

研究论文

纳米 α - MnO_2 /活性炭混合超级电容器的性能

汪形艳¹, 王先友¹, 侯天兰², 李 俊¹, 黄庆华¹

(¹ 湘潭大学化学化工学院先进材料及其流变特性教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105;

² 湘潭环境监测站, 湖南 湘潭 411104)

摘要: 研究了以纳米 α - MnO_2 和活性炭 (AC) 为电极材料的超级电容器, 分别对纳米 α - MnO_2 的制备、电解液浓度的影响进行了研究, 组装了 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 、 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 三种类型的模拟电容器, 用循环伏安、恒流充放电、自放电以及时间常数法对电极和电容器进行性能测试, 发现当电解液 KOH 浓度为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 混合超级电容器性能最佳, α - MnO_2 单电极比电容可达 $237 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 混合电容器工作电压高达 1.5 V , 并且具有良好的大电流放电性能和较好的循环寿命, 实验还表明混合超级电容器具有极低的自放电率。

关键词: α - MnO_2 ; 活性炭; 混合超级电容器

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 02-0442-06

Hybrid supercapacitor with nanosized α - MnO_2 /activated carbon as electrodes

WANG Xingyan¹, WANG Xianyou¹, HOU Tianlan², LI Jun¹, HUANG Qinghua¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Key Laboratory of Advanced Materials & Rheological Properties of Education Ministry, Xiangtan 411105, Hunan, China;

² Environmental Monitoring Central Station, Xiangtan 411104, Hunan, China)

Abstract: The supercapacitor using nanosized α - MnO_2 and activated carbon as electrode materials was developed, and the synthesization of nanosized α - MnO_2 and the effect of the concentration of electrolyte on the performance were studied in detail. Three kinds of supercapacitors, $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$, $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ and $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$, were prepared. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge and time constant technology were used to study the performance of the electrodes and the supercapacitors. The results showed that excellent performance of the electrodes was found when the concentration of KOH solution was $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Specific capacitance of α - MnO_2 could reach a value of $237 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. The supercapacitors with AC electrode as negative electrode and asymmetric configuration had better characteristics than the ones composed of two identical AC or MnO_2 electrodes. The operating voltage of α - $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ hybrid super-capacitor was 1.5 V and had low self-discharge rate.

Key words: α - MnO_2 ; activated carbon; hybrid supercapacitor

引 言

超级电容器兼有常规电容器功率密度大和充电

电池能量密度大的优点。特别是超级电容器可快速充放电, 对环境无污染, 循环寿命长, 具有很高的瞬时功率, 国外已将其作为动力电池的辅助电源而

应用于电动汽车的启动、爬坡和加速,并在电动汽车刹车时快速储存发电机产生的瞬间大电流而蓄能,维持其长期使用^[1]。

20 世纪 60 年代以来,国内外对使用高比表面积活性炭作为电极材料的双电层电容器进行了广泛研究,碳双电层电容器虽然具有成本低的优点,但其能量密度较低,自放电现象严重,难于满足实际应用。近年来,利用金属氧化物发生氧化还原反应而产生的法拉第准电容进行能量储存的电化学电容器引起了科研工作者的极大兴趣^[2-3]。以 RuO_2 等贵金属氧化物为电极材料的准电容器的研究较多,但其价格昂贵且有毒,因此在商品化方面存在困难^[4]。钴、锰、镍的氧化物具有与 RuO_2 相似的性质,它们资源丰富价格便宜,是较好的替代 RuO_2 的超级电容器电极材料^[5-6]。 MnO_2 用作超级电容器电极材料已有报道^[7-8],据文献报道 MnO_2 比电容高达 $698 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9],但由于其用溶胶-凝胶浸渍法制备的薄膜电极用于超级电容器,只有当膜层很薄时才具有高的质量比电容,因为集流体单位面积活性物质太少,导致体积比电容很小,难以在实际中应用。本文用实验室自制的纳米 α - MnO_2 ^[10],活性炭为电极材料,组装成三种类型的电容器,研究不同类型的电容器的电化学性能和电容特性。

