活性炭表面负载氧化锰复合电极的电化学电容性能

田颖^{1,2} 阎景旺^{1,*} 刘小雪¹ 薛荣¹ 衣宝廉¹⁽¹⁾ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; ⁽²⁾ 大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116028)

摘要: 通过在两种商品活性炭 XC-72(比表面 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和 YEC-8(比表面 $1726 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)电极表面涂刷 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 并在 200°C 进行热分解得到表面负载氧化锰的复合材料电极. 采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)表征电极的形貌和氧化锰的晶体结构, 采用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗考察了不同电极的电化学电容性能. 结果表明, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 在 200°C 的热解产物是 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 的混合物. 当 C 和 MnO_x 的质量比为 2:1 和 9:1 时, XC-72/ MnO_x 中氧化锰的比电容分别达到 499 和 $435 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, YEC-8/ MnO_x 中氧化锰的比电容分别达到 554 和 $606 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明氧化锰的赝电容对电极比电容的贡献十分显著.

关键词: 超级电容器; 氧化锰; 活性炭; 热分解

中图分类号: O646

Electrochemical Capacitance of Composites with MnO_x Loaded on the Surface of Activated Carbon ElectrodesTIAN Ying^{1,2} YAN Jing-Wang^{1,*} LIU Xiao-Xue¹ XUE Rong¹ YI Bao-Lian¹⁽¹⁾Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China;⁽²⁾College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Activated carbon/manganese oxide (MnO_x) composites were prepared by the thermal decomposition of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ that was impregnated on the surface of activated carbon XC-72 with a specific surface area of $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and on YEC-8 with a specific surface area of $1726 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ at 200°C . The surface morphology and crystalline structure of the composites were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The electrochemical properties of the composites were tested by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and impedance spectroscopy. We found that $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ were formed when the composites were annealed at 200°C . At mass ratios of C and MnO_x of 2:1 and 9:1, the specific capacitance of MnO_x in the composites of XC-72/ MnO_x was 499 and $435 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and the specific capacitance of MnO_x in the composites of YEC-8/ MnO_x was 554 and $606 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. This suggests a significant contribution of pseudocapacitance from MnO_x to the specific capacitance of the electrode.

Key Words: Supercapacitor; Manganese oxide; Activated carbon; Thermal decomposition

对于超级电容器的电极材料, 不仅要求具有高的比容量, 而且还要求具有低的内电阻, 以实现大电流快速充放电. 目前商品化的超级电容器多采用活性炭做电极, 活性炭材料具有很大的比表面积, 通过

在其表面形成双电层来存储电荷, 可以达到较高的比电容. 这种用炭作电极的超级电容器虽然具有较高的比功率, 但其比能量却很低, 不能满足电动车、风力发电及光伏发电等领域的需求^[1]. 法拉第电容

Received: December 22, 2009; Revised: February 25, 2010; Published on Web: May 10, 2010.

*Corresponding author. Email: yanjw@dicp.ac.cn; Tel: +86-411-84379685.

The project was supported by the Important Directional Project of 'the Research and Exploration of Supercapacitor Storage System for Electric Vehicle' from Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

中国科学院大连化学物理研究所重要方向性项目“电动汽车用超级电容器储能系统研究与开发”资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的容量远高于双电层电容的容量. 在金属氧化物材料中, 氧化钽具有很高的比电容, 达到 $760 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1[2-3]}$ 以上, 且内阻小, 是较理想的超级电容器电极材料, 但昂贵的价格限制了它的广泛应用. MnO_2 在自然界的丰度较高, 价格低廉, 制备工艺简单, 是发展电化学电容器极具潜力的电极材料, 近年来已成为人们的研究热点. MnO_2 在水系电解质中的理论电容值可以达到 $1000 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1[4-5]}$ 以上, 而实验电容值目前最大为 $600 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 且仅限于负载量为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右的极薄层材料^[6-8]. 二氧化锰能够达到的比电容强烈依赖于电极负载量, 如以壳聚糖为分散剂制备的二氧化锰, 当负载量由 $50 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 比电容由 $400 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $177 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1[9]}$. 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COONa}$ 介质中, 以 MnSO_4 作前驱物, 通过电化学氧化制备二氧化锰电极, 当沉积量由 $4 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $100 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 比电容由 $220 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1[10]}$. 极薄层二氧化锰尽管性能较好, 但体积比容量过低, 没有实用价值. 而采用常规方法制备的非薄膜型二氧化锰电极, 一般比电容仅为 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 另外, 二氧化锰是一种半导体, 电阻率大, 循环性能差.

