氧化锰材料的制备及其在超级电容器中的 电化学性能研究

——个综合性的普通化学实验

高 雅, 冯一卿, 焦 静, 华 夏, 胡一楠, 冯东阳*

沈阳航空航天大学理学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2024年8月3日; 录用日期: 2024年9月2日; 发布日期: 2024年9月10日

摘要

在"双碳"背景下,将超级电容器领域中的研究成果与实验教学相互融合,打造了一个适用于高等院校 工科专业大学一年级学生的普通化学实验。从氧化锰电极材料的合成和储能原理出发,引导学生掌握电 沉积技术和电化学性能评估方法,鼓励学生进行交流与讨论。实验的开设有助于学生了解科学研究的基本方法,培养创新意识和团队协作精神,为新时代高校普通化学实验课程的有效开展提供了宝贵经验。

关键词

普通化学实验,超级电容器,氧化锰,电化学沉积,性能评估

Preparation of Manganese Oxide and Its Electrochemical Performances in Supercapacitors

-A Comprehensive General Chemistry Experiment

Ya Gao, Yiqing Feng, Jing Jiao, Xia Hua, Yinan Hu, Dongyang Feng*

College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang Liaoning

Received: Aug. 3rd, 2024; accepted: Sep. 2nd, 2024; published: Sep. 10th, 2024

Abstract

Under the background of "Double Carbon" goal, a general chemistry experiment for first-year students "通讯作者。

文章引用:高雅, 冯一卿, 焦静, 华夏, 胡一楠, 冯东阳. 氧化锰材料的制备及其在超级电容器中的电化学性能研究 [J]. 创新教育研究, 2024, 12(9): 343-351. DOI: 10.12677/ces.2024.129627 majoring in engineering at the university has been developed by integrating research achievements in the field of supercapacitors with experimental teaching. Starting from the synthesis and energy storage mechanism of manganese oxide electrode materials, this experiment guides students to master electrodeposition technology and electrochemical performance evaluation methods. Meanwhile, students are encouraged to engage in communication and discussion during experimental process. The establishment of this experiment not only helps students understand the basic method of scientific research but also fosters their innovative mindset and teamwork spirit, providing valuable experience for the effective delivery of general chemistry experimental courses in college in the new era.

Keywords

General Chemistry Experiment, Supercapacitor, Manganese Oxide, Electrochemical Deposition, Performance Evaluation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC Open Access

1. 引言

为加快推动绿色低碳发展,习近平主席于 2020 年提出我国力争在 2030 年前实现"碳达峰"、2060 年前实现"碳中和"的"双碳"战略目标[1]。在此背景下,煤、石油、天然气等化石能源用量将逐渐减 少,清洁能源的作用日益凸显。作为一种绿色储能设备,超级电容器能够将化学能转化为电能,在短时 间释放较大电流,可应用于交通运输及航空航天等领域[2]。教育部于 2021 年制定了《高等学校碳中和科 技创新行动计划》,指出高校要把碳中和理念与实践融入通识课程中[3]。将当前超级电容器领域的科研 成果引入高校普通化学实验教学中,加强化学基础知识与实际应用的有机融合,在根植绿色理念的基础 上,提高学生实践创新能力,为国家一流人才的培养奠定基础。

超级电容器基于氧化还原反应进行储能,由电极材料、集流体、电解液及隔膜等部分构成。电极材料 是影响器件整体性能的主要因素,包括碳材料、过渡金属氧化物/氢氧化物材料及导电聚合物材料。作为一 种典型的过渡金属氧化物材料,氧化锰具有理论比电容大、电位窗口宽、绿色环保等特点[4],可在中性水 系电解液中使用,但较低的电导率较低(10⁻⁶~10⁻⁵ S/cm) [5]严重抑制了其实际应用。通过优化氧化锰的合成 工艺,可显著改善其电化学性能。在众多制备方法中,电化学沉积法以其高效、便捷的特点占据重要地位。

在"双碳"背景下,我们开发了一个基于氧化锰电极材料制备及其电化学性能评价的普通化学综合 性实验。从电化学的基本原理出发,选择氧化锰为研究对象,借助电化学沉积技术进行材料的制备。利 用循环伏安、恒电流充放电等电化学测试方法,评估材料的电化学表现。引导学生探究不同电沉积方法 对材料电化学性能影响,实现氧化锰合成工艺的优化,激发学生对科学研究的兴趣,提升其发现、分析 及解决问题的能力。

