

2015-12-23

Effect of MnO₂ Content on Electrochemical Capacitance Behavior of Active Carbon Electrode

Kun SHEN

School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China,;
1353278219@qq.com

Xian-liang ZHOU

Qi-shun DUAN

Recommended Citation

Kun SHEN, Xian-liang ZHOU, Qi-shun DUAN. Effect of MnO₂ Content on Electrochemical Capacitance Behavior of Active Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(6): 577-582.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150721

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss6/9>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150721

Artical ID:1006-3471(2015)06-0577-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 577-582

Http://electrochem.xmu.edu.cn

二氧化锰含量对活性炭电极电化学性能的影响

申 昆*, 周贤良, 段祺舜

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 本文采用液相法、热分解 MnCO_3 法以及电解沉积法制备不同二氧化锰粉末, 并将其与活性炭复合, 应用于水系超级电容器. 使用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 技术对材料形貌进行表征. 使用循环伏安法以及恒流充放电法对其电化学性能进行测试. 实验数据表明, $\alpha\text{-MnO}_2$ (质量分数 70%) 掺杂活性炭电极的最大比容量为 $151 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $\beta\text{-MnO}_2$ (质量分数 60%) 掺杂活性炭电极的最大比容量为 $172 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $\gamma\text{-MnO}_2$ (质量分数 50%) 掺杂活性炭电极的最大比容量为 $141 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 但二氧化锰粉末对电极内阻的影响呈无规律性.

关键词: 水系非对称超级电容器; 二氧化锰; 活性炭电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

水系非对称二氧化锰超级电容器中, 二氧化锰为正极材料, 活性炭 (AC) 为负极材料^[1-2]. 由于储能方式的不同, 活性炭电极的双电层储能比二氧化锰的赝电容储能要低得多, 从而导致整体电容器的能量密度较低^[3-4]. 为提高活性炭电极的电化学性能, 研究人员从其比表面积出发, 期望通过活性炭制备工艺的改善得到大比表面积的电极材料. 然而, 采用工艺改善的活性炭材料与碳纳米管、石墨烯等碳材料相比, 在表面积上并不具备显著的优势^[5-7]. 将理论比容量高的电极材料掺杂进炭电极中, 能够有效提高电极电化学性能, 从而改善电容器的整体性能^[8-9]. 在 $\text{MnO}_2\text{-AC}$ 超级电容器中, 作为正极材料的二氧化锰粉末具有资源丰富、对环境无污染以及理论比容量高等优点. 在负极活性炭电极中掺杂二氧化锰粉末, 利用其高理论比容量提高整体电极的储能效果. 制备 MnO_2 的方法通常有液相法、电解沉积法和低温固相法等^[10-12], 不同方法制备的 MnO_2 具有不同的电化学性能^[13].

本文制备了 3 种不同类型的 MnO_2 粉末, 并将其掺杂进活性炭电极中, 研究不同 MnO_2 粉末对活性炭电极各项性能的影响. 二氧化锰的加入可以在一定程度上提升电极的整体容量, 但会影响电极的导电性能以及循环稳定性能. 通过实验, 可以确定何种二氧化锰对比容量的提升最大, 同时尽

量降低对电极整体性能的负面影响.

1 实验

1.1 二氧化锰粉末的制备

A 型 ($\alpha\text{-MnO}_2$): 配制 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液, 以一定速率缓慢地加入相同体积 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液中. 反应过程中使用磁力搅拌器使反应充分, 同时在反应的不同阶段使用 10% 硫酸控制溶液的 pH 值. 反复洗涤沉淀物后放入真空干燥箱中 80°C 下干燥 7~8 h, 研磨得二氧化锰粉末.

B 型 ($\beta\text{-MnO}_2$): 配制相同浓度的 Na_2CO_3 和 MnSO_4 溶液, 液相反应生成 MnCO_3 粉末. 将 MnCO_3 粉末 400°C 下热处理 5~6 h 后, 研磨得二氧化锰粉末.