可见单一的炭材料或金属氧化物都存在着难以克服的缺陷. 因此利用不同材料的协同作用获得综合性能优异的复合电极材料的研发成为目前人们关注的热点. 炭/氧化锰复合材料应用于超级电容器已有许多报道, 如采用两种材料的机械混合物做电极, 或首先在炭表面负载锰, 然后再制备成电极^[11-20]. Brousse 等^[11]首先用沉淀法制得 MnO_2 , 然后将其与活性炭进行机械混合得到炭/氧化锰复合材料粉末, 用这种粉末制备成超级电容器电极, 其比电容仅为 $21 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Yoon 等^[12]采用模板法制备中孔碳/ MnO_x 粉末, 然后制备成的电极, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液中的比电容达到 $271 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Sharma 等^[13]采用微乳液法得到 MnO_2/C 复合材料, 制成的电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的比电容为 $165 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 MnO_2 的比电容约为 $458 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 这类复合电极存在着氧化锰的利用率低, 氧化锰在体相的分布导致复合材料电阻增大的问题. 本文报道了一种通过在制备好的活性炭电极表面涂刷硝酸锰溶液, 然后进行热分解得到活性炭表面负载氧化锰复合电极的新方法. 此法可以在不降低电极导电性的前提下, 将氧化锰引入电极表层, 从而提高电容器的比功率和比能量. 此外, 采用两种不同比表面积的商品活性炭制备电极,

系统地考察和比较了表面负载的氧化锰对两种活性炭电极电化学电容性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

活性炭 XC-72 为美国 Cabot 公司产品, 比表面积为 $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径为 30 nm , 平均孔径约为 10 nm . 活性炭 YEC-8 为福州益环碳素有限公司产品, 比表面积为 $1726 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径为 $15 \mu\text{m}$, 平均孔径 2.8 nm . 导电炭黑 BP2000 为 Cabot 公司产品, 比表面积为 $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%(w)溶液, 天津科密欧化学试剂开发中心), KOH (含量 $\geq 82\%$, 沈阳新兴试剂厂)均为分析纯试剂.

1.2 电极制作及表征

XC-72或YEC-8活性炭粉、BP2000炭黑和聚四氟乙烯(PTFE)按质量比85:10:5混合, 在玛瑙研钵内充分研磨, 然后轧制成厚度约为 1 mm 的薄片. 裁取直径为 12 mm 的圆片, 压在泡沫镍集流体上, 干燥后用作电极. 活性炭电极表面采用稀释的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (5%(w))溶液涂刷, 然后放入马弗炉中于 200°C 中进行热分解 30 min , 得到活性炭/ MnO_x 复合电极. MnO_x 电极采用5%(w) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液涂刷在金属镍片表面, 然后在马弗炉中于 200°C 中进行热分解 30 min 制得. 活性炭表面 MnO_x 的负载量通过定量涂刷 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液来控制, 通过称重法进行测定.

将两片相同的电极用厚度为 0.1 mm 的接枝聚丙烯无纺布隔开, 组装成对称型电化学电容器, 进行充放电测试. 以制备的活性炭或活性炭/氧化锰复合电极($\Phi 12 \text{ mm}$)为工作电极, 泡沫镍为($\Phi 15 \text{ mm}$)辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 进行循环伏安和交流阻抗测试. 交流阻抗测试频率为 $0.01\text{--}10^5 \text{ Hz}$, 直流电位为开路电位, 交流振幅为 10 mV . 充放电、循环伏安和交流阻抗测试所用电解质均为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液.