2. 实验目的

1) 了解"双碳"战略目标,树立"绿水青山就是金山银山"的发展理念。

2) 了解超级电容器的基本构造及其在中性水系电解液中的工作原理。

3) 结合氧化还原反应基本原理及电极反应原理,掌握氧化锰的电化学沉积方法(恒电流法和恒电位法),理解氧化锰在水系电解液中的储能机理。

4) 掌握电极材料循环伏安测试方法,能够结合循环伏安曲线面积数据评估电极材料的电化学性能。

5) 学会利用恒电流充放电技术,在不同电流密度下计算电极材料的面积比电容和电容维持率,进行储能性能和倍率性能的评估。

3. 实验原理

3.1. 氧化锰的电化学沉积原理

电沉积是用电解的方法在导电基底表面上沉积一层具有所需形态和性能的沉积层的过程。电沉积过 程中,由外部电源提供的电流通过电解液与电极形成闭合的回路。当电解液中有电流通过时,在阴极上 发生金属离子的还原反应,在阳极上发生金属的氧化(可溶性阳极)或溶液中某些化学物种(如水)的氧化(不 溶性阳极)。

本实验中,在电化学作用下,中性溶液中的 Mn²⁺在工作电极表面失电子,发生氧化反应,进而形成 氧化锰,其反应机理如下所示:

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$
 (1)

3.2. 氧化锰的电化学储能机理

作为超级电容器的正极材料,氧化锰主要基于法拉第赝电容进行储能,其储能机理包括本体嵌入/脱 出理论和表面吸附/脱附理论。

本体嵌入/脱出理论是基于溶液中阳离子 C⁺(H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺等)在还原反应中的插入及氧化反应中的脱出的过程进行储能[6],相关反应机理如下所示:

$$MnO_2 + C^+ + e^- \rightarrow MnOOC$$
 (2)

表面吸附/脱附理论是基于溶液中的阳离子 C⁺(H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺等)在氧化锰电极表面进行的吸/脱附 行为进行储能[7],相关反应机理如下所示:

$$\left(\mathrm{MnO}_{2}\right)_{\mathrm{surface}} + \mathrm{C}^{+} + \mathrm{e}^{-} \rightarrow \left(\mathrm{MnOOC}\right)_{\mathrm{surface}}$$
(3)

3.3. 电极材料的电化学性能评估方法

3.3.1. 三电极测试系统

三电极系统是电化学领域中一个重要的实验测量体系(图 1),由工作电极(Work Electrode, WE)、对电极(Counter Electrode, CE)和参比电极(Reference Electrode, RE)三部分组成。其中,工作电极是所研究的电化学反应发生的场所;对电极又称为辅助电极,它的主要作用是与工作电极组成回路,确保工作电极上的电流畅通;参比电极的电位不受电解液成分变化的影响,具有恒定的数值,用于提供稳定的电位参考。



Figure 1. Three-electrode test systems 图 1. 三电极测试系统

在三电极系统测试过程中,工作电极和对电极之间形成极化回路,用于传输电子和形成回路。而工 作电极和参比电极之间则形成测量控制回路,用于测量和控制工作电极上的电位。通过三电极体系,研 究人员能够同时控制和测量电流与电势,从而避免了极化误差,可更加准确地了解电化学反应的动力学 过程以及电极界面的性质变化。

3.3.2. 循环伏安测试

通过在电极表面施加一个线性变化的电位,使电极上能交替发生不同的氧化和还原反应,记录在电 位变化过程中流过电极的电流,得到一个电流 - 电位(*i-E*)曲线。通过分析循环伏安曲线形状,可以获得 关于反应的氧化还原峰、峰电流、峰电位以及反应的可逆性等信息。

3.3.3. 恒电流充放电测试

在一定电位范围内,以一个恒定电流密度对电极进行充电,再以相同电流密度对电极进行放电,记 录在充、放电过程中电极材料电位随时间的变化规律,得到一个电位 - 时间(*E-t*)曲线。根据相应测试结 果,计算电极材料的面积比电容:

$$C_{\rm a} = \frac{I \times \Delta t}{S \times \Delta U} \tag{4}$$

其中, C_a (mF/cm²)是所制备电极的面积比电容, Δt (s)是放电时间, I (mA)是恒定充放电电流, S (cm²)是 所制备电极的投影面积, ΔU (V)是电极的工作电压。

