

2007-08-28

## Electrochemical Capacitance Characteristics for MnO<sub>2</sub>/C Composite

Jun GAO

Xing-kang HUANG

Yong YANG

---

### Recommended Citation

Jun GAO, Xing-kang HUANG, Yong YANG. Electrochemical Capacitance Characteristics for MnO<sub>2</sub>/C Composite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): 279-283.

DOI: 10.61558/2993-074X.1822

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# MnO<sub>2</sub>/C 复合材料的电化学电容特性研究

高军\*, 黄行康, 杨勇

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用乙炔黑直接还原高锰酸钾制备 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料. 样品结构及性能由 XRD 和 SEM 表征. 研究了 MnO<sub>2</sub>/C 电极(正极)在不同电解液中的法拉第“准电容行为”,及其循环伏安、交流阻抗与恒电流充放电等性能. 实验表明, MnO<sub>2</sub>/C 复合材料具有良好的电化学电容特性. 在 1 mol/L 的 KOH 电解液中中和电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 下, MnO<sub>2</sub>/C 复合材料的比电容量可达 258 F/g, 并表现出良好的循环性能.

**关键词:** 电化学电容; MnO<sub>2</sub>/C 复合材料; 比电容

**中图分类号:** TM911

**文献表示码:** A

电化学电容器(Electrochemical Capacitor),又称超级电容器,是20世纪60~70年代发展起来的一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件,它比传统电容器具有更高的比电容量和能量密度,比电池具有更高的功率密度.这种电化学电容器在电动汽车、信息技术、消费电子、航空航天和国防科技等方面有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>,已成为国际上研究的热点.

金属氧化物作为电化学电容器的电极材料主要是利用自身的氧化还原反应产生准电容,它的比电容比碳材料的高.其中, RuO<sub>2</sub> 的比电容可高达 720 F/g,但因价格昂贵且对环境有污染而无法实现商品化.由于 MnO<sub>2</sub> 性质与 RuO<sub>2</sub> 相似,且资源丰富,价格低廉,对环境友好,因此它在电化学电容器领域的应用受到人们的广泛重视<sup>[4-7]</sup>.使用 MnO<sub>2</sub> 作为电化学电容器电极材料,其比电容一般多变动在 110~310 F/g 之间,造成这样较大差异的原因即在于不同的研究者在电极制作工艺以及测试技术等方面各有不同的方法.

本文研究使用乙炔黑直接还原高锰酸钾制得 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料,研究其电化学电容特性.实验制作的电极涂样量大,放电电流也较高,更加接近于实际应用状态,得到了较高的比电容和良好的循

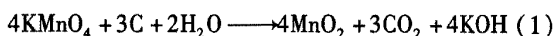
环性能.

## 1 实验部分

### 1.1 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料制备

将 0.354g 的乙炔黑加入 200 mL 0.1mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液中, 120 °C 油浴反应 8 h, 至溶液澄清. 过滤洗涤至中性, 110 °C 烘干 24 h.

反应方程如下:



实验时加入的 C 为过量, 故得到的 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料<sup>[8]</sup>. 经分析(varioEL III CHNS), 样品中的 C 实际含量为 6.88%.

### 1.2 电极制作

研究电极的制作:按质量比为 MnO<sub>2</sub>/C: 乙炔黑: PTFE = 80: 15: 5 混料, 加适量的乙醇作分散剂, 球磨 3 h, 转速 500 r/m, 使成均匀浆料. 然后把浆料均匀地涂在泡沫镍上. 涂样量约为 100 mg (活性物质净质量). 电极面积为 2cm × 2cm. 100 °C 干燥 24 h 后, 于 12 MPa 压力下制成电极.

### 1.3 样品表征

XRD 测试使用 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪(荷兰 Philip 公司). Cu 靶, λ(Cu K<sub>α</sub>) = 0.154 187 nm, 管电流 30 A, 管电压 40 kV. 步进扫

描,每步 0.6°,步长 0.0167%,每步停留时间 15 s,扫描范围 10°~80°.

样品的表面形貌用 LEO 1530 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 英国 Oxford Instrument 公司) 观察.

