

影响脉冲电流法制备 MnO_2 超级电容器 电极性能的因素

马扬洲^{1,2}, 徐友龙^{1,2}, 肖芳^{1,2}, 白海春^{1,2}

(1. 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学国际电介质研究中心, 710049, 西安)

摘要: 通过正交实验法研究了影响脉冲电流法合成 MnO_2 超级电容器电极材料性能的影响因素, 发现影响效果由大到小依次为: 脉冲电流关断时间, 醋酸锰水溶液浓度, 脉冲电流密度, 脉冲电流导通时间. 在正交实验法得出的最优条件下, 即醋酸锰浓度为 0.5 mol/L, 电流密度为 250 A/m², 导通时间为 0.01 s, 关断时间为 0.2 s, 所制备的 MnO_2 薄膜电极材料表面具有丰富的纳米球结构, 在 10 mV/s 的扫描速率下, 3 mol/L 的 KCl 溶液作为电解液, 比容量可以达到 575 F/g, 并且在 2 000 mV/s 的快速充放电条件下, 仍然能够保持良好的电容特性.

关键词: 超级电容器; 二氧化锰; 电极材料; 脉冲电流

中图分类号: O646; TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)09-0114-05

Influencing Factors on Manganese Dioxide Deposited with Pulse Current Method for Supercapacitors

MA Yangzhou^{1,2}, XU Youlong^{1,2}, XIAO Fang^{1,2}, BAI Haichun^{1,2}

(1. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. International Dielectric Materials Research Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Manganese dioxide electrode with nanoball structure deposited by pulse current method has high specific capacitance and good charge-discharge characteristics. In this paper, an orthogonal experimental method was conducted to improve the capacitive characteristics of the manganese dioxide. The optimum condition is concluded as the concentration of $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ of 0.5 mol/L, the current density of 250 A/m², the on-time of 0.01 s and the off-time of 0.2 s. The obtained manganese dioxide exhibits the specific capacitance of 575 F/g at the scanning rate of 10 mV/s. When the scanning rate increases to 2 000 mV/s, ideal capacitive behavior still remains.

Keywords: supercapacitor; manganese dioxide; electrode material; pulse current

MnO_2 材料由于具备价格低廉、无污染、制备简单、其隧道结构易使 H^+ 和 Li^+ 等离子嵌入和脱出等优点而备受关注, 一直是人们热中于研究的电化学电极材料^[1-3]. 然而, MnO_2 作为超级电容器^[4]材料, 在相同制备条件下比其他电极材料^[5-6]的导电性差, 所以其快速充放电性能和比容量都很难大幅度提高, 成为研究的瓶颈. 脉冲电流法很早就被用于制

备功能材料^[7], 其间歇的工作模式有利于晶体生长, 形成更好的结构, 用于制备超级电容器材料可以改善其电学性能^[8-9]. 目前有人将脉冲电流法用于制备聚吡咯^[10]超级电容器材料, 明显提高了材料的快速充放电性能^[11-12]. 将脉冲电流法用于制备 MnO_2 薄膜电极材料^[13-15]时, 可使材料产生很大的表面积, 显著提高其比容量.

收稿日期: 2011-02-28. 作者简介: 马扬洲(1987—), 男, 硕士生; 徐友龙(联系人), 男, 教授, 博士生导师. 基金项目: 国家“863 计划”资助项目(2007AA03Z249).

网络出版时间: 2011-06-10

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20110610.0908.002.html>

本研究希望通过实验来确定脉冲电流法制备 MnO_2 薄膜电极材料的最优条件,使材料能够获得理想的纳米结构^[16],从而提高其比表面积,增大电极-电解液接触面,加快离子和电子的传输,获取高比容量和良好的快速充放电性能.影响脉冲电流法制备 MnO_2 薄膜材料的因素比较多,本文讨论的主要影响因素为脉冲电流的通断时间、电流密度和合成溶液中 Mn^{2+} 的浓度等.

1 实 验

实验所用的原料为:醋酸锰($\text{Mn}(\text{Ac})_2$),分析纯;氯化钾(KCl),分析纯;硫酸,分析纯;无水乙醇,分析纯;石墨电极;去离子水.

