

• 研究论文 •

二氧化锰超级电容器的电极电化学性质

张 莹^a 刘开宇^{*,a} 张 伟^{a,b} 王洪恩^a

(^a 中南大学化学化工学院 长沙 410083)

(^b 中国船舶重工集团第七一二研究所 武汉 430064)

摘要 采用液相法制得 α - MnO_2 电极材料, 制备成电极并组装成对称型超级电容器. 采用恒流充放电、循环伏安、交流阻抗等方法在三电极体系下对超级电容器的正、负极进行测试, 分别研究它们在充放电过程中的电化学性能. 结果发现, 正极在 0.31~0.41 V, 0.43~0.50 V (vs. Hg/HgO) 发生电化学反应, 对电容器电压的影响起主要作用, 而负极则表现稳定未发生反应; 随着电极电位的增加, 反应电阻与接触电阻减小, 超级电容器电阻主要由负极决定; 负极表面双电层的形成速度小于正极, 而受电位影响的程度大于正极, 其电荷保持能力优于正极.

关键词 纳米二氧化锰; 超级电容器; 电化学性质; 电荷保持

Electrochemical Performance of Electrodes in MnO_2 Supercapacitor

ZHANG, Ying^a LIU, Kai-Yu^{*,a} ZHANG, Wei^{a,b} WANG, Hong-En^a

(^a College of Chemistry & Chemical Engineering, Changsha 410083)

(^b No.712 Research Institute China Shipbuilding Industry Corporation, Wuhan 430064)

Abstract α - MnO_2 was synthesized via a fluid phase way, and prepared as an electrode. Then the symmetry supercapacitor was assembled. Constant current charge-discharge, alternate current (AC) impedance and cyclic voltammetry were carried out to investigate the electrochemical performance of the positive and negative electrodes respectively in charge-discharge processes. The results suggest that some electrochemical reactions occur in the positive electrode in 0.31~0.41 V and 0.43~0.50 V (all vs. Hg/HgO) and determine the voltage of the supercapacitor. However, the negative electrode is relatively inert, with no reactions occurring. Both reactive and contact resistances diminish with the increase of electrode potential. The negative electrode resistance dominated the supercapacitor, and for it, the rate of double-layer formation on the surface of the negative electrode was less than that of the positive electrode, while the degree of the influence of potential on the negative electrode was more than that on the positive one, and its charge-keeping ability was better than that of the positive one.

Keywords nanostructure manganese dioxide; supercapacitor; electrochemical performance; charge-keeping ability

超级电容器比传统电容器具有更高的比电容和能量密度, 比电池具有更高的功率密度, 具有广阔的应用前景^[1~4]. 目前对超级电容器的研究多集中在电极材料的制备方法上^[5~8], 而关于充放电过程中超级电容器及电极的研究方法、性能的变化以及相互间的影响机理报

道不多. 其中, Balducci 等^[9]研究了活性炭/3-甲基聚乙烯非对称超级电容器的循环稳定性, Hahn 等^[10]利用交流阻抗等电化学方法研究了双电层超级电容器在不同温度下的性能, 周章华等^[11]将二氧化锰与聚乙烯复合材料沉积在多孔活性炭表面并利用循环伏安法等对其电极进

* E-mail: kaiyuliu@263.net

Received March 12, 2007; revised December 7, 2007; accepted January 4, 2008.

行电化学手段分析, Fuertes 等^[12]简要提到了超级电容器用多孔活性炭在 TEABF_4 有机电解质与 H_2SO_4 电解质中的自放电, Qu^[13]提出了半导体态活性炭电极与电解液之间形成的双电层模型, 并将其分成 Helmholtz 电容、溶液扩散电容和进入活性炭体相内离子电荷电容三部分. 而对超级电容器的充放电机理、电极的变化及其对超级电容器影响的报道不多, 研究方法多为三电极体系下对单电极(工作电极)进行交流阻抗、循环伏安等电化学分析. 而超级电容器在工作中正负极发生着不同的变化, 与三电极体系单电极(工作电极)的电化学行为也有所不同.

