

分类号
UDC

密级
编号

中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论 文 题 目 MnO₂ 基超级电容器电极材料的制备
与性能研究
学 科、专 业 应 用 化 学
研 究 方 向 新化学能源材料
研 究 生 姓 名 彭 波
导 师 姓 名 及
专 业 技 术 职 务 黄 可 龙 教 授

摘 要

本文以 KMnO_4 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用化学共沉淀法合成出用于超级电容器的无定型水合 MnO_2 电极材料, 对其物理性质和电化学电容性质进行了研究, 具体内容如下:

通过实验优化了 MnO_2 基超级电容器电极材料的制备条件, 并在 $\text{pH}=1.0$, 反应时间 6h, 100°C 时烘干 6h 的最佳工艺条件下合成了目标材料。XRD 分析结果表明, 该样品主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; SEM 检测表明样品为球状无定型物质团

以该粉体作为活性物质并利用涂覆法制成 MnO_2 工作电极, 利用循环伏安法与恒流充放电法在三电极体系下考察了其在不同电解液中的电化学性质, 发现 MnO_2 电极在中性电解液中有良好的电化学电容性质, 其可逆性较高。循环伏安分析表明电极在 $0.5\text{mol/LNa}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $-0.2\sim 0.9\text{V}$ (vs. SCE) 电位范围内, 其电容性能表现最好, 50 次循环后其比容量稳定在 160F/g 。以 5mA/cm^2 电流在 $0.5\text{mol/LNa}_2\text{SO}_4$ 中对 MnO_2 电极做恒流充放电测试, 其初始放电比容量可达 180.2F/g , 充放电效率 95.7%, 均比在其它电解液中的测试值高。

利用化学共沉淀法合成了 MnO_2 与活性炭复合材料。电化学测试结果表明复合电极材料比 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或活性炭电极具有更好的电化学可逆性和理想的电化学电容行为。随活性物质增加, 复合电极的比电容增长率趋于稳定。

推导了准电容的基本表达式; 并按平面电极模型和多孔电极模型对超级电容器的电容机理进行了研究, 推导得到了相应的阻抗表达式及电容量表达式。

文中的化学共沉淀法、中性电解液、 MnO_2 /活性炭复合材料等都是我们富有创新性的研究工作。虽然论文中如二氧化锰改性、开发新集流体、开发新的电解液等方面还有待进一步研究, 电容器的一些相关技术还有待进一步完善, 但本文在电极物质的制备、测试、准电容机理等方面提供了一些有价值的方法, 对于超级电容器的深入研究具有一定实际意义。

关键词: 超级电容器, 二氧化锰, 化学共沉淀, 电解液

ABSTRACT

In this dissertation, Amorphous hydrous MnO_2 were successfully synthesized by chemical co-precipitation reaction between KMnO_4 and $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its physical properties and electrochemical properties were investigated.

The experiment results showed that the optimal pH value was 1.0, the optimal reaction time was 6 hours, the optimal drying temperature was 100°C and the drying time was 6 hours. Moreover, the crystal structure of the synthesized sample is mainly α - $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ by XRD. SEM result showed that the shape is amorphous spherical material.

Electrochemical properties of the resultant were investigated by testing the charge/discharge curves and cyclic voltammetrys of a three electrode system in different electrolyte, in which working electrode was made by the product. We founded that the manganese dioxide electrode has a good electrochemical capacitor performance and high reversibility in the neutral electrolyte. Cyclic voltammetrys showed the electrode has the best capacitor performance in $0.5\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ solution and $-0.2 \sim 0.9\text{V}$ (vs. SCE) potential range and the specific capacitance contains to 160F/g . By 5mA/cm^2 constant current charge/discharge in $0.5\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$, MnO_2 electrode can provide a discharge specific capacitance of 180.2F/g , charge/discharge efficiency of 95.3% , which is the highest of all the other neutral electrolytes.

MnO_2 /activated carbon composite electrode materials were also prepared by chemical co-precipitation method. The results show that MnO_2 /activated carbon composite electrode materials have better electrochemical kinetic reversibility and ideal capacitor performance than those of α - $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ of activated carbon electrode by CV, alternating current impedance and constant current charge/discharge tests. The specific capacitance of composite electrodes keep constant with increase of active material.

The basic capacitance expression of pseudocapacitors is deduced. Based on planar model and porous model, the impedance and

capacitance equations of supercapacitors are obtained.

In this dissertation, our creative and innovational research in chemical co-precipitation reaction, neutral electrolyte, MnO_2 /activated carbon composite electrode materials and so on gives some significative results, we hope that will give some elicitation for the further investigation of supercapacitors, although there are still something needed given more research, such as composite electrode of MnO_2 、 new current collector 、 new electrolyte.

Keywords: supercapacitors; MnO_2 ; chemical co-precipitation; electrolyte

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 概述.....	1
1.1.1 名称及分类.....	1
1.1.2 超级电容器的特点.....	1
1.1.3 超级电容器的应用.....	3
1.1.4 超级电容器的工作原理.....	4
1.2 国内外研究现状.....	6
1.2.1 基础研究现状.....	6
1.2.2 应用研究现状.....	9
1.3 二氧化锰概述.....	10
1.3.1 二氧化锰的晶型.....	10
1.3.2 二氧化锰制备方法.....	11
1.4 本工作的目的与内容.....	13
第二章 实验测试原理与方法.....	14
2.1 主要化学试剂及原材料.....	14
2.2 主要仪器设备.....	14
2.3 分析方法.....	15
2.3.1 粉末 X-射线衍射 (XRD).....	15
2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM).....	15
2.3.3 红外光谱分析 (FT-IR).....	15
2.3.4 热重分析 (TGA).....	16
2.3.5 循环伏安测试.....	16
2.3.6 恒流充放电测试.....	18
2.3.7 交流阻抗测试.....	19
2.3.8 MnO_2 含量和氧化度的测定.....	19
第三章 MnO_2 的制备及其超级电容性能研究.....	21
3.1 材料与电极的制备.....	21
3.1.1 材料制备.....	21
3.1.2 电极制备方法研究.....	22
3.2 材料制备工艺条件的优化.....	23
3.2.1 反应 pH 值的影响.....	23

3.2.2 反应时间的影响	24
3.2.3 干燥温度的影响	25
3.2.4 干燥时间的影响	25
3.3 结构表征.....	26
3.3.1 晶体结构	26
3.3.2 表面形貌	27
3.3.3 红外分析 (FT-IR)	28
3.3.4 热重分析 (TGA)	28
3.4 二氧化锰电极在不同电解液中的性能研究.....	29
3.4.1 二氧化锰在电解液中的反应机理	30
3.4.2 酸性电解液	32
3.4.3 碱性电解液	32
3.4.4 中性电解液	33
3.5 循环伏安测试.....	37
3.5.1 MnO_2 电极多次扫描后的 CV 图.....	37
3.5.2 MnO_2 电极在不同扫描速度下的 CV 图.....	39
3.6 恒流充放电测试.....	41
3.7 本章小结.....	42
第四章 复合材料 MnO_2/C 的研究	44
4.1 材料的制备.....	44
4.2 不同碳含量材料 XRD 表征.....	44
4.3 循环伏安测试.....	45
4.4 恒电流充放电测试.....	46
4.5 交流阻抗测试.....	47
4.6 本章小结.....	48
第五章 超级电容器准电容机理研究	49
5.1 超级电容器的电容形成机理.....	49
5.1.1 准电容的基本表达式	49
5.1.2 准电容的特点	50
5.2 超级电容器的等效电路模型.....	51
5.2.1 平面电极等效电路模型	51
5.2.2 多孔电极超级电容器的等效电路模型	53
5.3 本章小结.....	55
第六章 结论与展望.....	56

6.1 结论.....	56
6.2 展望.....	57
参考文献.....	58
致谢.....	64
攻读学位期间主要研究成果.....	65

第一章 绪论

1.1 概述

1.1.1 名称及分类

静电电容器和化学电源是两类最为常用的储能元件。电容器储能较少，但可在极短的时间内输出能量，具有很高的功率，主要应用于电子电路。化学电源能够将电能转化为化学能存储起来，具有很高的能量密度，广泛地应用于航天飞机、汽车、舰艇等。但是电池的放电功率有限，用于高功率输出的电池需要经过专门的设计。近几十年来，国内外发展起来了一种介于二者之间的新型储能元件——超级电容^[1] (Supercapacitor)，它既像静电电容一样具有很高的放电功率，又像电池一样具有很大的电荷存储能力，使得这两种元件之间找到了一个最佳的结合点。由于其放电特性与静电电容器更为接近，所以仍然称之为“电容”。

目前超级电容器的名称很不统一，有超级电容器 (Supercapacitor)、超电容器 (Ultracapacitor)、电化学电容器 (Electrochemical Capacitor)、超大容量电容器等名称，也有称为双电荷层电容器 (Electric Double-layer Capacitor, EDLC) 或双电层电容器 (Double Layer Capacitor, DLC) 的^[2-5]。从事超级电容研究的学者 B. E. Conway 曾将这种介于电池和静电电容器之间的电容器称为电化学电容器，并把它分为两类^[1]：一类是基于高比表面积碳材料与溶液间界面双电层原理的双电层电容器，另一类是基于二维或准二维材料表面的电沉积或氧化还原过程法拉第假电容的超级电容器。对于双电层电容器而言，其电极材料也并非局限于碳材料，而且或多或少的会有电化学反应；而且二维、准二维材料也有很大一部分双电层容量，二者界限并不是非常明晰。

1.1.2 超级电容器的特点

超级电容器 (Supercapacitor) 是一种介于电池与传统电容器之间的新概念能量储存器件，又称为电化学电容器。与传统静电电容器相比，超级电容器具有更高的比电容，可存储的能量密度为传统静电电容器的 10 倍以上；与电池相比超级电容器具有更大的功率密度值（10 倍以上），并具有瞬间释放特大电流的特性并且充电时间短，充电效率很高，循环寿命长^[6-7]。其与静电电容器和化

学电源的性能比较见表 1-1。

表 1-1 超级电容器与静电电容器和电池性能比较

Table 1-1 Comparison of properties on supercapacitor 、electrostatic capacitor and battery

	静电电容器	超级电容器	电池
能量密度	$<0.1\text{Wh/kg}$	$1\text{--}10\text{ Wh/kg}$	$20\text{--}100\text{ Wh/kg}$
功率密度	$>1000\text{ W/kg}$	$1000\text{--}2000\text{ W/kg}$	$50\text{--}200\text{ W/kg}$
充电时间	$10^{-4}\text{--}10^{-3}\text{s}$	$1\text{--}60\text{s}$	$1\text{--}5\text{h}$
充电效率	约 1.0	$0.9\text{--}0.95$	$0.7\text{--}0.85$
循环次数	无限	>500000	$500\text{--}2000$

超级电容与化学电源相比较具有如下优点：

1. 很高的功率密度。超级电容器的内阻很小，并且在电极/溶液界面和电极材料本体均能够实现电荷的快速贮存和释放，因而它的输出功率密度高达数 kW/kg ，是任何一个化学电源无法比拟的，是一般蓄电池的数十倍。

2. 极长的充放电循环寿命。超级电容器在充放电过程中没有发生电化学反应，其循环寿命可达万次以上。当今蓄电池的充放电循环寿命只有数百次，只有超级电容器的几十分之一。

3. 非常短的充电时间。从目前已经做出的超级电容器充电实验来看，在电流密度为 7mA/cm^2 时(相当于一般蓄电池充电电流密度)，全充电时间只要 10—12min，蓄电池在这么短的时间内是无法实现全充电的。

4. 贮能寿命极长。超级电容器充电之后贮存过程中，虽然也有微小的漏电流存在，但这种发生在电容器内部的离子或质子迁移运动乃是出现在电场的作用下的，并没有出现化学或电化学反应，没有产生新的物质。再者，所用的电极材料在相应的电解液中也是稳定的，因而超级电容器的贮存寿命几乎可以是无限的。

5. 高可靠性。超级电容器工作过程中没有运动部件，维持工作少，因而超级电容器的可靠性是非常高的，目前在西铁城光电动手表中使用了由超级电容器和太阳能电池组成的电源，可使电动手表终身可靠地工作。

超级电容器的上述特点使得它在短时大功率放电场合有着无可替代的作用，填补了传统电容器与电池这两类储能器材之间的空白。为了更好的说明超级电容器的特点，我们在表 1-2 与表 1-3 分别为超级电容器与静电电容器和电

池作了原理与特性比较。

表 1-2 超级电容器与静电电容器原理及特性比较

Table 1-2 Comparison of supercapacitor and electrostatic capacitor

静电电容器	超级电容器
高电压操作，高功率操作	低电压操作，受电化学性质和溶剂的分解电压限制
相位角为 90°	相位角是频率的函数，但有的具有传输线行为
真空介质电容器 ESR 为 0，电解电容器具有有限的 ESR 和相位的频率依赖性	高速充放电有动力学极限，功率受限于动力学因素
无限可逆	可逆程度较高
电容大小与电压无关	电容大小与电压有关

表 1-3 超级电容器与电池原理及特性比较

Table 1-3 Comparison of supercapacitor and battery

电池	超级电容
单一自由能	在材料转变过程中自由能连续变化
除非放电中发生非热力学过程或相变，平衡电位恒定	电位随充放电状态连续变化，相关热力学因子是 $\log[x/(1-x)]$
存储电量的方式为非电容性	存储电量的方式为电容性
由于材料和反应动力学的不可逆性，通常表现出不可逆性	高度可逆
电位线性变化得不到恒电流	电位线性变化基本得到恒电流
恒电流放电时有电位平台	恒电流放电时电位呈线性变化

1.1.3 超级电容器的应用

由于超级电容器具有超大容量，又具有很高的功率密度，因此它有极其重要的潜在和现实应用价值，其中最为令人瞩目的应用是作为电动车辆驱动电源的功率单元^[8]。

◆ 用于电子电路或小型用电器^[9-10]

超级电容器取代电池作为小型用电器电源可谓方兴未艾。例如电动玩具,采用超级电容器作为电源,可以在一两分钟内完成充电,重新投入使用;而且电容具有极长的循环寿命,比采用电池更合算。其他用电器如数字钟、照相机、录音机、便携式摄影机等均可能采用超级电容器来取代电池作为电源。甚至有文献报道可能手机、便携式电脑等的电池均可以采取超级电容器来取代。据称俄罗斯已有电容驱动的电动助力车出现。

◆ 用于大功率输出^[11]

超级电容器最适于用在短时间大功率输出的场合。例如摩托车和汽车上的启动型铅酸电池,要在几秒钟内提供几十到上千安培的电流,实际上大部分能量都利用不上,而铅酸蓄电池性能受温度影响较大,特别是低温性能较差,所以北方冬天汽车启动困难。铅酸电池循环寿命也有限,且对于环境也会造成污染。如果采用超级电容器来取代电池,这正好发挥了电容的长处。变电站常采用直流屏来控制开合闸,也是在极短时间内输出很大功率,目前均采用铅酸电池,如果采用电容将能大大延长直流电源使用寿命,节约成本。超级电容器在这个方面的应用具有极大的市场前景。

◆ 与电池联用^[12-14]

目前研究的最为活跃的是将超级电容器与电池联用作为电动汽车的动力系统。对汽车而言,实际上发动机是一种极大的能源浪费,仅有一小部分被充分利用。比如一辆重 2 吨的汽车,要满足其顺利启动、加速、爬坡需要功率 150KW 的发动机,而当它以 80km/h 速度运行时仅需 5kW 的功率就可满足要求,这时大部分功率没有发挥作用。如果仅用蓄电池驱动这样的汽车,要提供如此高的功率,对电池的要求将很苛刻,而且会造成 60%以上的能量浪费。如果采用电容/电池混合驱动系统,仅需一个几十公斤重的超级电容器就能满足高功率输出,加一个几千瓦的蓄电池长时间驱动便可。

1.1.4 超级电容器的工作原理

电容器作为一种电荷存储器件,按其储存电荷的原理可分为三种:传统静电电容器(electrostatic capacitor),双电层电容器(electric double-layer capacitor),法拉第准电容器(pseudocapacitor)。传统静电电容器主要是通过电介质的极化来储存电荷,它的载流子为电子;而双电层电容器和法拉第准电容储存电荷主要是通过电解质离子在电极/溶液界面的聚集或发生氧化还原反应,它们具有比传统静电电容器大得多的比电容量,载流子为电子和离子,因此它们两者被统称为超级电容器。超级电容器按电容产生的机理分为双电层

电容器和法拉第准电容器。下面对它们的基本原理进行描述。

1.1.4.1 双电层电容器

Helmholtz 模型认为金属表面上的净电荷将从溶液中吸收部分不规则的分配离子,使它们在电极/溶液界面的溶液一侧,离电极一定距离排成一排,形成一个电荷数量与电极表面剩余电荷数量相等而符号相反的界面层。于是,在电极上和溶液中就形成了两个电荷层,这就是我们通常所讲的双电层。由于界面上存在一个位垒,两层电荷都不能越过边界彼此中和,如同一个平板电容器,因而存在电容量。为形成稳定的双电层,必须采用不和电解液发生化学和电化作用导电性能良好的极化电极。还应人为施加直流电压,促使电极和电解液两相界面发生“极化”。本质上这是一种静电型的能量储存方式。由此可见,双电层电容的大小与电极电位和比表面积的大小有关,因而可以通过提高电极电位和增大电极比表面积来提高双电层电容量。由于受电解液中溶剂分解电压的限制,充电电压仅为 1~4V,主要通过加大电极比表面积来增加电容量。双电层有储存电容量的作用。双电层电容器的容量与电极电势和材料本身的属性有关。通常为了形成稳定的双电层,一般采用导电性能良好的极化电极。

双电层电容器的基本构成如图 1-4,它是由一对可极化电极和电解液组成。当在两个电极上施加电场后,溶液中的阴、阳离子分别向正、负电极迁移,在电极表面形成双电层;撤消电场后,电极上的正负电荷与溶液中的相反电荷离子相吸引而使双电层稳定,在正负极间产生相对稳定的电位差。当将两极与外电路连通时,电极上的电荷迁移而外电路中产生电流,溶液中的离子迁移到溶液中成电中性,这便是双电层电容的充放电原理。

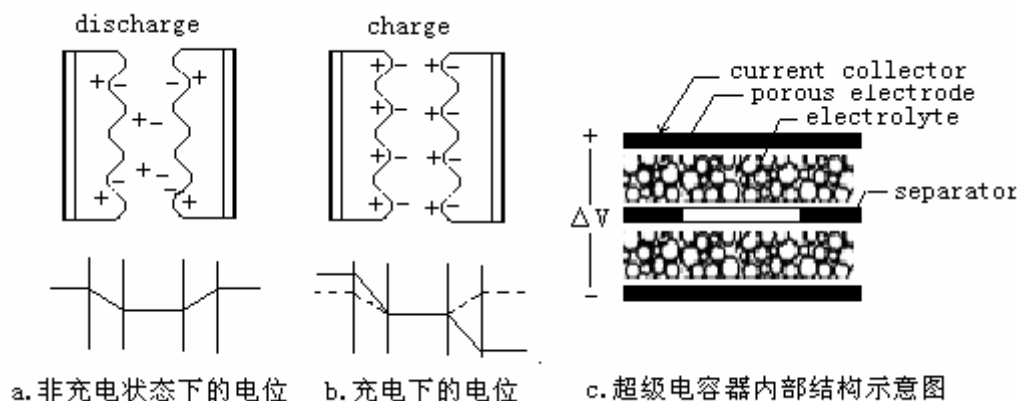


图 1-1 双电层电容器工作原理及结构示意图

Fig.1-1 Principle and structure of double layer capacitor

1.1.4.2 法拉第准电容器

对于法拉第准电容器而言，其储存电荷的过程不仅包括双电层上的存储，而且包括电解液中离子在电极活性物质中由于氧化还原反应而将电荷储存于电极中。对于其双电层电容器中的电荷存储与上述类似，对于化学吸脱附机理来说，一般过程为：电解液中的离子（一般为 H^+ 或 OH^- ）在外加电场的作用下由溶液中扩散到电极/溶液界面，而后通过界面的电化学反应：



进入到电极表面活性氧化物的体相中；由于电极材料采用的是具有较大比表面积氧化物，这样就会有相当多的这样的电化学反应发生，大量的电荷就被存储在电极中。根据(1-1)式，放电时这些进入氧化物中的离子又会重新返回到电解液中，同时所存储的电荷通过外电路而释放出来，这就是法拉第准电容器的充放电机理。

在电活性物质中，随着存在法拉第电荷传递化学变化的电化学过程的进行，极化电极上发生欠电位沉积或发生氧化还原反应，充放电行为类似于电容器，而不同于二次电池，不同之处为：

