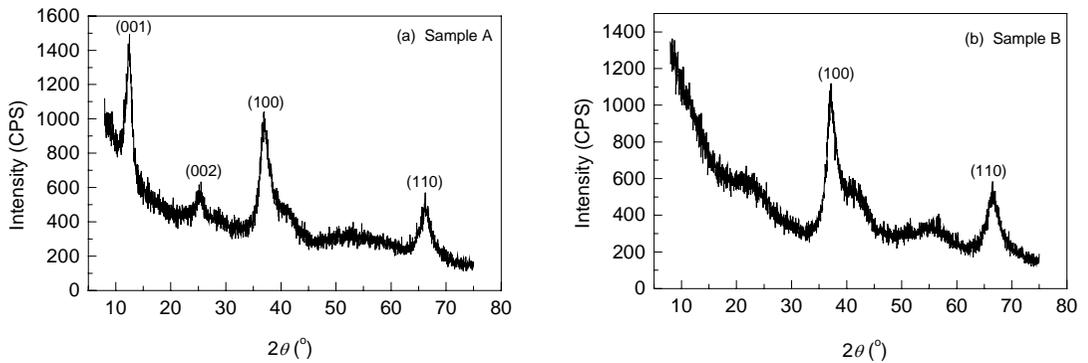


图 1 样品 A 和 B 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of samples A and B

两样品 XRD 测试结果的差别是由制备条件 pH 值不同造成的. B 样品合成过程可由化学反应式(1)说明, 溶液由中性起始, 在实验过程用酸度计监视 pH 值的变化时发现, 随着缓慢地将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入 KMnO_4 中, 几滴反应后 pH 值达到 2 并基本保持稳定, 即此氧化还原反应实际上是在酸性条件下进行, 得到的 MnO_2 同时被生成的稀硝酸氧化.

A 样品制备时控制 $\text{pH}=10.5\pm 0.2$, 是在碱性条件下进行, 有如下反应:



在碱性条件下, 标准电势 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 0.588 \text{ V}$, $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2} = -0.05 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2} = -0.10 \text{ V}^{[9]}$.

由标准电势值可知,在溶液中有可能将 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化为 MnO_2 或 $\text{Mn}(\text{OH})_3$,或两种共存. 由图 1(a) 可见,第 2 和第 3 强峰的衍射角与图 1(b) 的第 1 和第 2 强峰的衍射角很接近,同时图 1(a) 的第 1 强峰在图 1(b) 中又未出现,由此可断定图 1(a) 物相分析有可能是两种物质的混合物,即 MnO_2 和 MnOOH 的共生物. SEM 照片显示两样品粒径均在 110 nm 左右.

3.2 材料循环伏安特性

由图 2(a) 和 2(b) 可知,两样品具有静电电容器的特征,循环伏安曲线呈近似矩形,循环伏安特性较接近. 在相同的线性扫描速度下,样品 B 比 A 具有更大的充放电电流和电容,其氧化峰比 A 样品更明显,峰电流更大,说明 MnOOH 的电化学活性比 MnO_2 的差.

图 2(c) 为活性炭线性扫描曲线,在 $-0.50 \sim +0.30$ V 电位范围内具有较好的电容特性,活性炭做负极与 MnO_2 组成混合型电容器可提高工作电压. 对称型电容器工作电压窗口可达 0.7 V,混合型电容器工作电压窗口达到 0.9 V 以上.