单电极比电容 C_p 和内阻 R 计算公式如下:

$$C_p = \frac{4I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (1)$$

$$R = \frac{\Delta U}{I} \quad (2)$$

其中: I 为恒流放电电流, Δt 为放电时间, ΔV 为放电电压范围, m 为两电极总质量, ΔU 为开始放电时瞬间电压降.

循环伏安、交流阻抗测试均在电化学工作站

图 1 活性炭 XC-72 电极和 XC-72/MnO_x 复合电极表面的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of XC-72 activated carbon electrode and XC-72/MnO_x composite electrode surfaces
(a) XC-72, (b) XC-72/MnO_x, (c) XC-72, (d) XC-72/MnO_x

图 2 活性炭 YEC-8 电极和 YEC-8/MnO_x 电极表面的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of YEC-8 activated carbon electrode and YEC-8/MnO_x composite electrode surfaces
(a) YEC-8, (b) YEC-8/MnO_x, (c) YEC-8, (d) YEC-8/MnO_x

(PARSTAT 2273, Princeton Applied Research, USA) 上进行. 循环伏安测试的电极电位相对于 Ag/AgCl 参比电极. 恒流充放电测试在高精度电池测试系统 (CT-3008W-5V500mA-S4, 深圳市新威尔电子有限公司) 上进行. 样品表面形貌利用扫描电子显微镜 (SEM, Phipips XL-30, 荷兰) 进行观察, 样品晶型结构用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/Max-Ultima+, 日本) 进行表征.

2 结果与讨论

2.1 复合电极的形貌与晶体结构

图 1 是活性炭 XC-72 电极和在其表面涂刷 Mn(NO₃)₂ 经热分解得到的 XC-72/MnO_x 复合电极的扫描电镜照片. 图 2 是活性炭 YEC-8 电极和表面涂刷 Mn(NO₃)₂ 经热分解得到的 YEC-8/MnO_x 复合电极的扫描电镜照片. 从不同放大倍数的电镜照片可以看出, 两种活性炭电极在负载氧化锰前后没有明显的表面形貌变化, 表明在电极表面涂刷 Mn(NO₃)₂ 经热分解所形成的锰氧化物薄膜厚度很小, 且与基体活性炭结合牢固. 比较图 1 和图 2 可以发现, 虽然前者所用的活性炭比表面积较小, 但由于其颗粒较小, 故经轧膜制备的电极表面较平整, 几乎观察不到活性炭的颗粒. 而后者所用的活性炭虽然比

表面积约为前者的 7 倍, 但由于其颗粒较大(生产厂家分析测定的平均粒径为 15 μm), 所以经加入粘结剂和导电炭黑练泥后轧制成的电极具有多孔结构, 即在较大的活性炭颗粒之间存在大量孔隙. 形貌和比表面积明显不同的两种活性炭电极及其与氧化锰构成的复合电极在电化学电容性能方面必然存在一定的差异.

图 3 是活性炭 YEC-8 表面负载氧化锰复合电极的 XRD 谱图. 可以看出, Mn(NO₃)₂ 200 °C 热分解产物的衍射峰很复杂. 通过与标准图谱对照可知, 2θ 为 31.0°、32.3°、36.4°、38.1°、44.4°、45.4°、49.8°、50.8°、58.5°、60.0°、64.6° 的衍射峰分别对应 α-Mn₃O₄ 晶体的

图 3 YEC-8/MnO_x 电极的 X 射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of YEC-8/MnO_x electrode

图4 不同扫描速率下 XC-72 电极(a)和 XC-72/MnO_x 电极(b)在 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of XC-72 activated carbon electrode (a) and XC-72/MnO_x composite electrode (b) in 6 mol·L⁻¹ KOH solution at different scan rates