1 实验部分

1.1 纳米 α - MnO_2 的制备

通过两步阳极氧化在硫酸和草酸混合溶液中制得多孔氧化铝膜,即 AAO 模板^[10]。将一定量的醋酸锰溶于蒸馏水,搅拌至完全溶解,再加入柠檬酸,用氨水调节初始 $\text{pH}=8$ 左右,控制反应温度 70°C ;转化成透明溶胶后,将 AAO 模板浸入溶胶中,待溶胶黏度增大,转变成凝胶不再流动时取出模板。擦去模板表面的凝胶,置于 80°C 干燥箱干燥,于 400°C 灼烧 12 h,用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液溶解 AAO 模板,经蒸馏水洗涤过滤, 80°C 干燥得到纳米 α - MnO_2 。

1.2 MnO_2 的结构表征

用 HitachiX-650 扫描电镜 (SEM) 对 MnO_2 进行形貌测试,用日本理学 D/Max-3C 型 X-射线衍射仪对材料进行 XRD 测试, CuK_α , 波长 0.154056 nm , 石墨单色器,管流 50 mA ,管压 50 kV 。

图 1 是 MnO_2 纳米线的 XRD 图,对照标准卡片 72-1982 可知制备的 MnO_2 在晶面 (110)、(200)、(220)、(310)、(400)、(301)、(411)、(600)、(521) 等处的衍射峰与 α - MnO_2 理论衍射峰所在的 2θ 位置基本吻合,实际计算得出的晶格参数与理论值接近,属四方晶系,说明所合成的产品为 α - MnO_2 。另外,由图 1 可见,在 2θ 为 38.611° ($d=2.3299$) 等处有衍射峰,是 γ - MnO_2 的特征峰,说明样品并非是纯 α - MnO_2 ,而是与 γ - MnO_2 的混合物,但主晶相为 α - MnO_2 。

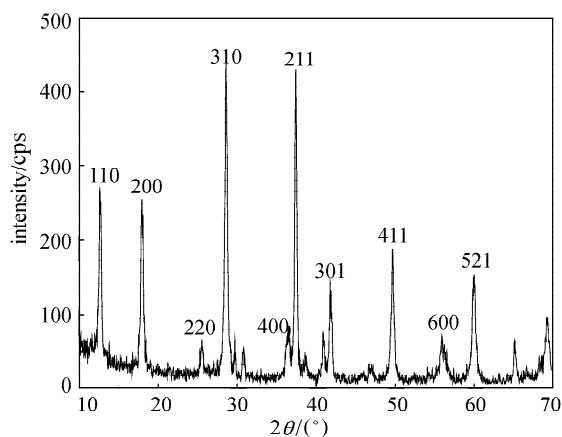


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of MnO_2

图 2 是 α - MnO_2 的扫描电镜照片,从图中可明显看到所制备的 α - MnO_2 是线状的,表面光滑,长度在 $500 \sim 600 \text{ nm}$ 之间。在 AAO 模板的微孔内醋酸锰与柠檬酸的混合溶液实现溶胶-凝胶转变,经高温煅烧生成 MnO_2 纳米线。由于模板孔壁的限制, MnO_2 纳米线直径分布均匀,在纳米范围,大约为 70 nm ,与 AAO 模板的孔径大小基本一致,说明可以通过调节 AAO 模板孔径大小来控制 MnO_2 纳米线的直径。