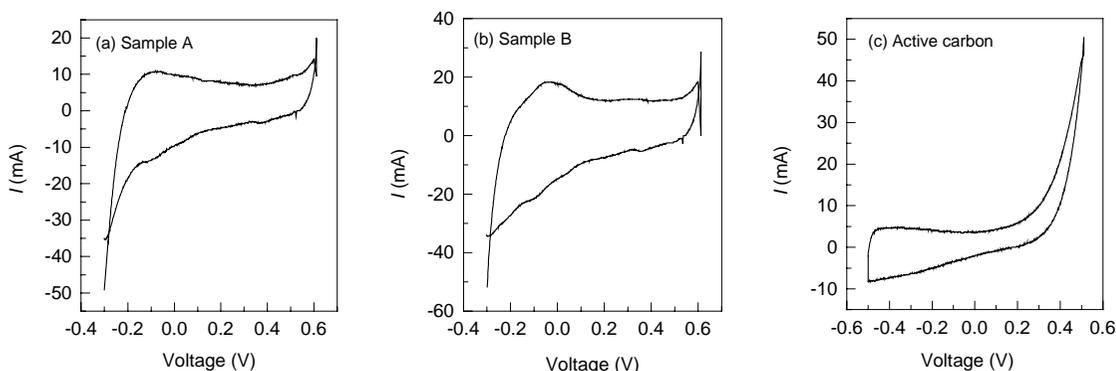


图 2 样品 A, B 及活性炭循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammeteries of samples A, B and active carbon (scan rate 1 mV/s, vs. Hg/HgO electrode)

3.3 恒流充放电特性

两样品以不同电流充放电曲线见图 3, 电化学电容器的结构 1[#], 2[#] 分别是 A 样品对称型和混合型, 3[#], 4[#] 分别是 B 样品对称型和混合型.

由图 3(a) 可知,在以电流密度 62.5 mA/g 进行充放电时, B 样品比 A 样品具有更高的比电容; 同一样品混合型比对称型电容器具有更高比电容,对 A 样品表现得较为明显. 而 B 样品则在轻负荷放电时对称型和混合型的比电容相近,这是由于小电流充放电时,质子的嵌入/嵌出速度影响小,有更多的活性物参与氧化还原反应,质子不仅与电极表面的 MnO_2 反应,而且也扩散进入 MnO_2 晶体的内部,使得 MnO_2 的利用率较高. 由图 2(c) 可知,以活性炭作为电容器的负极,工作电压窗口比相同电极的略宽一些,从而在电极与电解液界面间积累的电荷以及氧化还原反应的法拉第电量都会增加,最终提高了混合型的比电容;另一方面,对两样品的 XRD 谱图物相分析确知, A 样品为 MnOOH 与 $\epsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, B 样品是 $\epsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 存在明显的缺氧空位, 有较多的发生氧化还原反应的活性点,也就有更多的活性物同时参与反应,即活性物有较高的利用率,这也使得 $\epsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 比 MnOOH 具有更好的电化学活性,有利于获得更高的比电容.

由图 3(b) 可见,当以电流密度 500 mA/g 进行充放电时, 4 个电容器电极都出现极化现象,其中 A 样品比 B 样品更大一些,这是由电极材料本身性质决定的. 因为 MnO_2 属于半导体材料,导电性差,当以重负荷进行充放电时,质子的嵌入/嵌出速度对氧化还原反应有较大的影响,电子的