### 1.4 材料电化学性能测试

三电极体系,研究电极即上述 MnO<sub>2</sub>/C 电极,辅助电极:4 cm×7 cm 的镍网. 参比电极:中性电解液用饱和甘汞电极 (SCE),碱性电解液用 Hg/HgO 电极.

循环伏安法 (CV):用 CHI604A 电化学性能测试仪 (上海辰华),扫描速率 5 mV/s. 实验前先将电极置于电解液中浸泡 30~40 min,然后经循环扫描 20 次以上,至体系达到稳定时进行测试.

交流阻抗谱:用 AUTOLAB PGSTAT 30 型电化学工作站 (荷兰 AUTOLAB 公司). 充放电性能:用 ArbinBT-2043 型充放电测试仪 (美国 Arbin 公司).

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的结构与形貌

#### 1) XRD 分析

MnO<sub>2</sub>/C 复合材料样品的 XRD 分析如图 1 所示,图中显示的峰不仅很弱,且强度很低,表明该复合材料为非晶态结构,仅在局部呈短程有序. 而这些短程有序的结构乃属 MnO<sub>2</sub> 的 birnessite,即具有层状结构,为单斜晶系.

#### 2) 形貌分析

图 2 是实验用乙炔黑 (a) 和 MnO<sub>2</sub>/C 样品 (b) 的 SEM 照片. 如图,乙炔黑颗粒互相团聚一次粒

径约为 60 nm. 当 C 与高锰酸钾反应后,生成的 MnO<sub>2</sub> 覆盖在乙炔黑表面,呈花瓣状. MnO<sub>2</sub>/C 的一次粒径约为 100~150 nm,也相互团聚,这可能与乙炔黑本身的团聚有关.

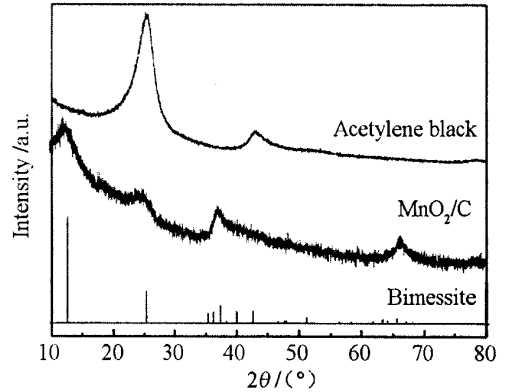


图 1 MnO<sub>2</sub>/C 样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of the MnO<sub>2</sub>/C samples

### 2.2 电容性能测试

#### 1) 循环伏安

图 3 分别给出 MnO<sub>2</sub>/C 电极在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,于 -0.2V~1.0V (vs. SCE) 扫描电位窗口 (a) 和 MnO<sub>2</sub>/C 电极在 1 mol/L KOH 电解液中,于 -0.1V~0.5V (vs. Hg/HgO) 扫描电位窗口 (b) 的循环伏安曲线. 如图, (a)、(b) 两循环曲线均表现出较好的方形特征,无明显的氧化还原峰,正、负向扫描 (对应于阳极过程与阴极过程) 呈现