- ◆ 极化电极上的电压与电量几乎呈线性关系；
- ◆ 当电压与时间呈线性关系 $d_v/d_t = k$ 时，电容器的充放电电流为恒定值。

$$I = d_v/d_t = Ck \quad (1-2)$$

法拉第电容器和双电层电容器区别在于：双电层电容在充电过程需消耗电解液，而法拉第电容在整个充放电过程中电解液的浓度保持相对稳定。法拉第准电容器不仅只在电极表面，而且可在整个电极内部产生，因而可获得比双电层电容更高的电容量和能量密度。在相同电极面积的情况下，法拉第准电容可以是双电层电容量的 10~100 倍。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 基础研究现状

从 1957 年 Becker 申请了活性炭作电极材料的双电层电容器专利^[15]到现在，超级电容器已有近半个世纪的发展历史。对于超级电容的研究主要工作是集中在电极活性物质与电解质的研究上。这些年里，许多物质被用作电极材料^[6]，可分为三大类：第一类是碳材料。有多种碳材料可作为超级电容器的电极材料：

活性炭、碳黑、碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、玻璃碳等^[16-18]；第二类是过渡金属化合物（氧化物、氮化物、碳化物）如氧化钨、氧化镍、氧化锰、氧化铌、氮化钼、碳化铈等^[19-22]；第三是掺杂的导电聚合物，如聚吡咯、聚噻吩等^[23-24]。

1.2.1.1 碳材料

碳材料是最早用作超级电容活性物质的材料，早期采用具有较高比表面积的活性炭、碳黑、活性炭纤维等。Anon 等利用比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭在水系和非水电解质中获得了高达 280F/g 和 120F/g 的比容量^[25]，是目前活性炭材料所能达到了最大比容量。R. Saliger 等采用超临界条件下热解酚醛树脂得到碳气凝胶，在硫酸溶液中得到 160F/g 的单电极比容量^[26]。S. T. Mayer 等也制得碳气凝胶，得到双电极比容量达 40F/g ^[27]。虽然碳气凝胶比容量不及活性炭，但其中孔发达，孔径分布均匀，孔中溶液阻抗很小。活性炭大部分表面积均是微孔，有较大的孔中溶液阻抗。Songhun Yoon 等利用硅酸铝作模板，将苯醛树脂浸渍到模板的孔中然后炭化，得到一种新型中孔碳，发现能显著降低孔中溶液阻抗，但比容量偏小，仅有 120F/g 左右^[28]。目前，玻璃碳、碳纳米管等材料用于超级电容的研究倍受重视，M. G. Sullivan 等利用阳极氧化修饰玻璃碳电极，得到 100F/cm^3 的体积比容量^[29]。C. M. Niu 等利用碳纳米管制成了电容器单体，测得其比容量可达到 104F/g ，在 100Hz 时还有 49F/g ，这个转变频率远远大于活性炭的 1Hz ，说明碳纳米管具有更优良的频率响应^[30]。

1.2.1.2 导电聚合物材料

导电聚合物用作超级电容电极材料是近年来发展起来的一个新的研究领域，聚吡咯、聚噻吩等都是常用的电极材料。导电聚合物材料具有良好的导电性，内阻很小。S. Ghosh 等制备出聚（3,4-二乙烯-二氧噻吩）-聚磺酸苯乙烯（PEDOT-PSS）复合材料具有良好的电容性能，双电极比容量高达 70F/g ，循环伏安扫描时扫速高达 10mV/s 时仍能保持较好的矩形形状，表明其大电流充放电性能非常优越^[49]。导电聚合物在超级电容方面的应用在今后会有很大的发展。

1.2.1.3 金属氧化物材料

由于金属氧化物在电极/溶液界面法拉第反应所产生的法拉第准电容要远大于碳材料表面的双电层电容，近年来国内外掀起了研究各种金属氧化物，以替代活性炭等材料作为超级电容器的活性物质。从目前所发表的文章来看，这

方面的工作主要围绕以下四个方面：

◆ 贵金属氧化物

由于 RuO_2 具有很高的比容量，得到研究者广泛重视，研究主要集中在使用各种方法制备大比表面积的 RuO_2 。用热分解氧化法制得 RuO_2 薄膜电极，单电极比容量可达 $380\text{F/g}^{[31]}$ 。J. P. Zheng、T. R. Jow 等也在这方面作了大量的工作，他们采用低温溶胶凝胶法制得的 RuO_2 水合物比容量高达 $720\text{F/g}^{[32-34]}$ 。对此，J. P. Zheng 的解释是用热分解氧化物制备电极时，由于 RuCl_3 的分解温度高，所制得的电极为晶体结构，晶体结构刚性强，晶格不易胀大，质子难于进入其体相，法拉第反应仅仅发生在氧化物电极的表层；而用溶胶凝胶法制得的电极为无定型结构，无定形结构的晶格刚性弱，法拉第反应不仅仅发生在表面，体相中也有反应发生，因此，其比容量比用热分解氧化物制的要大。在 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 活性物质中加入大面积的导电性碳黑可以增强大电流放电性能，使其功率密度达到 100kw/kg 。T. R. Jow 制备的 RuO_2 活性电极可在 $-52-73^\circ\text{C}$ 的范围之内连续充放电 60000 次以上。近年来，文献报道的各种 RuO_2 电极材料的比容量和据此计算电极材料的能量密度列于表 1-4。

在贵金属氧化物电极材料中，用 IrO_2 作电极有着与 RuO_2 电极相类似的法拉第准电容特性，它们都具有较高的比容量，良好的电导率，但价格十分高昂，因此，人们在寻找各种方法减少贵金属的用量或寻找性能相当而价格低廉的替代材料。

表 1-4 各种钌氧化物电极材料的比电容和能量密度

Table 1-4 Comparison of different RuO_2 electrode

电极材料	电解液	工作电压	比电容	能量密度
		V	F/g	$\text{W} \cdot \text{h/kg}$
RuO_2 晶模	H_2SO_4	1.4	380	13.2
RuO_2 /碳气凝胶	H_2SO_4	1.6	250	8.9
RuO_2 /碳干凝胶	H_2SO_4	1.0	256	8.9
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$	H_2SO_4	1.13	103.5	3.6
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	1.0	768	26.4

◆ RuO_2 与其它复合金属氧化物

在 RuO_2 中添加其它金属制备成复合金属氧化物成了人们研究的热点。Jai Prakash 等制成了 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 放电比能量大于 $5\text{Wh/Kg}^{[35]}$ ，A. Manthiram 等人用沉淀法制备的无定型 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.37}\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ 等复合氧化物，含 50% RuO_2 时，其比容量高达 $560\text{F/g}^{[36]}$ ，制备的无定形 $\text{Ru}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 复合氧化物比容量

高达 840F/g^[37]。Yoshio Takasu 等人使用溶胶凝胶法先后制备 RuO₂ 与 MoO_x、VO_x、TiO₂、SnO₂ 等的复合氧化物^[38]，都不同程度的减少了 RuO₂ 的用量，但仍具有较高的比容量。另外，也有不少研究者将 RuO₂ 与碳材料、聚合物等材料组合制备成复合材料用作超级电容器电极材料，也体现出了良好的效果^[39-40]。大量的研究工作证明，在 RuO₂ 中掺加其他金属氧化物不但可以减少 RuO₂ 的用量，同时可以增加电极材料的比容量。

◆ 其他金属氧化物

为寻找其他性能优良的金属氧化物，研究较多的金属氧化物是 NiO 和 MnO₂ 等，如采用 NiO，其电极体系为 NiO/KOH，形成法拉第准电容的氧化还原反应为：



闪星等人用络合沉淀法制得 Ni(OH)₂，经加热分解得到纳米 NiO 粉末作电极活性物质，比容量可达 100F/g^[41]；王晓峰等人用水解法制得 Ni(OH)₂ 胶体，经烧结处理得到具有特殊结构及表面的超细 NiO 粉末作电极活性物质，比容量可达 240F/g^[42]；刘和 Anderson 用溶胶凝胶法制得的多孔的 NiO 水合物作电极活性物质，比容量可达 265F/g^[43]。另外，不少研究者也对其他金属氧化物进行了大量的研究：闪星等人用 KMnO₄ 氧化 MnSO₄ 制得纳米水合物 MnO₂ 粉末作电极活性物质，比容量可达 177.5F/g^[44]；Suh-Cem Pang 等用溶胶凝胶法制得 MnO₂ 水合物作电极活性物质，比容量达 698F/g^[45]；Bakanko N. Popov 等用醇盐溶胶凝胶法制得的氧化钴干凝胶作电极活性物质，比容量可达到 291F/g^[46]；Hee Y. Lee 等用多孔的 V₂O₅ 水合物作电极活性物质，比容量可达 350F/g^[47]。杂多酸类化合物是一类很大的化合物族，呈现一种立体网络式结构，比表面积很大，钼、钨两种氧化物有用作超级电容器电极材料的潜力，结合杂多酸类化合物的结构，磷钼杂多酸 H₃PMo₁₂O₂₄ 是作为电极材料的最佳选择。目前的部分工作就是围绕这类化合物进行的，使用 RuO₂ 作为电容器的另一级，其双极比容量达到 112F/g，比能量可达到 37kJ/kg，具有较大的应用前景^[48]。氧化物电极材料的能量密度比碳材料高，具有很大的发展潜力，仍须进一步研究。

1.2.2 应用研究现状

超级电容器 1957 年在美国取得专利，到 1985 年日本 NEC 公司已将其产业化。很多国家将其应用于军事领域，十几年前苏联就将超级电容器应用于坦克车的启动，近年转为民用，和铅蓄电池组成复式电源用于地铁控制系统、照明和应急^[50]。1996 年安装在莫斯科地铁上的复式电源运转良好。据称现在莫斯科

街头已可看到电客车运行。日本、美国的一些大公司如 NEC、ELNA, MAXWELL 等都有不同型号的用作各种小型用电器的超大容量电容器商品^[51]。目前西方国家对电动汽车混合驱动系统的研究日益深入,在超级电容器的基础研究方面已经取得了突破性进展,对溶液中的传导过程、电荷存储过程等的研究都基本透彻。

我国在 80 年代开始研究超级电容器,电子部 49 所制出用于电子电路的容量为法拉级产品,已实现工业生产^[52]。近两年来,国内一些研究机构开始了对超级电容器的研究,清华大学、上海交通大学、北京科技大学、天津大学、电子科技大学等高校也开展了相关的研究工作^[53-54]。到目前为止还未见有研制成功实用化超级电容器的报道。

1.3 二氧化锰概述

1.3.1 二氧化锰的晶型

二氧化锰具有多种晶格类型^[55],如 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 、 η - MnO_2 、 ϵ - MnO_2 等,还存在一些具有更大隧道结构的 MnO_2 ,如 romanechite- $\text{MnO}_2(2 \times 3)$ 、todorokite- $\text{MnO}_2(3 \times 3)$ 等。不同晶型的 MnO_2 中, $[\text{MnO}_6]$ 八面体堆积连结方式不同,形成不同的隧道结构,一些具有大隧道结构的 MnO_2 中还存在一些阳离子。

根据 MnO_2 中 $[\text{MnO}_6]$ 八面体连结方式的不同, MnO_2 结构可分为三大类,一类是链状或隧道结构,如 α 、 β 、 γ 等晶型;另一类是片状或层状结构, δ 型就属于这一类。第三类是具有三维立体结构,如 λ - MnO_2 。图 1-2 分别是 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 的隧道结构示意图。

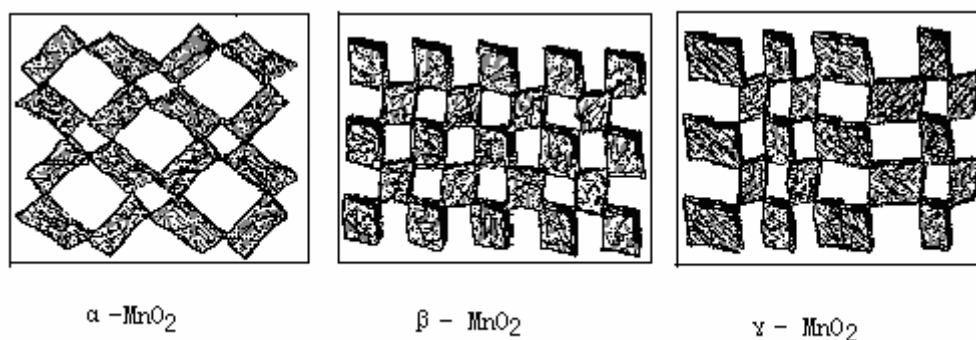


图 1-2 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 的结构示意图

Fig.1-2 Structure of α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2

由图 1-2^[56]可知, α - MnO_2 为双链结构,同时具有 2×2 和 1×1 的隧道结构。

一般在其 2×2 的隧道内存在 Na^+ , Ba^{2+} , K^+ , Li^+ 等阳离子。 β - MnO_2 为单链结构, 具有 1×1 的隧道结构, β - MnO_2 由于具有较小的隧道腔而使得结构比较稳定, 不易崩溃。 γ - MnO_2 也具有双链结构, 由 1×2 和 1×1 隧道结构随机交互生长而成。

此外还有具有更大隧道腔结构的几种 MnO_2 : Hollandite- $\text{MnO}_2(2 \times 2)$ 、romanechite- $\text{MnO}_2(2 \times 3)$ 、todorokite- $\text{MnO}_2(3 \times 3)$ 。一般来讲, 在这些隧道结构中具有半径更大的阳离子来支持晶格结构而使其不致于崩溃。

α - MnO_2 属于四方晶系, 每个晶胞含有 8 个 MnO_2 分子, 其通式可表示为: $\text{R}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中, R 代表 Mn^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Li^+ 等阳离子, x 代表阳离子数, y 表示结合水数, 通常大于 6%。 β - MnO_2 也属四方晶系 (金红石型), 每个晶胞含有 2 个二氧化锰分子, 一般不具有结合水。 γ - MnO_2 属于斜方晶系, 每个晶胞含有 4 个二氧化锰分子, 其通式可写为: $\text{MnO}_{1.9-1.96} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 其中 x 表示约 4% 的结合水。实际上, 在利用不同方法合成的样品中, 结合水的含量略有不同, 但一般在 2% 以上, 这样才会使晶格稳定。一般来讲, 上述不同晶型的 MnO_2 在其晶格结构中都具有一定程度的晶格缺陷, 例如, γ - MnO_2 的晶格结构中就有 dewolff 缺陷和孪晶结构。

1.3.2 二氧化锰制备方法

目前关于化学 MnO_2 制备的报道很多, 如低热固相氧化还原法、液相氧化法、溶胶凝胶法、微乳法、水热法等^[57], 但由于制备方法的不同, 产物的结构性能会有所不同, 进而其电化学性能也会有很大不同。其制备方法主要有以下几种:

◆ 固相法

由固体物质直接制备。此方法不需要溶剂、产率高、反应选择性好且环境污染小, 已经成功应用于多种化合物的合成中, 如金属原子簇化合物、多酸化合物、配合物及亚稳态化合物等。李娟等^[58]分别用醋酸锰与柠檬酸、醋酸锰与草酸、醋酸锰与 8-羟基喹啉反应得到粒径在 30nm 左右的 MnO_2 粒子, 产物经 XRD 分析为 γ - MnO_2 , 未经酸化的 MnO_2 电化学性能很差, 开路电势只有 0.1V, 以一定比例和电解 MnO_2 混合后, 放电容量较电解 MnO_2 提高了 30。李清文等^[59]将高锰酸钾分别与醋酸锰或氯化锰反应得到 MnO_2 , 经 XRD 分析主要为 α - MnO_2 , 其在浅度放电区放电容量较低, 但在其深度放电区放电容量较大。

◆ 沉淀法

是液相化学合成应用最广泛的方法之一。它是将沉淀剂加入到金属盐溶液中进行沉淀处理, 再将沉淀物洗涤、干燥、加热分解。包括共沉淀法、水解法、

均匀沉淀法、氧化水解法、还原法等。王晓慧等^[60]利用 NaOH 与 MnCl_2 溶液反应, 得到粒径在 10nm 的 MnO_2 粒子, 所得产物经分析为 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合物。但是未见其电化学性能的报道。

◆ 水热合成法

通过高温高压在水溶液或蒸汽等流体中合成前驱体物质, 再经过分离和热处理得到颗粒。水热条件下离子反应和水解反应可以得到加速和促进, 使得一些在常温常压下反应速率很慢的化学反应可以快速进行。根据反应类型不同可分为: 水热氧化、水热还原、水热沉淀、水热合成、水热水解、水热结晶等, 其共同特点是粒子纯度高, 分散性好, 晶形好。李成韦等^[61]用 KMnO_4 和 H_2O_2 反应, 得到产物分析为 $\gamma\text{-MnO}_2$, 但未有电化学性能报道。

◆ 溶胶凝胶法

将金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶, 然后使溶胶聚合凝胶化, 再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分, 最后得到粉体。该方法的特点是产物化学均匀性好、纯度高、颗粒细、操作简单、运行成本低。门传玲^[62]用醋酸锰与柠檬酸反应, 得到纳米 MnO_2 , 主晶相为 $\gamma\text{-MnO}_2$, 同时伴有 Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 , 制备的 MnO_2 的放电容量比电解 MnO_2 低。尤其在高压放电部分。Bach 等^[63]利用 Mn(VII) 盐溶液还原的方法制备溶胶、凝胶, 得到尖晶石结构的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 和层状结构的 $\delta\text{-MnO}_2$, 但未见电化学性能报道。

目前文献报道的可应用在超级电容器的 MnO_2 制备方法主要有溶胶凝胶法^[64]和阳极沉积法^[65]。用溶胶凝胶法制备的 MnO_2 的比容量最高, 可达 698F/g 的质量比电容, 但它是一种薄膜电极, 其集流体单位面积活性物质太少, 只有 $1.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 导致其体积比电容很小, 仅有 $7.3 \times 10^{-4}\text{F}/\text{cm}^2$, 而且其恒流放电时间 ($0.4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 仅有 1-4 s, 难于在实际中应用。利用阳极沉积法和 KMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 得到的材料比容量较高, 但前者生产条件苛刻, 后者适用的电位区间过窄。其它方法也多存在工艺复杂等缺点。表 3-1 为不同方法制备的可以用于超级电容器的 MnO_2 电极材料的性能比较。

表 1-5 不同制备方法制得的 MnO_2 电极材料的性能比较

Table 1-5 Properties of some MnO_2 electrode materials by different preparations

制备方法	电解液	电位区间 / V	比容量/F/g
溶胶凝胶法 ^[64]	Na_2SO_4	0-0.9	698
阳极沉积法 ^[65]	KCl	0-1.0	265-320
KMnO_4 氧化 MnSO_4 ^[66]	Na_2SO_4	0-0.85	178
KMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ^[67]	KOH	-0.3-0.6	262-302
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 MnSO_4 ^[68]	Na_2SO_4	0-0.9	145
KMnO_4 热分解 ^[69]	Na_2SO_4	-0.2-1.0	243

1.4 本工作的目的与内容

在电极领域, MnO_2 的应用相当广泛, 在过去的几十年时间里, MnO_2 一直倍受人们关注, 这不仅因为其优良的性能, 还得益于其丰富的储量、低廉的价格、对环境的友好, 在资源和环境问题日益突出的今天, 对于 MnO_2 的关注就成为必然。而在超级电容器领域中, 利用电极材料发生氧化还原反应形成准电容存储能量在世界范围都是一个新的研究课题。因此如何把两者结合起来制备出应用于超级电容器的 MnO_2 电极材料就是本文的研究目的所在。

针对上述问题, 本研究拟通过化学共沉淀法制备适合于超级电容器的 MnO_2 , 得出适宜的制备参数, 考察其作为电极材料的超级电容性能。主要研究内容包括:

- (1) 制备工艺参数以及电极成型方法对材料的影响。
- (2) 材料在不同电解液中电化学电容性能考察, 研究溶液浓度, 扫描速率, 不同电流充放电等因素对其电化学行为的影响。
- (3) 将活性炭与该材料组成复合电极材料, 考察其电化学性能及机理。

其中的化学共沉淀法、中性电解液、 MnO_2 /活性炭复合材料等都是我们富有创新性的研究工作, 实验证实这一方案的可行性, 并获得了令人满意的性能数据。另外我们结合前人的工作, 探讨了电容形成的机理, 提出了超级电容器等效电容模型。本工作中采用的研究及检测方法主要有: 采用化学分析方法测定 MnO_2 粉末样品中的 Mn 和 MnO_2 的含量以及样品的氧化度; 使用扫描电镜 (SEM) 分析确定 MnO_2 粉末的颗粒形状以及颗粒团聚情况; 利用 X-射线衍射 (XRD) 确定其晶型; 通过循环伏安, 恒流充放电等实验测定其电化学电容性能。

第二章 实验测试原理与方法

本章主要介绍本文用到的一些试剂和仪器，以及实验所涉及的测试原理与方法。主要是通过循环伏安与恒流充放电法这两种电化学测试方法来考察电极的电化学电容性能。

2.1 主要化学试剂及原材料

本研究所用到的主要化学试剂及原料见表 2-1。

表 2-1 主要化学试剂及原料

Table 2-1 Reagents and raw materials for experiment

试剂名及分子式	纯度	产地
硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	A. R.	湖南化学试剂总厂
氯化钾 KCl	A. R.	湖南化学试剂总厂
草酸钠 NaC_2O_4	A. R.	广州化学试剂厂
氯化钠 NaCl	A. R.	湖南化学试剂总厂
氢氧化钠 NaOH	A. R.	天津市化学试剂三厂
乙酸锰 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A. R.	广东六山化工厂
高锰酸钾 KMnO_4	A. R.	焦碱集团化学试剂厂
氨水 NH_3	A. R.	湖南化学试剂总厂
无水硫酸钠 Na_2SO_4	A. R.	河南焦作市化工三厂
盐酸 HCl	A. R.	湖南邵阳市化学试剂厂
聚四氟乙烯 $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$	A. R.	天津化学试剂厂
活性炭 C	A. R.	广东台山市化工厂
泡沫镍 Ni		力元新材料股份有限公司

2.2 主要仪器设备

所用的主要仪器设备见表 2-2。

表 2-2 实验主要仪器设备

Table 2-2 The main instrument and equipment for experiment.