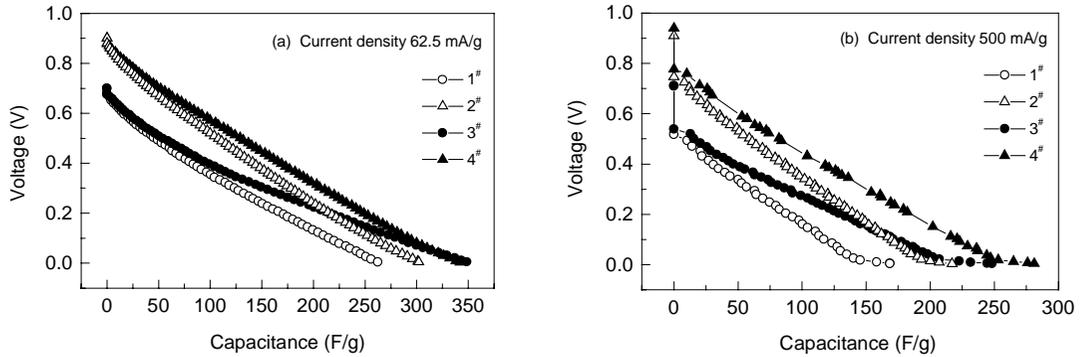
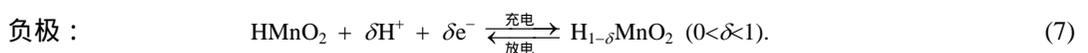
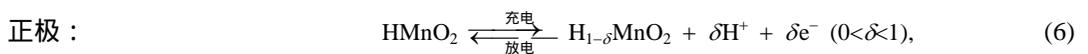
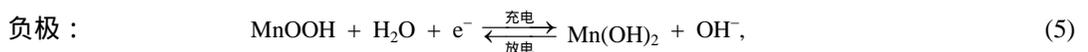
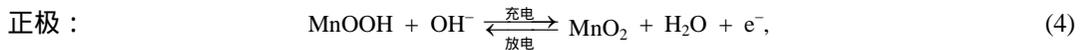


图3 充放电曲线

Fig.3 Charge-discharge curves of capacitor samples

传递速度大于电化学反应速度和质子的扩散速度,反应主要在电极表面进行,这都增大了电极的内阻,导致部分电压降消耗在电极本身内阻上.此外,B样品中锰的价态不是整数+4,因此 MnO_2 并不是按照化学计量电子数发生氧化还原反应,随着氧化还原反应的进行,活性点高的晶体更有利于反应的进行,导致会不断有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 生成,并覆着在 MnO_2 的晶体表面,使电极本身的导电性进一步降低.混合型工作电压提高使得在电极的表面聚集更多的电荷以及获得更多的法拉第电量,这些因素使得混合型的比电容高于对称型电容器的比电容.以 500 mA/g 电流密度放电,电容器仍有较高的放电比电容,说明它们具有大电流放电性能.尽管样品A,B的质量比电容低于溶胶-凝胶法^[7]制备的 MnO_2 ,但它们的体积比电容远大于后者,其中4#样品最高,可达到 2.5 F/cm^2 .

MnO_2 大多是一种非理想配比的化合物,其氧化程度(最高可达1.98)和含水量是可变的,因此 MnO_2 的类型繁多,共有五大类 MnO_2 主晶及二十余种次品^[10].大多数由化学方法或电化学方法制得的样品一般为混合晶型. MnO_2 在电化学电容器中发生氧化还原反应的机理,有一种观点认为是质子理论,即在固体-溶液界面发生的第一步反应是水(包括 MnO_2 的结合水和电解液中的水)分解($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)以及质子进入晶格,并在晶格中形成 $\text{OH}^- (\text{O}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-)$,随后,再由 OH^- 分解形成的 H^+ 从 OH^- 位置跃入临近的 O^{2-} 位置上.由于质子在 MnO_2 晶格间的跃迁,使电极与电解液界面间及 MnO_2 的体相中不断有 H^+ 与 O^{2-} 结合而形成 OH^- ,这样 MnO_2 进行氧化还原反应的物种形式实际为 HMnO_2 ,这与 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的机理类似^[3],而与 MnOOH 完全不同,它们的反应机理如下:



由式(4)~(7)可知,经过多次充放电后电容器的负极会有一部分电极材料还原为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,它是不可逆还原产物,不能再氧化为 Mn^{3+} .还原产物包覆在晶体的表面,对其它活性物的氧化还原反应的进行也起到一定的阻碍作用,从而对充放电的容量和循环性有影响,出现容量衰减的情况.