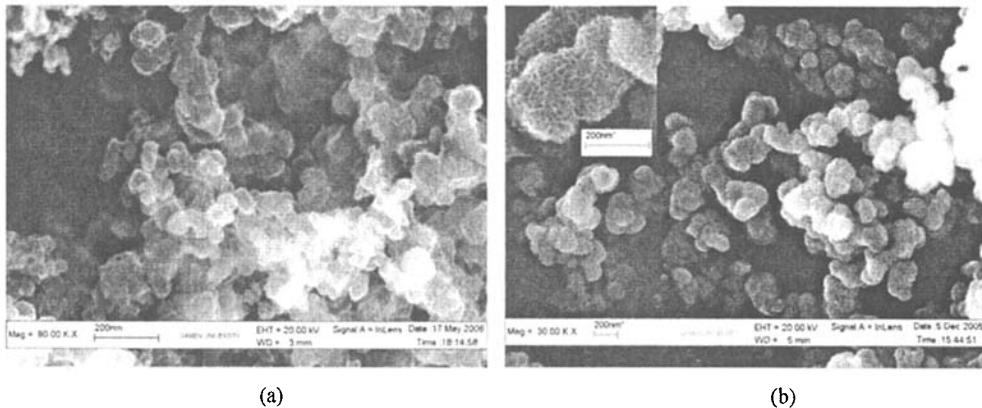


图 2 乙炔黑 (a) 和 MnO<sub>2</sub>/C (b) 样品的扫描电镜照片  
Fig. 2 SEM images of the acetylene black (a) and the sample MnO<sub>2</sub>/C (b)

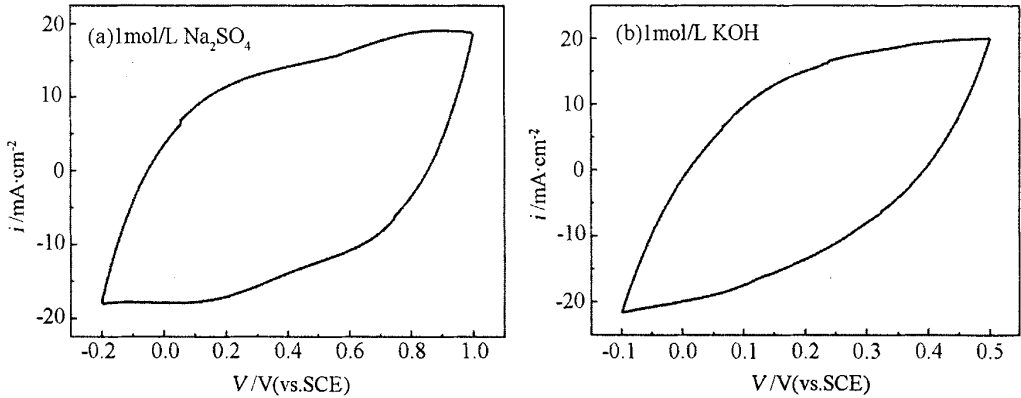


图3 MnO<sub>2</sub>/C 电极在 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) 和 1mol/L KOH(b) 溶液中的循环伏安图  
 Fig.3 Cyclic voltammograms of the MnO<sub>2</sub>/C electrodes in 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) and 1mol/L KOH(b) solution

对称性,表明充放电过程的动力学可逆性好,即显示较好的电化学电容特性. 这种复合材料的优异特性是因为 MnO<sub>2</sub> 与 C 能够较好地复合,增大了二者有效接触面积,形成良好的导电网络,改善了电极的传质与传荷环境,有利于电子的传输和离子的扩散,从而提高了大电流充放电效率.

2) 交流阻抗

图4 是 MnO<sub>2</sub>/C 电极在两种电解液中于开路电位下的交流阻抗谱. 正弦波幅值 5 mV, 频率范围为 100 000 ~ 20 mHz, 该电极在 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 1 mol/L KOH 电解液中于开路条件下的欧姆内阻分别为 2.25Ω、1.09Ω, 且法拉第反应电阻均较小.

3) 比电容量

以 5mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度对 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料电极作恒流充放电测试, 结果如图 5 所示. 由图可见, 充放电过程的电位 ~ 时间变化呈线性关系, 即

V ~ t 曲线的斜率 dV/dt 基本是恒定的, 表现出理想的电容特性. 该复合材料电极的比电容量 (C<sub>s</sub>) 可按下式计算:

$$C_s = \frac{dQ}{m dV} = \frac{dQ dt}{m dt dV} \approx \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

式中: m 为材料的质量; Q 为电荷量; ΔV 为充放电电压区间值; i 为充放电电流; Δt 为充放电时间.

据图 5、式(1), 可算得: 在 5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中比电容量为 164.5 F/g, 而在 1 mol/L 的 KOH 溶液中比电容量最高可达到 258.7 F/g.