C 型 ($\gamma\text{-MnO}_2$): 以 Ti/IrO_2 为阳极, 碳板为负极, MnSO_4 溶液为电解液, 采用电解沉积法制备二氧化锰粉末 (沉积电流密度为 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积温度高于 90°C).

1.2 活性炭电极的制备

将电极活性材料、导电剂 (HS100)、聚四氟乙烯 (PTFE) 以质量比 7:2:1 混合, 置于研钵中研磨混合均匀, 电极活性材料的比例示于表 1. 加入适量 PTFE 稀释液搅拌至膏状, 取泡沫镍作为集流体, 使用对辊机将混合好的电极材料压在其表面, 干燥封装后制得 $1.5 \text{ cm}\times 1.5 \text{ cm}$ 电极.

收稿日期: 2015-07-21, 修订日期: 2015-08-26 * 通讯作者, Tel: 15279120673, E-mail: 1353278219@qq.com

国家自然科学基金 (No. 21103085) 及江西省教育厅科技落地计划项目 (No. DB201101397) 资助

表 1 电极活性材料中 AC/MnO₂ 质量百分比

Tab. 1 Mass fraction of AC/MnO₂ in electrode active material

AC/ α -MnO ₂		AC/ β -MnO ₂		AC/ γ -MnO ₂	
AC	α -MnO ₂	AC	β -MnO ₂	AC	γ -MnO ₂
80%	20%	90%	10%	90%	10%
70%	30%	80%	20%	80%	20%
60%	40%	70%	30%	70%	30%
50%	50%	60%	40%	60%	40%
40%	60%	50%	50%	50%	50%
30%	70%	40%	60%	40%	60%
20%	80%	30%	70%		
10%	90%	20%	80%		

1.3 二氧化锰粉末的测试表征

采用 XRD 测试分析了 3 种二氧化锰粉末的晶型,同时通过 SEM 表征二氧化锰粉末的微观形貌. 电化学测试在 CHI660C 电化学工作站上进行,恒流充放电和循环伏安测试均采用三电极体系(工作电极为活性炭电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片电极). 测试电极在进行测试前均在 Na₂SO₄ 溶液中浸泡 5~6 h,使电解液充分进入电极内部,减小实验误差.

2 结果与分析

2.1 二氧化锰粉末的晶型与微观结构

图 1 分别为 A、B、C 三种方法制得的二氧化锰粉末的 XRD 谱图,将谱线中的特征衍射峰与标准 XRD 卡片对比,A 型粉末在 $2\theta = 12.8^\circ$ 、 28.7° 、 37.7° 处出现 3 个主峰,为 α -MnO₂. 同时,图中大多数谱线都能与标准卡片的衍射峰相对应,说明制备的粉末纯度较高. B 型粉末衍射峰位置则分别出现在 $2\theta = 37.6^\circ$ 、 43.1° 、 56.8° ,为 β -MnO₂. B 型粉末的 XRD 谱线出现的明显衍射峰较少,这可能是由于 MnCO₃ 分解不充分导致生成的 MnO₂ 纯度不高. 电解沉积法制备的 C 型 MnO₂ 粉末与 γ -MnO₂ 衍射峰位置对应,可以确定生成的 MnO₂ 为 γ -MnO₂. 三种粉末的衍射峰均未出现宽化,说明制得的 MnO₂ 粉末结晶度较高.