(200)、(103)、(202)、(004)、(220)、(213)、(204)、(105)、(321)、(224)、(400) 晶面峰。2 θ 为23.1°、28.4°、33.0°、34.3°、40.6°、44.0°、55.1°、58.8°、64.9°、65.7°的衍射峰分别为 α -Mn₂O₃晶体的(121)、(212)、(222)、(230)、(141)、(421)、(440)、(060)、(533)、(226)晶面峰。说明 Mn(NO₃)₂ 在 200 °C 下分解的产物是 α -Mn₂O₃ 和 α -Mn₃O₄ 的混合物。

2.2 循环伏安特性

图4是XC-72活性炭电极和表面涂刷Mn(NO₃)₂经热分解得到的 XC-72/MnO_x 复合电极在不同电位扫描速率下的循环伏安曲线。图5是 YEC-8 活性炭电极和表面涂刷 Mn(NO₃)₂ 经热分解得到的 YEC-8/MnO_x 复合电极在不同电位扫描速率下的循环伏安曲线。活性炭电极的循环伏安曲线形状与矩形接近,说明其具有较好的可逆性和电容特性。在 XC-72/MnO_x 电极的循环伏安曲线上出现了三对明显的氧化还原峰,可能与 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)的氧化还原过程相对应。由于 Mn(NO₃)₂ 在 200 °C 下分解的

产物是含有多种价态锰氧化物的混合物,因此该混合物的氧化还原过程比较复杂。比较图 4(a)和 4(b)可见,在相同的扫描速率下后者的氧化还原电流远大于前者,约为前者的 2–4 倍,表现出良好的赝电容特性。YEC-8/MnO_x 电极的循环伏安曲线也有三对氧化还原峰,但由于活性炭自身的充放电电流较大,锰的氧化还原峰不如在 XC-72/MnO_x 电极上表现的那么明显。

2.3 恒流充放电性能和循环稳定性

图6是不同电极在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的恒流充放电曲线。当电容器的工作电压范围为 0–1 V 时,负极的电位变化范围为-1.0 – -0.6 V,正极的电位变化范围为-0.6 – 0 V。两种活性炭的充放电三角形对称性较好,但表面负载氧化锰的炭电极因氧化锰在充放电过程中发生氧化还原反应,充放电曲线形状与炭电极略有不同。根据图6计算得到的不同电极在第一次充放电的比电容 C_p 和内阻 R 列于表1。用 XC-72 和 XC-72/MnO_x 作电极的电容器的

图5 不同扫描速率下 YEC-8 电极(a)和 YEC-8/MnO_x 电极(b)在 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of YEC-8 activated carbon electrode (a) and YEC-8/MnO_x composite electrode (b) in 6 mol·L⁻¹ KOH solution at different scan rates

内阻值较大, 而用 YEC-8 和 YEC-8/MnO_x 作电极的电容器的内阻值要小得多. 表面负载氧化锰的炭电极与未负载氧化锰的电容器的内阻值相差不大, 可见采用本文报道的方法制备活性炭/氧化锰复合电极, 不会造成电极内阻的显著增加. 当活性炭 XC-72 与氧化锰的质量比分别为 2:1 和 9:1 时, 复合电极的比电容有很大的提高, 分别是 XC-72 电极的 7.3 倍和 2.6 倍, 氧化锰的贡献分别达到 499 和 435 F·g⁻¹. 当活性炭 YEC-8 与氧化锰的质量比分别为 2:1 和 9:1 时, 复合电极的比电容也有较大提高, 分别是

图 6 采用不同材料作电极的对称型电容器在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.6 Galvanostatic charge-discharge curves for the supercapacitors using different materials as electrodes at a constant current density of 10 mA·cm⁻²
(a) XC-72 and XC-72/MnO_x; (b) YEC-8 and YEC-8/MnO_x

