

DOI: 10.13208/j.electrochem.150408

Artical ID:1006-3471(2015)04-0393-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 393-398

Http://electrochem.xmu.edu.cn

四种晶型 MnO_2 超级电容器电极材料的电化学性能研究

危震坤*, 华小珍, 肖 可, 周贤良, 叶志国

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 310063)

摘要: 用尽量简便的方法制备出 δ 、 α 、 β 及 γ 型 4 种 MnO_2 粉末. 通过 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FSEM)、热重分析 (TGA) 与比表面积测试 (BET) 等方法对样品粉末性质进行分析, 并对 4 种不同粉末制成的电极进行循环伏安、恒流充放电及稳定性测试. 结果表明, 4 种 MnO_2 都具有良好的电容特性, 其中 α - MnO_2 具有最高的比表面积与孔隙率, 故其电极比容量最高, 但其大电流放电时的倍率特性较差. 其余 3 种 MnO_2 比表面积相当, 而 β - MnO_2 虽然比容量较低, 但其简单的孔隙结构使其拥有最好的倍率特性与稳定性.

关键词: 超级电容器; 二氧化锰; 晶型; 循环伏安; 恒流充放电

中图分类号: O646

文献标识码: A

超级电容器是近年兴起的一种新型储能元件, 可在较短的时间内以大电流充放电, 从而提高自身的功率密度, 同时其能量密度远高于传统电容器^[1]. 这种优良的综合性能使超级电容器成为近年来的一个热点研究领域.

1999 年, Goodenough 等^[2]首先发现了 MnO_2 的赝电容行为. 此后, MnO_2 因其资源丰富、价格低廉等特点, 在超级电容器上的应用得到迅速推广. 然而, 影响 MnO_2 电容性能的因素较多, 如晶型、表面形态、比表面积等. 由于 MnO_2 的晶型结构比较复杂, 存在 5 种主晶及 30 余种次晶^[3-5], 发生晶型转变时, 二氧化锰的微观结构会不可避免地发生变化, 从而产生表面形态或表面积上的区别, 所以晶型是影响 MnO_2 电容性能的本征因素之一^[6-9]. 本文采用不同方法制备出 4 种不同晶型的 MnO_2 粉末, 在式样制备中尽量简化工艺, 不向反应体系中添加表面活性剂或对前驱体进行处理以增大比表面积, 以不同晶型的二氧化锰为原料制备出超级电容器电极, 并研究了不同晶型电极材料的物相组成、孔隙状况、电化学性能及稳定性^[10]. 由于 MnO_2 的制备手段十分丰富, 样品制作过程中不同工艺参数均会导致电极性能的变化, 故作者旨在比较

本文制备的 4 种常见晶型 MnO_2 的电化学性能, 具有一定的参考价值.

1 实 验

1.1 粉末试样的制备

δ - MnO_2 : 配制 200 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 磁力搅拌过程中向其加入 100 mL 浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶液, 将所得棕黑色产物用去离子水反复清洗产物至中性, 80°C 下真空干燥 5 h, 研磨后得待测粉末.

α - MnO_2 : 配制 100 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 在搅拌状态下缓慢加入到 100 mL 浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液中, 反应后取沉淀物用去离子水清洗, 并 140°C 水热反应 4 h, 所得产物经过滤清洗后 80°C 真空干燥 5 h, 研磨后制得待测粉末.

β - MnO_2 : 以钛板作为基体, 以 MnSO_4 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液作为电解液, 然后以 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度电沉积 24 h. 将钛板表面沉积的 MnO_2 剥落, 在蒸馏水中清洗, 干燥后 400°C 煅烧 3 h, 再利用球磨机球磨 10 h 制成粉体, 得待测粉末.

γ - MnO_2 : 工艺与 β - MnO_2 基本一致, 区别在于去除了 400°C 煅烧过程.