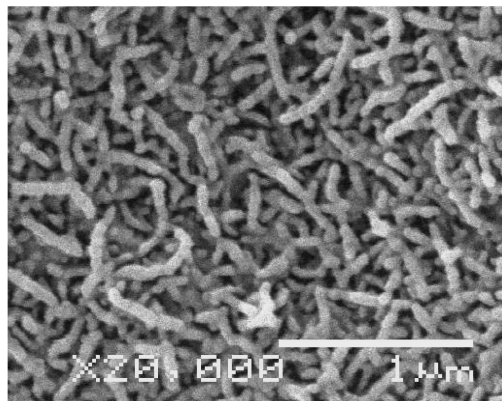


Fig. 2 SEM images of MnO_2

1.3 电极的制备

将 α - MnO_2 与乙炔黑、石墨、PTFE 以 80 : 10 : 5 : 5 的质量比混合, 调成糊状, 均匀的刮涂在泡沫镍集流体上, 干燥后用压片机压制成电极片, 将活性炭 (AC)、石墨、PTFE 以 80 : 15 : 5 的质量比混合, 按上述工艺制备极片。

1.4 循环伏安测试

以 Hg/HgO 电极作参比电极, 镍片作辅助电极, MnO_2 电极 (电极面积为 1 cm^2) 作研究电极构成三电极体系, KOH 溶液为电解液, 用 CHI660A 电化学工作站进行循环伏安测试, 对 KOH 浓度进行研究, 筛选最佳电极体系。

1.5 电容器的组装及电化学性能测试

以 1.4 节确定的 KOH 电解液浓度, 用无纺布作隔膜, 将电极片 (电极载量 0.1 g) 和隔膜组装成 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 、 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 三种类型的模拟电容器, 用 BS-9300SM 二次电池性能检测仪测试电容器的各种电化学性能, 用时间常数法检测电容器的电容大小。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 3 是 α - MnO_2 电极在不同浓度的 KOH 溶液中的循环伏安曲线 ($40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 由图可以看出, 在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 中, 电极具有大的电流响应, 更加接近理想的矩形, 因为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电导率高, 使溶液中的离子尽可能的覆盖在电极的表面, 增大活性物质的利用率, 电容达到最大。实验中还发现, 将 KOH 浓度进一步增大, 如 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电极的电容没有进一步增大, 这是因为, 强电解质的电导率随导电粒子数的增多而增加, 当浓度增加到一定程度后, 正、负离子的相互作用力增大到妨碍离子的运动, 电导率便降低, 故出现最高点, 有一个最佳的浓度值。因此, $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 对于本研究的电极较为合适。

2.2 恒流充放电测试

采用 80 mA 的电流密度对 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 对称型模拟电容器充放电, 图 4 是 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 电容器的充放电曲线。由图可知在 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ 的电位范围, 曲线具有明显的近似等腰三角形的对称分布, 电压随时间线性变化, 说明恒流充放电曲线的斜率 dU/dt 基本上是恒定的,

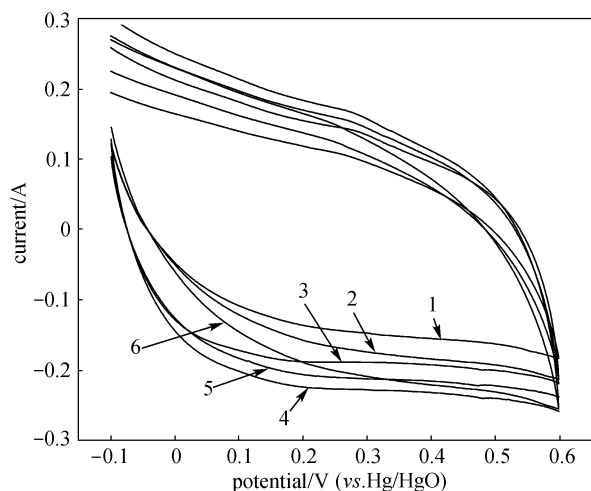


Fig. 3 CVs of MnO_2 electrodes in KOH concentration of $\text{KOH}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:
1—1; 2—3; 3—5; 4—7; 5—8; 6—9

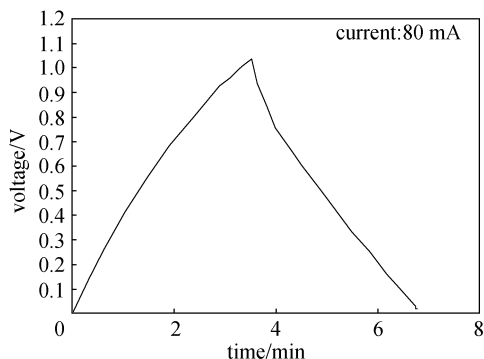


Fig. 4 DC curve for $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ supercapacitor