本文对纳米 MnO_2 对称型电容器进行充放电测试, 在正负极充放电电位范围内对电极进行循环伏安测试, 进一步研究电极在不同电位下的交流阻抗性能, 并对超级电容器及其电极进行了自放电性能测试, 从而得到正负极性能变化及其对电容器性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 电极材料的制备与表征

以分析纯 MnSO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为原料, 按摩尔比 1 : 1 溶于一定量去离子水中, 加入适量浓硫酸调节溶液 pH 值为 1, 将所得溶液于 60 °C 下保温 22 h. 反应完成后, 将所得黑色沉淀抽滤, 并用去离子水和无水乙醇反复洗涤以除去杂质离子. 将所得产物于 110 °C 下干燥 5 h, 即得所需 MnO_2 样品.

采用 D-500 型 X-ray 衍射仪(Siemens 公司)对样品进行 XRD 测试(X-ray diffraction), $\text{Cu K}\alpha$ 靶材, 石墨单色器, 管电压为 36 kV, 管电流为 36 mA, 扫描范围 10°~70°, 扫速 4 (°)/min, 波长 0.15418 nm. 采用 H-7650 型透射电镜(日立公司)以及 KYKY-2800 型扫描电子显微镜(中科科仪公司)对样品形貌进行表征.

1.2 电极的制备与电化学测试

将 1.1 节所制 MnO_2 与乙炔黑、聚四氟乙烯按质量比 75 : 15 : 10 混合均匀, 采用辊压法, 以泡沫镍为集流体, 将其压成 0.3 mm 厚的电极片, 于 220 °C 下真空干燥至恒重, 各电极活性物质约 86 mg. 将两片相同的电极用隔膜纸(FS2296)隔开, 以 6 mol/L KOH 为电解液, 组装成夹心式对称型超级电容器.

采用 LANDCT2001A 型电池测试系统(武汉金诺)在 400 mA/g 条件下对超级电容器进行恒流充放电测试, 测试采用三电极体系, 以 Hg/HgO 电极作参比, 同时记录正负极电位变化情况, 测试装置如图 1 所示^[14].

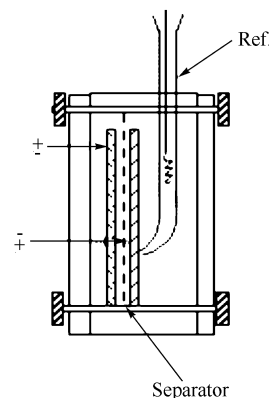


图 1 超级电容器三电极测试装置

Figure 1 Three-electrode testing system for super-capacitor

采用 CHI660 电化学工作站(上海辰华)在三电极体系下(Hg/HgO 电极为参比电极, 大面积铂片为辅助电极)以 15 mV/s 扫速对电极进行循环伏安测试, 在 $10^4 \sim 10^{-3}$ Hz 范围内进行交流阻抗测试.

2 结果与讨论

2.1 MnO_2 结构表征

图 2 为 MnO_2 样品的 XRD 图, 对照标准卡片(PDF 44-0141), 其在 28.8°, 37.5° 和 60.2° 等处表现出主特征峰, 对应于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶体的特征峰, 表明所制得的样品为四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$. 各特征峰的峰型较为尖锐, 强度较大, 表明样品结晶良好.

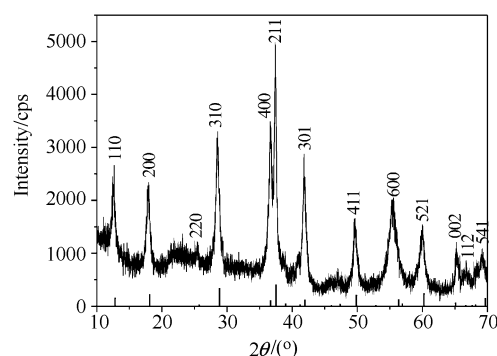


图 2 所制备的 MnO_2 的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of the as-prepared MnO_2

图 3 为样品的 SEM 图. 可以看出, MnO_2 样品由直径约 100 nm, 长度约 600 nm 的纳米棒聚集而成, 形成较有序的三维菊花状形貌, 这也表明所制得的样品具有较好的结晶性.