4) 充放电电流对比电容量的影响

分别以 10mA, 20mA, 50mA, 100mA 对 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料电极作恒电流充放电, 结果如图 6 所示, 可以看出, 所有放电曲线的电位 ~ 时间变化都同样呈线性关系, 而且, 在 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

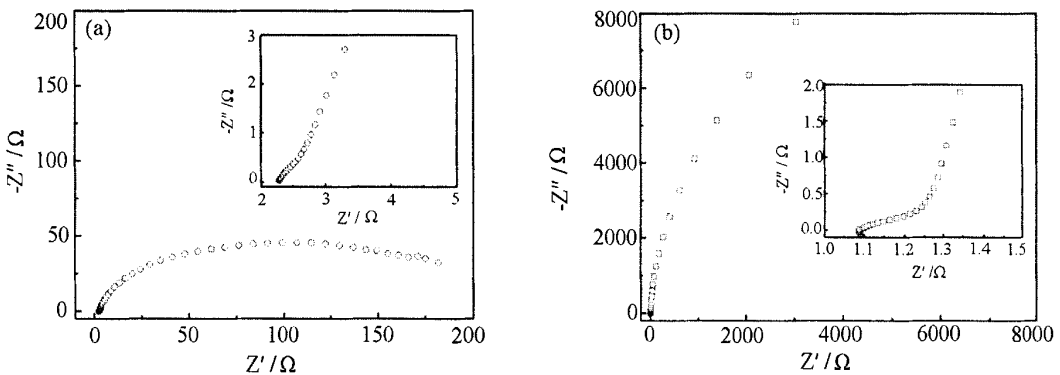


图4 MnO<sub>2</sub>/C 电极在 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) 和 1mol/L KOH (b) 溶液中的交流阻抗谱  
 Fig.4 Electrochemical impedance spectra of the MnO<sub>2</sub>/C electrodes in 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) and 1mol/L KOH (b) electrolyte

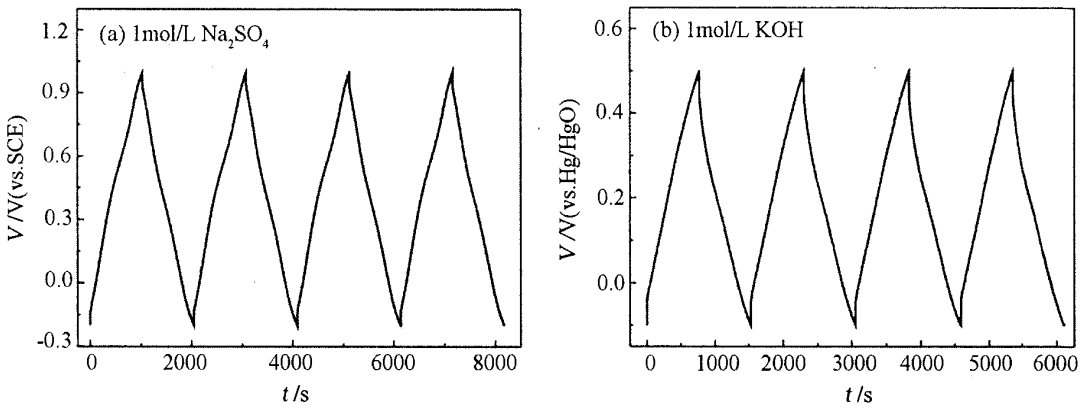


图5 MnO<sub>2</sub>/C 电极的恒流充放电曲线  
 Fig. 5 Constant current charge/discharge curves of the MnO<sub>2</sub>/C electrodes