根据

$$C = dQ/dU = I \times dt/dU \quad (1)$$

计算电容器的电容, 由于对称型电容器是由两个相同的电极串联组成, 同时考虑双电极质量加和因素, 单电极的质量比电容应为电容器比电容的 4 倍, 因此, 电极材料的比电容计算公式^[11]

$$C_p = 4 \times I \times dt / (dU \times m \times a\%) \quad (2)$$

式中 I 为放电电流, dt 、 dU 分别为放电过程中的时间差和电位差, m 为电容器的质量, $a\%$ 为电极活性物质的质量百分含量。80 mA 充放电时, 根据式 (2) 计算活性炭比电容为 $87 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是该电容器自放电现象比较严重 (见图 10), 这是由于活性炭电容器是双电层电容器, 充电时在正、负电极和电解液界面分别形成稳定的双电层, 当充电完成搁置时, 正、负极两侧的异性电荷会发生一定的迁移至电解液本体而中和, 导致双电层电容器

自放电严重. 且由于受电解液分解电压影响, 活性炭电容器充电电压最高只能达 1.2 V, 限制了电容器的能量密度. 图 5 是 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 电容器的充放电曲线, 在 0~0.6 V 左右时电压与时间存在线性关系, 继续充电时, 在 0.6 V 左右有一个类似二次电池的充电平台, 电压上升缓慢, 很难上升到 1.0 V, 使得该电容器不具有优良快速充放电性能及高的充放电效率, 其原因是由 MnO_2 电极的电化学反应机理决定的, 是由于准法拉第电流的缘故. 根据式 (2) 计算比电容达 $232 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但其工作电压仅有 0.6 V. 其容量随电流增大而减小是由于充放电电流增大时, 电化学极化和浓差极化都加剧, 电极反应速度减慢, 因而法拉第准电容减小.

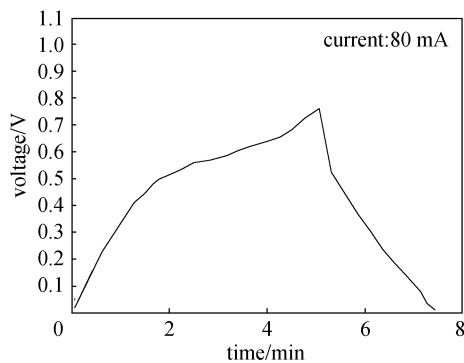


Fig. 5 DC curve for $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ supercapacitor

为了改进 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 电容器的低工作电压特性, 实验采用复合电极, 即用两个不同电极作为超级电容器的电极. 图 6 分别是 MnO_2 电极和活性炭电极的循环伏安曲线, 由图可看出, MnO_2 在 $-0.1 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO) 电位范围内具有较高的容量, 而活性炭电极则在 $-1.0 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO) 范围具有较高容量. 图 7 是复合电容器的充放电曲线 (80 mA), 由图可知, 电容器工作电压比 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 电容器提高了 1.5 倍, 且曲线对称性良好, 充电完成后放电时电流变向引起电位瞬间突降 ΔV , 这是由于电容器存在的等效串联内阻 R_{ESR} , 在大电流时更为明显, 根据电位突变法 (IRdrop)^[12] 可计算电容器的等效串联内阻, 公式如下