1.2 样品物理性能表征

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (铜靶 K_{α} 辐射, 石墨单色器滤波, 扫描步长为 0.02° , 衍射角范围为 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$) 进行物相分析; 使用 FEI Quanta200F 型扫描电子显微镜观测二氧化锰的微观形貌, 由于粉末的导电性不佳, 观测前对试样进行喷金处理; 使用日本 BEL 公司的 BELSORP-mini II 型比表面积和孔径测定仪测试样品的比表面积及孔隙分布。

1.3 电化学性能与稳定性测试

将不同晶型的 MnO_2 粉末样品作为电极活性材料, 混合乙炔黑作为导电剂, PTFE 为黏结剂, 三者以质量比 75:20:5 混合少量去离子水调成浆料, 并使用辊压机将浆料压在 80 目的不锈钢网上, 电极面积 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$, 于 60°C 下真空干燥 8 h 后称重测量。

电化学测试使用常规的三电极系统, 将上述制得的电极作为研究电极, 铂片和饱和甘汞(SCE)电极分别作为辅助和参比电极, 电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液, 测试前将待测电极于电解液中静置 5 h。循环伏安、恒流充放电与交流阻抗测试均使用上海辰华公司 CHI660C 电化学工作站; 稳定性测试采用商用活性炭(AC)作为非对称混合型超级电容器的负极, 以不同晶型 MnO_2 电极为非对称混合型超级电容器的正极, 共同组装成水系混合型超级电容器单体, 在 Arbin BT2000 电池测试设备上恒流充放电测试。

2 结果与分析

2.1 试样 XRD 测试

图 1 是用不同方法制备的 MnO_2 试样的 XRD 图谱。从图 1 中 a 谱线可以看出, 粉末波形杂乱, 衍射峰宽化严重, 推断为结晶度较差的 $\delta\text{-MnO}_2$ 粉末。其余 3 种粉末的衍射峰较为明显, 对照标准卡片可分别确定每个峰所对应的晶面, 说明分别对应的晶型为 α 型、 β 型及 γ 型。

2.2 样品的形貌分析

图 2 是 4 种粉末的 FSEM 照片, 从图 2 中可以清楚地看到 4 种不同晶型的 MnO_2 粉末的微观形貌。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉末呈现出絮状形态, 其结构更为蓬松并有明显的纳米线状形貌。其余 3 种粉末的结构相较于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 更为紧密, 其中 $\delta\text{-MnO}_2$ 粉末的表面粒状结构比 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 细小, 排列也

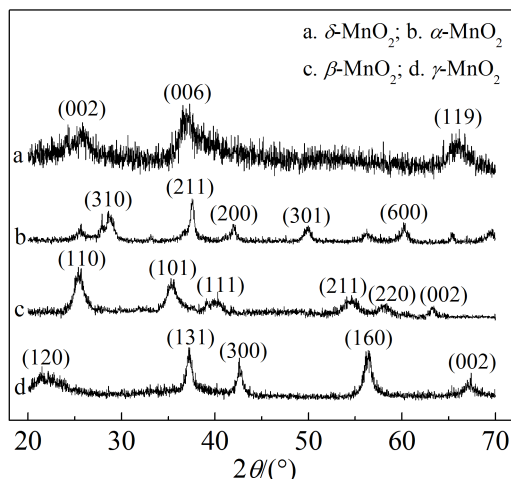


图 1 4 种 MnO_2 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of different as-prepared MnO_2 samples