A、B、C 三种方法制得的二氧化锰粉末 SEM 照片示于图 2. 图 2A 显示,制备的 α -MnO₂ 为大块团聚颗粒物,且颗粒形状不规则. 团聚的颗粒结构会大大降低材料的比表面积,使电解质离子难以

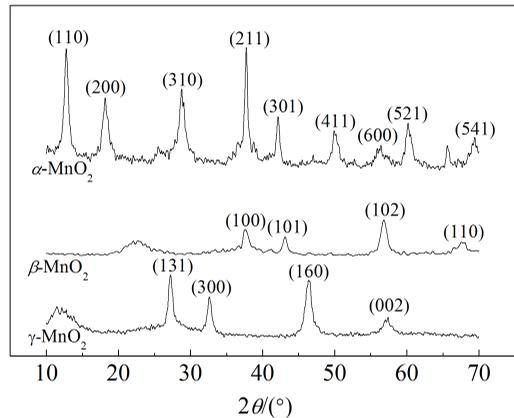


图 1 A、B、C 型 MnO₂ 粉末 XRD 谱图

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of A, B and C types MnO₂

真正进入电极内部,导致电极材料的利用率下降,表现为较小的比容量. 与 α -MnO₂ 相比,制备的 β -MnO₂(图 2B)具有花粉状颗粒结构,颗粒尺寸在 1 μ m 左右. 独立的颗粒结构使得电极内部不会产生大的团聚现象,可以提高电极材料的利用率,从而提高电极电化学性能. 丰富的支瓣状亚结构则可以大幅增大材料的比表面积,使电解质离子充分与电极材料接触. γ -MnO₂(图 2C)为长度 1 μ m 左右的纳米线,形状均匀且相互交联. 线状的微观结构既具有较大的比表面积,同时在与其它电极材料复合使用时可以更好地与其接触,从而提高整个电极的各项性能.

2.2 二氧化锰掺杂对活性炭电极电化学性能的影响

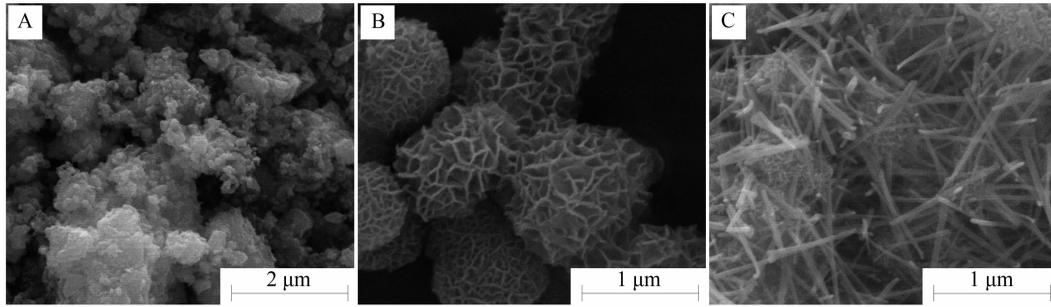


图 2 二氧化锰 SEM 图片 A. α - MnO_2 ; B. β - MnO_2 ; C. γ - MnO_2
 Fig. 2 SEM images of MnO_2 A. α - MnO_2 ; B. β - MnO_2 ; C. γ - MnO_2

分别对掺杂了不同类型、不同含量二氧化锰粉末的活性炭电极进行循环伏安测试, 图 3 中 A、B、C 分别为掺杂 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 的活性炭电极循环伏安曲线. 从图可知, 在一定质量范围内, 无论掺杂哪一种二氧化锰粉末, 随着二氧化锰粉末含量的增加, 循环伏安曲线的面积即电极的容量也相应增大. 超过这一范围, 容量不增反降. 因此, 活性炭电极中掺杂二氧化锰粉末存在一个最优含量, 且最优含量与掺杂的二氧化锰粉末种

类有关. 比较图 3A、3B、3C 中各自的曲线面积, AC/α - MnO_2 电极最优含量在 70% 左右, AC/β - MnO_2 电极最优含量在 60% 左右, AC/γ - MnO_2 电极最优含量在 50% 左右.

