

超级电容器用纳米 MnO_2 的阴离子还原剂制备研究

Investigation of Anion Reducing Agents Prepared

Nanosized MnO_2 for Supercapacitors

邓梅根

(江西财经大学 电子学院, 南昌 330013)

DENG Mei-gen

(School of Electronics, Jiangxi University of Finance & Economics, Nanchang 330013, China)

摘要: 以 KMnO_4 为氧化剂, 以 NaHSO_3 为阴离子还原剂制备了超级电容器用 MnO_2 。运用 N_2 吸附、SEM 和 XRD 对氧化锰进行了形貌和结构表征。通过循环伏安和恒流充放电测试研究了氧化锰的电化学性能。结果表明: 实验制备的 MnO_2 为无定型结构, 粒径为 20~40nm, 比表面积为 $155.4\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 $-0.4 \sim 0.5\text{ V}$ (vs SCE) 的电位范围内表现出典型的法拉第电容行为, 电流密度为 $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其比容达到 $325\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 阴离子还原剂; MnO_2 ; 超级电容器; 比容

中图分类号: TM 911; TQ 174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0095-03

Abstract: MnO_2 was prepared by using KMnO_4 as the oxidant and NaHSO_3 as the reducing agent. The samples were analyzed by N_2 adsorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge were used to characterize the electrochemical performance of the samples. The results showed the as prepared MnO_2 is amorphous with a diameter of 20 to 40nm and a BET specific surface area of $155.4\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. In an electrolyte of 1 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the nanosized MnO_2 had typical capacitive characterization in the potential region of $-0.4 \sim 0.5\text{ V}$ (vs. SCE). At a current density of $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the MnO_2 had a specific capacitance of $325\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: anion reducing agent; MnO_2 ; supercapacitor; specific capacitance

锰具有多种价态, 而且其氧化物很复杂。氧化锰由于环保而且原料丰富、价格低廉而成为非常具有发展潜力的超级电容器电极材料。目前氧化锰制备方法的研究很多, 如: 电化学阳极沉积法^[1,2]、sol-gel 法^[3]、水热法^[4]、固相反应法^[5]、液相共沉淀法^[6,7]等。其中, 液相共沉淀法设备简单、工艺参数易于控制而被广泛采用。液相共沉淀法通常都以 KMnO_4 作为氧化剂, 以 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 或 MnSO_4 等为还原剂, 通过反歧化反应来制备 MnO_2 。本工作以 KMnO_4 为氧化剂, 以 NaHSO_3 为阴离子还原剂研制 MnO_2 , 并研究其赝电容特性。

1 实验

1.1 纳米 MnO_2 的制备

实验所用试剂均为分析纯, 使用前均未进一步纯化。具体过程为: 准确称取 0.025 mol KMnO_4 溶解到 250 mL 去离子水中, 并向溶液中加入 10 mL 聚乙二醇

(PEG400); 称取 0.0375 mL NaHSO_3 溶解到 250 mL 去离子水中; 在强烈搅拌的条件下将 NaHSO_3 溶液逐滴滴加到 KMnO_4 溶液中, 随即产生棕褐色沉淀; 待反应 6 h 后, 将产物用去离子水洗涤数遍, 过滤, 于 100°C 真空干燥 24 h , 研磨。

1.2 样品形貌和结构表征

样品形貌分析在捷克 Tescan VEGA II 扫描电镜上进行。XRD 分析在德国 Bruke D8 Advance 上进行, 测试采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长为 0.154 nm , 管电压为 40 kV , 电流为 40 mA , 扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10 \sim 80^\circ$ 。比表面积和孔径分布利用美国 quantachrome 的 Nova2000e 比表面与孔隙度分析仪测定, 吸附质为高纯 N_2 , 吸附温度为 77 K 。

1.3 电极制备和电化学测试

将氧化锰、炭黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按照质量比为 $65:30:5$ 的比例混合并压制成 $\phi 13\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的电极片, 并将压制好的电极片放入真空干燥箱中于 100°C 真空干燥 24 h 。恒流充放电测试采用二