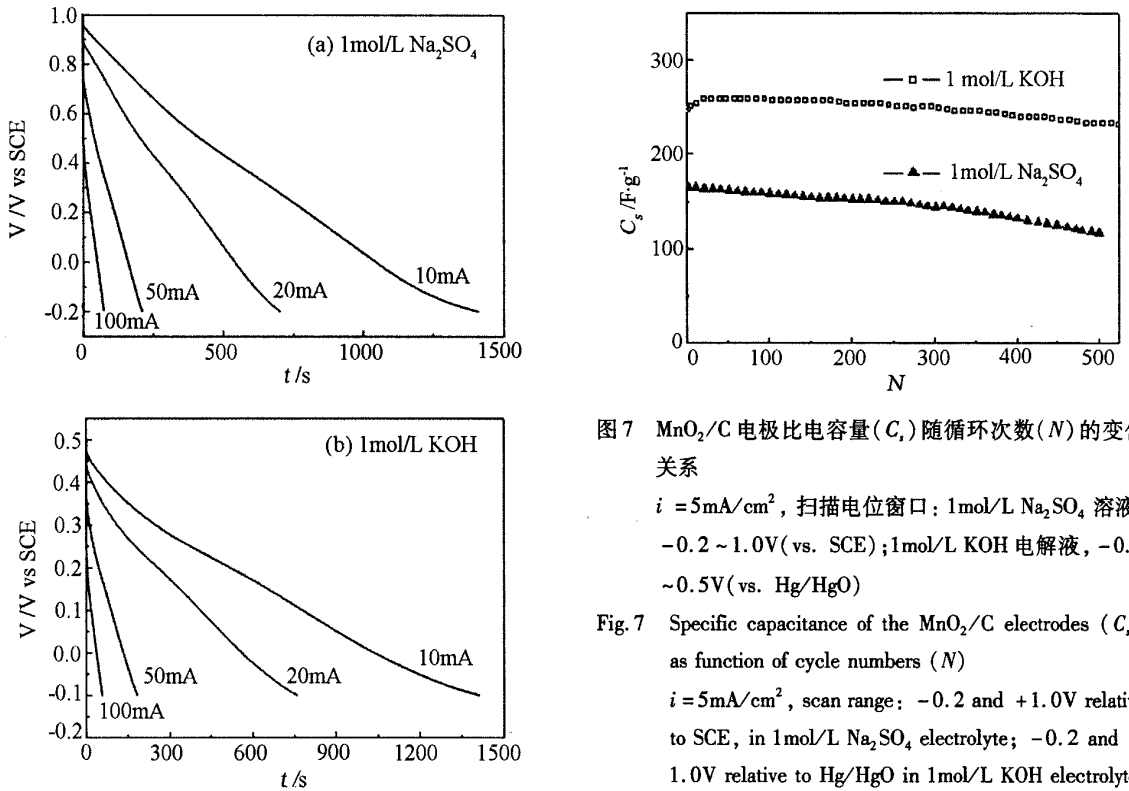


图6 MnO<sub>2</sub>/C 电极不同电流放电曲线  
 Fig. 6 Discharge curves of the MnO<sub>2</sub>/C electrodes at different current

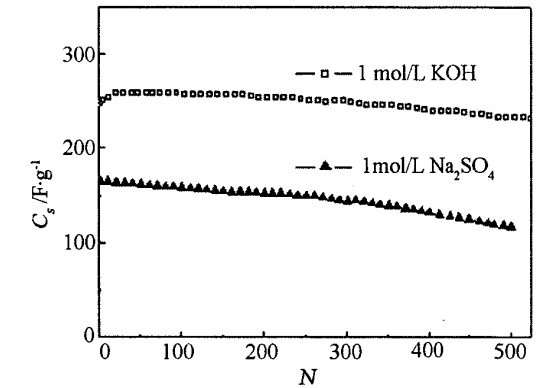


图7 MnO<sub>2</sub>/C 电极比电容量 ( $C_s$ ) 随循环次数 ( $N$ ) 的变化关系

$i = 5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 扫描电位窗口: 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, -0.2 ~ 1.0V (vs. SCE); 1mol/L KOH 电解液, -0.1 ~ -0.5V (vs. Hg/HgO)

Fig. 7 Specific capacitance of the MnO<sub>2</sub>/C electrodes ( $C_s$ ) as function of cycle numbers ( $N$ )

$i = 5\text{mA}/\text{cm}^2$ , scan range: -0.2 and +1.0V relative to SCE, in 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte; -0.2 and +1.0V relative to Hg/HgO in 1mol/L KOH electrolyte

电解液中, 其比电容量 ( $C_s$ ) 依次为 158.1, 155.0, 123.0, 85.5 F/g. 但在 1 mol/L 的 KOH 电解液中,  $C_s$  却依次达到 300.3, 258.7, 194.6, 121.9 F/g. 虽然该复合材料在 KOH 电溶液中的比电容量较高, 但电位窗口较之 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液却偏低一些.