$$R_{\text{ESR}} = \frac{\Delta V}{2I} \quad (3)$$

由于复合电容器由两个不同的电极串连组成, 所以单电极的比电容不再是电容器比电容的 4 倍, 为了计算单个电极的比电容, 在恒流充放电过程中, 同

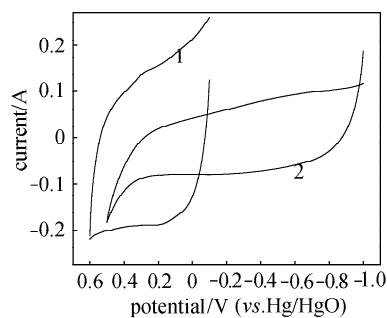


Fig. 6 CVs for electrodes of supercapacitor
1— MnO_2 electrode; 2—AC electrode

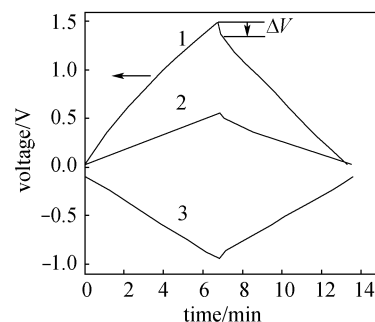


Fig. 7 DC curve for hybrid supercapacitor
1—capacitor; 2— MnO_2 electrode; 3—AC electrode

时用记录仪记录参比电极 (Hg/HgO) 与正负电极之间的电压变化, 从而分别计算出正负电极的比电容, 计算得到在工作电压达 1.5 V 时 MnO_2 的比电容仍然保持在 $230 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 由电容器的储能公式 $E = \frac{CV^2}{2}$ 和功率计算公式 $W = \frac{V^2}{4R_{\text{ESR}}}$ 可知, 工作电压的有效提升能极大的提高电容器的能量密度和改善电容器的功率特性.

衡量电容器功率特性的一个重要方法是考察其大电流恒流放电容量衰减情况, 电容器在大电流密度下充放电时, 电子的传递速度大于电化学反应的速度, 反应主要在电极表面进行, 同时溶液离子的传输阻力引起的浓差极化作用增大, 使得电极上的部分电荷来不及通过外电路放电, 而电容器外电路已经达到了其放电终止电压, 因此容量必然衰减. 图 8 是复合电容器不同电流密度下的充放电曲线, 图 8(a) 在小电流充放电过程中, 充放电曲线对称性好, 电压的变化和时间的变化呈直线关系, 电流密度由 20~160 mA 充放电, 容量基本无衰减; 图 8(b) 是复合电容器在较大电流密度下的充放电曲线, 可看出充放电曲线仍具有较好的对称性, 但不同电流充放电所需要的时间有较大的差别, 与电流密度不成比例, 电容随电流增大有一定的衰减. 表 1 是

不同电流下复合电容器的性能参数。由表 1 可知,混合电容器具有较好的充放电性能,不同电流密度下, R_{ESR} 较小,基本保持不变,根据式 (3) 计算约为 $0.65\ \Omega$,充放电效率都保持在 93% 以上。