4. 实验用品

4.1. 实验试剂及材料

四水合乙酸锰(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司。去离子水,购自杭 州娃哈哈集团有限公司。碳纸,购自北京晶龙特碳科技有限公司。电极夹(J110型)、饱和甘汞电极(232型)、 电解池(C002型),购自天津艾达恒晟科技发展有限公司。烧杯、容量瓶、称量纸、药匙、镊子、表面皿、 滤纸,购自江苏三爱思科学仪器有限公司。

4.2. 实验仪器

电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6020,上海博迅实业有限公司)、 电子分析天平(FA2004,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、磁力搅拌器(SH-3A,北京金德工贸有限公司)。

5. 实验内容

5.1. 溶液的配制

5.1.1. 电沉积溶液的配制

利用电子分析天平准确称量 2.4509 g 四水合乙酸锰和 2.8408 g 无水硫酸钠,用 50 mL 去离子水溶解 于 100 mL 烧杯中,磁力搅拌 2 min 至固体完全溶解后,用 100 mL 容量瓶进行定容,制得电沉积溶液: 0.1 mol/L MnAc₂和 0.2 mol/L Na₂SO₄ 混合溶液。

5.1.2. 电化学表征溶液的配制

利用电子分析天平准确称量 7.1020 g 无水硫酸钠,用 50 mL 去离子水溶解于 100 mL 烧杯中,磁力 搅拌 5 min 至固体完全溶解后,用 100 mL 容量瓶进行定容,制得电化学表征溶液: 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液。

5.2. 氧化锰电极材料的电化学沉积

采用三电极体系, 令碳纸(工作面积为1×1 cm²)、饱和甘汞电极及碳纸分别作为工作电极、参比电极 以及辅助电极, 在电解池中加入约 30 mL 电沉积溶液。开启电脑, 打开电化学工作站, 预热 5 min 后, 打开 "CHI660E"软件, 选择相应技术进行操作。

5.2.1. 恒电位沉积法

在"Technique"中选择"Amperometric i-t Curve",设置"Lnit E (V)"为0.9 V,设置"Run Time"为480 s,依次点击"OK"和"Run",进行氧化锰的恒电位沉积,制备 M-1 电极。之后,用乙醇和去离 子水冲洗电极 2~3 次,除去残余物,于 60℃真空干燥箱内干燥 10 min,借助电子分析天平称量电极在沉 积前后的质量,计算氧化锰的沉积量(约为 1.4 mg/cm²)。

5.2.2. 恒电流沉积法

在"Technique"中选择"Multi-Current Steps Parameters",在"Step 1"中设置"Step i (A)"为0.6 mA,设置"Step Time"为840 s,依次点击"OK"和"Run",进行氧化锰的恒电流沉积,制备M-2电极。之后,采用上述相同方法计算氧化锰的沉积量(约为1.5 mg/cm²)。

5.3. 氧化锰电极材料的电化学性能测试

采用三电极体系,以 M-1 或 M-2 为工作电极,以碳纸为辅助电极,以饱和甘汞电极为参比电极,在 含有 30 mL 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中进行性能测试。

5.3.1. 循环伏安测试

在"Technique"中选择"Cyclic Voltammetry",设置"High E"和"Low E"分别为1.0 V和0V,设置"Scan Rate"为20mV/s,调整"Sweep Segments"为4,依次点击"OK"和"Run",进行2次循环伏安扫描。

5.3.2. 恒电流充放电测试

在"Technique"中选择"Chronopotentiometry",设置"High E Limit"和"Low E Limit"分别为1.0 V和0V,调整"Number of Segments"为4,设置"Cathodic Current"和"Anodic Current"分别为1、3、5、7、9、11、13、15 mA,依次点击"OK"和"Run",进行不同电流密度下的恒电流充放电测试。

6. 结果与讨论

6.1. 储能性能研究

为了评估不同沉积方法对氧化锰储能性能的影响,分别对 M-1 和 M-2 电极进行循环伏安和恒电流充 放电测试。两个电极在 20 mV/s 下的循环伏安曲线如图 2(a)所示,观察可知,所有曲线在扫描区间内均 为近似矩形闭合曲线,M-1 电极的循环伏安曲线面积最大,说明其储能性能更加优异。M-1 和 M-2 电极 在 1 mA/cm²下的恒电流充放电曲线(图 2(b))均呈现出良好的对称性,说明两个电极的充电、放电时间较 为接近,均展现出良好的电容性能。与 M-2 电极相比,M-1 电极的放电时间更长。利用式(3.4)计算可知, M-1 电极在 1 mA/cm²电流密度下的面积比电容为 191.0 mF/cm²,优于 M-2 电极(122.0 mF/cm²),说明采 用恒电位沉积法制备的氧化锰具有更好的储能性能,这可能是由于在较高且稳定的沉积电位(0.9 V)下制 得的氧化锰中的锰元素的价态更趋近+4 价,从而更有利于材料电化学性能的发挥。