图 3A、3B、3C 中的曲线均显示, 二氧化锰的加入会在一定程度上破坏活性炭原有的矩形特征. 二氧化锰的储能包括两部分: 双电层储能和赝电容储能. 赝电容储存的能量一般大于双电层储存的能量, 因此二氧化锰的加入可以提高电极的容

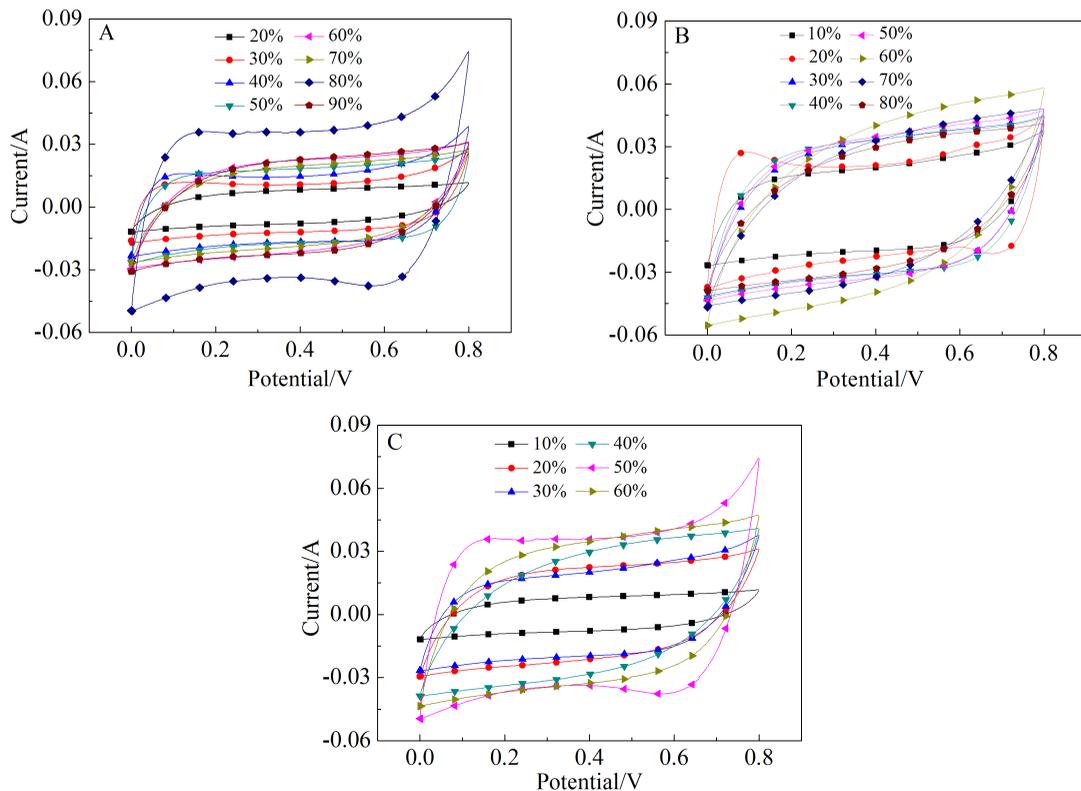


图 3 掺杂 A、B、C 型 MnO_2 活性炭电极循环伏安曲线
 Fig. 3 CV curves of AC/α - MnO_2 (A), AC/β - MnO_2 (B), and AC/γ - MnO_2 (C) electrodes

量. 但赝电容的可逆性能较双电层弱, 这是它破坏整体矩形特征的原因. B 型 $\beta\text{-MnO}_2$ 的花粉状颗粒结构可以最大程度的提高电极的比容量, 同时对矩形特征的影响也最大. C 型 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的纳米线状结构使二氧化锰与活性炭更好地接触, 在降低其自身对电极稳定性影响的同时提升电极的比容量.

2.3 AC/MnO₂ 电极的电化学性能定量分析

图 4 为三种不同掺杂含量电极的恒流充放电曲线. 根据等效电路和计算公式, 计算三种电极的各项电化学参数并列于表 2 中. 综合比较三种掺杂电极的恒流充放电曲线可知, 在低于最优含量的范围内, 电极容量随着二氧化锰含量的增加而增加. 当超过这一含量时, 容量呈下降趋势.