仪器名称	型号规格	生产地
恒温水浴锅	HH	郑州杜甫仪器厂
数字酸度计	PH-10BS	萧山市数字仪器厂
定时电动搅拌器	JJ-1	巩义市杜甫仪器厂
真空干燥箱	DZF-6050	上海精宏实验设备有限公司
电热鼓风干燥箱	101-2A	天津市泰斯特仪器有限公司
台式电动压片机	DY-20	天津市科器高新技术公司
电化学工作站	Chi660	上海晨华仪器公司
电池程控测试仪	PCBT-32D-D	武汉力兴（火炬）电源有限公司

2.3 分析方法

2.3.1 粉末 X-射线衍射 (XRD)

采用德国西门子 D500X 射线衍射仪确定 MnO_2 的晶体结构类型，测试用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，波长 0.15418 纳米，管电压 40KV，管电流 30mA，扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ ，扫描角度范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)

采用 X-650 扫描电子显微镜对样品做形貌表征，工作电压为 200KV，放大倍数为 1×10^5 ，分辨率是 6.0nm，加速电压是 1-40KV。

2.3.3 红外光谱分析 (FT-IR)

将合成的样品和分析纯 KBr 在玛瑙研钵中研磨混合均匀后，取少量于模具内压成薄片，将薄片置于 PE AutoSystem 2000 型傅立叶红外分析仪器上进行红外光谱分析。

2.3.4 热重分析 (TGA)

采用 Perkin Elmer TGA 75 型热分析仪对样品做热重分析, 升温速率是 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温范围是 25°C 到 400°C , 氮气保护气氛下进行。

2.3.5 循环伏安测试

本文循环伏安电化学实验装置使用三电极体系, 分别以饱和甘汞电极 (SCE) 和 $1.5 \times 1.5 \text{cm}^2$ 大小的铂片作为参比电极和辅助电极, MnO_2 电极作为工作电极, 测试系统为 Chi660 电化学工作站。图 2-2 是自制的三电极体系示意图。

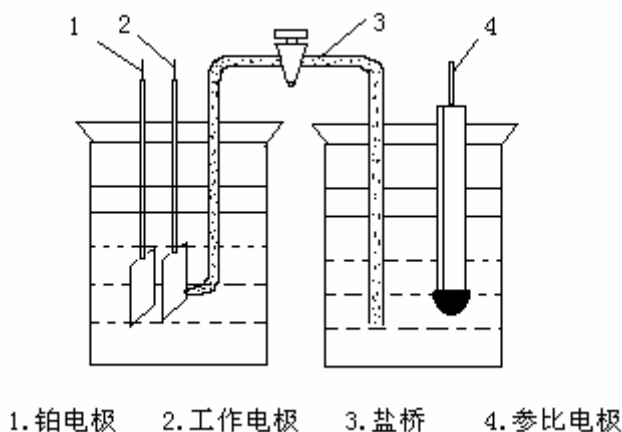


图 2-1 三电极测试系统示意图

Fig. 2-1 the chart of the three-electrode system

循环伏安法在超级电容器中的测试原理如下:

超级电容的双电层可以利用平行板电容器模型进行等效处理, 根据平行板电容模型, 电容量计算公式为:

$$C = \frac{\epsilon S}{4\pi d} \quad (2-1)$$

式中: C ——电容, F

ϵ ——介电常数

S ——电极板正对面积, 等效双电层有效面积, m^2

D ——电容器两极板之间的距离, 等效双电层厚度, m

可以看出, 超级电容的容量与双电层的有效面积和双电层厚度有关, 双电层有效面积与材料的比表面积及质量有关, 双电层厚度则是受到溶液中离子的影响。所以, 电极制备好以后, 电解液确定, 容量便基本确定了。利用公式 $dQ = idt$

和 $C = Q/\varphi$ 可得:

$$i = \frac{dQ}{dt} = C \frac{d\varphi}{dt} \quad (2-2)$$

式中: i ——电流, A

dQ ——电量的微分, C

dt ——时间的微分, s

$d\Phi$ ——单位的微分, V

因而, 如果给电极加上一个线形变化的电位信号时, 得到的电流响应信号将会是一个不变的量。如果给定的是一个在一定电位范围内来回线性变化的信号, 电流信号将会是一个正电流信号或者一个负电流信号。给定信号和响应信号如图 2-2(a) 和 (b) 所示, 响应信号在 $i-\varphi$ 图中呈一个矩形。循环伏安测试时就是给定一个线性变化来回扫描的电位信号, 检测出电路中的电流变化信号, 从所得图谱中得到我们需要的电极状况的信息。当然, 实际所得的响应信号不会像图 2-2 中所示的那样是一个标准的矩形, 其形状随所测体系的不同而发生变化。

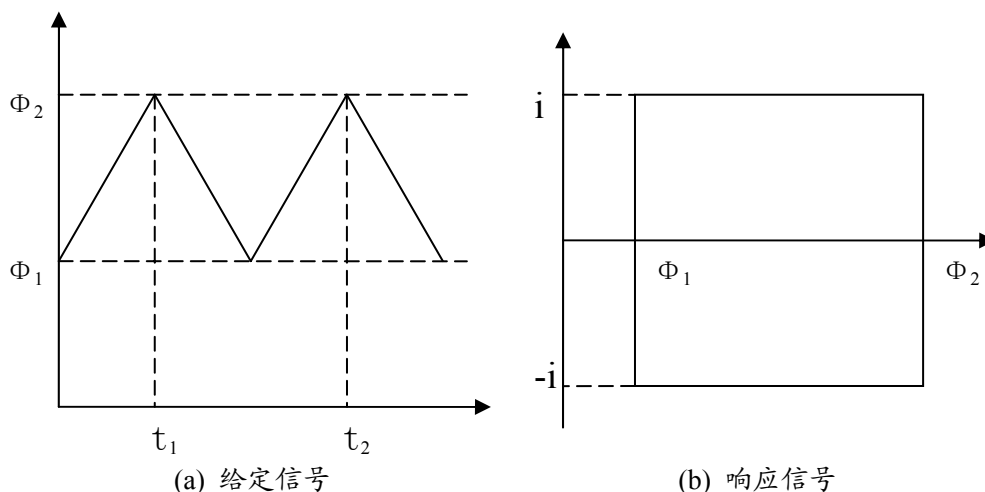


图 2-2 循环伏安测试信号图

Fig.2-2 signal of cyclic voltammetry

由式 (2-2) 可知, 在扫描速度一定的情况下, 电极上通过的电流(i)是和电极的容量 (C) 成正比例关系的, 也就是说对于一个给定的电极, 通过对这个电极在一定的扫描速度下进行循环伏安测试, 研究曲线纵坐标上电流的变化, 就可以计算出电极的容量。然后按照电极上活性物质的量就可以求算出这种电极材料的比容量。根据公式 (2-2) 得到:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{i}{m \frac{d\varphi}{dt}} = \frac{i}{mv} \quad (2-3)$$

式中 I —— 电流 (A)

v —— 扫描速度 (mV/s)

C —— 质量比容量 (F/g)

M —— 电极上活性物质的质量 (g)

由于超级电容器的循环伏安测试结果一般并不是规整的矩形, 故超级电容器的比容量 C/m (m 是活性物质的质量) 也可以由以下公式计算。

$$C = \int_{V_i}^{V_f} \frac{q}{\Delta V} dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{I}{v} dV \quad (2-4)$$

式中 Q —— 电极上存储的电荷 (c)

V —— 电极电位 (V)

I 表示放电电流 (A)

v 表示扫描速度。

2.3.6 恒流充放电测试

本实验中我们采用武汉力兴电池程控测试仪在三电极体系中进行测试, 研究充放电过程中研究电极相对于参比电极的电位变化曲线, 从而得到所合成材料的放电容量、比电容以及循环性能。测试原理如下:

对于超级电容, 根据式 (2-2) 可知, 采用恒定电流进行充放电时, 如果电容量为恒定值, 那么 $\frac{d\varphi}{dt}$ 将会是一个常数, 即电位随时间是线性变化的关系, 也就是说理想电容器的恒流充放电曲线是一条直线, 这与电池的平台式充放电曲线是不同的。我们可以利用恒流充放电曲线来求算电极活性物质的比容量:

$$C_m = \frac{it_d}{m\Delta V} \quad (2-5)$$

式中: t_d —— 放电时间, s

$\overline{\Delta V}$ —— 放电电压降低平均值, V

式中的 $\overline{\Delta V}$ 可以利用放电曲线进行积分计算而得出:

$$\overline{\Delta V} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} V dt \quad (2-6)$$

实际在求比容量时, 常采用 t_1 和 t_2 时电压的差值来作为平均电压降。对于单电极比容量, 式 (2-4) 中 m 为单电极上活性炭的质量, 若求算的是双电极比容量, m 则为两个电极上活性炭质量的总和。

但在实际情况中, 由于电容器存在一定的内阻, 由电路学知识可知充放电转

换的瞬间会有一个电位的突变($\Delta\phi$), 我们可以利用这一突变计算电容器的等效串联电阻(ESR):

$$R = \frac{\Delta\phi}{2i} \quad (2-7)$$

式中: R —— 电容器等效串联电阻, Ω

i —— 充放电电流, mA

$\Delta\phi$ —— 电位突变, mV

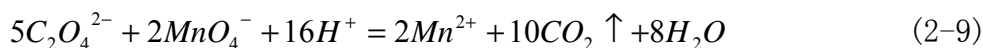
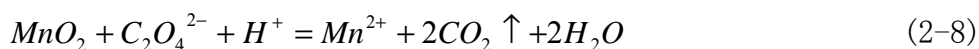
但是由于有的电极的电容量随着电极电位的会有变化, 因此电极的充放电曲线并不完全是直线, 会发生一定的弯曲。这样我们也可以从电极的恒电流充放电曲线来判断电极的电容性质。

2.3.7 交流阻抗测试

测试的原理是在工作电极上施加一个小幅交流信号, 通过检测所得的电流信号得到复数阻抗, 分析阻抗图谱可以得到测试体系的信息。实验同样在 Chi660 电化学工作站上进行。

2.3.8 MnO_2 含量和氧化度的测定

通常要确定二氧化锰中总锰含量、 MnO_2 含量及 MnO_x 中的 x 值, 一般采用化学分析法。目前主要用 $FeSO_4$ 法^[70], 但此方法比较繁琐且消耗大量的焦磷酸钠。Paria 等^[71]曾提出砷酸盐法, 这种方法也比较繁琐, 且使用砷酸盐等有毒物质。马子川等^[72]在草酸钠法测定 MnO_2 含量^[73]和直接滴定法测定 Mn^{2+} 浓度^[74]基础上提出了一种新的分析二氧化锰的方法——连续两步滴定法。本文采用这种方法对 MnO_2 的含量和氧化度等进行分析测定。其主要化学反应方程式如下:



样品中 MnO_2 的含量 (%):

$$W(MnO_2) = \frac{(a - b \times \frac{5}{2}) \times M(MnO_2)}{W} \times 100\% \quad (2-11)$$

样品中总锰含量 (%):

$$W(MnO_2) = \frac{(c \times 5 - b) \times M(Mn)}{W} \times 100\% \quad (2-12)$$

$$\text{MnO}_x \text{ 中的 } x \text{ 值: } x = \frac{(a - \frac{5}{2}b) + (5c - b)}{5c - b} = 1 + \frac{a - \frac{5}{2}b}{5c - b} \quad (2-13)$$

式中 a: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的物质的量 (mol);

b: 滴定剩余 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时用去 KMnO_4 的物质的量;

$M(\text{MnO}_2)$: MnO_2 的摩尔质量 (g/mol);

$M(\text{Mn})$: Mn 的摩尔质量 (g/mol);

C: 用去 EDTA 的物质的量 (mol);

W: 试样质量 (g)。

这种方法有较高的准确性和精密度, 且实验步骤相对简单, 本文采用这种方法对 MnO_2 进行化学分析。

第三章 MnO_2 的制备及其超级电容性能研究

α - MnO_2 中同时含有 2×2 和 1×1 结构, 并作为超级电极材料在近年来受到关注, 这主要得益于其大隧道结构、离子交换性与表面形貌的多孔性。本章通过化学共沉淀法合成无定型 α - $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电极材料, 对其进行了物理性质与电化学性能表征, 主要研究了其在各种电解液中的电化学电容行为, 同时研究了制备条件对电极材料性能的影响。

3.1 材料与电极的制备

3.1.1 材料制备

按 2: 3 摩尔比准确称取 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 和 KMnO_4 (A. R.) 并分别溶于 100ml 去离子水中, 浓度为分别为 0.2mol/L 与 0.3mol/L, 待完全溶解后, 用 5% 的氨水调节溶液的 pH 值为一定值, 再将 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶液缓缓滴加到 KMnO_4 溶液中。此时立刻有棕色二氧化锰产生, 溶液粘度加大。强烈搅拌, 边滴入 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 边用氨水调节溶液的 pH 值, 以维持溶液的 pH 值基本不变, 数小时后停止反应, 放置后, 可以看到棕黑色沉淀以及上层清液, 过滤并用去离子水洗涤数次至滤液无色并且洗液呈中性, 100°C 下真空干燥 6h, 冷却至室温, 并在玛瑙研钵中充分研磨得棕色粉末。图 3-1 是制备过程的工艺流程图。

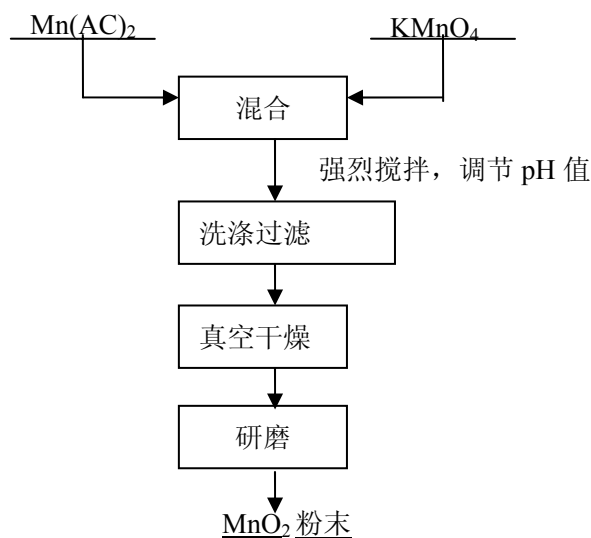
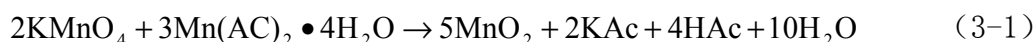


图 3-1 MnO_2 的制备工艺流程图

Fig. 3-1 The technical flow-sheet of preparation of MnO_2

实验的反应方程式如下：



3.1.2 电极制备方法研究

电极制备过程是电化学研究中的一个重要环节。对于粉末材料来讲，涉及电极材料的处理、集流体的预处理、电极的成型等诸多方面。导电材料也对二氧化锰可充性有很大影响。因为二氧化锰虽然稍具半导体性质，但是这种导电性没有很大实际意义，一个只由二氧化锰构成的电极是不能有效工作的，因此本文加入一定量乙炔黑作为导电剂制作粉末电极，并应用该粉末电极来对合成的材料进行电化学表征。在选取粉末复合电极制备方法过程中，曾经尝试三种电极制备方法：

◆ 碳棒法

在碳棒中间钻一个一定大小的圆孔，并用砂纸将圆孔打磨光滑。将电活性物质、导电剂按一定比例混合，以 PTFE 乳液拌粉后压入碳棒上的微孔内。该种方法的优点在于碳棒为电化学惰性材料，对于实验结构影响较小。但由于电极制备过程中粉末的压入采用人工，压力不易控制，造成实验结果平行性差，而且由于压入粉末的压力不够，在电化学测试中易导致粉末与碳棒接触不牢固，乃至脱落，而且这种方法不易定量。

◆ 泡沫镍压粉法

将电活性物质、导电剂按一定比例混合，以 PTFE 乳液拌粉后，用刷子将被乳液微微浸润的粉体刷入泡沫镍（厚度 1.8-2.0mm，孔径 0.1-0.15mm，孔率>95%。长沙力元新材料有限公司提供）的孔隙中，用压片机将渗有电活性粉末的泡沫镍压成片。这种方法易定量，且可以保证活性粉与集流体之间的接触较为紧密。但这种方法在电极制备过程中，粉末被压入泡沫镍之中，电解液不易深入到内层活性粉的位置，因而在电极制备过程中不能够保证活性粉被电解液完全润湿，导致测量结果的失真。

◆ 涂覆法

将电活性物质、导电剂按一定比例混合，按一定比例加入粘结剂（10%的 PTFE 乳液）并混合均匀至粘结剂纤维化，置于烘箱中 80℃ 下干燥 10h。然后利用刀片等将其均匀涂覆在泡沫镍上用压片机压片成为电极（泡沫镍在使用前，用稀盐酸略微浸泡除去氧化物后用蒸馏水冲洗，在 80℃ 下烘干，并利用压片机将泡沫镍压至一定厚度）。这种方法比较容易定量，也可以保证活性物质与集流体之间的密切接触，同时由于在压片前已经将泡沫镍压平，活性物不会进入泡沫镍孔隙内部，保证了测试过程中活性物质的利用率。

实验比较三种电极制备方法后, 本文采用第三种方法, 即涂覆法, 集流体采用压至一定厚度的泡沫镍。将制得的 MnO_2 粉末、乙炔黑与粘结剂 PTFE 按质量比 70: 25: 5 配比, 加几滴去离子水混合均匀, 80°C 干燥 4 小时后取出, 均匀地涂至泡沫镍上, 在 10Mpa 压力下压片成厚度为 0.2mm、面积为 1cm^2 的电极, 电极称重, 以便计算活性物质质量。

按照上法制备电极数支用于性能测试。测试之前, 应将电极体系在电解液中浸泡一段时间, 等研究电极相对参比电极的电位稳定后进行测试。

3.2 材料制备工艺条件的优化

3.2.1 反应 pH 值的影响

二氧化锰其组成不完全合乎化学计量, 总是少量地缺氧, 一般含有少量的 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和结晶水。二氧化锰的一般式可写为 MnO_x ($x < 2$)。作为电极材料的二氧化锰, 要求 MnO_2 的含量要尽量高。本文在不同 pH 下进行共沉淀氧化还原反应 (制备方法见 3.1.1), 对产物中的 Mn 含量、 MnO_2 含量及锰的平均化合价进行了化学滴定分析 (分析方法见 2.3.8), 分析结果见表 3-1。

表 3-1 不同 pH 条件下制备的二氧化锰化学分析
表 3-1 Chemical analyze of MnO_2 in different pH

样品	MnO_2 (%)	Mn 含量 (%)	锰的平均化合价
pH=1.0	84.7	60.6	3.97
pH=7.0	75.5	61.2	3.81
pH=12.0	72.6	62.5	3.73