脉冲电流法合成 MnO_2 薄膜电极在单一电解池中进行,脉冲电流的电流源由 VMP2 型电化学工作站(Princeton Applied Research 生产)提供.基底选用石墨,先经过无水乙醇、稀硫酸和去离子水清洗,然后进行烘干处理.合成采用双电极体系,石墨基片为工作电极,铂电极为对电极(上海罗素科技有限公司生产),合成环境为醋酸锰水溶液体系.沉积面积为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$,沉积电量为 $333.33\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{h}$,这样得到的理论沉积质量均为 0.5 mg .

采用正交实验法^[17],选取的影响因素有:醋酸锰的浓度 c (mol/L),水平为 0.1 、 0.2 和 0.5 ;脉冲电流密度 i (A/m^2),水平为 250 、 500 和 $1\text{ }000$;脉冲电流关断时间 t_{off} (s),水平为 0.1 、 0.2 和 0.5 ;脉冲电流导通时间 t_{on} (s),水平为 0.01 、 0.05 和 0.1 .实验参数设置如表 1 所示.

表 1 实验参数设置

组别	$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$i/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	t_{on}/s	t_{off}/s
1	0.1	250	0.01	0.1
2	0.1	500	0.05	0.2
3	0.1	1 000	0.1	0.5
4	0.2	250	0.05	0.5
5	0.2	500	0.1	0.1
6	0.2	1 000	0.01	0.2
7	0.5	250	0.1	0.2
8	0.5	500	0.01	0.5
9	0.5	1 000	0.05	0.1

电化学性能测试环境为 VMP2 型电化学工作站,测试体系为三电极系统,工作电极为合成的基片,对电极为铂电极,参比电极为 232 型甘汞电极(上海电

光器件厂生产),测试电解液为 3 mol/L 的 KCl 溶液^[18].电化学性能测试结果通过 EC-lab 软件进行分析,分析结果包括循环伏安(CV)特性、快速充放电特性、恒电流充放电性能和阻抗谱等.表面形貌通过 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(日本电子株式会社生产)测得.

2 结果与讨论

2.1 影响脉冲电流法制备 MnO_2 薄膜电极的因素

根据设计的正交分组实验条件进行阳极沉积,比容量是在 10 mV/s 的扫描速率下,通过 EC-lab 软件分析 CV 曲线并结合理论的沉积质量得到的.由于是在石墨基底上沉积 MnO_2 材料,因此需要考虑石墨电极在测试过程中表现出的容量.我们测试了纯石墨基底的比容,以考察石墨基底的影响.在 10 mV/s 的扫描速率下对 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 石墨基底进行扫描分析,发现石墨基底的容量占沉积 MnO_2 后电极材料容量的 2.1% (约为 6.04 mF),因此在不影响结论的情况下,本文近似认为测试得到的容量全部来自于 MnO_2 电极材料.各组实验测得的比容量 C_{R} 见表 2.

表 2 正交实验各组比容量测试结果比较

组别	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{\text{R}}/\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	392	480	358	418	354	442	564	480	380

通过正交设计助手软件对实验结果进行分析,得到的结果如表 3 所示.

表 3 正交实验各组比容量测试结果分析

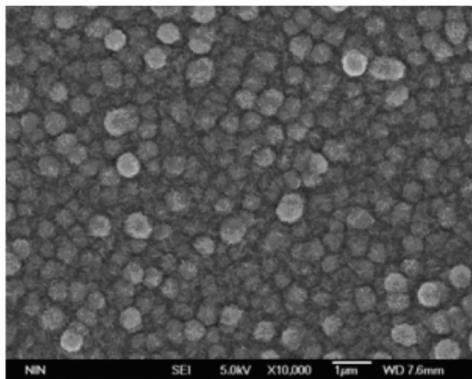
水平	比容量均值/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$			
	因素 c	因素 i	因素 t_{on}	因素 t_{off}
A	410.000	458.000	438.000	375.333
B	404.667	438.000	426.000	495.333
C	474.667	393.333	425.333	418.667
级差	70.000	64.667	12.667	120.000

通过正交实验级差分析可以看出,比容量影响因素按照影响程度由大到小依次是:关断时间,醋酸锰溶液浓度,电流密度,导通时间.通过均值分析可以看出,醋酸锰溶液浓度增大、沉积电流减小或导通时间减少均能增大比容量.据此,得到最优合成条件:醋酸锰溶液浓度为 0.5 mol/L ,电流密度为 250 A/m^2 ,导通时间为 0.01 s ,关断时间为 0.2 s .在此条件下得到的 MnO_2 薄膜电极在 10 mV/s 的