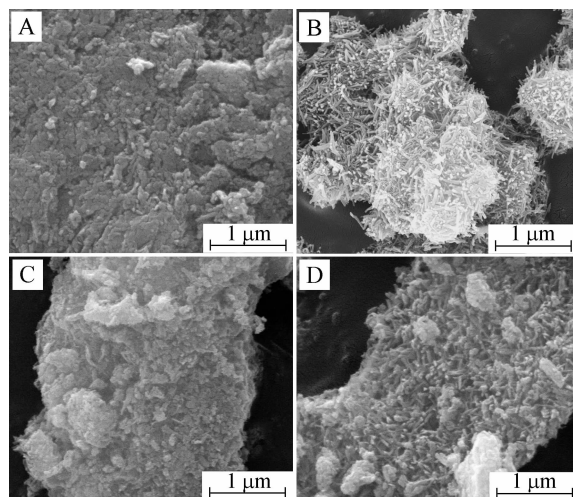


图 2 不同晶型二氧化锰的 SEM 图像 A. $\delta\text{-MnO}_2$; B. $\alpha\text{-MnO}_2$; C. $\beta\text{-MnO}_2$; D. $\gamma\text{-MnO}_2$

Fig. 2 FESEM images of different MnO_2 samples A. $\delta\text{-MnO}_2$; B. $\alpha\text{-MnO}_2$; C. $\beta\text{-MnO}_2$; D. $\gamma\text{-MnO}_2$

更紧密, $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 两种粉末的形貌较为相似, 均由大小不一的纳米片堆积而成。

2.3 样品的 TGA 测试分析

图 3 是 4 种不同晶型 MnO_2 的 TGA 曲线, 4 种粉末在 550°C 左右突然失重是由于 MnO_2 失氧转化为 Mn_2O_3 , 而 500°C 以下质量的缺失则主要是晶体内部结晶水的挥发造成。从图 3 中可以看出, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的结晶水含量明显高于其余 3 种 MnO_2 , 其 TGA 曲线在 250°C 左右的斜率突变表明可能在结晶水丢失过程中产生了晶体结构的转

变(如内部隧道结构的坍塌),故 $\alpha\text{-MnO}_2$ 较其余 3 种粉末的晶体结构更为复杂. 失重率第二高的为 $\delta\text{-MnO}_2$, 其次为 $\gamma\text{-MnO}_2$. 结晶水含量最低的晶型为 $\beta\text{-MnO}_2$, 说明其内部结构较其余 3 种更加稳定.

2.4 样品的孔径分布测试分析

图 4、图 5 分别是 4 种粉末的氮气吸附-脱附

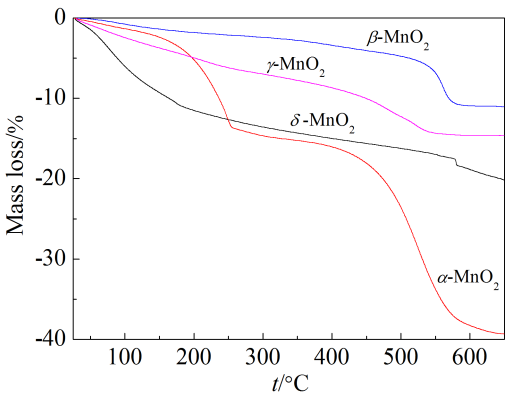


图 3 不同晶型 MnO_2 的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of different MnO_2 samples

等温线和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线. 4 种粉末的 BET 表面积分别为 21.4、72.7、19.4、20.9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 结合两图可见, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的表面积、孔隙分布范围及孔容量皆明显优于其余 3 种晶型的 MnO_2 , 其吸附类型也偏向于介孔(孔径大于 2 nm, 小于 50 nm)吸附^[1], 有利于电解液离子的传输, 理论上其比容量最高. $\beta\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 则主要以微孔吸附为主, 且孔隙含量极少, 故其比容量较低.