结果表明, 在酸性条件下制备的二氧化锰杂质含量少, 锰的平均化合价高, 三价锰杂质比较少, 而在碱性条件下, 锰的平均化合价较低, 二氧化锰的含量也较低。出现这种结果的原因可能是在碱性条件下, Mn^{2+} 立即和氨水反应生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 然后再由 KMnO_4 把 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化为 MnO_2 , 因为 $\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的标准电极电位为 -0.05V , 而 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的标准电极电位为 0.558V , 所以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 易被 KMnO_4 所氧化, 但是由于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 立即生成固相, 因此很难完全被氧化。在强酸性条件下, 因为反应生成 H^+ , 所以在酸性条件下其反应较慢, 产物结晶较好, 材料导电性有所提高。另外在酸性条件下, MnO_2 中可能混合的三价锰, 由于歧化反应(3-6)而被除去, 因此制得的 MnO_2 杂质含量较低。在中性条件下二氧化锰反应进行的不够彻底, 杂质也较多, 因此电容性质也不佳。

其在 pH=7.0 与 pH=12.0 时制备的样品循环伏安图如图 3-2, 在 pH=1.0 制

备的样品循环伏安图见图 3-14,测试条件均在 0. 5mol/LNa₂SO₄ 下进行, 扫描速度 5mV/s。

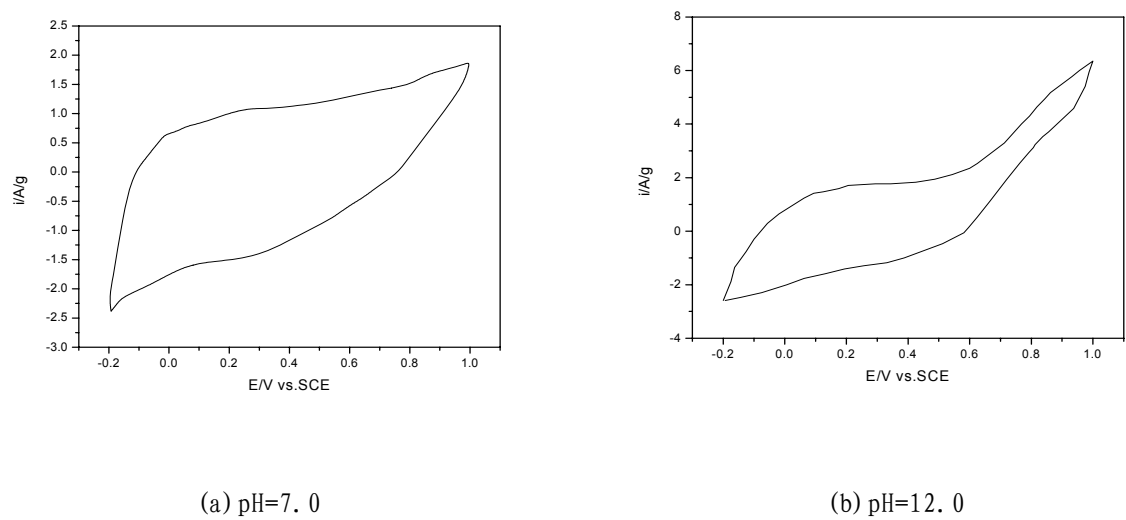


图 3-2 不同 pH 制备的 MnO₂ 循环伏安曲线

Fig.3-2 CV curve of MnO₂ in different pH

为比较三种 pH 下的材料电容性能,我们将其制成电极并在 0. 5mol/LNa₂SO₄ 电解液中利用恒流充放电法(测试及比容量计算参见 2. 3. 6)对其比容量作了比较, 电流密度 5mA/cm², 见表 3-2, 结果表明在酸性条件下制备的材料比容量最高, 达到 180. 2F/g, 远高于在中性和碱性条件下制备的材料, 该值也与循环伏安曲线结果一致。

表 3-2 不同 pH 制备的 MnO₂ 材料放电比容量比较

Table 3-2 Discharge specific capacitance of MnO₂ in different p

样品	比容量/F/g
pH=1. 0	180. 2
pH=7. 0	125. 8
pH=12. 0	107. 6

3. 2. 2 反应时间的影响

在此研究了 pH=1. 0 时反应时间对产物的影响, 见表 3-3, 可以看出反应时间的长短对锰的平均化合价无明显影响, 其平均化合价在 3. 90 以上。因此可以

认为在 6 小时搅拌后反应已经进行完全。

表 3-3 不同反应时间的二氧化锰化学分析结果

Table 3-4 Chemical analyze of MnO_2 in different react time

样品	MnO_2 (%)	Mn 含量 (%)	锰的平均化合价
1	82.6	58.4	3.90
2	84.7	60.6	3.97
3	84.9	60.9	3.97

注: 1. 搅拌反应 3h 2. 搅拌反应 6h 3. 搅拌反应 12h

3.2.3 干燥温度的影响

图 3-3 是不同烘干温度对 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 材料的比容量影响曲线。放电比容量的测定采用恒流充放电法, 实验条件同 3.3.1。

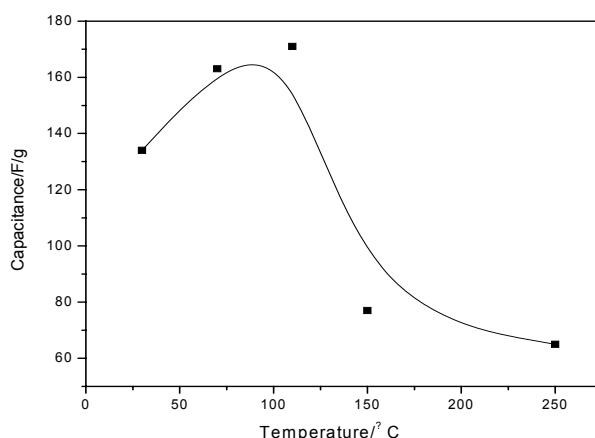


图 3-3 放电比容量与干燥温度关系曲线

Fig. 3-3 The relationship between the discharge specific capacitance and drying temperature

在 100℃ 的干燥温度时, 材料的比电容达到了最大值, 为 165F/g。由曲线可见, 当温度大于 100℃ 时, 材料比电容急剧下降到低于 80F/g, 这说明材料中的结构水对性能有很大影响。当干燥温度过高时, 无定型结构将转变为晶态结构, 材料中结构水减少, 这将降低质子和电子在材料中的传输速率, 从而引起材料的比电容大幅度降低。

3.2.4 干燥时间的影响

图 3-4 是不同的干燥时间对 MnO_2 电极放电比容量的影响曲线。由图知材

料在 100°C 下真空干燥 6 小时后, 比电容达到最大值 180F/g 。减少或延长干燥时间, 都将导致材料的比电容快速下降。干燥时间太短, 二氧化锰不能转变完全; 干燥时间过长, 可能引起结晶水过少, 将导致材料比电容的下降。因此实验采用干燥 6 小时作为最佳干燥时间。

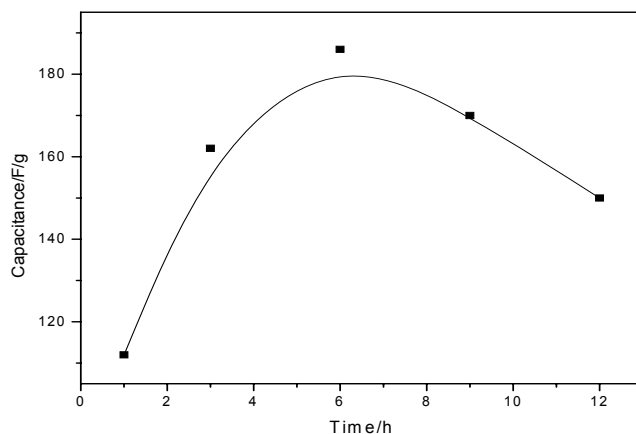


图 3-4 放电比容量与干燥时间的关系曲线

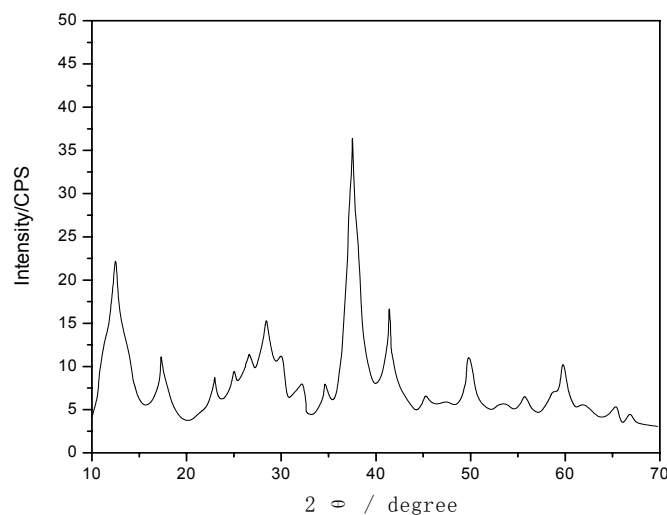
Fig. 3-4 The relationship between the specific capacitance and the drying time

3.3 结构表征

根据 3.2 我们选择了在酸性条件下 ($\text{pH}=1.0$), 搅拌反应 6h, 100°C 真空干燥 6h 制备 MnO_2 为最佳制备工艺, 并在此对在该条件下制备的 MnO_2 材料进行结构表征。采用 SEM 测试测定制备的材料的表面形貌, XRD 测试用以表征材料的晶体结构, FT-IR 测试水合情况, TGA 用以检测材料的热重性质, 具体测试参数见 2.3。

3.3.1 晶体结构

图 3-5 是样品的 X 射线衍射图谱 (XRD)。将图 3-2 的 XRD 曲线与标准卡对照, 该样品在 6.93° 、 4.99° 、 3.10° 、 2.39° 、 2.17° 、 1.54° 附近都出现特征峰, 与文献上报道的基本相同^[75], 因此样品主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。又因该曲线峰强小, 仅在 37.5° 左右有一个较强衍射峰, 而且半峰宽较大, 衍射峰不明显, 表明是一种结晶较差的无定形结构, 存在晶体缺陷。这可能是因为水合 MnO_2 本身的结构较复杂, 衍射峰严重宽化、弱化。同时也可以看到在 42° 、 56° 附近也出现了 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的特征衍射峰, 说明产物中也含有少量 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。

图 3-5 MnO_2 粉体 XRD 图Fig. 3-5 XRD pattern of MnO_2 powder

与 PDF 卡片相对照, 该样品属四方晶系, 具有 $I4/m(87)$ 空间点群结构, 即属于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。四方晶系晶面距离和电阵参数的关系如下:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-2)$$

根据 (3-2) 式计算得到样品的晶胞参数如下: $a=b=10.006\text{\AA}$, $c=2.837\text{\AA}$, $V=0.284\text{nm}^3$ 。

3.3.2 表面形貌

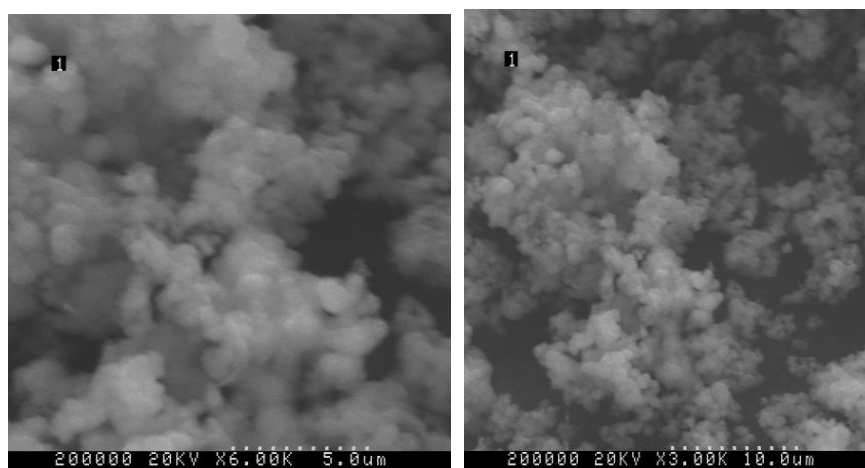
图 3-6 MnO_2 粉体 SEM 照片Fig. 3-6 SEM photography of MnO_2 powder

图 3-6 为样品的扫描电镜照片。SEM 结果表明: 样品 MnO_2 晶粒呈球型, 为

多孔的球状无定型物质团，有利于质子的扩散。粒径均匀，颗粒团聚较小，粒径细小，晶粒与晶粒之间有较大的空隙，结构较疏松，这有利于获得较大的比表面积，为电解质溶液中离子的运动提供较畅通的通道，也为准电容或双电层电容的形成提供了较大的反应区域。有研究表明^[1]，无定型多孔结构比晶态结构更适用于超级电容器材料。因为无定型水合材料能使电解液更容易进入电极材料体相，提高材料的利用率；对晶态结构而言，电解液不容易进入到电极材料内部，质子只能在材料的表面发生反应，准电容反应几率大大降低，比电容量难以提高。

3.3.3 红外分析 (FT-IR)

图 3-7 为样品的红外光谱图，由图知样品在红外光谱波数为 1631.94cm^{-1} 和 1426.16cm^{-1} 处有两个吸收峰，这表明样品有两种形式的羟基，其中在波数为 1631.94cm^{-1} 处的吸收峰是以物理吸附水的形式存在于材料中的羟基， 1426.16cm^{-1} 处的吸收峰是以化学吸附水的形式存在于材料中的羟基^[76]，表明制备的 MnO_2 是一种水合物。

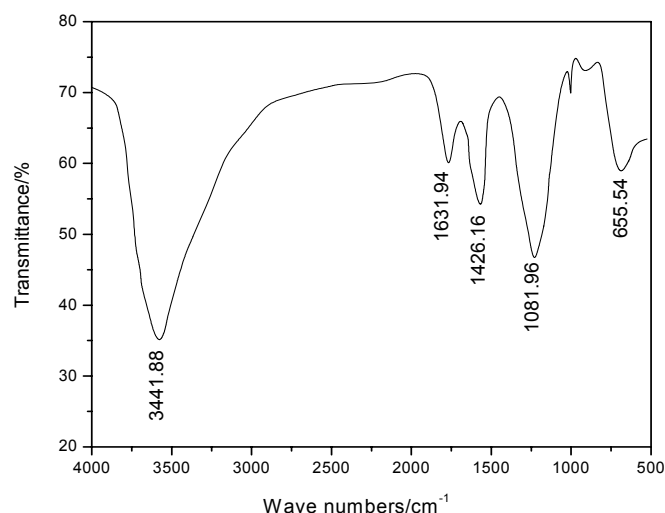


图 3-7 MnO_2 粉体的红外光谱图

Fig. 3-7 Infrared absorption spectrum for MnO_2 powder

3.3.4 热重分析 (TGA)

图 3-8 为样品的热重分析曲线图。材料质量有较大变化，说明含有大量结晶水。其脱水过程是一个缓慢的过程，在温度 160°C 时曲线有一个较大转变，这时可能是 MnO_2 发生晶型转变引起的。由图还可知样品在整个热重分析过程中失重约 14%，相当于每摩尔当中含有 0.92 个水分子。但由于热重分析只作到 400

℃，并不能真正反映样品中结晶水的含量。

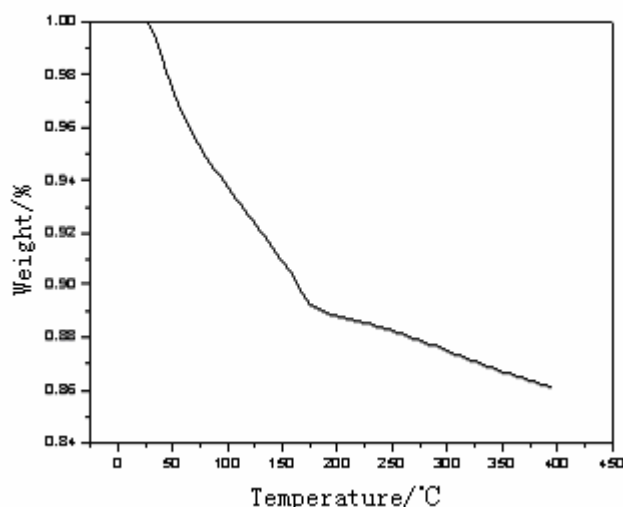


图 3-8 MnO_2 粉体 TGA 曲线

Fig. 3-8 TGA curve of MnO_2 powder

3.4 二氧化锰电极在不同电解液中的性能研究

在超级电容器的各组成部分中，电解质溶液是关键组分之一，它由溶剂和电解质盐构成。超级电容器对电解质的性能要求有以下几点：

- ◆ 电解质溶液中溶剂化阴离子的极化率高，以增大双电层离子的介电常数，进而提高比电容，有利于形成高的电容量。

- ◆ 电导率高。超级电容器的内部阻抗中电解质溶液的电阻约占 50%以上，放电时电压的下降伴随着能量的损失，特别是在大电流放电时对电解质的电导率要求就更高。

- ◆ 电解质具有较高的，电解质离子浓度至少应满足电极形成电容所需。

- ◆ 分解电压高，提高电压可提高电容器存储的能量。

- ◆ 电解质不应与电极发生化学反应。

- ◆ 使用温度宽，电容器的工作温度主要由电解质溶液的工作温度决定。

超级电容器最常用的电解质溶液为水系和有机电解质溶液^[77]，也有利用固体电解质的报道^[78]。对液体电解质溶液而言，水系电解质溶液一般是质量百分浓度为 30%的 H_2SO_4 溶液或 KOH 溶液，它们有高的电导率，电容器内部阻抗比较低，但是它们的分解电压较低（水的理论分解电压为 1.23V），水的凝固点至沸点的温度范围使得电容器的低温性能较差，而且这些强酸或强碱有较强的腐蚀性，对集流体性能要求较高。有机电解质溶液具有较高的分解电压，有利

于获得更高的能量密度，但其成本也较高。所以如何选择合适的电解质溶液是目前超级电容器研究的一个难点。本节针对二氧化锰的特点，对其在不同电解液体系下的性能作了研究。

3.4.1 二氧化锰在电解液中的反应机理

3.4.1.1 二氧化锰初级还原过程

二氧化锰是半导体，它的导电性能不良，其阴极还原过程不同于一般金属，几十年来人们对 MnO_2 的阴极还原过程做了大量的研究，认为质子-电子机理比较正确。电极的活性物质—— MnO_2 吸附 H^+ 首先在二氧化锰微粒表面上进行的。先是四价锰还原为低价锰的氧化物，质子-电子机理认为 MnO_2 晶格是 Mn^{4+} 与 O^{2-} 交错排列而成的，反应过程是液相中的质子通过两相界面进入 MnO_2 晶格中与 O^{2-} 结合为 OH^- ，而电子也由外线路进入锰原子的周围使四价锰还原为低价锰。原来 O^{2-} 晶格点被 OH^- 代替，形成 MnOOH ——水锰石，这是 MnO_2 还原的初级产物。还原反应为：



在中性溶液中，或有胺盐存在时，反应为：

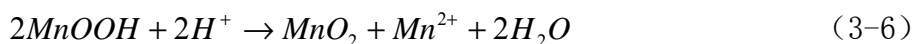


3.4.1.2 二氧化锰次级还原过程

MnO_2 还原的初级反应产物——水锰石存在于 MnO_2 颗粒表面上，当它与电解液进一步发生化学反应或通过其它方式离开电极表面的过程，称为次级反应。由于 MnO_2 表面上的一层水锰石存在，使液相质子进一步进入固相受到阻滞。 MnOOH 需要进一步发生反应而转移。其转移方式有以下两种：