表 1 不同电极的比电容和内阻值

Table 1 Specific capacitance and internal resistance of different electrodes

Electrode	$m(C):m(MnO_x)$	$C_p/(F \cdot g^{-1})$	$C_{p, MnO_x}/(F \cdot g^{-1})$	R/Ω
XC-72		25		43.1
XC-72/MnO _x	2:1	183	499	44.6
XC-72/MnO _x	9:1	66	435	44.1
YEC-8		206		5.67
YEC-8/MnO _x	2:1	322	554	7.60
YEC-8/MnO _x	9:1	246	606	7.39

C_{p, MnO_x} refers to the specific capacitance of MnO_x in the composites

YEC-8 电极的 1.6 倍和 1.2 倍, 氧化锰的贡献分别达到 554 和 606 F·g⁻¹. 由此可见氧化锰的赝电容对电极电容的贡献十分显著. 此外, 实验发现, 锰的负载量越大, 电极的比电容值就越大, 但长期循环寿命越差. 图 7 是不同电极在 10 mA·cm⁻² 电流密度下恒流充放电循环 1000 次所得到的比电容变化曲线. 计算表明: XC-72 电极充放电循环 1000 次的比电容衰减率为 5.9 %, YEC-8 电极充放电循环 1000 次的比电容衰减率为 5.0%. 而 XC-72/MnO_x($m(C):m(MnO_x)=2:1$)电极的比电容在循环前 20 次衰减 70.9%, 从 21 次至 1000 次的衰减仅为 3.7%. XC-72/MnO_x($m(C):m(MnO_x)=9:1$)电极的比电容在循环前 20 次衰减 26.4%, 从 21 次至 1000 次的衰减仅为 3.4%. YEC-8/MnO_x($m(C):m(MnO_x)=2:1$)电极的比电容在循环前 20 次衰减 26.1%, 从第 21 至 1000 次的衰减仅为 3.0%. YEC-8/MnO_x($m(C):m(MnO_x)=9:1$)电极的比电容在循环前 20 次衰减 9.3%, 从第 21 至 1000 次的衰减仅为 1.5%. 据文献报道^[21-24], 氧化锰电极恒流充

图 7 采用不同材料作电极的对称型电容器在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的充放电循环寿命曲线

Fig.7 Specific capacitance vs cycle number for the supercapacitors using different materials as electrodes at a constant charge-discharge current density of 10 mA·cm⁻²

(A) XC-72 and XC-72/MnO_x, (B) YEC-8 and YEC-8/MnO_x; $m(C):m(MnO_x)=2:1$ (or 9:1)

放电的循环特性是前 100 次衰减较为严重, 100 次以后比电容几乎保持不变. 与文献报道略有不同, 表面负载氧化锰的复合电极在循环前 20 次的比电容衰减很明显, 20 次以后的衰减速度明显下降. 与活性炭相比, 氧化锰负载量(10%(w))较低的复合电极循环性能较好, 而对于负载量较大(33%(w))的复合电极, 虽然因氧化锰赝电容贡献的增大而使其比电容较纯活性炭电极有大幅度的提高, 但却会引起长期循环寿命的下降. 说明氧化锰在活性炭表面的负载量, 即分散程度对活性炭/氧化锰复合电极电容特性有重要影响.

2.4 交流阻抗分析

图 8 为不同电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的交流阻抗谱. 另外由热分解法制得的纯 MnO_x 电极的交流阻抗谱也列于其中, 以便于做对比分析. XC-72、XC-72/ MnO_x 、YEC-8 和 YEC-8/ MnO_x 电极的阻抗谱形状相似, 均由高频下的半圆和低频下的垂直于实轴的直线组成. 低频下垂直于实轴的直线是双电层电容的特征, 说明两种活性炭电极及活性炭/氧化锰复合电极均具有理想电容特征. 没有观察到中频区由于浓差极化引起的 45° 斜线, 表明离子可自由进出孔洞. 而纯氧化锰电极的交流阻抗图由高频下的半圆和低频下与实轴呈 45° 的斜线组成, 说明该电极过程由扩散步骤所控制.