2.2 超级电容器充放电性能

图 4 为充放电过程中超级电容器电压及正负极电位(vs. Hg/HgO)的变化曲线.

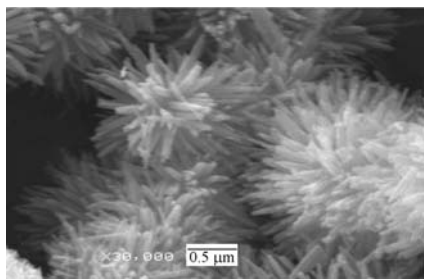
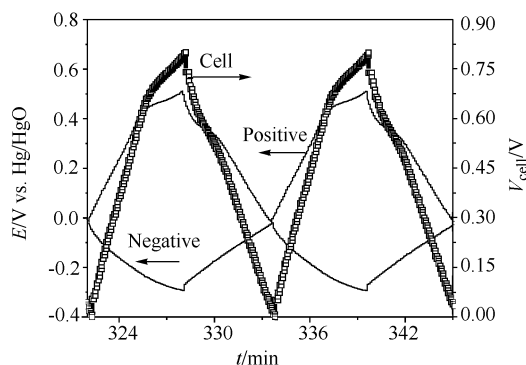
图3 所制备的 MnO₂ 的 SEM 图Figure 3 SEM image of the as-prepared MnO₂

图4 超级电容器与电极的充放电图

Figure 4 Charge-discharge curves of supercapacitor and electrodes

正负极充放电电位范围分别为 $-0.02 \sim 0.50$, $-0.02 \sim -0.3$ V (vs. Hg/HgO). 正极电位变化范围大于负极, 其占电容器电压的 67%. 在整个过程中负极充放电曲线均保持着线性关系, 说明负极无电化学反应发生; 而正极在 $0.43 \sim 0.50$, $0.41 \sim 0.31$ V (vs. Hg/HgO) 范围内的充电曲线发生弯曲, 偏离直线, 说明正极发生了电化学反应.

由公式(1)^[15]可以算得超级电容器放电容量为 168 F/g, 此与 Subramanian 等^[4]报道的采用水热法制备的纳米二氧化锰比容量数值一致.

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

其中, I 为充放电电流, 单位 A. C 为超级电容器比容量, 单位 F/g; m 为正负电极活性物质质量之和, 单位 g; ΔV 为放电时 Δt 时间间隔内电压的变化, 其中 $\Delta t/\Delta V$ 可由恒流放电曲线斜率的倒数求得.

正负极充放电曲线的不同表明其在超级电容器充放电过程中的电荷储存机制不同. 根据公式(2)算得超级电容器等效串联电阻^[4], 类似计算正负极等效电阻, 结果如图 5 所示.

$$R = \frac{E_{+I} - E_{-I}}{2I} \quad (2)$$

公式中 R 为超级电容器等效串联电阻(ESR), Ω ; E_{+I} 和 E_{-I} 分别表示超级电容器充电终止和放电起始时的电压, V; I 为电流绝对值, 单位 A, 其在充、放电过程中不变.

图 5 表明, 当电流密度从 100 mA/g 增加到 400 mA/g, 超级电容器电阻从 2.15Ω 下降到 1.40Ω , 下降了 34.9%; 负极电阻从 0.65Ω 下降到 0.49Ω , 下降了 24.6%; 而正极电阻从 0.47Ω 下降到 0.38Ω , 仅下降了 19.1%. 说明超级电容器电阻主要由负极决定. 同时, 超级电容器电阻大于正负极电阻之和, 说明其等效串联电阻除了正负极电阻外还有溶液电阻等其它因素引起的电阻($R_{\text{ESR, other}}$)构成.