电极体系, 先将电极片在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中真空浸泡 24h, 然后在两片电极片中间夹入浸泡有相同电解液的隔膜, 再用模具固定。循环伏安测试采用三电极体系, 辅助电极和参比电极分别为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的铂片电极和饱和甘汞电极。电化学测试均在德国 ZAHNER 公司的 Im6ex 电化学工作站上进行。电极材料的质量比容 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$) 由恒流放电曲线的直线部分, 利用公式 (1) 进行计算。

$$C = \frac{2I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

其中: I 为放电电流; ΔV 为电压降; Δt 为所取时间段; m 为单个电极片的质量。

2 实验结果分析

图 1 为样品的 SEM 照片。样品为类球形, 粒径为 $20 \sim 40 \text{ nm}$ 。由于粒径尺寸小, 表面能高, 所以团聚较明显。

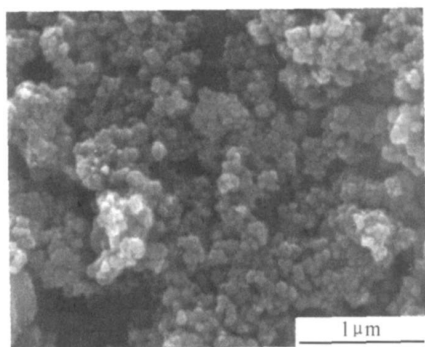


图 1 MnO_2 的 SEM 照片

Fig 1 SEM image of MnO_2

图 2 为样品的 XRD 图谱。样品的衍射峰宽化, 弱化, 不存在明显衍射峰, 为无定型结构。

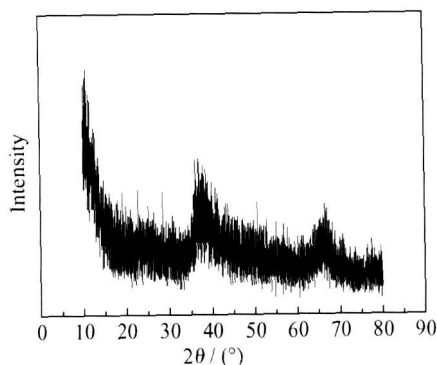


图 2 MnO_2 的 XRD 图谱

Fig 2 XRD pattern of MnO_2

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3 为样品的孔径分布图。样品存在两个峰值孔径, 分别为 3.1 nm 和 11.8 nm 。比表面积主要来自 30 nm 以下孔的贡献。进一步分析表明, 其比表面积均来自外表面的贡献, 平均孔径为 12.2 nm 。

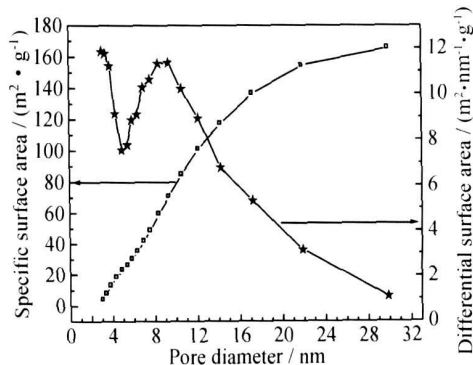


图 3 MnO_2 的孔径分布

Fig 3 Pore size distribution of MnO_2

图 4 为 MnO_2 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中以不同扫速进行循环伏安测试的曲线, 测试电位范围为 $-0.4 \sim 0.5 \text{ V (vs SCE)}$ 。循环伏安曲线具有良好的矩形特征, 不存在氧化还原峰, 体现出典型的赝电容特性。随着扫描速度的增加, 响应电流线性增大, 说明实验制备的 MnO_2 具有良好的功率特性。

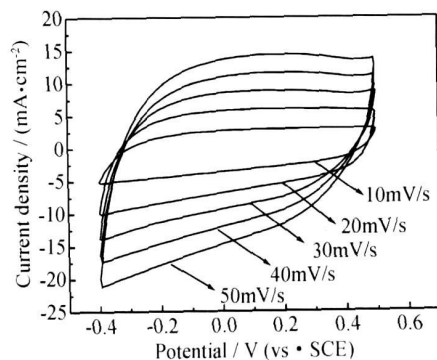


图 4 MnO_2 电极的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammogram of MnO_2 electrode

MnO_2 电容器的恒流充放电曲线如图 5 所示, 充放电电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。充放电曲线具有较好的线性, 而且充放电过程基本对称。利用公式 (1) 计算得到氧化锰的比容为 $325 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一比容远比碳基材料的双电层比容高, 也高于通常液相反应法制备的 MnO_2 的 $300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下的比容。这一方面是由于实验制备的 MnO_2 为无定型结构, 而无定型结构有利于质子在电极材料体相的传输。另一方面, 材料的比表面积较高, 达到 $155.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时平均孔径大, 为 12.2 nm , 高比表面积和大孔径都有利于电解液对