◆ 歧化反应

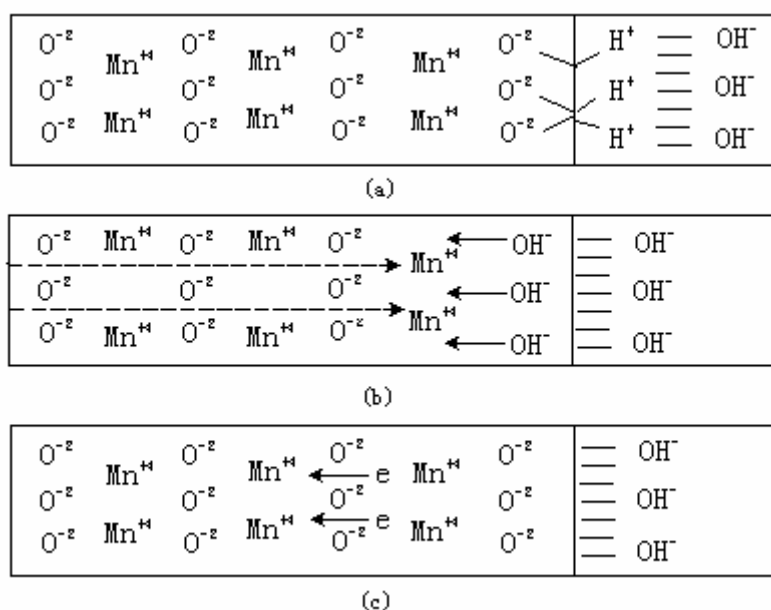
当 pH 较低时，水锰石的转移通过下述反应进行：



这个反应是两分子水锰石发生自身的氧化还原——歧化反应，一分子被氧化为 MnO_2 ，一分子被还原为 Mn^{2+} ，使 MnO_2 晶体表面积累的水锰石得以清除。在酸性溶液中，pH 小， H^+ 浓度大，有利于反应的进行。随着 pH 值的增大，歧化反应进行的速度减慢。实验证明，在酸性溶液中（ $\text{pH} < 2$ ， MnO_2 还原的最终产物为 Mn^{2+} ；而 pH 在 3-7 范围时，溶液中有 Mn^{2+} 存在，但电极表面上仍有 MnOOH 存在^[79]。而且随 pH 值的增加， Mn^{2+} 的含量逐渐降低。

◆ 固体质子扩散

对半导体电极而言，半导体的自由电子很少，而大部分电子被束缚在正离子的电场范围之内，成为束缚电子。但在电场力的作用下，束缚电子可以从一个正离子的吸附范围跳到邻近另一个正离子的吸附范围。二氧化锰电极就是这样。如图 3-9 所示，从外线路来的自由电子进入晶格后变为束缚电子，它们能在正离子之间跳跃，依次跳到邻近的 Mn^{4+} 处，使 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 。与束缚电子的跳跃相类似，质子也能从一个 O^{2-} 位置跳到邻近另一个 O^{2-} 位置上，这种跳跃方向是从 OH^- 离子浓度较大的区域到 OH^- 离子浓度较小的区域。质子在 MnO_2 晶格中的跳跃传递称为固相质子扩散，也称做特殊扩散，扩散的推动力是质子的浓度差。



(a) MnO_2 晶格结构 (b) 阴极还原时表面生成的水锰石

(c) MnOOH 向晶格深处转移

图 3-9 二氧化锰放电示意图

Fig. 3-9 Discharge of MnO_2

$\text{Mn}^{4+} + e \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ，这个电化学反应首先在电极上发生，生成 MnOOH 分子，故电极表面上质子浓度很高， O^{2-} 的浓度不断降低，而晶格深处仍有大量 O^{2-} ，相当于质子浓度很低。也就是说表面层中 H^+ 浓度大于内层 H^+ 浓度，或表面层中 O^{2-} 浓度小于内层 O^{2-} 浓度，引起电极表面层与电极内部 H^+ 和 OH^- 的浓度梯度。从而引起表面层中质子不断向内层扩散，并与内层 O^{2-} 结合成 OH^- 。由于 H^+ 和电子不断向电极内部转移，电极表面上的水锰石不断向固相深处转移，使 MnO_2 表面不断更新，电极反应得以进行。

事实上，上述两种转移是同时进行的，只不过在酸性溶液中， H^+ 浓度高，

歧化反应速度快。在碱性溶液中, OH^- 浓度高, H^+ 极其缺乏, 水锰石的转移主要靠固相质子扩散。在中性溶液中两种转移方式皆存在。

在 MnO_2 阴极还原反应中, 电化学反应的速度比较快, 而电极表面 MnOOH 转移的次级过程速度较慢, 是整个 MnO_2 阴极还原的控制步骤。

日本学者惠罗, 竹原, 吉泽等人^[8]采用从酸性到碱性的广泛范围内的电解液, 探讨了 MnO_2 电极放电反应的速度控制步骤。结果指出, 在酸性溶液中, 歧化反应(反应 3-6)是速度控制步骤; 碱性溶液中固相内的 H^+ 扩散过程是速度控制步骤; 而在中性电解液中则两过程同时起作用。

3.4.1.3 二氧化锰在超级电容器中应用的机理

在利用二氧化锰作为电容器的活性物质时必须利用二氧化锰还原过程中可逆性好、反应速度快的阶段。从 3.4.1.1 中可知, 二氧化锰只有在它还原的第一步, 还原成为水锰石的过程中才是可逆的, 在水锰石的进一步还原如反应式(3-6)所示, 由于歧化反应常数比较大, 很容易发生, 而其逆反应则很难进行; 另外由于二价锰离子的生成, 它很快脱离反应界面, 引起锰的损失, 所以在利用二氧化锰作为电化学电容器的活性材料时, 应当控制工作电位避免水锰石的进一步还原, 将反应控制在仅发生反应(3-4)的阶段。

电容器工作时, 正极上, 由于电极处于放电态, 首先进行二氧化锰得到电子的还原反应, 这一过程中, 电极表面的二氧化锰快速转变为水锰石, 四价的锰转变为三价的锰而存储能量, 由于这一过程是高度快速可逆的, 因此这一电极能够实现大电流充放电, 能够在短时间内对外输出大功率。但是电极材料内部的活性物质由于传质较慢则无法在短时间内完成这一转变, 因此在大电流工作时, 电极容量会有一定的损失。

3.4.2 酸性电解液

二氧化锰电极在酸性电解液中, 发生如式(3-6)所示的反应, 能够存储电荷; 但由于本实验采用泡沫镍作为集流体, 因此在酸性溶液中, 金属镍会发生氧化还原反应而溶解, 所以在酸性电解液中本实验体系无法正常工作, 所以我们没有对此体系进行研究。

3.4.3 碱性电解液

对于碱性电解液而言, 存在的主要问题是: 电解液有较大腐蚀性, 容易发生析氧反应和爬碱现象, 从而对测试带来困难。在 KOH 溶液中, 特别是在浓度较

大的碱液中，由于溶液中 H^+ 的浓度极低，反应 (3-3) 的速度将受到较大的影响，这一较低速度的转化反应将影响二氧化锰作为超级电容器活性材料的工作。二氧化锰电极在 5mol/L 的 KOH 溶液中的循环伏安曲线如图 3-10 所示，扫描速度 5mV/s 。

由曲线可知，电极无法体现出良好的矩形特征，而且扫描两三次后，泡沫镍腐蚀严重，无法继续测试。另外在碱液中， H^+ 浓度极低，无法满足二氧化锰的快速结合 H^+ 转变为水锰石的需要，可见二氧化锰电极在碱液中不适合作为超级电容器电极正常工作。

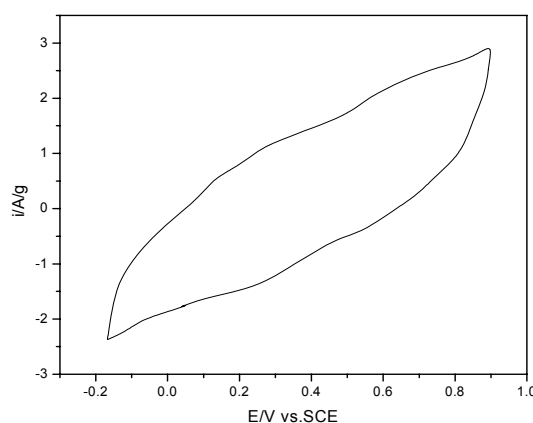


图 3-10 KOH 溶液中二氧化锰电极的循环伏安曲线

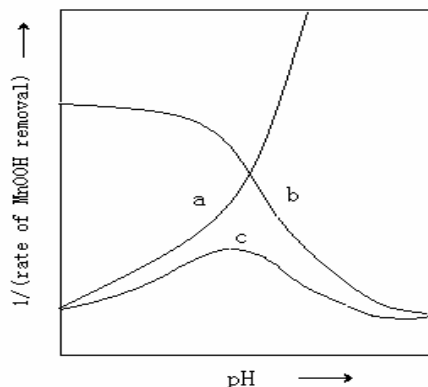
Fig. 3-10 cyclic voltammetry curves of MnO_2 electrode in KOH

3.4.4 中性电解液

二氧化锰电极在中性电解液中由于 H^+ 的浓度较低，因此歧化反应不明显，而水锰石的转移靠歧化反应和 H^+ 在固相内的扩散两种过程。在不同的电解液中， MnOOH 在不同 pH 的溶液中借助两个平行过程的转移速度变化曲线如图 3-11 所示^[79]。

由曲线可知，在溶液的 pH 值大约为 7.0 时，水锰石的转移速度最慢。即在利用二氧化锰作为超级电容器的电极材料时，在中性溶液中锰的损失也最少。因为不管是固相传质还是歧化转移，最终结果不是锰变成二价离子溶解于溶液中，就是由于存储在电极材料内部的电荷释放出来比较困难，不能适应电容器快速充放电的工作特性，所以说，二氧化锰电极作为超级电容器的电极材料最适合在中性溶液中工作。本节将研究二氧化锰在不同的中性溶液中的电容性能，以找出最适合二氧化锰电极工作的电解液。实验重点放在那些溶解度比较大，电导率比较高的电解质上，主要选择了 KCl 、 KNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 作为电解

液。



a. 歧化反应 b. 固相扩散 c. 总反应

图 3-11 MnOOH 转移速度与 pH 关系变化曲线

Fig. 3-11 Curves of pH and rate of MnOOH removal

3.4.4.1 稳定性研究

将制备好的电极在不同电解液中进行循环伏安测试, 扫描速度均为 5mV/s , 扫描电位区间为 $-0.2-1.0\text{V}$ (vs. SCE)。实验中发现, 电极在所选择的中性电解液中的循环伏安测试均表现出一定的电容特征。其在 2mol/LKNO_3 与 2mol/LKCl 中的测试结果如图 3-12 所示, 曲线均体现了一定的方型特征, 结构也比较对称。同时利用恒流充放电法测试了在 2mol/LKNO_3 与 2mol/LKCl 中 MnO_2 电极的比容量, 测试方法及比容量计算方法见 2.3.5, 测试结果见表 3-4。结果表明在 5mA/cm^2 电流密度下, MnO_2 电极在 KCl 中的放电比容量及充放电效率分别 138.0F/g 和 92.3% , 相对在 KNO_3 中的高很多。在 30mA/cm^2 电流密度下, 比容量与充放电效率有所下降。

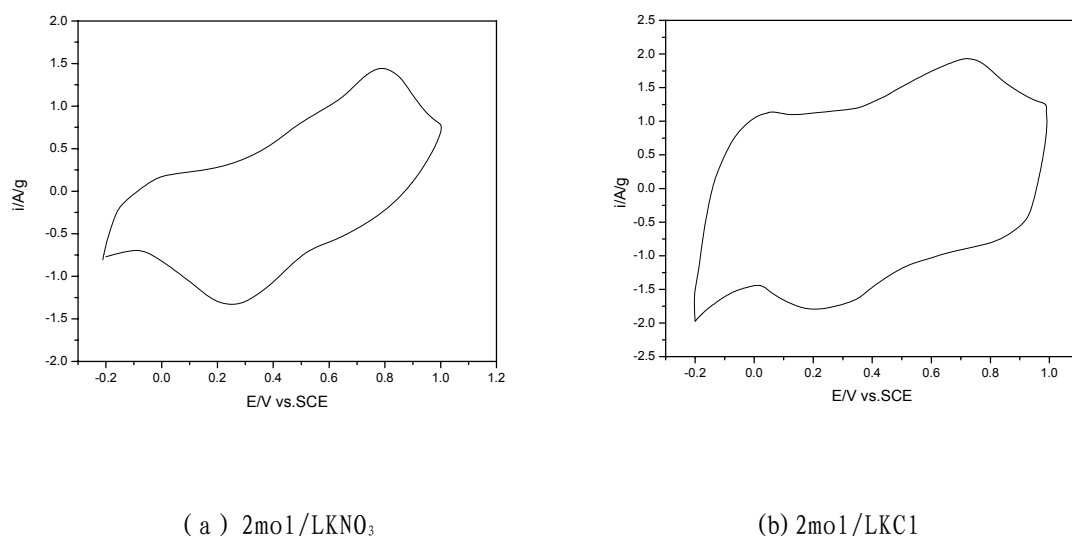


Fig 3-12 MnO_2 电极在 KNO_3 与 KCl 中的循环伏安曲线

Fig. 3-12 CV curve of MnO_2 electrode in KNO_3 and KCl electrolyte

但在 KNO₃、KCl 电解液中，循环伏安扫描几次后很快发现电解液呈淡绿色，接着电解液中出现大量淡绿色的絮状物导致无法连续测试，表明电极上发生了镍的溶解使电解液变色，特别是硝酸根，可能是在较负的电位下，溶液发生 NO₃⁻/NH₃ 的转化而使体系遭到破坏，导致电极循环性能变差，而且溶液中如果存在氯离子也会促进金属镍的腐蚀。因此并没有采用这两种溶液作为电解液。

表 3-4 二氧化锰电极在中性电解液中恒流充放电结果

Table 3-4 Constant current charge/discharge curves of MnO ₂ electrode		
	2mol/LKNO ₃ 溶液	2mol/LKCl 溶液
5mA	充电比容量 (F/g)	98.6
	放电比容量 (F/g)	86.4
	充放电效率	87.6%
30mA	充电比容量 (F/g)	72.1
	放电比容量 (F/g)	57.7
	充放电效率	80.2%

实验中也发现泡沫镍在 (NH₄)₂SO₄、Na₂SO₄ 中却并没有明显的溶解，为了验证金属镍在硫酸盐电解液中的稳定性，我们将未加活性物质的压好的泡沫镍在 0.5mol/L Na₂SO₄ 作循环伏安，扫描速度 5mV/s，上百次循环后电极并没有溶解，循环伏安曲线基本是直线，如图 3-13 所示。

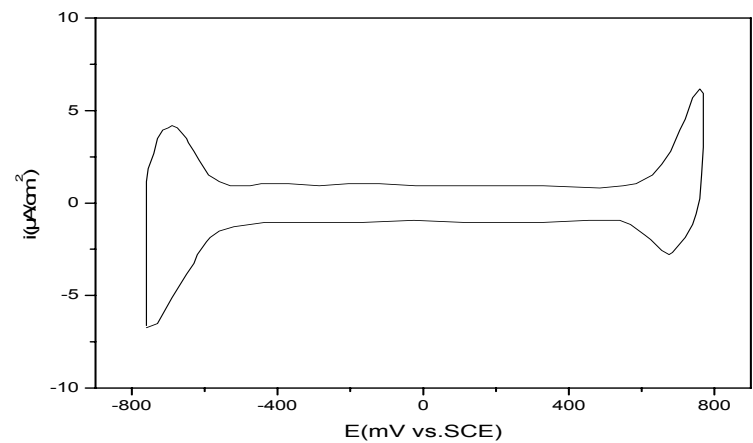


图 3-13 泡沫镍在 0.5mol/L Na₂SO₄ 中的 CV 曲线

Fig. 3-13 CV curve of Ni in 0.5mol/L Na₂SO₄

这说明泡沫镍在 0.5mol/L Na₂SO₄ 溶液中，在上述电位范围内，基本上不会发生明显的电化学反应，没有明显的氧化溶解，这可能是镍本身氧化溶解速度较慢，在电位范围不大时不发生镍的溶解，曲线两端的电流峰分别表示正极析氧、负极析氢。利用 (NH₄)₂SO₄ 所作的实验表现出完全类似的结果。故在硫酸盐溶液中，可以使用泡沫镍作集流体。下面就 MnO₂ 电极在硫酸盐溶液中的电化

学性质进行详细研究。

3.4.4.2 MnO_2 电极在硫酸盐电解液里的性能比较

图 3-14 为 MnO_2 电极在 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液, 0.5mol/L Na_2SO_4 溶液, 2.0mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液和 1.0mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图, 扫描速度均为 5mV/s。同时也利用恒流充放电法测定了 MnO_2 电极的比容量以及充放电效率, 结果如表 3-5 所示。

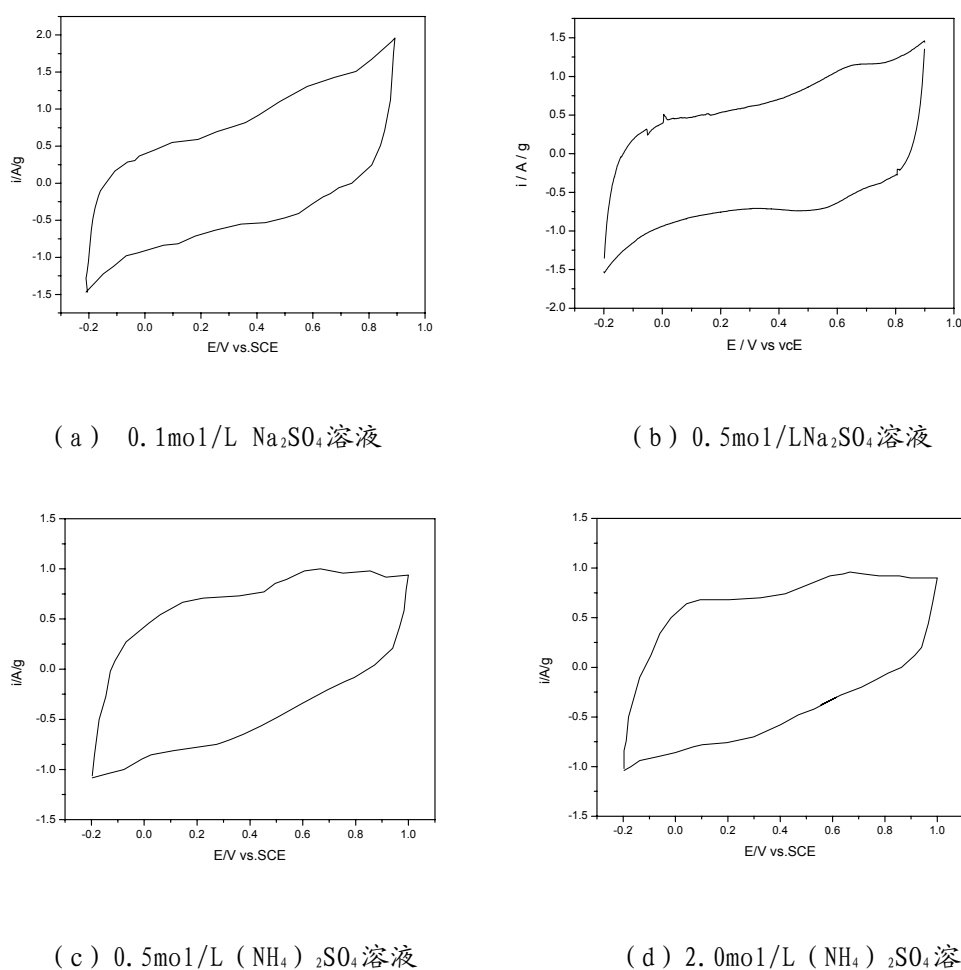


图 3-14 MnO_2 循环伏安曲线

Fig. 3-14 Cyclic voltammetry curve of MnO_2 electrode

由图 3-14 可知, MnO_2 电极比较适合在 Na_2SO_4 溶液中工作, MnO_2 电极在 Na_2SO_4 溶液中具有较好的方型特征, 阴极过程和阳极过程基本上对称, 这表明电极的电位变化对电极的容量没有明显的影响。在电极电位较低时, 电流增大较快, 然后保持平稳增长, 说明电极上有反应速度较慢的电化学反应发生, 可能是 MnOOH 还原为 Mn^{2+} 或者是 H^+ 在电极中固相传递。电位扫描换向时的正向电流与

反向电流的差极小，意味着电极反应具有较好的可逆性，其形状类似典型准容电极材料 RuO₂ 在 H₂SO₄ 水溶液中的循环伏安曲线。图形初步表明 MnO₂ 电极具有电容反应的可逆特性。

从图 3-14 还可看出，溶液的浓度对循环伏安测试形状的影响几乎无影响，MnO₂ 电极在不同浓度的电解液中保持了几近相同的测试曲线，说明只要电解液能提供充分的质子，就不会影响电极电化学过程，但会对比容量有一定影响。从表 3-5 可知，高浓度溶液（0.5mol/LNa₂SO₄）中，MnO₂ 电极表现了较高放电比容量，达到 180.2F/g，但在 0.1mol/LNa₂SO₄ 溶液中放电比容量却只有 140.1F/g，比容量较低的原因可能是由于该溶液的浓度较低，无法提供足够的质子参与反应。所以我们在实验中一般采用 0.5mol/L 的 Na₂SO₄ 作为电解液。另外，如图 3-14（c）（d）所示：电极在（NH₄）₂SO₄ 溶液中工作时，也具有较好的超级电容特征。但其形状没有在 Na₂SO₄ 中对称。恒流充放电测试结果也表明，MnO₂ 电极在（NH₄）₂SO₄ 中的充放电比容量远低于在 Na₂SO₄ 中的比容量，其充放电效率也不是很高，这些结果与图 3-13 的测试结果相吻合。