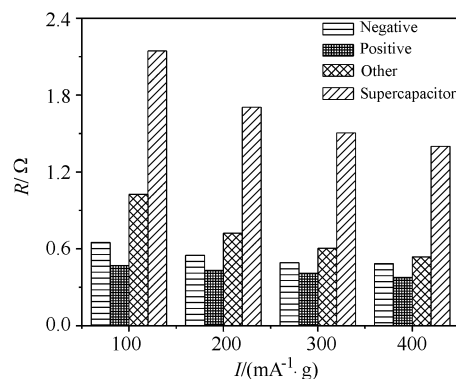


图5 超级电容器等效电阻和正负极电阻与电流密度关系图

Figure 5 Dependence of ESR of the supercapacitor and resistances of electrodes on current density

2.3 交流阻抗和循环伏安性能

图 6 为 $-0.3 \sim 0$ V (负极电位范围)、 $0 \sim 0.5$ V (正极电位范围) 的循环伏安图. 可以看出, 对应充放电曲线, 正极循环伏安曲线在相同的电位出现氧化还原峰, 这证明充放电中有电化学反应发生, 而负极表现稳定, 未发生电化学反应.

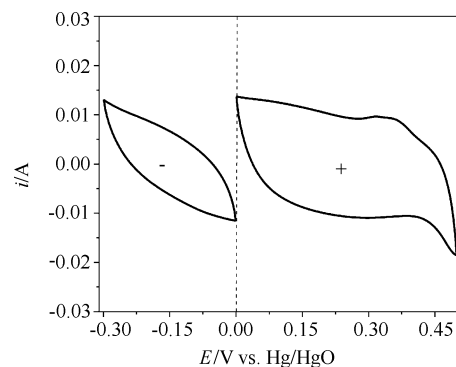


图6 电极循环伏安图

Figure 6 CV curves of the electrodes

根据循环伏安测试结果, 分别在负极截止电位 -0.3 V、平衡电位 0 V、正极截止电位 0.5 V (vs.

Hg/HgO)下, $10^4 \sim 10^{-3}$ Hz 范围内做交流阻抗测试, 结果如图 7 所示.

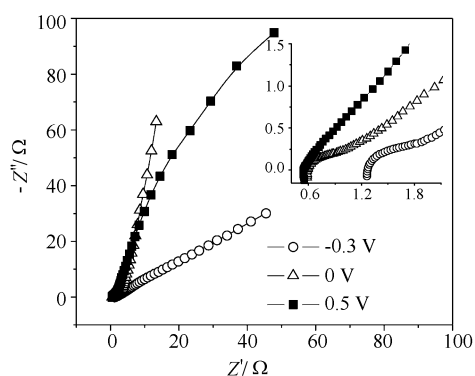


图 7 电极交流阻抗图

Figure 7 EIS of the electrodes

可以看出, 阻抗图在高频区为不规则的半圆, 为电化学极化控制^[16,17]. 随着电极电位的增加, 高频区半圆直径越来越小, 说明电极反应电阻减小, 同时接触电阻也快速减小, 如图 8 所示. 低频部分的直线表明电极过程为扩散控制, 直线斜率可表征电荷在电极材料表面形成双电层的快慢程度^[16], 斜率越大, 双电层形成速度越快.

图 8 为不同电位下 EIS 图中低频部分直线斜率. 可以看出, 在 0 V 平衡电位下, 双电层容易形成, 直线斜率最大; 当电极电位偏离平衡电位时, 电极表面聚集电荷增多, 电荷扩散与双电层形成速度开始降低, 斜率减小, 可以看出负极减小速度大于正极, 说明负极表面双电层的形成速度受电位的影响大于正极, 此与负极充放电曲线斜率小于正极一致. 在 -0.3 V 下斜率最小, 此时负极充放电曲线开始变得平缓, 双电层已难以形成. 这也是充放电过程中负极电位范围小于正极的原因.