图 4A 为 AC/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 不同掺杂含量电极的恒流充放电曲线. 不同二氧化锰含量活性炭电极的充放电曲线均呈现较好的对称性, 这说明二氧化锰的加入并没有影响活性炭电极原有的双电层特征, 同时其赝电容储能可以较大程度地增强整体电极的储能效果. 当二氧化锰含量低于 70% 时, 电极的放电时间随着含量的增加而增加, 这是因为二氧化锰的引入增加了电极中赝电容储能的比

例, 从而提高整个电极的比容量. 表 2 中的数据显示, 当二氧化锰含量为 70% 时, AC/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极达到最大比容量 $151 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时其充放电效率也最高. 当其含量高于 70% 时, 加入的二氧化锰粉末一部分覆盖在活性炭基体表面, 而另外的部分则有可能产生团聚现象, 从而不能被完全利用, 导致整个电极的比容量降低. 根据内阻数据的分析, 二氧化锰的加入对电极内阻的影响并不明显.

图 4B 为不同掺杂含量 AC/ $\beta\text{-MnO}_2$ 电极的恒流充放电曲线. 与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 掺杂曲线比较, 两者具有相同规律: 整体电极的充放电曲线具有较好的对称性, 当二氧化锰含量低于某一范围 (60%) 时, 电极容量随着二氧化锰含量的增加而增加. 一旦超过这一质量分数, 电极的比容量不升反降. 而且通过各个电极的放电曲线与理想电容放电曲线比较, 发现掺杂 $\beta\text{-MnO}_2$ 的放电曲线比掺杂 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的放电曲线偏离趋势更大, 这是由于花粉状的二氧化锰具有更大的比表面积, 在与活性炭基体混合后能够更好地与电解质离子接触, 更大程度地发挥其自身的赝电容特性. 电极中赝电容比例的增加, 导致其充放电曲线的对称性和循环稳定性变差. 这与循环伏安测试的结果一致. 由表 2 中可