比表面测试表明样品的 BET 比表面积为 155.4

电极材料的浸润,从而提高材料的比容。

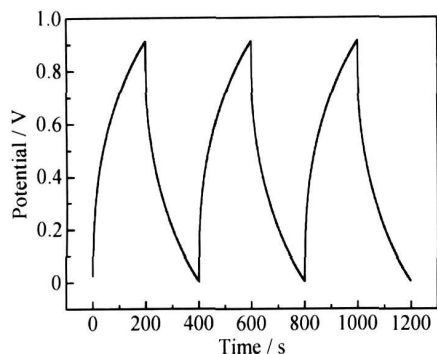


图 5 MnO_2 电容器的恒流充放电曲线

Fig 5 Galvanostatic charge-discharge of the capacitor

3 结论

(1) 实验研制的 MnO_2 为无定型结构, 比表面积为 $155.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 12.2 nm 。

(2) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, MnO_2 电极在 $-0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ ($vs \text{ SCE}$) 的电位范围内具有良好的赝电容特性和功率特性。

(3) 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 实验研制的 MnO_2 比容达到 $325 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] MASA HARU N, TAKU K, RYATA I. Anodic deposition of

layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor [J]. *Electrochemistry Communication*, 2007, (9): 1154–1158.

- [2] NGAGRARAJAN N, CHEONG M, ZHITOMIRSKY I. Electrochemical capacitance of MnO_x films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103: 47–53.
- [3] LIN K C, CHU ANG K H, LIN C Y. Manganese oxide films prepared by sol-gel process for supercapacitor application [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, (202): 1272–1276.
- [4] LI X L, LI W J, CHEN X Y. Hydrothermal synthesis and characterization of orchid-like MnO_2 nanostructures [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, (297): 387–389.
- [5] 张治安, 杨邦朝, 胡永达, 等. 纳米氧化锰电极材料的制备和电容特性研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(3): 389–393.
- [6] LEE H Y, GOODENOUGH J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 144: 220–223.
- [7] REDDY R N, REDDY R G. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO_2 electrochemical capacitor electrode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132: 315–320.

基金项目: 江西省自然科学基金(0650028)和江西省教育厅科技基金(赣教技字[2007]276号)资助

收稿日期: 2008-07-28; 修订日期: 2008-08-25

作者简介: 邓梅根(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事新型电子信息材料与元器件研究, 联系地址: 江西财经大学电子学院(330013)。E-mail: dengmeigen@163.com

(上接第 94 页)

参考文献

- [1] WOLTER O, BAYER T H, GRESCHNER J. Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy [J]. *J Vac Sci Technol*, 1991, B9(2): 1353–1357.
- [2] ALBRECHT TR, AKAMINE S, CARVERARVER TE, et al. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope [J]. *J Vac Sci Technol*, 1990, A8(4): 3386–3396.
- [3] BURT DP, DOBSON PS, DONALDSON L, et al. A simple method for high yield fabrication of sharp silicon tips [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85: 625–630.
- [4] HAN JIANQIANG, LI XINXIN, BAO HAIFEI, et al. Silicon tips fabricated with masked maskless combined anisotropic etching and p^+ surplane doping [J]. *J Micromech Microeng*, 2006, 16: 198–204.
- [5] ALVES MAR, TAKEUTI DF, BRAGA ES. Fabrication of sharp silicon tips employing anisotropic wet etching and reactive ion etching [J]. *Microelectronics Journal*, 2005, 36: 51–54.
- [6] 卢少勇, 韩建强, 李青, 等. 含添加剂的各向异性腐蚀液中实现小

掩膜下高硅尖腐蚀 [J]. *电子器件*, 2008, 31(5).

- [7] TRIEU HK, MOKWA W. A generalized model describing corner undercutting by the experimental analysis of TMAH/IPA [J]. *J Micromech Microeng*, 1998, 8: 80–83.
- [8] POWELL O, HARRISON MB. Anisotropic etching of {100} and {110} planes in <100> silicon [J]. *J Micromech Microeng*, 2001, 12(3): 217–220.
- [9] CAMPBELL SA, COOPER K, DIXON L, et al. Inhibition of pyramid formation in the etching of Si in aqueous potassium hydroxide isopropanol [J]. *J Micromech Microeng*, 1995, 5: 209–218.

基金项目: 国家自然科学基金(60772008)以及中国计量学院 123 人才计划项目的资助

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 韩建强(1970—), 男, 副教授, 博士, 主要从事微传感器领域的研究工作, 联系地址: 杭州市下沙高教园区学院街中国计量学院机电工程学院(310018)。E-mail: hjqsmx@163.com