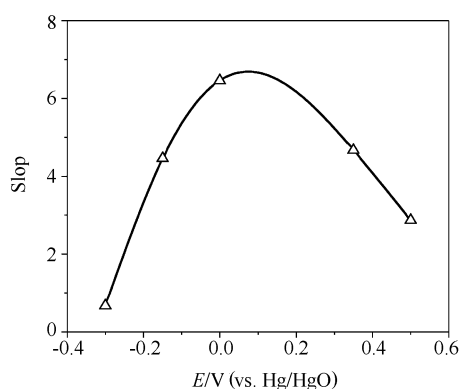


图 8 EIS 斜率与电极电位图

Figure 8 Dependence of EIS slop on electrode potential (vs. Hg/HgO)

作交流阻抗谱 $\phi\text{-lg } f$ 图, 结果如图 9 所示. 可以看出,

不同电位下曲线在 $\lg f \approx 3$ 处均出现了不明显的峰, 表明电极过程受电极电位的影响. 而 0.5 V 电位的 $\phi\text{-lg } f$ 曲线在 $\lg f \approx -2$ 处还出现了一个很明显的峰, 说明在 0.5 V 时电极表面过程除电极电位外还有其它状态变量影响^[18].

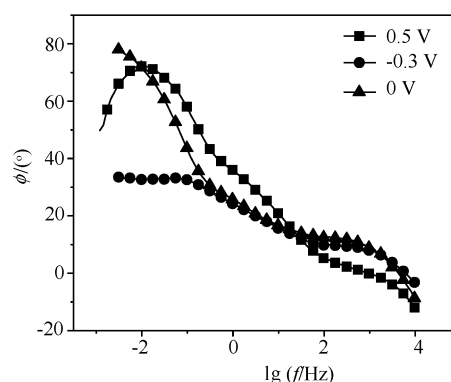


图 9 电极交流阻抗谱图 $\phi\text{-lg } f$ 曲线

Figure 9 $\phi\text{-lg } f$ curves of the EIS in Figure 6

2.4 电荷保持能力

电极电位等于电极表面紧密层与分散层电荷电位之和, 静止条件下电极电位的变化反映出电极表面紧密层与分散层电荷的变化情况, 因此可以反映出电极的电荷保持能力.

图 10 为静止条件下正负极电位以及超级电容器电压变化曲线, 按下式对其进行一次求导, 即得电荷扩散速率, 结果如图 11 所示.

$$v = \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

式中, v 为电荷扩散速率, V/min; V 为电压值, V; t 为时间, min.

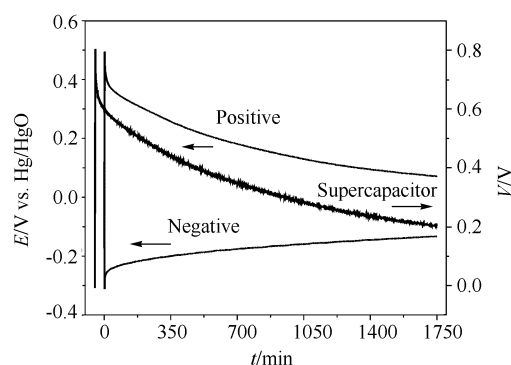


图 10 静止条件下超级电容器电压及其正负极电位变化与时间的关系

Figure 10 Dependence of supercapacitor voltage and electrode potential on time in solid state