拟合交流阻抗谱所用的等效电路如图 8 嵌图所示. 其中 R_s 为电解质溶液、集流体的欧姆电阻, R_t 为电化学极化电阻, W 为扩散过程的 Warburg 阻抗. 文献认为^[25-26], R_1 为活性炭颗粒之间的接触电阻, C_{p1} 为集电极泡沫镍的电容, C_{p2} 为炭颗粒的电容. 不同电极的拟合数据见表 2.

不同电极的溶液电阻 R_s 范围是 $0.43\text{--}0.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而颗粒之间的电阻 R_1 值为 $29.83\text{--}72.52 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 约为前者的 7–9 倍. 可见活性炭颗粒之间的电阻较大. 不同电极间最明显的区别是电化学反应电阻 R_t 的差别. 与纯活性炭相比, 活性炭/氧化锰复合电极的电化学电阻有所增大, 但不显著, 而纯 MnO_x 电极的 R_t 远远大于活性炭及活性炭/氧化锰复合电极, 高出两个数量级, 可见将氧化锰负载到活性炭表面不仅可保持氧化锰的赝电容特性, 还可以有效降低电极的电化学极化电阻(与纯 MnO_x 电极相比). 电容值 C_{p2} 明显大于 C_{p1} , 说明活性炭及活性炭/氧化锰颗粒对电极比电容的贡献远远大于集流体. YEC-8 的 C_{p2} 值是 XC-72 的近 7 倍, 与两种活性炭比表面积

图 8 不同电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的交流阻抗图及其等效电路

Fig.8 Nyquist plots of different electrodes in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH aqueous solution and their equivalent circuits

(a) XC-72 (■) and XC-72/ MnO_x (●); (b) YEC-8 (■) and YEC-8/ MnO_x (●); (c) MnO_x ; R_s : solution resistance; R_t : charge transfer resistance; W : Warburg resistance; R_1 : resistance between composite particles; R_2 : resistance between composite particle and the current collector; C_{p1} : capacitance between composite particles; C_{p2} : capacitance between composite particle and current collector; Insets are partial enlargement.

表 2 不同电极的等效电路的拟合结果
Table 2 Fitting results to equivalent circuits for different electrodes

Electrode	R_s	R_1	R_t	C_{p1}	C_{p2}	W
	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
XC-72	0.88	72.52	0.089	0.0028	0.28	
XC-72/MnO _x	1.16	29.83	0.21	0.0025	0.38	
YEC-8	0.43	52.67	0.30	0.0007	1.92	
YEC-8/MnO _x	0.63	28.03	0.47	0.0005	3.15	
MnO _x	0.85		53.25	0.0077		33.3

的比值相当,也与两种炭材料所测得的比电容的比值相当.纯 MnO_x 电极与另外四种电极的等效电路的最明显区别是其存在扩散控制过程的 Warburg 阻抗,这是由于通过热分解直接在金属镍电极表面制备的 MnO_x 膜厚度较大,孔隙率较低,导致电解质离子扩散过程受阻而引起的.

3 结 论

首先将两种商品活性炭制备成电极,然后采用硝酸锰水溶液在其表面涂刷并于 200 ℃下进行热分解可以得到表面负载氧化锰的活性炭电极.在活性炭表面生成的锰氧化物主要为 α-Mn₂O₃ 和 α-Mn₃O₄ 的混合物.循环伏安曲线上出现三对明显的氧化还原峰分别对应着 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)的氧化还原过程.这种负载在活性炭上的氧化锰表现出良好的赝电容特性.恒流充放电测试表明,当活性炭 XC-72 与氧化锰的质量比为 2:1 和 9:1 时,复合电极的比电容有很大提高,分别是 XC-72 电极的 7.3 倍和 2.6 倍,氧化锰的贡献分别达到 499 和 435 F·g⁻¹.当活性炭 YEC-8 与氧化锰的质量比为 2:1 和 9:1 时,复合电极的比电容也有较大提高,分别是 YEC-8 电极的 1.6 倍和 1.2 倍,氧化锰的贡献分别达到 554 和 606 F·g⁻¹,说明氧化锰的赝电容对电极比电容的贡献十分显著.交流阻抗测试表明,两种活性炭及表面负载氧化锰的活性炭电极均具有理想电容特征,且在活性炭表面负载氧化锰没有明显增大电极体系的欧姆电阻.循环寿命测试表明,活性炭表面负载氧化锰的复合电极在循环前 20 次充放电比电容衰减很明显,而 20 次后的衰减则明显减慢.与活性炭相比,氧化锰负载量较低的复合电极其充放电循环性能较好,而对于氧化锰负载量过大的复合电极,氧化锰的赝电容的大量引入虽然可以使电极的比电容较纯活性炭电极有大幅度的提高,但是却造成了电极循环寿命的下降.