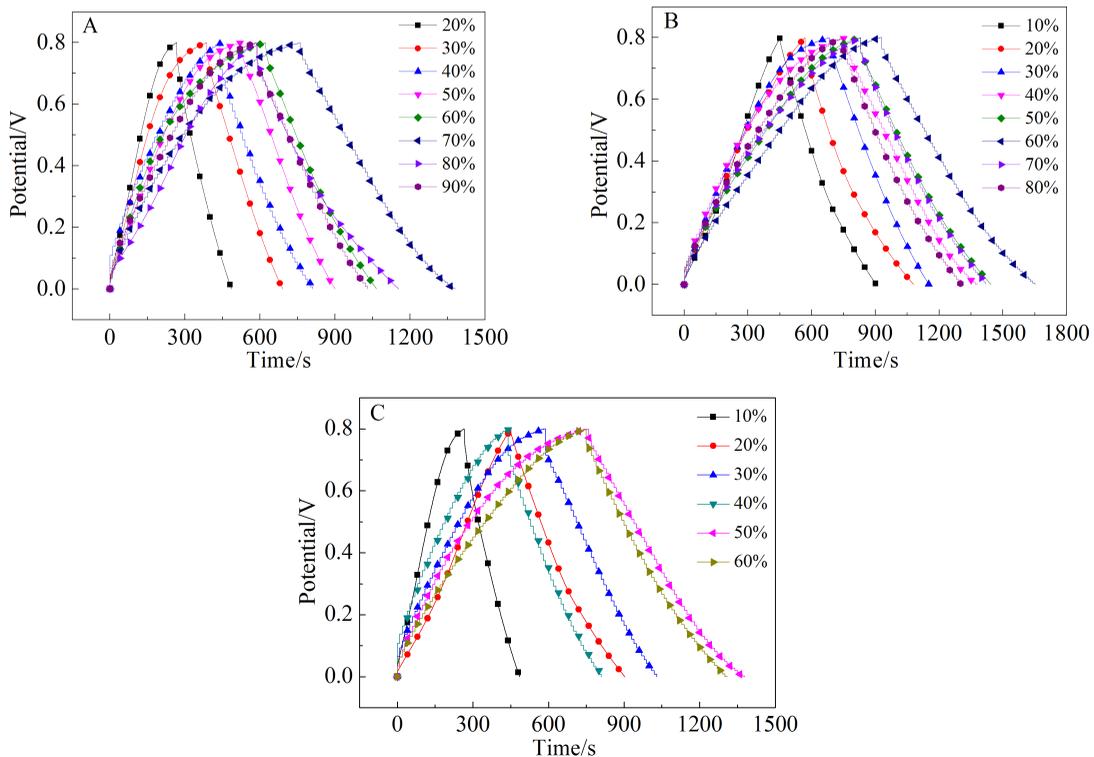


图 4 不同掺杂含量 AC/ $\alpha\text{-MnO}_2$ (A)、AC/ $\beta\text{-MnO}_2$ (B)、AC/ $\gamma\text{-MnO}_2$ (C) 电极的恒流充放电曲线

Fig. 4 Typical charge/discharge curves of AC/ $\alpha\text{-MnO}_2$ (A), AC/ $\beta\text{-MnO}_2$ (B), and AC/ $\gamma\text{-MnO}_2$ (C) electrodes

表 2 不同掺杂 AC/MnO₂ 电极的电化学性能参数
Tab. 2 Electrochemical properties of different AC/MnO₂ electrodes

Electrode	Property	Doping amount								
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
AC/ α -MnO ₂	Capacitance/(F·g ⁻¹)		90	101	110	121	135	151	114	106
	Internal resistance/ Ω		2.8	2.5	6.4	1.3	1.4	2.6	3.7	5.0
AC/ β -MnO ₂	Capacitance/(F·g ⁻¹)	83	93	110	120	122	172	131	118	
	Internal resistance/ Ω	1.3	3.2	1.3	3.2	3.4	2.8	3.0	3.6	
AC/ γ -MnO ₂	Capacitance/(F·g ⁻¹)	79	96	103	116	141	118			
	Internal resistance/ Ω	4.5	2.7	2.3	3.5	1.7	2.1			

见,当 β -MnO₂含量为60%时,电极的比容量达到最大值172 F·g⁻¹.同时各个电极的内阻数据显示, β -MnO₂含量对其内阻的影响不明显.但与 α -MnO₂掺杂相比, β -MnO₂掺杂对比容量的提升较大.

图4C为不同掺杂含量AC/ γ -MnO₂电极的恒流充放电曲线.由图可见, γ -MnO₂掺杂的最优含量为50%.线状纳米结构的 γ -MnO₂粉末具有较大的比表面积,从而可以达到提升比容量的效果.当超过一定含量时,二氧化锰粉末之间不可避免地会产生一定程度的团聚现象,导致其自身的利用率降低,表现为整体电极比容量的下降.与 α -MnO₂、 β -MnO₂掺杂的放电曲线相比, γ -MnO₂掺杂的放电曲线更接近理想电容的放电曲线,这是由于 γ -MnO₂的线性结构使其可以更好地与活性炭基体接触,降低其对整体导电性能的影响,从而具有较好的电容性能.由表2中可见,当 γ -MnO₂含量为50%时,AC/ γ -MnO₂电极的比容量达到最大值为142 F·g⁻¹.由于 γ -MnO₂的比表面积介于 α -MnO₂与 β -MnO₂之间,其对比容量的提升较 α -MnO₂好,较 β -MnO₂差.