### 5) 循环性能

图 7 示出 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料电极分别在 1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液和在 1mol/L KOH 电解液中比电容量 ( $C_s$ ) 随充放电循环次数的变化曲线. 如图所见, 该电极材料在两种不同溶液中均表现出较好的循环稳定性. 但在 1mol/L 的 KOH 电解液中, 无论是比电容量, 还是循环性能, MnO<sub>2</sub>/C 复合材料都表现出更加优异的性能.

### 3 结论

用乙炔黑还原高锰酸钾得到 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料, 具有比普通 MnO<sub>2</sub> 电极材料更高的导电性, 在大电流充放电条件下, 有利于质子和电子在晶格内快速嵌入和脱出, 因此表现出良好的电化学电容特性。但其电容性能包括电化学窗口、比电容量、以及循环性能等却因电解液之不同而出现很大差异。在 1 mol/L 的 KOH 电解液中 MnO<sub>2</sub>/C 复合材料的比电容量最高可达 258.7 F/g (电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>)。但由本文制备的 MnO<sub>2</sub>/C 其实际 C 含量为 6.88%, 若去除 C 在活性物质当中的比例, 仅以 MnO<sub>2</sub> 为活性物质计算材料的比电容量最高可达 277.8 F/g。实验证明, MnO<sub>2</sub>/C 复合材料是较为理想的电化学电容材料。

### 参考文献 (References):

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors [M]. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 1999.
- [2] Xu C L, Bao S J, Kong L B, et al. Highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire array thin films on Ti/Si substrate as an electrode for electrochemical capacitor [J]. J of Solid State Chemistry, 2006, 179: 1351-1355.
- [3] Broughton J N, Brett M J. Variations in MnO<sub>2</sub> electro-

deposition for electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 4814-4819.

- [4] Prasad K R, Miura N. Electrochemically synthesized MnO<sub>2</sub> - based mixed oxides for high performance redox supercapacitors [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 1004-1008.
- [5] Reddy R N, Reddy R G. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitor electrode material [J]. J of Power Sources, 2004, 132: 312-320.
- [6] Zhang Bao-hong (张宝宏), Zhang Na (张娜). Research on nanophase MnO<sub>2</sub> for electrochemical supercapacitor [J]. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2003, 19 (3): 286-288.
- [7] Zhang Zhi-an (张治安), Yang Bang-chao (杨邦朝), Deng Mei-gen (邓梅根), et al. Capacitive characteristics of amorphous MnO<sub>2</sub>/carbon black nanocomposite electrode for supercapacitor [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society (in Chinese), 2005, 33 (2): 164-169.
- [8] Huang X K, Yue H J, Attia A, et al. Preparation and properties of manganese oxide/carbon composites by reduction of potassium permanganate with cetylene black [J]. J of the Electrochemical Society, 2007, 154 (1): A26-A33.

## Electrochemical Capacitance Characteristics for MnO<sub>2</sub> /C Composite

GAO Jun\*, HUANG Xing-kang, YANG Yong

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The MnO<sub>2</sub>/C composite was synthesized by reduction of KMnO<sub>4</sub> with acetylene black. The products were characterized by XRD and SEM. We used MnO<sub>2</sub>/C composite as the positive electrode material of the electrochemical capacitor. The performance of faradic pseudocapacitance of the MnO<sub>2</sub>/C electrode was studied in different electrolytes. The MnO<sub>2</sub>/C electrode was tested by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant charge-discharge curves. The experimental results showed that the MnO<sub>2</sub>/C composite has excellent performance. The specific capacitance of the MnO<sub>2</sub>/C composite as 258 F/g is obtained at 5 mA/cm<sup>2</sup> current density in 1 mol/L KOH solution. It exhibited high discharge capacity and good cycle performance.

**Key words:** electrochemical capacitor; MnO<sub>2</sub>/C composite; specific capacitance