References

1 Wang, D. W.; Cheng, H. M. *Chin. Sci. Bull.*, **2008**, *53*: 975
[王大伟, 成会明. 科学通报, **2008**, *53*: 975]

2 Mondal, S. K.; Munichandraiah, N. *J. Power Sources*, **2008**, *175*: 65763

3 Wu, N. L.; Kuo, S. L.; Lee, M. H. *J. Power Sources*, **2002**, *104*: 62

4 Zhang, H. J.; Tang, F. Q.; Jin, Y.; Wang, L. Z.; Chen, Y. C.; Lim, M.; Zhang, L.; Lu, G. Q. *Carbon*, **2009**, *47*: 1534

5 Beaudrouet, E.; Le Gal La Salle, A.; Guyomard, D. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*: 1240

6 Pang, S. C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*: 444

7 Shinomiya, T.; Gupta, V.; Miura, N. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 4412

8 Prasad, K. R.; Miura, N. *J. Power Sources*, **2004**, *135*: 354

9 Nagarajan, N.; Cheong M.; Zhitomirsky, I. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, *103*: 47

10 Broughton, J. N.; Brett, M. J. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*: 4814

11 Brousse, T.; Taberna, P. L.; Crosnier, O.; Dugasa, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Belanger, D.; Simon, P. *J. Power Sources*, **2007**, *173*: 633

12 Yoon, S.; Lee, C.; Ohb, S. M.; Parka, Y. K.; Choi, W. C. *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**, *355*: 252

13 Sharma, R. K.; Oh, H. S.; Shul, Y. G.; Kim, H. J. *Power Sources*, **2007**, *173*: 1024

14 Koa, J. M.; Kim, K. M. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *114*: 837

15 Deng, M. G.; Zhang, Z. A.; Hu, Y. D.; Wang, B. H.; Yang, B. C. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2004**, *32*: 411 [邓梅根, 张治安, 胡永达, 汪斌华, 杨邦朝. 硅酸盐学报, **2004**, *32*: 411]

16 Wang, H. B.; Tian, Y. H. *Chin. J. Rare Met.*, **2007**, *31*: 197
[王海滨, 田艳红. 稀有金属, **2007**, *31*: 197]

17 Lei, Y.; Fournier, C.; Pascal, J. L.; Favier, F. *Mesop. Mater.*, **2008**, *110*: 167

18 Xie, X.; Gao, L. *Carbon*, **2007**, *45*: 2365

19 Li, J.; Zhitomirsky, I. *J. Mater. Process. Technol.*, **2009**, *209*: 3452

20 Zheng, H.; Tang, F.; Jia, Y.; Wang, L.; Chen, Y.; Lim, M.; Zhang, L.; Lu, G. *Carbon*, **2009**, *47*: 1534

21 Chang, J. K.; Huang, C. H.; Lee, M. T.; Tsai, W. T.; Deng, M. J.; Sun, I. W. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*: 3278

22 Jeong, Y. U.; Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*: A1419

23 Chang, J. K.; Chen, Y. L.; Tsai, W. T. *J. Power Sources*, **2004**, *135*: 344

24 Ragupathy, P.; Vasan, H. N.; Munichandraiah, N. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, *155*: A34

25 Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yokoshima, K.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 7330

26 Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G. *J. Power Sources*, **2009**, *186*: 543