3 结论

在活性炭电极中掺杂二氧化锰粉末可以在一定程度上提高电极的比容量,但不同晶型、形貌对比容量的影响各不相同.活性炭电极中二氧化锰掺杂存在一个最优含量,最优含量的数值由二氧化锰的种类决定.活性炭电极中的颗粒状 α -MnO₂掺杂最优含量为70%,最大比容量为151 F·g⁻¹;活性炭电极中的花粉状 β -MnO₂掺杂最优含量为60%,最大比容量为172 F·g⁻¹;活性炭电极中的纳米线状 γ -MnO₂掺杂最优含量为50%,最大比容量为141 F·g⁻¹.活性炭电极中掺杂二氧化锰粉末对电

极等效电阻的影响不明显,没有明确的变化规律.

参考文献 (References):

- [1] Liu H Y(刘华英). Study on preparation and electrochemical characteristics of MnO₂ electrode material for aqueous supercapacitors[D]. Nanchang: School of Material Science and Engineering in Nanchang Hangkong University, 2011.
- [2] Qi X J(祁晓津), Zhang K L(张康龙) Hu Q L(胡奇林). Research on preparation and performance of activated carbon super-capacitor's electrode[J]. Contemporary Chemical Industry(当代化工), 2014, 43(12): 2493-2496.
- [3] Kang J, Wen J Z, Jayaram S H, et al. Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCS) with distinct electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 587-598.
- [4] Ran F(冉奋), Liu Y(刘影), Wang L R(王翎任), et al. The effect of reaction temperature on the micro-nano structure and the capacitance properties of cryptomelane-type manganese oxide[J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2015, 46(1): 01055-01060.
- [5] Khomenko V, Raymundo-Piñero E, Béguin F. A new type of energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(13): 4234-4241.
- [6] Yuan M R(袁美蓉), Zhao F H(赵方辉), Liu W Q(刘伟强), et al. Preparation and properties of graphene for supercapacitor application[J]. Journal of Power Sources, 2013, 19(44): 2810-2813.
- [7] Zhao X(赵雪), Qiu P D(邱平达), Jiang H J(姜海静), et al. Latest research of electrode materials for supercapacitor[J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(1): 4-5.
- [8] Hao Y J, Lai Q Y, Wang L, et al. Electrochemical performance of a high cation-deficiency Li₂Mn₄O₉/active carbon

- supercapacitor in LiNO_3 electrolyte[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(7/8): 669-674.
- [9] Sahoo A, Shrama Y. Synthesis and characterization of nanostructured ternary zinc manganese oxid as novel supercapacitor material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149-150: 721-727.
- [10] Su X H(苏小辉), Yu L(余林), Cheng G(程高), et al. Hydrothermally synthesized manganese dioxide film as supercapacitor electrode[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 5(29): 18-21.
- [11] Wu W L(吴文丽), Liu C L(刘成伦), Xie T P(谢太平). Study on electrodeposition of $\delta\text{-MnO}_2$ and decoloration performance of methylene blue [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 12(40): 24-28.
- [12] Yang F(杨帆), Wei H(卫华), Chai H(柴卉), et al. Synthesis of nanometer manganese dioxide by solid state reaction and electrochemical performance[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, 138(11): 2019-2021.
- [13] Li S H, Liu Q H, Qi L, et al. Research progress on manganese dioxide electrode material for electrochemical capacitors[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(3): 339-346.

Effect of MnO_2 Content on Electrochemical Capacitance Behavior of Active Carbon Electrode

SHEN Kun*, ZHOU Xian-liang, DUAN Qi-shun

(*School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

Abstract: In this work, the manganese dioxide (MnO_2) materials were prepared by solution approach at low temperature, thermal decomposition and electrochemical deposition. The activated carbon (AC) and MnO_2 composite electrodes were used for aqueous supercapacitors. The morphologies and structures of the prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the electrochemical behaviors were tested by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge tests. Electrochemical test data show that the maximum specific capacitances of 151, 172 and 141 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ were obtained with the contents of MnO_2 being 70, 60 and 70% in the composites, respectively. However, the influence of MnO_2 powder on the electrode impedance was not straightforward.

Key words: aqueous asymmetric super capacitor; manganese oxide; activated carbon electrode