3.4 循环性

由图4可知,随循环次数增加,4个电化学电容器的比电容都出现衰减.这是由于随着氧化还原反应进行,不断有不可逆产物 MnO_2 生成,使可利用的活性物的量不断减少和电极的内阻逐渐

增大,引起比电容逐渐降低。在 500 mA/g 电流密度循环 1000 次充放电后,4 个电容器比电容衰减较大,1[#]~4[#]分别衰减了 22%, 20%, 34%和 26%,说明重负荷放电对电极材料循环性影响较大。

4 结论

(1) 在不同的 pH 值条件下,用 KMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 制备了 A(MnOOH 和 MnO_2 共生物)及 B($\varepsilon\text{-MnO}_{1.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$)两种电极材料。

(2) 分别使用 MnO_2 和活性炭作为对电极组成对称型和混合型两种类型的电化学电容器。混合型可获得高于对称型电容器的比电容,电流密度 62.5 mA/g 时比电容最高可达 342 F/g

(3) 以电流密度 500 mA/g 循环 1000 次后,混合型电容器的比电容最高仍保有 281 F/g。

参考文献:

- [1] Conway B E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1539-1548.
- [2] Frackowiak E, Beguin F. Carbon Material for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors [J]. Carbon, 2001, 39: 937-950.
- [3] Zheng J P, Huang J, Jow T R. The Limitation of Energy Density for Electrochemical Capacitors [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(6): 2026-2031.
- [4] Rudge A, Raistrick I, Gottesfeld S, et al. A Study of the Electrochemical Properties of Conducting Polymers for Application in Electrochemical Capacitors [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(2): 273-287.
- [5] Lin C, Ritter J A, Popov B N. Characterization of Sol-Gel-derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(2): 4097-4103.
- [6] Liu K C, Anderson M A. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(1): 124-130.
- [7] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W, et al. Novel Electrode Materials for Thin-film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-derived and Electrodeposited Manganese Dioxide [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(2): 444-450.
- [8] Lee H Y, Manivannan V, Goodenough J B. Electrochemical Capacitors with KCl Electrolyte [J]. C. R. Acad. Sci. Paris, 1999, 2(2): 565-577.
- [9] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学, 第三版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 759-768.
- [10] Kozawa A. 二氧化锰手册 [M]. 夏熙译. 成都: 四川科技出版社, 1994. 79-80.

Preparation and Application of MnO_2 in Electrochemical Capacitors

TANG Zhi-yuan, GENG Xin, WANG Zhan-liang, XU Guo-xiang

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Two chemical manganese oxides were synthesized by oxidation of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ salts with KMnO_4 under different pH values. The crystal structure and crystal pattern were characterized by mean of X-ray diffraction and X-ray scan microscope, which demonstrated that pH values determined the formation of crystal structure. The electrochemical performance of the two materials was studied by cycling voltammetry in the range $-0.3\sim 0.6$ V (Hg/HgO), which indicated their capacitive behaviors. Comparison of capacitor with activated carbon as electrode material constructing asymmetric configuration to that with MnO_2 constructing symmetric configuration, showed that both working voltage and specific capacitance of hybrid capacitors were increased. Galvanostatic charge/discharge indicated that the specific capacitance of symmetry structure of electrochemical capacitor were 262 and 302 F/g, respectively, and those of asymmetry structure of electrochemical capacitor were 348 and 342 F/g, respectively. These materials possess better capability of high current discharge and cyclicality.

Key words: manganese dioxide; electrochemical capacitors; pseudocapacitance

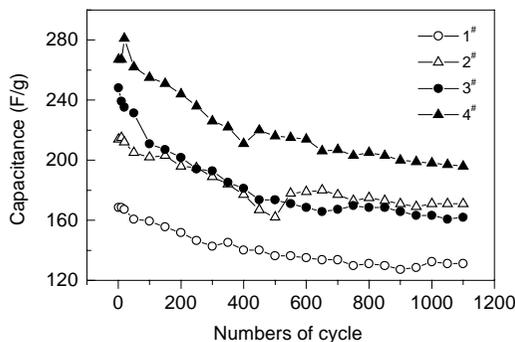


图 4 电流密度 500 mA/g 时的循环性
Fig.4 Cycling stability at current density 500 mA/g