2.5 电化学性能测试

1) 循环伏安测试分析

图 6 为不同晶型 MnO_2 的循环伏安曲线, 使用的扫描速率分别为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 由图 6A 可见, 各循环伏安曲线在所扫描的电位区内有着明显的矩形特征, 为明显的电容特性. 从图 6B 中可以清晰地看出, 各电极在循环伏安阳极过程初始阶段响应电流到达稳态的速率不同, 速率为 $\beta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2$, 响应电流达到稳态越快, 表明电极内阻越低, $\beta\text{-MnO}_2$ 有着最佳

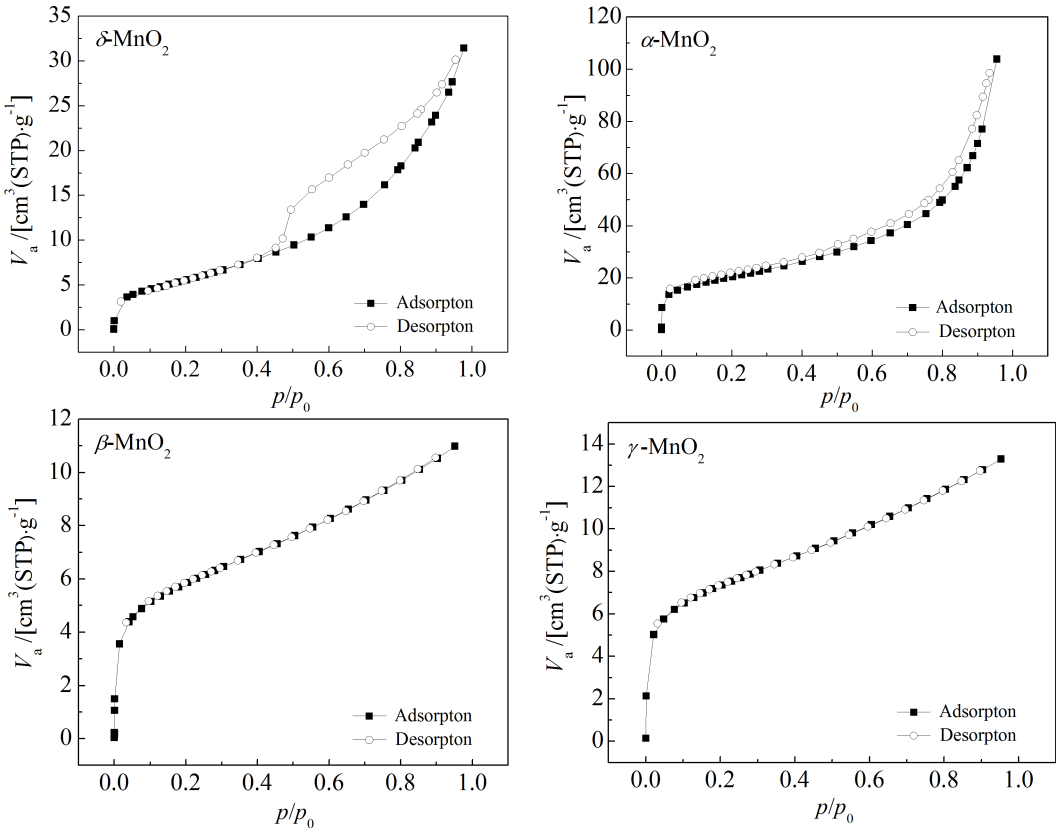


图 4 4 种 MnO_2 样品的氮气吸附-脱附等温曲线
Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isothermal curves of different MnO_2 powders