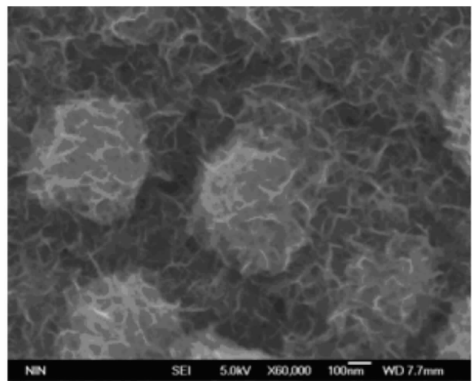
扫描速率下,可以达到 575 F/g 的比容量。

2.2 表面形貌分析

通过扫描电镜观察不同条件下制备的 MnO_2 薄膜电极的表面形态,以了解有益于比容量提高的显微组织。图 1 是优化条件下制备的 MnO_2 薄膜电极的扫描电镜照片,可以看出薄膜具有纳米球结构,这样的结构有助于增大比表面积,对于增大容量很有利,而且这种球状结构还有助于离子嵌入和脱嵌,有助于增大薄膜的法拉第电容量,同时可减小其固有内阻。通过高倍观察纳米球表面,还发现有片状结构,而片状结构更有助于提高比表面积,从而提高电容性能。



(a) 10 000 倍



(b) 60 000 倍

图 1 优化制备的 MnO_2 薄膜电极的表面 SEM 图

2.3 电学性能分析

对优化条件下制备的 MnO_2 电极进行了电学性能分析。 MnO_2 薄膜作为电化学超级电容器的电极材料,其相应的电学性能主要体现在中性或弱酸性电解液中。本文在 3 mol/L 的 KCl 溶液中进行测试,充放电过程中 MnO_2 薄膜的主要电极反应为



在一定的电位范围内,上述反应是一个快速、可逆的电化学过程。放电时, MnO_2 吸附溶液中的

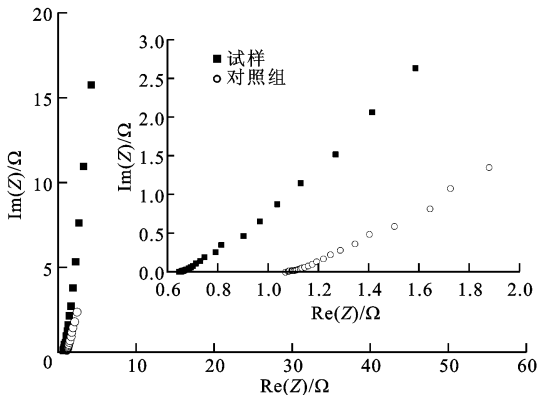
H^+ , 同时接受电子,被还原为 MnOOH ; 充电时, MnOOH 失去电子并释放出 H^+ , 被氧化为 MnO_2 , 这样电极便将储存的电荷释放出来,表现出法拉第准电容的性质。电极的容量 C 可用下式表示

$$C = \text{d}Q/\text{d}V = IA/(\text{d}V/\text{d}t) \quad (2)$$

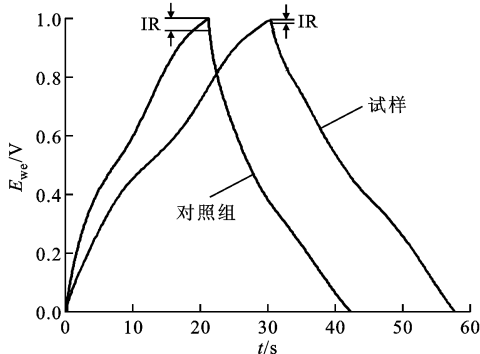
式中: Q 为电极上存储的电荷; V 为电极电位; I 为电流密度; A 为电极面积; t 为时间。

阻抗谱分析结果如图 2a 所示,其中对照组是通过相同电量下的恒电流法制备的薄膜电极。通过对比可以看出,优化条件下得到的 MnO_2 电极材料具有较低的固有内阻,通过高频部分放大图可以看出,其固有内阻只有 0.6 Ω 。因此,在优化条件下可以得到低阻抗电极材料,通过本文的合成方法可以提高电子和 H^+ 的传输效率,有效改善 MnO_2 电极材料的导电性。