Figure 2. (a) CV profiles of M-1 and M-2 at a scan rate of 20 mV/s. (b) Galvanostatic charge/discharge curves of M-1 and M-2 at a current density of 1 mA/cm²

图 2. M-1 和 M-2 电极在(a) 20 mV/s 下的循环伏安曲线和(b) 1 mA/cm²下的恒电流充放电曲线

6.2. 倍率性能研究

为了研究不同沉积方法对氧化锰倍率性能的影响,分别对 M-1 和 M-2 电极在 1~15 mA/cm²下进行恒 电流充放电测试。利用式(4),计算出两个电极在不同电流密度下的面积比电容和面积比电容维持率,结 果如图 3 和表 1 所示。由图 3(a)可见,在 1~15 mA/cm²下,M-1 电极的面积比电容均显著高于 M-2 电极。 当电流密度从 1 mA/cm²逐渐增加至 15 mA/cm²时,M-1 和 M-2 电极的面积比电容由 191.0 mF/cm²、122 mF/cm²分别下降至 61.5 mF/cm²、31.6 mF/cm²。由图 3(b)可知,当电流密度增加 15 倍后,M-1 和 M-2 电 极的面积比电容维持率分别为 32.2%和 26.0%。由此可见,随着电流密度逐渐增加,M-1 电极的面积比电 容下降较 M-2 电极更为缓慢,说明采用恒电位沉积法制备的氧化锰的倍率性能更优,这可能是由于两种 方法下制得氧化锰的微观形貌有所不同,恒电位法更有助于氧化锰形成理想的微纳米结构,进而加速了 离子其材料内部的传递速率。



Figure 3. (a) Areal capacitance and (b) capacitance retention of M-1 and M-2 at different current densities ranging from 1 to 15 mA/cm²

图 3. M-1 和 M-2 电极在 1~15 mA/cm² 不同电流密度下的(a)面积比电容和(b)面积比电容维持率曲线

Table 1. Area specific capacitance of M-1 and M-2 electrodes at 1 and 15 mA/cm² and the area specific capacitance maintenance rate at 1~15 mA/cm², respectively

表 1.	M-1和M-2电极分别在1、	15 mA/cm ² 下的面积比电容和 1~15 mA/cm ²	下的面积比申容维持率

样品名称	面积比电容 (1 mA/cm ²)	面积比电容 (15 mA/cm ²)	电容维持率 (1~15 mA/cm ²)
M-1	191.0	61.5	32.2%
M-2	122.0	31.6	26.0%

7. 实验可行性分析

7.1. 实验安全性强

本实验涉及的用品和操作具有较强安全性。其中,化学试剂均为无毒或低毒,实验耗材成本低廉、 安全环保,实验过程无加热操作、无有害物质生成。实验前,教师强调电化学工作站操作规范,明确饱 和甘汞电极的使用方法及其损坏后的应急措施,并要求学生全程穿着实验服,佩戴一次性丁腈手套。

7.2. 实验对比性明显

本实验利用恒电位法和恒电流法进行氧化锰电沉积。在实验时,学生可在循环伏安测试和恒电流充 放电测试中观察到不同方法下制备的电极具有明显差异,在计算面积比电容及其维持率时会发现显著区 别,有助于学生结合实验数据分析原因,得出结论。

7.3. 实验可操作性好

本实验原理简单、操作便捷,适合在不同专业的大学一年级学生中进行开展。在原理上,以普通化 学课程电化学章节中的"原电池与电解池"内容为基础,引入超级电容器概念,有利于学生理论联系实 践。在操作上,以初、高中基础化学实验操作为基础,使用电化学工作站等实验仪器,实现氧化锰电极 材料的制备及性能测试。