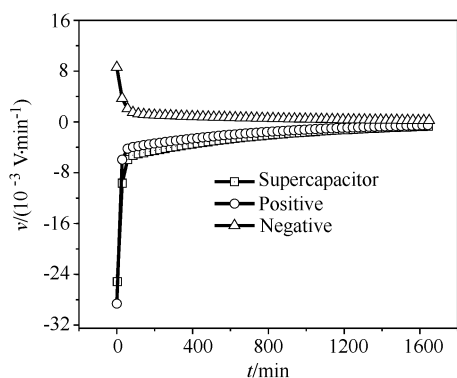


图 11 超级电容器及其正负极电荷扩散速率

Figure 11 Diffuse rates of charge in supercapacitor and electrodes

可以看出, 电荷扩散可分为两阶段进行. 在前 85 min 内的绝对高电位范围, 超级电容器电压从 0.8 V 快速下降到 0.57 V; 正极电位从 0.50 V 下降到 0.31 V; 负极则在前 113 min 内快速地从 -0.31 V 上升到 -0.23 V. 可以认为此高电位阶段为紧密层电荷快速向溶液扩散放电, 其扩散速率大于分散层电荷向溶液的扩散速率, 所以此阶段电极放电由紧密层电荷扩散决定. 随着紧密层电荷扩散减少, 其扩散速率也逐渐减少, 最后, 随着电极电位的降低, 放电过程变为由分散层扩散速率决定, 因此在接下来的 5 h 内, 正极电位下降到 0.072 V 后基本保持不变, 负极电位则上升到 -0.13 V. 可看出, 负极的电荷保持能力优于正极.

3 结论

(1) 通过对液相法制得菊花状形貌纳米 MnO_2 电极材料测试, 发现正负极电荷储存机制不同. 其中, 正极对电容器电压的影响起主要作用, 其在 0.43~0.50 V 以及 0.35~0.31 V 电位(vs. Hg/HgO)范围内发生了电化学反应, 而负极则表现稳定未发生反应.

(2) 随着电极电位的增加, 电极反应电阻与接触电阻减小, 超级电容器电阻主要由负极决定.

(3) 负极表面双电层的形成速度小于正极, 而受电位的影响程度大于正极, 其电荷保持能力亦优于正极.

References

- 1 Niu, J. J.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 725.

- 2 Portet, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Flahaut, E.; Robert, C. L. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4174.
- 3 Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Soavi, F. *J. Power Sources* **2001**, *97*~*98*, 812.
- 4 Subramanian, V.; Zhu, H.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wei, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20207.
- 5 Subramanian, V.; Zhu, H.; Wei, B. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 827.
- 6 Xing, W.; Li, L.; Yan, Z. F.; Lu, G. Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1775 (in Chinese).
(邢伟, 李丽, 阎子峰, Lu, G. Q., 化学学报, **2005**, *63*, 1775.)
- 7 Cesar, M.; Pablo, S.; Eduardo, V. O.; Jose, M.; Salazar, G.; Pico, F.; Jose, M. R. *Carbon* **2005**, *43*, 551.
- 8 Deng, M. G.; Yang, B. C.; Hu, Y. D.; Wang, B. H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1127 (in Chinese).
(邓梅根, 杨邦朝, 胡永达, 汪斌华, 化学学报, **2005**, *63*, 1127.)
- 9 Balducci, A.; Henderson, W.; Mastragostino, M.; Passerini, S.; Simon, P.; Soavi, F. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2233.
- 10 KÃÄtz, R.; Hahn, M.; Gallay, R. *J. Power Sources* **2006**, *154*, 550.
- 11 Zhou, Z.; Nai, C.; Zhou, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94*, 371.
- 12 Fuertes, A. B.; Lota, G.; Centeno, T. A.; Frackowiak, E. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2799.
- 13 Qu, D. *J. Power Sources* **2002**, *192*, 403.
- 14 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Science Principles and Technological Applications*, Plenum Publishers, New York, **1999**, p. 61.
- 15 Liu, X. M.; Zhan, L.; Teng, N.; Yang, D. L.; Zeng, X. C.; Zhang, R.; Ling, L. C. *New Carbon Mater.* **2006**, *21*, 48 (in Chinese).
(刘希邈, 詹亮, 滕娜, 杨登莲, 曾小春, 张睿, 凌立成, 新型炭材料, **2006**, *21*, 48.)
- 16 Zha, Q. X. *An Introduction to Dynamics in Electrode Process*, Science Press, Beijing, **2005**, pp. 32~33 (in Chinese).
(查全性, 电极过程动力学导论, 北京, 科学出版社, **2005**, pp. 32~33.)
- 17 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Science Press, Beijing, **2002**, pp. 68~92 (in Chinese).
(曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论, 科学出版社, 北京, **2002**, pp. 86~92.)
- 18 Thierry, B.; Mathieu, T.; Daniel, B. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A614.