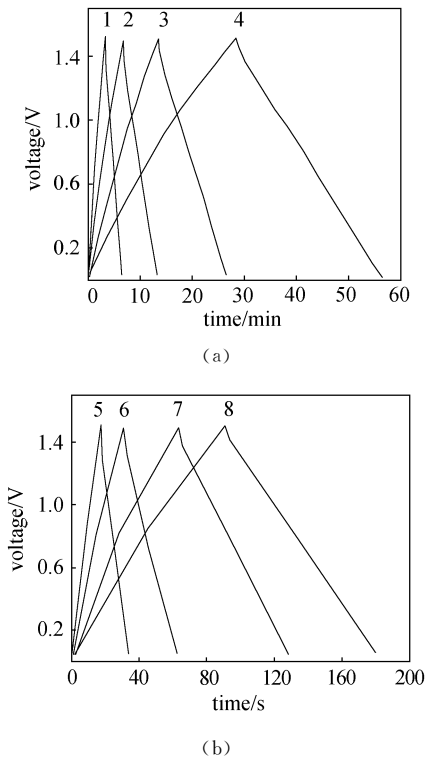


Fig. 8 DC curves for hybrid supercapacitor at different current density

1—160 mA; 2—80 mA; 3—40 mA; 4—20 mA;
5—1200 mA; 6—800 mA; 7—400 mA; 8—320 mA

Table 1 Characteristics of hybrid supercapacitor at different current density

Current /mA	C_p of MnO_2 electrode / $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	C_p of capacitor / $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	Charge /discharge efficiency/%	Energy density / $\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$
1200	150	26.89	93.9	8.40
800	174.78	31.29	96.9	9.77
400	191.28	34.43	97.6	10.75
320	207.31	37.29	98.5	11.64
160	217.94	39.23	96.3	12.25
80	225.15	40.53	97.0	12.66
40	226.70	40.80	97.7	12.75
20	237.25	42.71	97.3	12.70

超级电容器的另一显著特点是具有长的循环寿命,本文用 800 mA 的电流对复合电容器进行恒流循环充放电,记录容量随循环次数的变化关系,如图 9. 可见,初始时电容器有一个活化过程,经 50 个循环活化后,容量达到最大;经过 400 个循环

后,容量衰减 3% 左右,此后容量衰减基本稳定在 1%. 说明复合电容器有较好的循环稳定性。

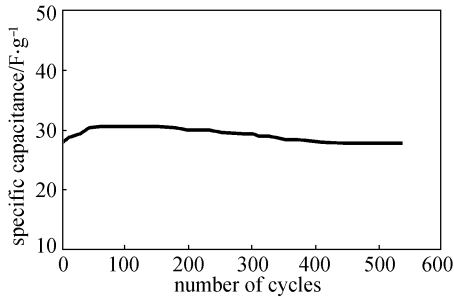


Fig. 9 Capacitance change with cycles

2.3 自放电测试

将 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 复合电容器充电至 1.5 V, 进行自放电测试,记录电压随时间的变化关系,如图 10 所示,复合电容器在 20 h 内电压从 1.5 V 降至 1.3 V,此后电压一直恒定在 1.2 V 以上,表现出极低的自放电率,该性能主要是由于复合电容器正极为法拉第氧化还原准电容而非双电层电容,与之相比, $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 型双电层电容器进行自放电测试,测试过程中,电压不断降低,自放电 30 h,降至 0.4 V. 复合电容极低的自放电率使其应用领域更为广阔。

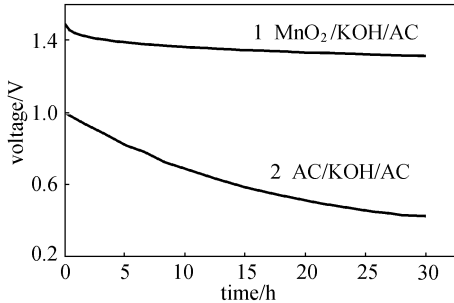


Fig. 10 Self-discharge curves for different capacitors

2.4 时间常数法测电容

电容器恒压充电特性遵循如下公式^[13]

$$V_c = E[1 - \exp(-t/RC)] \tag{4}$$

式中 V_c 为电容器两端电压; E 为恒定充电电源电压; t 为充电时间。

当 $t = RC$ 时: $V_c = (1 - e^{-1}) = 0.632E$ 因此, V_c 从 $0 \rightarrow 0.632E$ 时,电容器的电容可以用下式计算

$$C = t/R \tag{5}$$

测试原理见图 11, E 为直流稳压电源; R 为取样电阻; C 为被测电容器; V 为直流电压表; K 为开关。

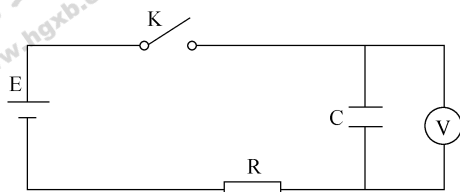


Fig. 11 Principle of time constant approach

测试前将电容器短路放电 30 min, 充电电压为电容器的工作电压, 从开关闭合对电容器充电开始, 到电容器两端的电压为充电电压的 0.632 倍时为止, 取样电阻为 $100\ \Omega$. 本实验测得 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 混合电容器比电容为 $51.20\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 尽管本结果与恒流放电测试有一定差别, 但在时间常数法误差范围之内, 同时还测试了 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 对称型电容器的电容大小, 结果与文献报道的单电极与超级电容器比电容大约存在 4 倍的关系相一致^[11].