表 3-5 二氧化锰电极在中性电解液中恒流充放电结果

Table 3-5 Constant current charge/discharge curves of MnO₂ electrode in neutral electrolyte

		0.1mol/L	0.5mol/L	0.5mol/L	2.0mol/L
		Na ₂ SO ₄ 溶液	Na ₂ SO ₄ 溶液	(NH ₄) ₂ SO ₄ 溶液	(NH ₄) ₂ SO ₄ 溶液
5mA	充电比容量 (F/g)	159.6	188.3	112.8	127.6
	放电比容量 (F/g)	140.1	180.2	105.3	110.5
	充放电效率	87.8%	95.7%	93.6%	86.5%
30mA	充电比容量 (F/g)	83.2	92.2	82.3	77.7
	放电比容量 (F/g)	74.0	86.5	75.3	69.6
	充放电效率	89%	93.8%	91.5%	89.6%

另外在 0.5mol/LNa₂SO₄ 溶液中电极较在（NH₄）₂SO₄ 溶液中有较大的容量，当电极即使以 30mA/cm² 的大电流充放时，电极表现出 86.5F/g 的放电比容量，充放电效率仍达到 93.8%。这表明 MnO₂ 电极也有较好的大电流充放性能。

3.5 循环伏安测试

3.5.1 MnO₂ 电极多次扫描后的 CV 图

将制得的 MnO₂ 电极室温下在 0.5mol/LNa₂SO₄ (PH≈6.0) 非缓冲溶液中做循环伏安测试，扫描速度 5mV/s，电位范围-0.2-0.9V (SCE)。扫描 5，15，30，50

次后的 CV 曲线如图 3-15 所示, 实验结果表明, 在该电位范围内, 没有出现受扩散控制的尖锐峰电流, 而是平稳的宽峰。 MnO_2 电极在电位两端产生极化, 电流随电位有所变化, 但曲线基本接近矩形, 阴极过程和阳极过程基本对称, 具有类似于电容器的准电容特征, 表明电极在此电位范围内是以恒电流充放电, 且可逆准电容 (电流) 的大小与电位有关, 这是区别双电层电容的重要特征。从图中还可以看出电极在该电解液下可逆性较好, 具有良好的电容性能, 而且多次扫描后, 曲线形状并没有大的改变, 表明电极有较好稳定性。

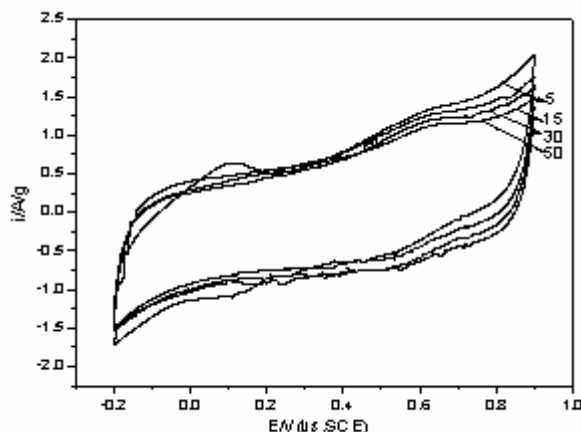


图 3-15 MnO_2 电极循环伏安曲线

Fig. 3-15 Cyclic voltammetry curve of MnO_2 electrode

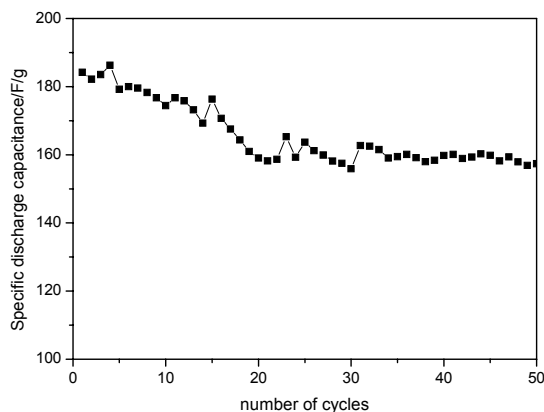


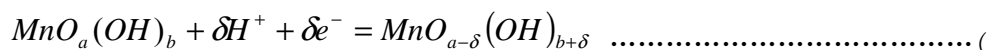
图 3-16 MnO_2 电极比容量变化曲线

Fig. 3-16 Specific capacitance changes of MnO_2 electrode

图 3-16 是根据图 3-15 的循环伏安曲线计算得到 MnO_2 电极比容量随循环次数的变化曲线, 其计算方法见公式 (2-4)。电极比容量并不是第一次充放电就达到最大值, 而是经过数次后达到最大值 188.7 F/g。可以推断出, MnO_2 电极具有微孔结构。电极在短时间浸泡, 电解液可能还没有完全进入微孔中, 循环数

次后电解液达到孔内，与电极表面充分接触，使活性物质的利用率达到最大。随着循环次数增多比容量有所下降，最后稳定在 160F/g 左右。说明 MnO_2 电极在 Na_2SO_4 溶液中具有很好的循环性能。在中性电解液中，水合 MnO_2 的准电容一般归结于界面阳离子在不同氧化状态下的氧化还原价态转变，其在水的分解电压范围内大致有如下几种： $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ ， $\text{Mn(IV)}/\text{Mn(III)}$ ， $\text{Mn(VI)}/\text{Mn(IV)}$ 。这些氧化还原价态转变，在充放电过程中表现为质子插入或嵌入的快速、可逆的电化学过程。在这里我们用质子理论来解释这种现象，即在固体/液体界面发生的第一步反应是水（包括 MnO_2 的结合水和电解液中的水）分解（ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ）以及质子进入晶格，并在晶格中形成 OH^- （ $\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$ ），随后，再由 OH^- 分解形成的 H^+ 从 OH^- 位置跃入临近的 O^{2-} 位置上。由于质子在 MnO_2 晶格间的跃迁，使电极与电解液界面间及 MnO_2 体相中不断有 H^+ 与 O^{2-} 结合形成 OH^- ，这与 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的机理类似，而与 MnOOH 有所差别，其反应机理如下：

可以用如下反应方程式表示：



3-7)

其中， $\text{MnO}_a(\text{OH})_b$ 和 $\text{MnO}_{a-\delta}(\text{OH})_{b+\delta}$ 分别表示了 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的高低氧化状态。只要保持循环电压不变且电极上仅有氧化还原过程，那么在充放电时， 1mol 质子嵌入 MnO_2 晶格就会有 1mol 质子嵌出。因为此过程不会产生相变，所以可以确保良好的可逆性和长循环寿命。这也需要将充放电循环限制在可维持氧化还原过程稳定性和可逆性的对应电压窗口。过充和过放电会引起电极性能变坏，深度反应会导致 Mn(OH)_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 等电化学不可逆的复合化学物形成，这些产物包履在晶体表面，对其它活性物的氧化还原反应也起到一定的阻碍作用，这样可利用的活性物的量不断减少，电极的内阻增大，从而对充放电的容量和循环性有影响，出现容量衰减的现象。

3.5.2 MnO_2 电极在不同扫描速度下的 CV 图

图 3-17 是对电极进行不同速率扫描所得的循环伏安曲线，从图 3-17 中可以看出，随着扫描速率从 10mV/s 提高到 40mV/s ，反应电流逐渐增大，但是曲线形状没有明显的扭曲，在不同的扫描速率下都保持了较好的对称性，说明材料具有比较良好的电化学可逆性。曲线没有明显的峰存在，表明该电极电容在整个循环中是以准恒定的速率充放电。在低扫描速率下电极表现出较理想的电容性质，随着扫描速率增加，曲线偏离矩形的程度比较明显，但仍有很好的可逆性。

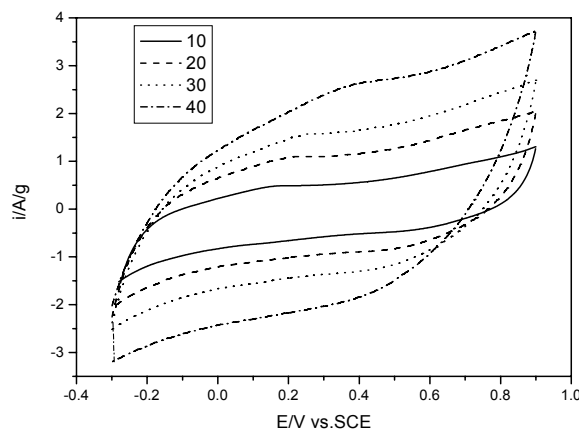
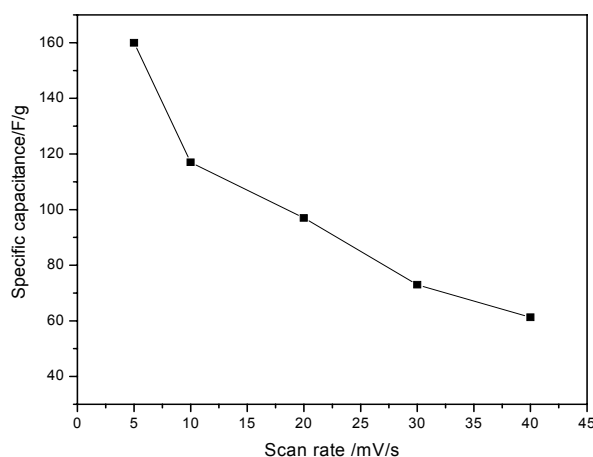
图 3-17 MnO_2 电极在不同扫描速率下的循环伏安图Fig. 3-17 CV curves in different scan speeds of MnO_2 electrode图 3-18 MnO_2 电极在不同扫速下比容量变化Fig. 3-18 Specific capacitances in different scan speeds of MnO_2 electrode

图 3-18 是由图 3-17 得到的电极比容量变化曲线图, 可见电极比容量受扫描速度影响较大, 电极比容量随扫描速度的升高明显降低。即随着扫描速度从 5mV/s 增大到 40mV/s 时, 比容量从 160F/g 下降到 62F/g。这种现象与电容器的功率特性相关。与电池相比, 超级电容器的功率特性优异, 它所存储的电荷可在短时间内释放, 可实现大电流放电, 但其电容量仍然与充放电电流有关, 即它的容量密度与功率密度有关, 这主要是由于其内阻损耗所引起。电容器的内阻主要包括电极本身的传导电阻、电解质溶液电阻、接触电阻以及准电容反应的电荷转移电阻, 这些电阻损耗随充放电流的增大而增大, 表现为电容器所能释放的能量减小, 电容器的电容量减少。

3.6 恒流充放电测试

图 3-19 为 MnO_2 电极的恒流充放电测试曲线, 充放电电流密度分别为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 与 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 图中充放电曲线呈现出较规整的三角形对称分布, 电容器在每个充、放电过程中电压随时间变化线性增加和降低, 这是超级电容器典型的充放电特征。 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 大电流密度充放电时曲线有些变形产生极化, 可能是有限的接触面积使活性物质的氧化还原反应滞后于充放电电流的变化造成的。但其形状依然保持良好, 体现了良好的大电流充放电性能。

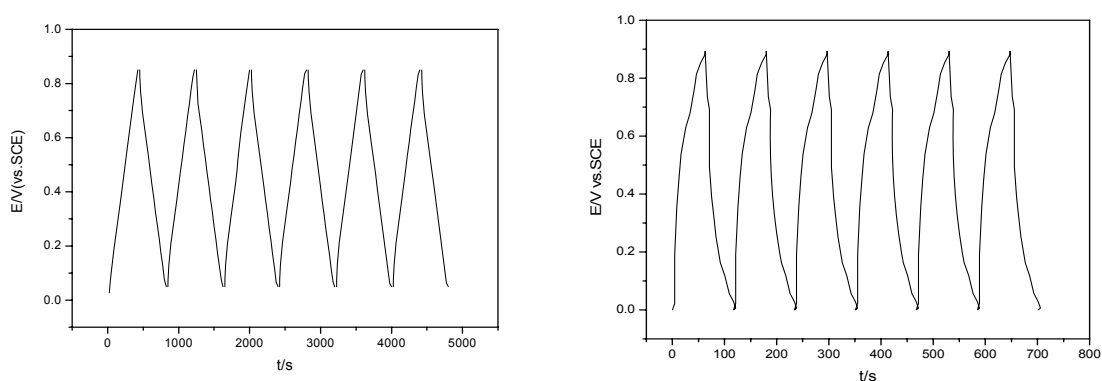


图 3-19 MnO_2 电极恒流充放电曲线图

(a) $5\text{mA}/\text{cm}^2$

(b) $30\text{mA}/\text{cm}^2$

Fig. 3-19 Constant current charge/discharge curves of MnO_2 electrode

实验中我们还发现, 与其它循环相比, 首次循环的充电时间较长。因为在充电时, 电解液运载电荷向两个电极移动, 渗透进入 MnO_2 电极孔隙中, 在孔隙的表面或体相中的二维或准二维空间上, 进行欠电位堆积, 形成准电容及双电层电容存储电荷。在这个过程中由于活性物质表面差异, 对电解液的移动造成了一定的阻碍, 电解液渗透要克服一系列阻力, 需要消耗更多的能量, 使充电时间延长。随着循环次数的增加, 充电时间逐渐趋于稳定。各循环的放电时间没有明显差异。

图 3-20 是根据图 3-19 (a) 得到的电极比容量与循环次数的关系图, 计算得其初始比容量为 $180.2\text{F}/\text{g}$, 而后有所损失循环 100 次后趋于稳定, 但仍保持 93% 以上, 与前面循环伏安测试结果基本一致, 说明以 MnO_2 为电极活性材料的超级电容器较电池有着相当好的循环性能。另外我们可以利用公式 (2-7) 可算出电极的内阻大约为 1Ω 。

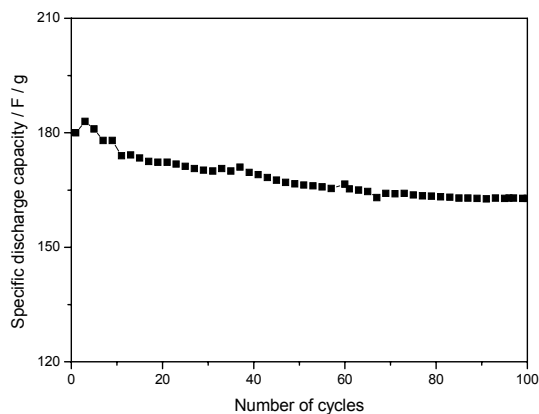
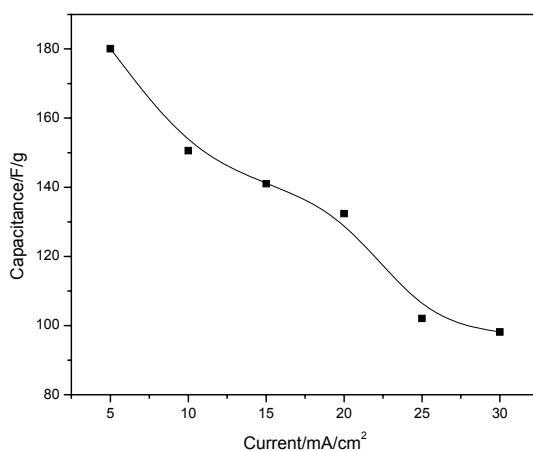
图 3-20 MnO_2 电极放电比容量与循环次数变化曲线Fig. 3-20 The relationship between discharge specific capacitance and cycle number of MnO_2 electrode

图 3-21 是电极的比容量和不同充电电流的关系曲线图，比电容根据放电曲线来计算，从图上可以看出，随着充电电流的增加，材料的比电容下降较快，这和前面循环伏安的结果一致。在电流密度达到 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，放电比容量下降到 $86.5\text{F}/\text{g}$ ，但充放电效率仍有 93.8% 。

图 3-21 MnO_2 电极在不同电流密度下比容量变化Fig. 3-21 Specific capacitances of MnO_2 electrode in different current

3.7 本章小结

应用化学共沉淀法合成的无定型水合 MnO_2 粉体可作为超级电容器活性材料。XRD 分析表明共沉淀法制得的产物主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，SEM 测试表明是多孔的球状无定型物质团。

通过实验确定了在 $\text{pH}=1$ ，搅拌时间在 6h，干燥温度为 100°C 时合成的材料性能最好。实验采用涂覆法制作了 MnO_2 电极，考察了电极在不同电解液下的电化学电容性质，发现该 MnO_2 电极在碱性电解液中性能不是很理想，在中性电解液中都体现出了电化学电容性质，但在 KNO_3 与 KCl 溶液中有腐蚀现象，在硫酸盐中则没有。

对 MnO_2 电极在 Na_2SO_4 溶液中的超级电容特性进行了系列研究，循环伏安测试结果表明，曲线基本接近矩形，阴极过程和阳极过程基本对称，表明电极在该电解液下发生了一定的法拉第电容行为，具有良好的电容性能。 5mV/s 扫速下 50 次循环后比电容量稳定在 160F/g 。恒流充放电测试结果表明电极的充放电曲线中电位，时间基本上是直线关系，呈规整的三角形，这是典型的电容器特征。当电流密度为 5mA/cm^2 时，其放电比容量为 180.2F/g ，经过上百次循环后，比电容量仅衰减了 9%。电流密度为 30mA/cm^2 时电极放电比容量下降到 86.5F/g ，但充放电效率仍有 93.8%。

第四章 复合材料 MnO_2/C 的性能研究

MnO_2 是一种半导体, 比表面积小, 电阻率大。活性炭具有比表面积高并可作为导电剂, 与 MnO_2 复合成超级电容器材料将增加电极反应面积, 提高电极导电性能和减少电极体系的等效电阻。因此本文通过化学共沉淀方法首次制备 MnO_2/C 复合电极材料, 并研究了其在 $0.5\text{mol/LNa}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学特性。

4.1 材料的制备

采用化学共沉淀方法, 化学计量摩尔比 2:3 准确称取 KMnO_4 (A. R.) 和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 配制成浓度分别为 0.02mol/L 和 0.03mol/L 溶液。活性炭按质量比 $[\text{C}/(\text{C}+\text{MnO}_2)]$ 20%、40%、60%、80% 分散于 KMnO_4 溶液中, 搅拌至活性炭完全浸湿, 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶液相混合, $\text{pH}=1.0$ 条件下强烈搅拌 6h, 过滤, 洗至无色并且洗液呈中性, 100°C 下真空干燥 6h 并充分研磨得棕黑色粉体。电极的制备方法见 3.1.2。

4.2 不同碳含量材料 XRD 表征

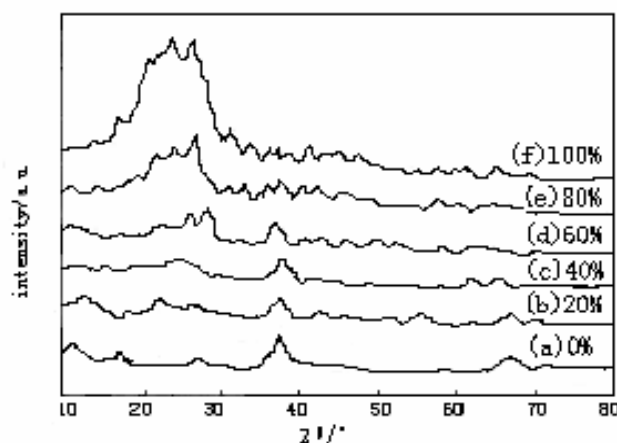


图 4-1 不同炭含量电极材料的 XRD 图

Fig4-1 XRD patterns of electrode materials with different amount activated carbon

图中 a、b、c、d、e 分别代表活性炭的含量为 0%、20%、40%、60%、80% 电极材料的 XRD 曲线。a 曲线为 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其 XRD 曲线峰强小，半峰宽较大，表明其晶化程度小，几乎属于无定形结构。复合碳后的电极材料有可区分的峰出现，它们主要来自活性炭的强峰，随着碳含量的增加， $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰被掩盖得愈多，但活性物质的主峰未发生移位现象。由此也可判断活性炭的复合 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成和电化学性能影响不大。

4.3 循环伏安测试

复合电极的伏安行为既体现有双电层电容行为，又有法拉第电容行为，电容行为明显优于碳电极，电流响应大，而且它们的电化学可逆性高于 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