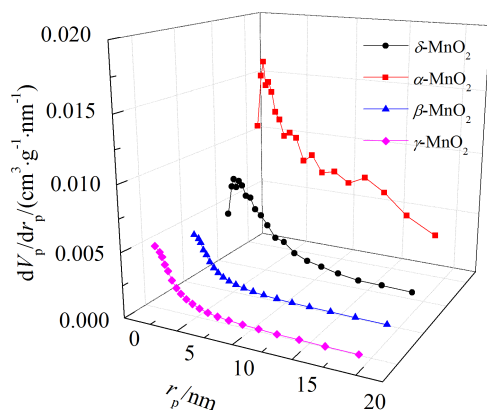


图 5 4 种 MnO₂ 样品的 BJH 曲线

Fig. 5 BJH pore-size distributions of different MnO₂ powders

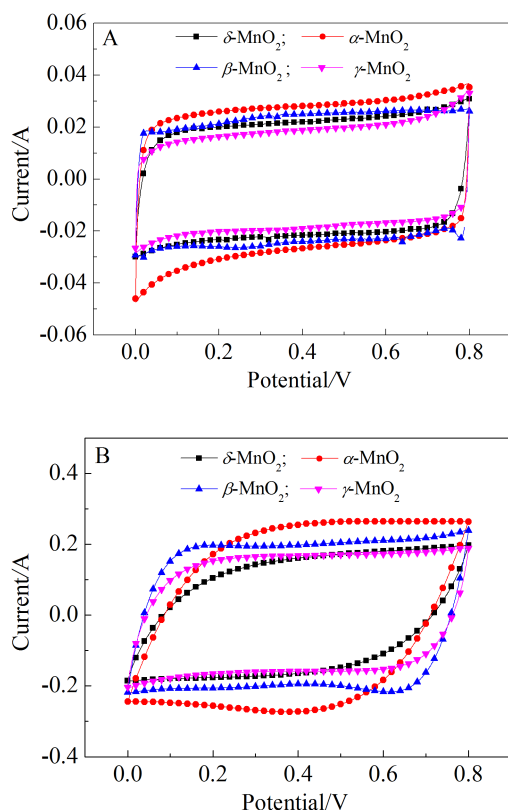


图 6 不同晶型 MnO₂ 电极的循环伏安曲线 A. 5 mV·s⁻¹; B. 50 mV·s⁻¹

Fig. 6 CV curves for different crystal structures of MnO₂
A. 5 mV·s⁻¹; B. 50 mV·s⁻¹

的矩形特征,电容特性最好.同时,在该扫描速率下,各电极的响应电流表征着电极容量的大小,根据公式:

$$C = \frac{S}{2v \cdot m \cdot \Delta U} = \frac{\int IdU}{2v \cdot m \cdot \Delta U}$$

式中, S 为循环伏安曲线所围成矩形的积分面积, I 为响应电流(A), v 为电极测试的扫描速率(V·s⁻¹), m 为活性物质的质量(g), ΔU 为电极的扫描电位区间(V). 可计算出各电极容量,其规律为 α -MnO₂ > β -MnO₂ > δ -MnO₂ > γ -MnO₂, 对应的比容量分别为 136.1、117.9、105.4、93.4 F·g⁻¹.

加大循环伏安测试的扫描速率可以看出电极的倍率特性与电阻大小,比较图 6A、B 可见,随着循环伏安扫描速率的增大,各晶型 MnO₂ 电极的循环伏安曲线都不同程度地偏离了矩形,导致电极的容量有所衰减,不同晶型 MnO₂ 制备的电极在大扫描速率下容量衰减量不同,各电极的倍率特性也有所差异.其中, δ -MnO₂ 与 α -MnO₂ 电极的循环伏安曲线矩形特征偏离较大,电极的倍率特性相对更差.图 7 则是 4 种 MnO₂ 电极在不同扫描速率下的比容量曲线,4 种电极中 δ -MnO₂ 电极的倍率特性最差,而 β -MnO₂ 的电容保持能力最强.