恒电流充放电性能如图 2b 所示,充、放电电流均选取 100 A/m²。与恒电流法相比,脉冲电流法明显提高了电极材料的比容量和电容特性,不会出现明显的氧化还原反应。本文中优化条件下合成的电极材料在能量密度和功率密度上都有很大程度的改善,并且在恒电流充放电时电流降(IR)也明显小很多,表明薄膜电极的固有内阻很小。



(a) 阻抗谱分析

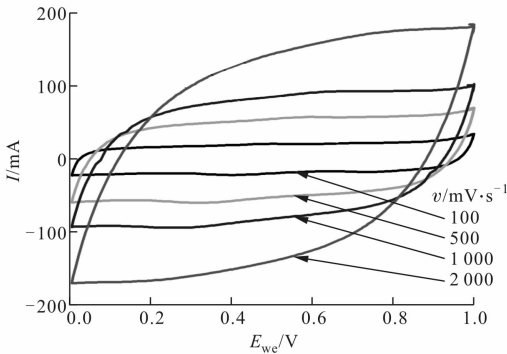


(b) 恒电流充放电分析

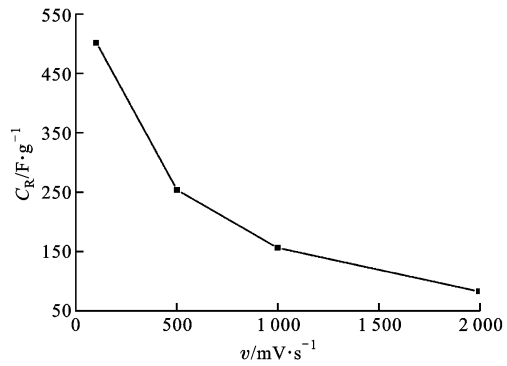
图 2 优化制备的 MnO_2 薄膜电极的电学性能分析

由快速充放电分析结果(见图 3a)可以发现,按照本文的优化结果制备的 MnO₂ 薄膜电极有着优异的快速充放电性能,在扫描速率 $v=2\,000\text{ mV/s}$ 时仍然可以保持很好的电容特性,并且根据理论比容量的计算,其快速充放电后的容量衰减也不会特别明显.这是脉冲电流法的显著优势,可以最大限度地增加薄膜电极的功率密度.

随充放电速率不断提高,扫描速率从 10 mV/s 增加到 100 mV/s 时,电极的比容量降低很少(从 575 F/g 降至 510 F/g).继续增大扫描速率,电极的比容量有所衰减,如图 3b 所示,但是将扫描速率从 10 mV/s 提至 $2\,000\text{ mV/s}$ 时,仍然有近 100 F/g 的比容量剩余.



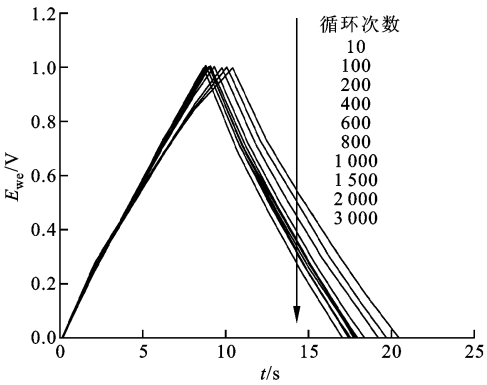
(a) 循环伏安曲线



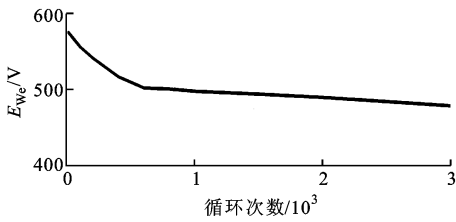
(b) 快速充放电容量衰减分析

图 3 优化制备的 MnO₂ 电极的快速充放电分析结果

对优化条件下制备的 MnO₂ 薄膜电极材料进行恒电流充放电循环测试,结果如图 4a 所示.充放电电流为 150 A/m^2 ,测试液为 3 mol/L 的 KCl 溶液,测试体系为双电极体系.通过图 4b 可以看出,在循环次数达到 600 时,电容量衰减了 13%,而当循环次数达到 3 000 时,电容量仍然为初值的 85%,且几乎不再继续衰减,这表明,在本文确定的优化条件下制备的 MnO₂ 薄膜电极材料具有很好的寿命特性.