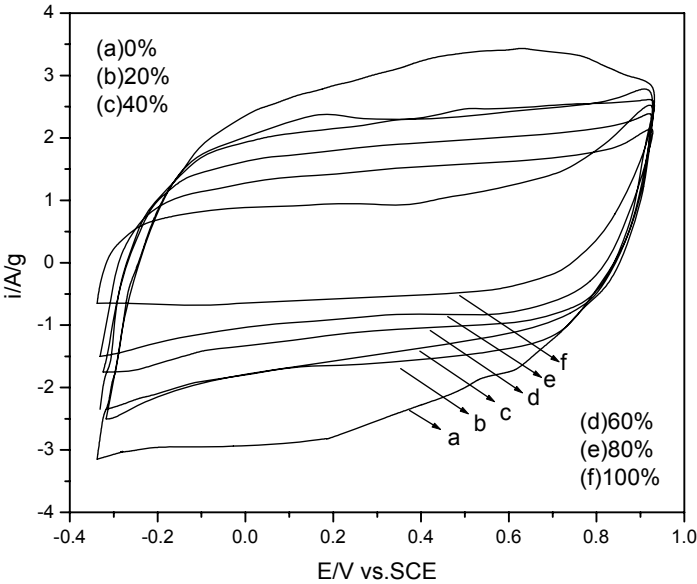


图 4-2 不同电极的循环伏安曲线图

Fig 4-2 CV curves of different electrodes

原因可能是活性炭比表面积高，活性物质的化学复合到其表面或大的孔径中，从而增加了电极的活性面积，使得活性物质与电解液之间接触增多，提高了活性物质的利用率。同时活性炭和活性物质紧密接触，缩短了电子传输路径从而增加了电极的导电性，使传荷速度加快。通过改善 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电极的电化学过程，即改善了电极的传质和传荷环境，复合电极表现出更理想的电化学电容行为。

4.4 恒电流充放电测试

不同碳量复合电极的恒流充放电曲线如图 4-3 所示, 测试条件: 恒流为 5mA 将电容器充电至电位 0.8V (vs. SCE), 然后以同样电流放电至 0.0V (vs. SCE)。复合电极充放电曲线呈现出典型的三角形对称分布, 表现出理想的电化学电容特性。 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电极曲线变形, 产生极化, 可能是有限的接触面积使活性物质的氧化还原反应滞后于电流的变化造成的。

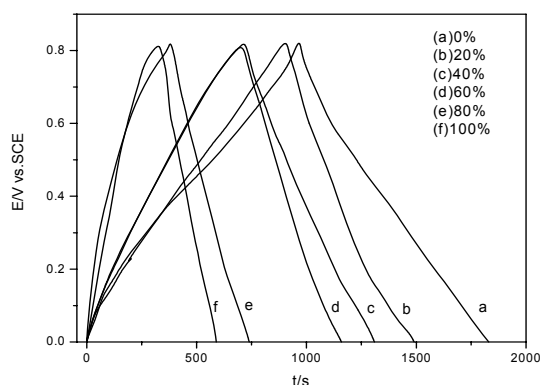


图 4-3 不同电极的充放电曲线

Fig 4-3 Charge-discharge curves of different electrode

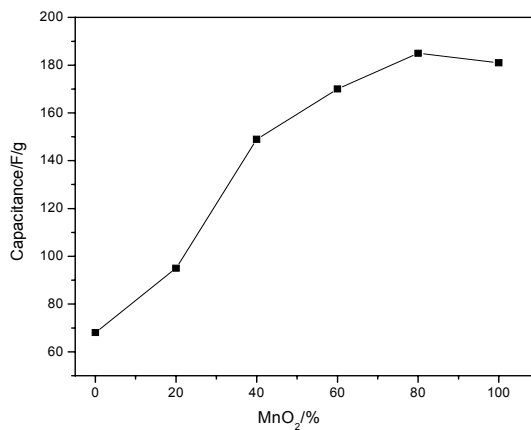


图 4-4 MnO_2 含量与电极放电比容量的关系

Fig. 4-4 Relationship between MnO_2 content and discharge specific capacitance of electrode

利用图 4-3 曲线可计算得各电极的比容量, 其与 MnO_2 含量的关系见图 4-4, 可以发现碳电极的质量比容量很小, 只有 67F/g, 掺入 40% MnO_2 后, 复合材料的

比电容迅速增加到 149F/g , 增加幅度达 122%, 比碳材料大一倍以上, 所以在活性炭中加入 MnO_2 是很有意义的。结果表明活性炭的复合提高了电极与电解液的接触面积, 同时提高了活性物质利用率。同时 MnO_2 百分含量从 0%~40% 比电容增长率较大, 而含量从 40%~80% 比电容增长较小而稳定。 MnO_2 百分含量为 80% 时, 电极比容量达到最高, 为 186F/g 。

复合电极电容包含活性炭的双电层电容和 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电化学反应的法拉第电容。活性物质含量少活性炭表面覆盖率小, 表现明显的双电层电容和氧化还原反应的法拉第电容。活性物质含量大时, 活性炭表面几乎完全覆盖, 表现出两种电容的串联叠加。

4.5 交流阻抗测试

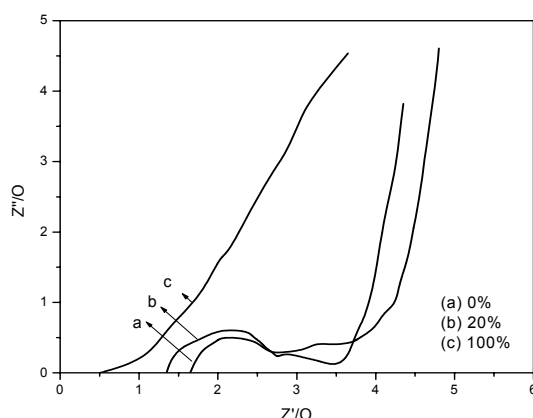


图 4-6 不同电极的交流阻抗图谱

Fig 4-6 Impedance curves of different electrodes

在电位 0.3V (vs. SCE) 下对 MnO_2 电极(a), 含活性炭 20% 复合电极(b) 和活性炭电极(c) 进行交流阻抗测试, 交流信号为 3mV, 见图 4-6。由图可知, 3 条曲线与阻抗实轴相交处表示电极内阻分别为 1.7Ω 、 1.3Ω 和 0.5Ω 。活性炭和复合电极的内阻明显小于未复合电极的内阻。结果表明活性炭的掺入改善了电极的导电性能。

活性炭在低频区几乎没有半圆出现, 主要受物质扩散控制, 表现为双电层电容。而且复合电极在高频区的斜率大于未复合电极的斜率。这些表明活性炭的复合提高了电极的电化学可逆性, 改善了电极与电解液之间的传质和传荷环境, 相对于活性炭电极具有更好的电化学电容行为。

4.6 本章小结

通过化学共沉淀法使得活性炭与 MnO_2 材料组成复合电极材料,考察了其电化学性质,发现复合电极材料提高了电极活性面积,降低了电极体系的等效阻抗,改善了电极的电化学反应的可逆性。20%复合后的 MnO_2 电极比纯材料电极呈现出更理想的电容行为,可逆性更高,其放电比容量也达到了 186F/g 。交流阻抗测试表明复合电极的阻抗为 $1.3\ \Omega$,比纯 MnO_2 电极的 $1.7\ \Omega$ 低。

第五章 超级电容器准电容机理研究

5.1 超级电容器的电容形成机理

关于双电层电容器的形成机理已有相关论述和较成熟的理论。本章不再赘述，而对准电容形成机理的研究则亟待深入。

5.1.1 准电容的基本表达式

准电容理论由 B. E. Conway 首先提出^[1]，引起极大的关注。准电容是基于二维欠电位沉积电化学过程的理论模型建立的，一些发生在三维空间的吸附或嵌入过程，如 RuO_2 （或其水合物）电极中的 H^+ 注入等在一定程度上可以简化为准二维过程。

在欠电位沉积过程中，一个典型的例子是 Pb 沉积在 Au 上，其二维反应可表示如下：



x 代表 Pb 原子化学吸附在 Au 表面晶格上的化学计量，对应于表面覆盖系数 θ_{Pb} 。如果 Pb 在 Au 表面随机占位，则 Pb 在电极上的吸附服从电化学 Langmuir 等温方程：

$$\theta_{\text{Pb}} / (1 - \theta_{\text{Pb}}) = K C_{\text{Pb}^{2+}} \exp(VF / RT) \quad (5-2)$$

$C_{\text{Pb}^{2+}}$ 代表电解质溶液中 Pb^{2+} 的浓度，V 对应于参比电极的电极电位， θ_{Pb} 为表面覆盖系数，一般情况下， $1 < \theta_{\text{Pb}} < 1$ 。当存在多层吸附时， $\theta_{\text{Pb}} > 1$ 。

从（5-2）式可得出如下两个结果：

1. 随着 θ_{Pb} 由 0 至 1 连续变化，V 随着连续变化，这与理想电池充放电过程中电势保持不变是明显不同得。
2. （5-2）对应如下电容表达式：

$$C_{\phi} = Q_{\text{Pb}} d\theta_{\text{Pb}} / dV \quad (5-3)$$

式中 C_{ϕ} 即准电容， Q_{Pb} 为 Au 表面吸附一完整 Pb 层所需电荷量。

值得注意的是，准电容 C_{ϕ} 与双电层电容不同，双电层电容源于电荷的静电吸附，而 C_{ϕ} 源于反应（5-1）这一法拉第过程，因此， C_{ϕ} 被称为 pseudocapacitance。

将（5-2）式微分并代入（5-3）式可得：

$$C_{\phi} = Q_{\text{Pb}} F / RT \cdot K C_{\text{Pb}^{2+}} \exp(VF / RT) / [1 + K C_{\text{Pb}^{2+}} \exp(VF / RT)]^2$$

即：

$$C_{\phi} = Q_{pb} F / RT \theta_{pb} (1 - \theta_{pb}) \quad (5-4)$$

而对于 $\text{RuO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液电化学准电容器，其电容形式主要为准电容，电极上发生的法拉第反应是通过在 RuO_2 微孔中发生了可逆的电化学离子注入，反应式可表示如下：



在这一过程中电位由 Nernst 方程决定：

$$E = E_0 + (2.303RT / xF) \lg[(O_x / \text{Red}) / (1 - O_x / \text{Red})] \quad (5-6)$$

(O_x / Red) 代表材料在氧化还原过程中的相对氧化程度，通常 (5-6) 式应用于溶液中的氧化还原过程中，如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ，但原则上它适用于任何具有连续可变氧化/还原程度的过程中。

方程 (5-2) 的对数形式与 (5-6) 表达的二维吸附相似，这就是为什么 RuO_2 和 IrO_2 等氧化还原程度连续可变的材料，其行为类似与二维电化学吸附过程中的准电容，这种电容器材料上发生的氧化还原过程需要氧化还原中心 (Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+}) 上持续的电子输运，以及与之平衡需要的质子传输，使 OH 氧化为 O^{2-} 。对于准电容的原理及理论模型，Sarangapanu S., nivasan V., Lin C. 等人也进行了描述和解释^[80-81]。

5.1.2 准电容的特点

对比准电容和双电层电容的循环伏安曲线可以看出准电容的特点，两者的循环伏安曲线如图 5-1 和图 5-2 所示。对于双电层电容，电容量 C 与电极电势无关，当扫描速度 $dV/dt=s$ 恒定时，响应电流 $i=C \cdot s$ 也恒定，即循环伏安曲线为矩形。而对于准电容，电容量 C 随电极电势的变化而变化，因此响应电流 $i=C \cdot s$ 也随电极电势变化，由于准电容反应的过度可逆性，其循环伏安曲线关于电极电势轴对称。

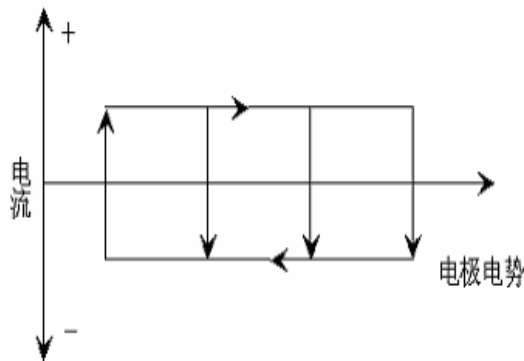


图 5-1 双电层电容循环伏安曲线示意图

Fig. 5-1 Cyclic voltammetric diagram of EDLC

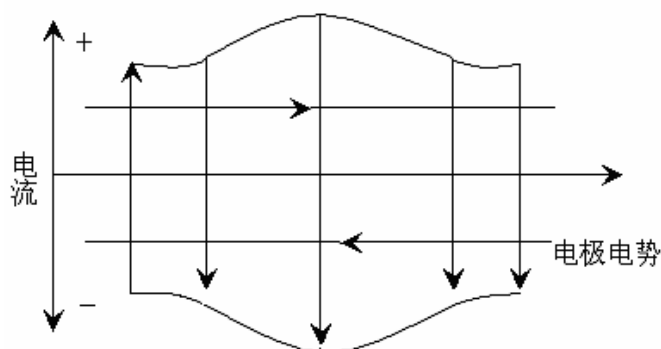


图 5-2 准电容循环伏安曲线示意图

Fig. 5-2 Cyclic voltammetric diagram of pseudocapacitance

为加深对准电容机理的理解，可将准电容器与电池进行比较。准电容器与电池的区别表现在如下四个方面：

1 发生电化学反应（氧化还原反应）的区域不同，电池的氧化还原反应发生在电极体相的三维空间，所能存储的电荷多，但电荷运动的速度较小，因此它的比能量大，比功率小。而准电容的氧化还原反应发生在电极表面的二维空间或体相缺陷处（即准二维空间），所能存储的电荷少，电荷运动的速度快，因此它的比能量小，比功率大。

2. 热力学方面不同^[82]，前者在理想情况下，氧化还原反应的某一相消耗完之前，自由能不变，电极电位不发生变化，而准电容在反应过程中，其自由能连续变化。

3. 动力学方面不同，这方面的性能由 S_0 来表征。在循环伏安测试时，存在一个电位扫描速度极限值 S_0 ，当实际扫描速度 $s < S_0$ 时，所得循环伏安曲线的正反方向段对称；当 $s > S_0$ 时，不对称。电池的 S_0 极小，实际测试时难以实现，其循环伏安曲线不对称；而准电容的 S_0 很大，实际测试易于实现，其循环伏安曲线对称。

4. 表现出的性能不同，在理想情况下，电池恒电流充放电，电位不变，而准电容电位呈线形变化。

5.2 超级电容器的等效电路模型

5.2.1 平面电极等效电路模型

当一种电子导体与离子导体接触时，在两种导体的界面上会出现电荷分离

现象，这时电荷不会越过界面，电流的产生主要是通过电荷位置的重置而引起的电荷运动，这是典型的双电层电容。而准电容与法拉第反应 $O_{ad} + ne^- \rightarrow R_{ad}$ 有关，在这一过程实现电荷的交换和存储。下面应用平面电极模型分析超级电容器的阻抗表达式以及相应的最大理论电容值。

为了简化数学表达，首先将电极反应区域看作平面，以此作为进一步分析的基础。对如下简单的氧化还原反应：



略去扩散的影响，则法拉第电流可用下式表达

$$\begin{aligned} i_f &= -nF \frac{d\Gamma_O}{dt} = nF \frac{d\Gamma_R}{dt} \\ &= i_0 \left[\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_O^0} \exp(\beta nEF / RT) - \frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_R^0} \exp(-(1-\beta)nEF / RT) \right] \end{aligned} \quad (5-8)$$

其中： i_0 为交换电流密度， Γ 为氧化物或还原物的过剩量。

$$\theta_O = \frac{\Gamma_O}{\Gamma_m} = \frac{\Gamma_O}{\Gamma_O + \Gamma_R} \quad \theta_R = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_m} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_O + \Gamma_R} \quad (5-9)$$

则非法拉第电流可用下式表达

$$\begin{aligned} i_{nf} &= \left(\frac{\partial q_m}{\partial E} \right) \frac{dE}{dt} + \left[\left(\frac{\partial q_m}{\partial \Gamma_O} \right) - \left(\frac{\partial q_m}{\partial \Gamma_R} \right) \right] \frac{\partial q_m}{\partial t} \\ &= C_d \frac{dE}{dt} + \left(\frac{q_\Gamma^*}{nF} \right) i_f \end{aligned} \quad (5-10)$$

式中 q_m 是电极（金属）的电荷； $q_\Gamma^* = (\partial / \partial \Gamma_R - \partial / \partial \Gamma_O) \bullet q_m$

则总电流为

$$i = i_f + i_{nf} = C_d \frac{dE}{dt} + \delta \bullet i \quad (5-11)$$

式中 $\delta = 1 + q_\Gamma^* / nF$

将（5-8）式线性化可得下式

$$\Delta i_f = -nF \frac{d\Delta \Gamma_O}{dt} = i_0 \left[\Delta \Gamma_O \left(\frac{1}{\Gamma_O^0} + \frac{1}{\Gamma_R^0} \right) + \frac{nF}{RT} \Delta E \right] \quad (5-12)$$

将（5-12）式中的 Laplace 变换式代入（5-11）式的 Laplace 变换式可得阻抗 Z 的通用表达式

$$Z_{(P)} = \left(PC_d + \frac{PC_\phi}{PC_\phi R_t^{-H}} \right)$$

(5-13)

式中 R_t 代表电荷转移电阻， P 代表 Laplace 变量

$$R_t^{-1} = i \bullet nF / RT (1 + q_\Gamma^* / nF)$$

$$C_\phi = n^2 F^2 / RT (1 + q_\Gamma^* / nF) (1/\Gamma_o^0 + 1/\Gamma_R^0)$$

这样，基于平面电极模型的氧化还原系统的等效电路图可用图 5-3 表示：

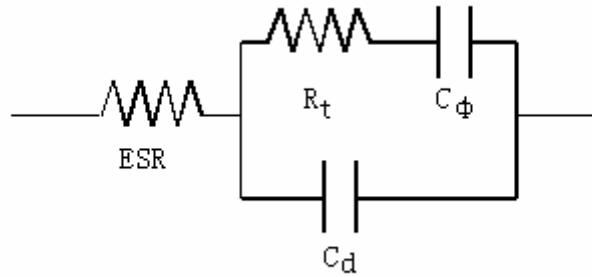


图 5-3 基于平面电极模型的等效电路

Fig. 5-3 Equivalent circuit of plannar electrode model

这一过程对应的总的电容量 C 可表示为下式：

$$C = \frac{(C_d + C_\phi)^2 + \omega^2 C_d^2 C_\phi^2 R_t^2}{C_d + C_\phi + \omega^2 C_d^2 C_\phi^2 R_t^2} \quad (5-14)$$

由 (5-14) 式可以看出，由于电荷转移电阻 R_t 的出现，这一系统的总的电容量 C 与频率有关。

$$\begin{aligned} \text{当 } \omega \rightarrow \infty \text{ 时} \quad & C = C_d \\ \text{当 } \omega \rightarrow 0 \text{ 时} \quad & C = C_d + C_\phi \end{aligned}$$

5.2.2 多孔电极超级电容器的等效电路模型

实际电极并不是平面，为了获得高的表面积，电极常常用多孔材料制备，研究多孔电极更具有实际意义。

根据电势分布公式

$$\sigma' \frac{d^2 E}{dx^2} = C_d \frac{\partial E}{\partial t} + i_f \quad (5-15)$$

式 $\sigma' = \sigma A / S$ ， σ 为电解质溶液电导率。

对 (5-15) 式进行 Laplace 变换并线性化得

$$\frac{\overline{\Delta E}}{\overline{\Delta i_f}} = R_t + \frac{1}{PC_\phi} \quad (5-16)$$

忽略扩散的影响, 将 (5-16) 式 Laplace 变换式代换 (5-15) 式得

$$\frac{d^2 \overline{\Delta E}}{dx^2} = \frac{1}{\sigma'} \left[PC_d + \frac{1}{R_t + \frac{1}{PC_\phi}} \right] \overline{\Delta E} \quad (5-17)$$

代入边界条件得

$$x=0 \text{ 时 } \frac{d\overline{\Delta E}}{dx} = -\frac{\overline{\Delta I}}{\sigma_A}$$

$$x=l \text{ 时 } \frac{d\overline{\Delta E}}{dx} = 0$$

$$\overline{\Delta E}(P, l) = \frac{\overline{\Delta I}}{\sigma_A} \left(\frac{\coth(ml)}{m} \right) \quad (5-18)$$

$$(5-18) \text{ 式中 } m = \sqrt{\frac{1}{\sigma'} \left(PC_d + \frac{PC_\phi}{PC_\phi R_t + 1} \right)} \quad (5-19)$$