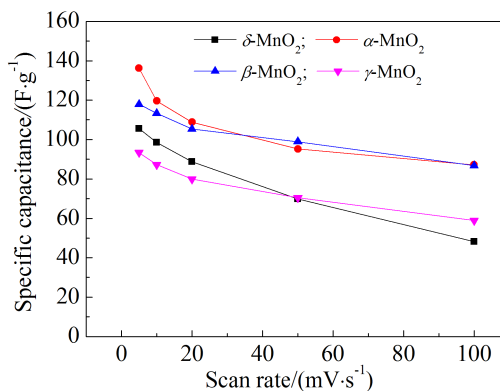


图 7 不同晶型 MnO₂ 电极比容量与扫描速率的关系图

Fig. 7 Specific capacity-scanning rate curves for different crystal structures of MnO₂ electrodes

2) 恒流充放电测试分析

图 8 为不同晶型 MnO₂ 电极在 5 mA 下的恒流充放电曲线. 由于电容器内阻及附加电极反应的存在,实际所测试的充电或放电曲线相比理想曲线会发生一定的弯曲. 由图 8 可见,各电极恒流充放电曲线的充电和放电过程呈现良好的对称性,表明电极充放电效率高,电极充放电过程中电荷耗损少. 各电极的放电曲线呈现出良好的线性

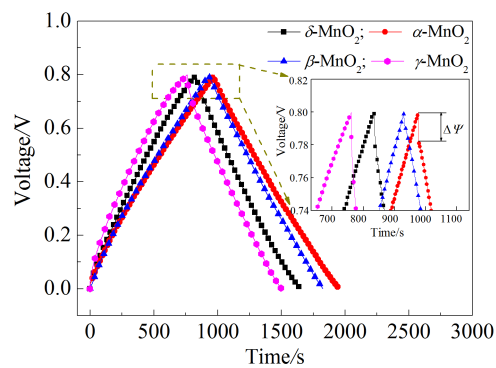


图 8 不同晶型 MnO₂ 在 5 mA 下的恒流充放电曲线
Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves for different crystal structures of MnO₂ at 5 mA

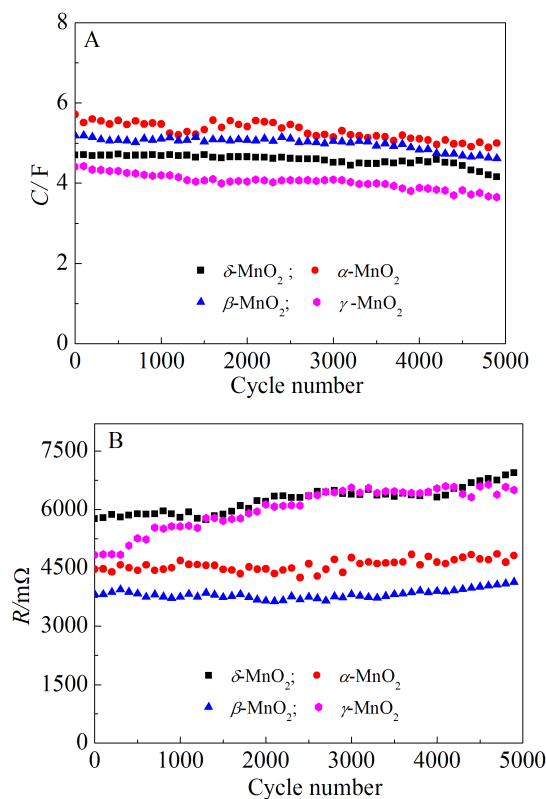


图 9 不同晶型 MnO₂ 电极所制备单体的稳定性曲线
A. 容量稳定曲线; B. 电阻稳定曲线
Fig. 9 Cycle performance curves for different crystal structures of MnO₂ electrodes
A. Capacity stability; B. Resistance stability

特征,各电位区间曲线的斜率变化不大,表明电极在各电压区间所储存的电荷量基本相同. 据电极放电初始阶段的压降 $\Delta\psi$ 可以看出电极等效串联电阻的大小,计算公式为 $R_{\text{ESR}} = \frac{\Delta\psi}{I}$, 计算可知各

电极等效串联内阻的大小分布为 $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 \approx \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$, 与循环伏安测试结果基本吻合.