(a) 恒电流充放电曲线



(b) 比容量衰减曲线

图 4 优化制备的 MnO₂ 薄膜电极的循环性能

3 结 论

采用电化学脉冲电流法在石墨基底上沉积 MnO₂ 薄膜时,影响因素中最重要的是脉冲电流的关断时间.提高醋酸锰浓度、降低电流密度、缩短导通时间和适中的关断时间对增大 MnO₂ 薄膜电极的比容量有益.通过实验获得的最优合成条件为:醋酸锰浓度 0.5 mol/L ,电流密度 250 A/m^2 ,导通时间 0.01 s ,关断时间 0.2 s .在此优化条件下得到的电极有最大的比容量和很小的固有内阻,在循环充放电过程中表现出很好的寿命特性,并且快速充放电性能也较好,能量密度和功率密度能达到较好的结合. MnO₂ 薄膜电极的纳米球结构和表面的层状结构对于增加比表面积、进而增大其电容量十分有利,这样的结构还有助于离子的嵌入和脱嵌,从而提高其快速充放电性能,同时提高其能量密度和功率密度.

参考文献:

[1] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7: 845-854.

[2] GHAEMIA M, ATAHERIAN F, ZOLFAGHARI A. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: effects of physisorbed water and proton conduction [J]. Electrochim-

- ica Acta, 2008, 53(14): 4607-4614.
- [3] SHINOMIYA T, GUPTA V, MIURA N. Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21): 4412-4419.
 - [4] WINTER M, BRODD R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4245-4269.
 - [5] FUTABAL D N, HATA K, YAMADA T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes [J]. *Nature Materials*, 2006, 5: 987-994.
 - [6] YAN Jun, FAN Zhuangjun, WEI Tong, et al. Preparation and electrochemical characteristics of manganese dioxide/graphite nanoplatelet composites [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 151(2): 174-178.
 - [7] ZHOU Y, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of beta-SiC and alpha-SiC powders with oxide and monoxide additives [J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(8): 3363-3369.
 - [8] SHARMA R K, RASTOGI A C, DESU S B, et al. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(2): 268-272.
 - [9] ZHANG Jing, KONG Lingbin, LI Heng, et al. Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(7): 1947-1954.
 - [10] 王杰. 化学与电化学合成聚吡咯及其结构表征[D]. 西安: 西安交通大学, 2003.
 - [11] WANG Jingping, XU Youlong, WANG Jie, et al. High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(17/18): 1826-1831.
 - [12] SHARMA RK, RASTOGI A C, DESU S B. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(2): 268-272.
 - [13] ADELKHANI H, GHAEMI M. Characterization of manganese dioxide electrodeposited by pulse and direct current for electrochemical capacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 493(1/2): 175-178.
 - [14] ADELKHANI H, GHAEMI M. Nano-structural tailoring of manganese dioxide by using pulse current electrodeposition [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(39): 2278-2283.
 - [15] GHAEMI M, Binder L. Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(2): 248-254.
 - [16] HUA Chi-Chang, CHA Kuo-Hsin, WU Yung-Tai, et al. Pulse deposition of large area, patterned manganese oxide nanowires in variable aspect ratios without templates [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(11): 1792-1796.
 - [17] 方开泰. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 130-240.
 - [18] LEE H Y, GOODENOUGH J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 144(1): 220-223.

[本刊相关文献链接]

- 聚酰亚胺基柔性神经微电极的优化. 西安交通大学学报, 2010, 44(7): 85-89.
- 脑深部刺激电极的结构优化及其模拟分析. 西安交通大学学报, 2008, 42(12): 1537-1540.
- 铝衬底微等离子体阵列的制作与光电特性测量. 西安交通大学学报, 2008, 42(8): 982-985.
- 铂碳电极苯/水体系阴极反应规律的研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(8): 1040-1043.
- Co 替代 Ni 对钛钒基储氢电极合金循环稳定性的影响. 西安交通大学学报, 2008, 42(5): 630-633.
- 电极几何参数对离子电流影响的试验研究. 西安交通大学学报, 2008, 42(1): 36-40.
- ZnIn₂S₄ 薄膜喷雾热分解制备及其光电化学性质. 西安交通大学学报, 2008, 42(1): 106-109.
- 氧化锌/银双层膜负反馈阴极电极的制备及性能研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(12): 1470-1473.
- 热处理对 La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{3.4} 贮氢电极合金性能的影响. 西安交通大学学报, 2007, 41(11): 1373-1379.

(编辑 葛赵青)