这样, 对于氧化还原反应 $O_{ad} + ne^- \rightarrow R_{ad}$ 而言, 单位长度多孔电极的阻抗可表示如下:

$$Z_{(P)} = \frac{1}{\sigma' S} \left(\frac{\text{Coth}(ml)}{m} \right) \quad (5-20)$$

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = \frac{1-j}{S\sqrt{2\omega C_d \sigma'}} \quad (5-21)$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时

$$Z(\omega \rightarrow 0) = \frac{1}{lS} \left(j\omega C_d + \frac{j\omega C_\phi}{j\omega C_\phi R_t + 1} \right)^{-1} \quad (5-22)$$

由式 (5-21) 和 (5-22) 可知

$$\text{当 } \omega \rightarrow \infty \text{ 时 } C = \sqrt{2\sigma' C_d / \omega}$$

$$\text{当 } \omega \rightarrow 0 \text{ 时 } C = C_d + C_\phi$$

而式 (5-20) 又可表示如下

$$Z_{(p)} = \sum_{r=0}^{\infty} Z_r(P) = \frac{1}{\sigma' S} \left(\frac{1}{m^2 l^2} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{m^2 l^2 + k^2 \pi^2} \right) \quad (5-23)$$

因此, 基于多孔电极模型的氧化还原系统的等效电路图可用图 5-4 表示,

图中 $r = \frac{1}{k^2 \pi^2 \sigma' S}$ 。

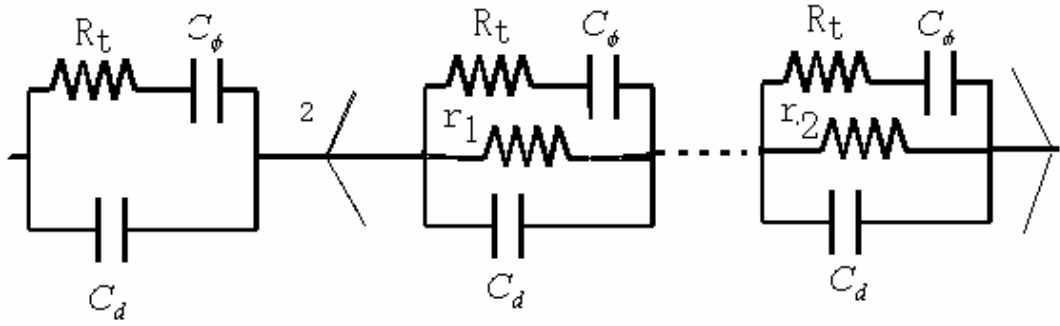


图 5-4 多孔电极模型的等效电路

Fig.5-4 Equivalent circuit of porous electrode model

5.3 本章小结

(1) 推导了准电容的基本表达式;

按平面电极模型和进一步的多孔电极模型对超级电容器的电容机理进行了研究, 推导得到了相应的阻抗表达式及电容量表达式。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文利用 KMnO_4 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 化学共沉淀法制得无定形 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉体作为超级电容器活性材料,采用循环伏安法及恒流充放电法等电化学研究方法研究了 MnO_2 粉体的电化学电容性能。重点讨论了其制备工艺参数及其在不同电解液下的电化学性能,并作了改性与理论方面的研究,取得的成果如下:

◆ 利用共沉淀法合成了 MnO_2 超级电容器电极材料,通过条件实验确定了材料制备的最佳工艺条件为:在 $\text{pH}=1.0$ 时,搅拌反应时间 6 小时,产品 100°C 时真空干燥 6h。

◆ X-射线 (XRD) 检测表明样品是一种结晶较差的无定形结构,主晶相为 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。电镜扫描 (SEM) 检测表明样品为多孔的球状无定型物质团,颗粒团聚较少,粒径细小,有利于质子的扩散。

◆ 对电极制备工艺进行了探讨,结果证明用涂覆法制得的电极性能较好。制得的 MnO_2 电极在不适合在强酸性与强碱性条件下工作,在中性电解液中工作正常。 MnO_2 电极在 KCl 、 KNO_3 中有镍溶解腐蚀的现象,在硫酸盐溶液中电化学行为良好,尤其在 $0.5\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中有相当好的电化学电容性质, $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下放电比容量达到 180.2F/g ,充放电效率 95.7% , 均比在其它电解液中的测试值高。

◆ 循环伏安测试结果表明,曲线基本接近矩形,阴极过程和阳极过程基本对称,表明电极在该电解液下发生了一定的法拉第电容行为,具有良好的电容性能。 5mV/s 扫速下 50 次循环后比电容量稳定在 160F/g 。恒流充放电测试结果表明电极的充放电曲线中电位,时间基本上是直线关系,呈规整的三角形,这是典型的电容器特征。当电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其放电比容量为 180.2F/g , 经过上百次循环后,比电容量仅衰减了 9% 。电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 会电极放电比容量下降到 86.5F/g ., 但充放电效率仍有 93.8% 。

◆ 利用化学共沉淀法合成了活性炭与 MnO_2 复合电极材料,20%复合后的 MnO_2 电极比纯材料电极呈现出更理想的电容行为,可逆性更高,其放电比容量也达到了 186F/g 。交流阻抗测试表明复合电极的阻抗为 1.3Ω , 比纯 MnO_2 电极的 1.7Ω 低。

推导了准电容的基本表达式;并按平面电极模型和多孔电极模型对超级电容器的电容机理进行了研究,推导得到了相应的阻抗表达式及电容量表达式。

6.2 展望

在实验的进行中,还遇到许多问题,有的甚至是对电容器的性能影响比较大的。但是由于条件和时间的关系,许多问题都悬而未决,其中可能比较重要的有:

◆ 本文采用的电极成型工艺是利用泡沫镍做集流体,以涂覆的方式制备电极,但这样活性物质并不是很均匀,电极的等效串联电阻还是比较大,因此在以后的工作中可以开发新的方法如浸渍法等制备电极。

◆ 泡沫镍在弱酸性溶液中也容易被腐蚀,尤其是在有 Cl^- 和 NO_3^- 离子存在是更是明显,这将影响电容器的使用寿命,应当开发新的集流体或者研究新的电解液来解决集流体的腐蚀问题。

◆ 由于二氧化锰是半导体,其导电性能不好,本文虽探讨了加入活性炭复合以增大材料电导率,提高活性物质利用率,但实际比容量并没有得到太大提高,影响因素尚不明确,值得进一步研究,另外可以考虑掺杂其它金属离子。

参考文献

- [1] B.E.Conway.Transition from “suercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. J.Electrochem.Soc..1991,138(6):1539-1548P
- [2] A.F.Burke,J.E.Hardin,E.J.Dowgiallo.Application of ultracapacitors in electric vehicle propulsion systems. International Electrochemical Society.Proceedings of the 34th internaional power sources symposium.The Hyatt Cherry Hill,1990,New Jersey: JES Pre.,1991:328-333P
- [3] Y.Takasu,S.Mizutani,M.Kumagai et al.. Ti-V-W-O/Ti oxide electrodes as candidates for electrochemical capacitors.Electrochemical and Solide-State Letters. 1999,2(1):1-2P
- [4] T.Osaka,X.J.Liu,M.Nojima.An electrochemical double layer capacitor using an activated carbon electrode with gel eelectrolyte binder. J.Electrochem.Soc.. 1999, 146(5):1724-1729P
- [5] H.Nakagawa, A.Shudo, K.Miura. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density-activated carbon fiber electrodes. J.Electrochem. Soc.. 2000, 147(1):38-42P
- [6] S. Sarangepani, B. V. Tilak and C. P. Chen. Materials for Electrochemical Capaciitors theoretical and Experimental Constraints. Journal of the Electrochemical Society, 1996,143(11):3791-3799P
- [7] 陈艾, 王有钧, 陶凤波. 离子注入型超大容量固体离子电容器. 电子学报. 1992, 20 (11): 87-91 页
- [8] E.Faggioli, P.Rena, V.Danel, et al.. Supercapacitors for the energy mangement of electric vehicles. Journal of Power Sources, 1999(84): 261-269P
- [9] M.Landau, R. Knorr, B. Willer et al..Double-layer-capacitors for PV-applications. ISET ed. 2nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion. 1998
- [10] S. M. Halpin, R. L. Spyker, R. M. Nelms. Application of double-layer capacitor technology to static condensers for distribution system voltage control. IEEE Transactions on Power Systems. 1996, 11(4): 1899-1904P
- [11] A. B. Laconti, S. Sarangapani, J. A. Kosek et al.. Proton exchange membrane electrochemical capacitors and fuel cells for pulse power applications. International Electrochemical Society. Proceedings of the 35th international power sources symposium. The Hyatt Cherry Hill, 1992, New Jersey: JES Pre., 1993:298-301P

- [12] I. B. Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin et al.. Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors. *J. Power Sources*. 1999, 79:238-241P
- [13] E. Faggioli, P. Rena. V. Danel et al.. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles. *J. Power Sources*. 1999, 84:261-269P
- [14] W. G. Pell, B. E. Conway, W. A. Adams et al.. Electrochemical efficiency in multiple discharge/recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications. *J. Power Sources*. 1999, 80:134-141P
- [15] Becker H. US patent. 2800616. 1957-07-23
- [16] 马仁志, 魏秉庆, 许才录等. 应用于超级电容器的碳纳米管电极的几个特点. *清华大学学报(自然科学版)*. 2000, 40(8): 7-10 页
- [17] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta et al.. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J. Non-Crystalline Solids*. 1998, 225:81-85P
- [18] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. A. Sanada. Development and current status of electric double-layer capacitors. D. H. Doughty et al. ed. *Symposium on materials for Electro-chemical Energy Storage and Conversion-Batteries, Capacitors and Fuel Cells*. California. 1995. California. Electrochemical Society: 397-411P
- [19] J. P. Zheng, T. R. Jow. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*. 1995, 142(1):L6-8P
- [20] V. Srinivasan, J. W. Weidner. Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration. *J. Electrochem. Soc.*. 2000, 147(3):L880-885P
- [21] H. Y. Lee, J. B. Goodenough. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *J. Solid State Chemistry*. 1999, 144:220-223P
- [22] C. Z. Deng, K. C. Tsai. Characterization of molybdenum nitride as an ultracapacitor material. F. M. Dennick et al. ed.. *Proceedings of symposium on Electrochemical Capacitor II*, California, 1996. California: EMS Pre. 1997:75-85P
- [23] M. D. Ingram, A. J. Pappin, F. Delalande et al.. Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1998, 43(10-11):1601-1605P
- [24] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello. Polymer-based redox supercapacitors: a comparative study. *Electrochimica Acta*. 1996, 41(1):21-26P
- [25] Anon. High power 2300F double layer capacitor based on AC/C composite electrode technology. *Electrochemical Society, Extended abstracts of 188th fall meeting*. Chicago. 1995:313-317P

- [26] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta et al.. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J. Non-Crystalline Solids*. 1998, 225:81-85P
- [27] S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. L. Kaschmitter. The aerocapacitor: an electrochemical double-layer energy energy-storage device. *J. Electrochem. Soc.*. 1993, 140(2):446-451P
- [28] S. H. Yoon, J. W. Lee, T. W. Hyeon et al.. Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon. *J. Electrochem. Soc.*. 2000, 147(7): 2507-2512P
- [29] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bartsch et al.. Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes. *J. Electrochem. Soc.*. 2000, 147(7):2636-2643P
- [30] C. M. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch et al.. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.*. 1997, 70(11):1480-1482P
- [31] J. Melsheimer, D. Ziegler. The oxygen electrode reaction in acid solutions on ruthenium dioxide electrode prepared by thermal decomposition method. *Thin Solid Films*, 1988, 163:301-308P
- [32] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*. 1995, 142(8): 2699-2703P
- [33] J. P. Zheng, T. R. Jow. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*. 1995, 142(1):L6-L8P
- [34] J. P. Zheng, T. R. Jow. High energy and high power density electrochemical capacitors. *J. Power Sources*. 1996, 62:155-159P
- [35] F. Cao, J. Prakash. Performance investigations of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ oxide based pseudocapacitors. *J. Power Sources*. 2001, 92:40-44P
- [36] Y. U. Jeong, A. Manthiram. Amorphous tungsten oxide/ruthenium oxide composites for electrochemical capacitors. *J. Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A189~A193P
- [37] Y. U. Jeong, A. Manthiram. Amorphous ruthenium-chromium oxides for electrochemical capacitors. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2000, 3(5): 205-208P
- [38] T. Yoshi, N. Takashi, Yasushi M. Dip-coated Ru-Mo-O/Ti electrodes for electrochemical capacitors. *Chemistry letters*, 1998, 1215-1216P

- [39] K. Kohichi, S. shigeru, O. Satashi et al. Preparation of ultrafine $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ binary oxide particles by a sol-gel process. *J. Electrochem Soc*, 1993,140(4): 966-969P
- [40] I.Minoru, M. Yasushii, K.Hayto, et al. Surface charcterization of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ coated titanium electrodes. *J. Electrochem Soc*, 1996, 143(1):32-36P
- [41] 闪星, 张密林. 纳米氧化镍在超大容量电容器中的应用. 功能材料与器件学报. 2002, 8 (1): 35-39 页
- [42] 王晓峰, 孔祥华, 刘庆国等. 氧化镍超电容器的研究. 电子元件与材料. 2000, 19 (5): 669-673 页
- [43] K. C. Liu, M. A. Anderson. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*1996, 143(1): 124-131P
- [44] 闪星, 董国君, 景晓燕等. 新型超大容量电容器电极材料——纳米水合 MnO_2 的研究. 无机化学学报, 2001, 17 (5): 669-673 页
- [45] S. C. Pang, M. A. Anderson, T. W. Chapman. Novel electrode materials thin-film ultracapacitors: comparison of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. *J. Electrochem. Soc.* 2000,147(2): 444-450P
- [46] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov. Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 1998.145(12):4097-4103P
- [47] H. Y. Lee, J. B. Goodenough. Ideal supercapacitorbehavior of amorphous $\text{V}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}$ in potassium chloride(KCl) aqueous solution. *J. Solid State Chemistry*. 1999,148:81-84P
- [48] Y. Atsuo, B. John. Good enough keg gin-type heteropolyacids as electrode materials for electrochemical supercapacitor. *J. Electrochem Soc*, 1998, 145(3):737-741P
- [49] S.Ghosh, O. Inganas. Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: applications for supercapacitors. *Adv. Mater.* 1999,11(14):1214-1218P
- [50] 张丹丹、姚宗干. 大容量高储能密度电化学电容器的研究进展. 电子元件与材料. 2000. 19 (1): 34-37 页
- [51] 王晓峰, 孔祥华, 刘国庆等. 新型化学储能器件——电化学电容. 化学世界. 2001, 42(2):103-108 页
- [52] 王晓峰, 解晶莹, 孔祥华等. “超电容”化学电容器研究进展. 电源技术. 2001, 25(2):166-170 页
- [53] 江奇, 瞿美臻, 张伯兰等. 电化学超级电容器电极材料的研究进展. 无机

- 材料学报. 2002, 17 (4): 649-656 页
- [54] 王建立, 刘文华. 碳基电化学电容器及其研究进展. 电源技术. 2000, 24 (1): 57-60 页
- [55] 宋文顺. 化学电源工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 101-103 页
- [56] X .Wang, Y. D.Li .Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β - MnO_2 single crystal nanowires[J].J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(12): 2880-2881
- [57] 夏熙. 纳米微粒作为电池活性材料的前景. 电池. 1998, 28 (6): 251-254 页
- [58] 李娟. MnO_2 纳米粉体的合成及可充性. 电池, 1999, 29 (2) :47-52 页
- [59] 李清文. 纳米 MnO_2 粉末的固相合成及其电化学性能研究. 应用科学学报. 1999, 17 (2) :245-249 页
- [60] 王晓慧. 超微粒 MnO_2 的合成. 吉林大学学报 (自然科学版), 1992 (1) :66-78 页
- [61] 李成韦, 李龙泉, 钱逸泰. γ - MnO_2 纳米晶的水热合成及表征, 高等化学学报, 1997, 18 (9) :1236-1239 页
- [62] 门传玲, 夏熙. 溶胶凝胶法制备纳米 MnO_2 的性能, 电池, 1997, 27 (5) :205-208 页
- [63] S .Bach, M.Henry, N.Bappier, et al. J Solid State Chem, 1990,88:325
- [64] S.C.Pang, M.A.Anderson, T.W.chapman .Novel electrode materials thin-film ultracapacitors: comparison of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. [J].Electrochem Soc 2000, 147(2): 444-453
- [65] C.C. Hu, T.W. Tsou. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. Electrochemisty Communication, 2002, 4(1): 105-109P
- [66] 闪星, 董国君等. 新型超大容量电容器电极材料——纳米水合 MnO_2 的研究. [J]无机化学学报, 2001, 17 (5) :669-672 页
- [67] 唐致远, 耿新等. MnO_2 纳米粉体的合成及超级电容行为. [J]过程工程学报, 2003, 3 (4): 353-358 页
- [68] 刘献明, 张校刚等. 电化学电容器电极材料超细 MnO_2 的制备及表征. [J]. 化学研究与应用, 2003, 15 (4): 515-517 页
- [69] 刘献明, 张校刚等. 热解温度对 MnO_2 电容行为的影响. [J]. 无机材料学报, 2003, 18 (5) :1022-1026 页
- [70] K.V. Kordesch (夏熙, 袁光钰译). 电池组-二氧化锰 (M). 轻工业出版

社, 1981, 2

[71] K.M.Parid, S.B.Kanungo, B.R.Sant. Studies on MnO_2 . [J]. *Electronim ,Acta*, 1981, 26: 1147-1156P

[72] 马子川, 谢亚勃, 张雪荣. 二氧化锰分析方法的改进. [J]. *河北师范大学学报*, 2001, 85(1): 83-85 页

[73] 华中师范大学. 分析化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987, 143-146 页

[74] 杨德俊. 络合滴定理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1965, 193-194 页

[75] K.M.Parida, S.B.Kanungo, B.R.Sant *Electrochim Acta.*, 1981, 26(2): 435-439P

[76] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 超级电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征. *化学学报*, 2004, 62 (17): 1617-1620 页

[77] K.Xu, M.S.Ding, T. R.Jow. Quaternary onium salts as nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A267-274

[78] Y.Matsuda, M.Monta, M.Ishikawa et al. New electric double-layer capacitors using polymer solid electrolytes containing tetraalkyl ammonium salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(7): L109-L110

[79] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾编著, 化学电源. 第一版. 天津大学出版社, 1992: 85-87 页

[80] V.Srinivasan ,J.W.Weidner. Mathematical Modeling of Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society.*, 1999, 146(5): 1650-1658P

[81] C.Lin, J.A.Ritter, B.N.Popov, et al. A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Double-layer and Faradaic Processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3168-3175P

[82] E.Faggioli, P.Rena, et al. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 1999(84): 261-269P

致谢

本论文的工作是黄可龙教授的精心指导和具体安排下完成。黄老师广博的学识,严谨的治学风格、兢兢业业的工作作风和孜孜不倦的探索精神令我非常钦佩。我的每一次进步都倾注着黄老师的大量心血,他对我辛勤培育和在生活上的悉心关怀令我感动。在这三年的日子里,黄老师传授给我的不仅是学识,更重要的是做人的道理,我想这会令我终身受益。在此向尊敬的导师表示我最诚挚的谢意。

实验工作中,刘素琴副教授、商桑斌副教授给予了极大的帮助,向他们请教问题总是知无不言,言无不尽。唐爱东老师也给予了我许多测试上的帮助。在此对这些老师表示感谢。

在论文期间,师兄赵家昌,李进飞,师姐伍秋美、刘玉格、刘环敏、唐丽娜,同学黄朝辉、刘勇刚、郭小义、刘东如、周文华、张静、李朝建、路雁雁等也对我的实验和论文提供了建设性的意见与帮助,师妹吴弘也帮助我做了很多实验上的工作。在此我想感谢的话不用多说,大家都会记住这段相处的美好日子。

最后还要特别感谢父母对我精神和生活上的支持,这份无私的亲情我将永远铭刻在心。

再次感谢所有给予过关心和帮助的人们!

攻读学位期间主要研究成果

[1]彭波,刘素琴,黄可龙,吴弘. 无定型水合 MnO_2 超级电容器电极材料的制备及特性. 电源技术. (已录用, 待发表在 2005 年第 8 期)

[2]彭波,黄可龙,吴弘. 超级电容器电极材料 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备及特性. 第十二届中国固态离子学术会议论文集. 2004 年 10 月, 苏州: C08