3 结 论

本文研究了纳米 α - MnO_2 和活性炭 (AC) 为电极材料的超级电容器, 得出以下结论:

(1) 用溶胶-凝胶模板法制备了线状的纳米 α - MnO_2 , 并用作超级电容器电极材料.

(2) 循环伏安测试发现, 当电解液为 $7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液时, α - MnO_2 电极具有良好的电容行为, 伏安曲线接近理想的矩形.

(3) 制备了 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{MnO}_2$ 、 $\text{AC}/\text{KOH}/\text{AC}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 三种类型的模拟电容器, 恒流充放电表明, $\text{MnO}_2/\text{KOH}/\text{AC}$ 混合电容器性能最佳, α - MnO_2 单电极比电容可达 $237\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 混合电容器工作电压高达 1.5 V, 并且具有良好的大电流放电性能和较高的循环寿命.

(4) 自放电测试表明, 复合超级电容器具有极低的自放电率, 自放电 30 h 工作电压可维持在 1.2 V 以上.

(5) 时间常数法测得混合电容器比电容为 $51.20\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$.

References

- [1] Andrew Burke. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources*, 2000, **91** (1): 37-50
- [2] Kyung-Wan Nam, Won-Sub Yoon, Kwang-Bum Kim. X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2002, **47** (19): 3201-3209
- [3] Wang Xingyan (汪形艳), Wang Xianyou (王先友), Huang Weiguo (黄伟国). Studies on preparation and electrochemical properties of nanosized α - MnO_2 as of supercapacitor electrode materials. *Natural Science Journal of Xiangtan University* (湘潭大学自然科学学报), 2004, **26** (3): 87-90
- [4] Wang Xingyan (汪形艳), Wang Xianyou (王先友), Huang Weiguo (黄伟国). Research on the electrodematerials for supercapacitor. *Battery* (电池), 2004, **34** (3): 192-193
- [5] Han-Ki Kim, Tae-Yeon Seong, Jae-Hong Lim, et.al. Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors. *J. Power Sources*, 2001, **102** (1/2): 167-171
- [6] Chi-Chang Hu, Ta-Wang Tsou. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. *Electrochemistry Communications*, 2002, **4** (2): 105-109
- [7] Ravinder N R, Ramana G R. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO_2 electrochemical capacitor electrode material. *J. Power Sources*, 2004, **132** (1/2): 315-320
- [8] Wang Xingyan, Wang Xianyou, Huang Weiguo, Sebastian P J, Gamboa Sergio. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO_2 nanowire arrays. *J. Power Sources*, 2005, **140** (1): 211-215
- [9] Pang S C, Anderson M A, Chapman TW. Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. *J. Electrochem Soc.*, 2000, **147** (2): 444-450
- [10] Wang Xingyan (汪形艳), Wang Xianyou (王先友), Huang Weiguo (黄伟国). Sol-gel template synthesis of MnO_2 nanowire arrays. *Journal of Material Science and Engineering* (材料科学与工程), 2005, **23** (1): 112-115
- [11] Wang Xiaofeng (王晓峰), Wang Dazhi (王大志), Liang Ji (梁吉), Liu Qingguo (刘庆国). Electrochemical performance of RuO_2 /active carbon composite electrodes. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2002, **18** (8): 750-753
- [12] Zhang Xigui (张熙贵), Xie Jingying (解晶莹), Xia Baojia (夏保佳). Study on power behavior of carbon-based double-layer capacitor. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences* (中国科学院研究生院学报), 2003, **20** (4): 414-418
- [13] Wang Guoqing (王国庆), Lin Zhongfu (林忠富), Zuo Weizhong (左伟忠). Performance test of super double layer capacitors. *Electronic Components and Materials* (电子元件与材料), 2000, **19** (2): 15-21