3) 充放电稳定性测试

图 9A、B 分别是 4 种 MnO₂ 单体电容器在 5000 次循环内的容量与电阻变化曲线. 由图 9 可见,随着循环次数的增加,各单体的容量有所衰减,内阻也随之增大. 其中, $\beta\text{-MnO}_2$ 电极所制备混合超级电容器单体容量与内阻随着循环次数的增加波动较小,单体的稳定性较好.

从以上数据可以看出,大表面积与优孔隙分布使 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的容量最大, $\delta\text{-MnO}_2$ 较 $\beta\text{-MnO}_2$ 拥有更好的孔隙结构,但其较高的结晶水含量加大了电极电阻并降低了电极稳定性. 可见,在比表面积相当的情况下, $\beta\text{-MnO}_2$ 的倍率性能优于 $\delta\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$.

3 结 论

本文采用较为简洁的工艺制备出 4 种不同晶型的 MnO₂, 通过测试其电容性能, 得到以下结论.

1) MnO₂ 中结晶水的含量会影响晶体粉末的比表面积与孔隙分布, 本文 4 种工艺制得 4 种晶型的 MnO₂ 都具有较好的电容特性.

2) 本文中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的表面积与孔隙率最高, 故其比容量最高. 其余 3 种粉末在比表面积相当的情况下, $\beta\text{-MnO}_2$ 表现出更好的倍率性能.

参考文献(References):

[1] Yury G, Bruce D, Begin P S. Where do batteries end and supercapacitors[J]. Science, 2014, 343(14): 1210-211.
[2] Lee H Y, Goodenough J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 144(1): 220-223.
[3] Xia X(夏熙). Nano manganese dioxide and supercapacitor [J]. Chinese Battery Industry(电池工业), 2011, 16(1): 41-48.
[4] Huang T L(黄廷立), Ye Z G(叶志国), Peng X Y(彭新元), et al. electrochemical properties of supercapacitor electrode materials perpared by MnO₂ with different crystal forms[J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2012, 36(4): 67-70.
[5] Wei C G(魏春光). An Investigation on tunnel controlling and electrochemical cation storage performance of manganese dioxide[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
[6] Wei W F, Cui X W, Chen W X, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(3):

- 1697-1721.
- [7] Li J F, Xi B J, Zhu Y C, et al. A precursor route to synthesize mesoporous-MnO₂ microcrystals and their applications in lithium battery and water treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(39): 9542-9548.
- [8] Xia X (夏熙). Crystal structure, preparation and discharge performance for manganese dioxides and related manganese oxides (1)[J]. *Battery Bimonthly (电池)*, 2004, 34(6): 411-414.
- [9] Hu Z M, Xu X, Chen C, et al. Al-doped α -MnO₂ for high mass-loading pseudocapacitor with excellent cycling stability[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 226-134.
- [10] Wang J G, Kang F Y, Wei B Q. Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74(8): 51-124.
- [11] Zhai D Y (翟登云). A study on the electrode materials of supercapacitors with high energy density[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.

An Investigation on Electrochemical Performances of Supercapacitor Electrode Materials Prepared by MnO₂ with Four Different Crystal Forms

WEI Zhen-kun*, HUA Xiao-zhen, XIAO Ke, ZHOU Xian-liang, YE Zhi-guo
(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Four types of α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂ and δ -MnO₂ powders were synthesized by relatively simple methods. The differences in crystal structures and surface morphologies for these forms of MnO₂ were investigated by using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), thermogravimetric analysis (TGA) and specific surface area analysis (BET). The electrochemical performances were characterized by cyclic voltammetry (CV) and stability analysis. Based on the experimental results, four kinds of MnO₂ electrodes showed good capacity properties, and the α -MnO₂ electrode had the largest specific capacity due to the highest specific surface area and porosity. The remaining three types of MnO₂ electrodes had similar specific surface areas, and the β -MnO₂ electrode had better rate discharge property and stability due to its lower developed pore structure.

Key words: supercapacitor; manganese dioxide; crystal structure; cyclic voltammetry analysis