8. 教学组织及讨论

8.1. 教学组织

本实验基础学时为 4 学时,建议学生 3~4 人一组进行实验,其教学过程主要包括实验原理讲解(0.5 学时)、教师实验演示(0.5 学时)、学生课内实验(2.5 学时)、现场教学讨论(0.5 学时)四个环节。由表 2 可 见,原理讲解从氧化还原反应、原电池和电解池等内容出发,介绍氧化锰电极材料的制备过程和储能原 理,讲解材料的电化学性能测试原理及面积比电容计算方法;在实验演示环节中,结合实验内容进行关 键实验操作和仪器使用的演示讲解,注重突出实验规范性、安全性;课内实验内容主要包括氧化锰的电 化学沉积和电化学性能测试及相关计算,为满足多学时教学需求,可增加拓展实验内容,如增加循环伏 安电沉积法进行电极材料制备、探究不同溶液浓度对电极性能影响、引入交流阻抗测试检测材料电阻情 况等;在实验结束后,鼓励各组学生进行现场交流和讨论,分析实验数据,得出相应结论,培养学生的 的团队合作精神和科学创新思维。

Table	2. The	overall	design	of tea	aching	organiza	ation i	in this	experim	ient
表 2.	本实验	<i>i</i> 中的教	学组织	总体	设计					

实验类型	教学环节	具体内容	学时
基础 (必选)	原理讲解 (教师)	 材料电沉积及储能原理 2) 电化学测试方法 3) 数据处理及相关计算 	0.5

续表			
基础 (必选)	实验演示 (教师)	1) 氧化锰的电沉积 2) 电化学工作站的使用	0.5
基础 (必选)	课内实验 (学生)	 1)氧化锰的电化学沉积(恒电位、恒电流法) 2)电化学性能测试及计算 	2.5
拓展 (可选)	课内实验 (学生)	氧化锰的电化学沉积(循环伏安法)	0.5
拓展 (可选)	课内实验 (学生)	氧化锰的电化学沉积(调节制备溶液浓度)	0.5
拓展 (可选)	课内实验 (学生)	电化学性能测试(探究硫酸锂、硫酸钾电解液的影响)	0.5
拓展 (可选)	课内实验 (学生)	交流阻抗测试	0.5
基础 (必选)	教学讨论 (师生)	 1)现象及数据分析 2)结果讨论 	0.5

8.2. 教学讨论

本实验是通过将超级电容器电极材料研究与普通化学实验教学有机融合后设计的,有助于学生理论 联系实际,更好把握科学前沿动向,明确国家"双碳"战略目标。针对大学一年级学生特点[8],教师应 注重将实验内容与普通化学基础知识建立联系,实验时需注意以下几方面:

1) 讲解实验原理时,不必过多深入分析,学生了解基本过程即可。教师应从电极反应角度简单介绍 材料的电沉积原理和储能机理,让学生了解循环伏安法和恒电流充放电法,明确相关计算公式。

2) 在实验演示中,注重实验流程的完整性,采用放缓节奏、重复操作的方式进行重、难点步骤演示。 教师应注重三电极体系构建的讲解,明确各电极作用,注意引导学生区分在材料电沉积和电化学测试中的实验操作差异。

3) 学生进行实验时,把好安全关、规范关,树立创新探索理念。教师应强调溶液配制时的规范性操作,指导学生正确使用饱和甘汞电极。同时,教师应结合学生实验进度进行启发式教学,引导学生根据实验结果得出相应结论。

4) 在教学讨论环节,营造良好交流讨论氛围。基于在不同方法下制备的电极在电化学性能上的差异, 鼓励学生展开积极讨论,分析各组实验成果,提出观点,教师予以相应客观评价。

9. 结语

超级电容器以其快速充放电、循环稳定性好等特点,在新能源领域中正发挥着重要作用。本文将超 级电容器的研究成果与普通化学实验教学相结合,从材料的制备过程入手,通过电化学测试技术,分析 不同方法下所得材料的储能性能,设计了一个综合性普通化学实验。在实验过程中,学生可了解氧化锰 的电沉积和储能原理,学习恒电位和恒电流沉积技术,掌握电极的电化学性能评价方法,有利于增强大 学生的化学实践能力,为新时代工科专业的普通化学实验课程改革提供一定借鉴。

基金项目

2023年辽宁省大学生创新创业训练计划项目(S202310143047)。

参考文献

- [1] 落实"双碳"行动 建设美丽中国[EB/OL]. http://hb.people.com.cn/n2/2024/0428/c194063-40826477.html, 2024-06-05.
- [2] Miller, J.R. and Simon, P. (2008) Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, **321**, 651-652. <u>https://doi.org/10.1126/science.1158736</u>
- [3] 教育部关于印发《高等学校碳中和科技创新行动计划》的通知[EB/OL]. http://www.moe.gov.cn/srcsite/A16/moe 784/202107/t20210728 547451.html, 2024-06-05.
- [4] Toupin, M., Brousse, T. and Bélanger, D. (2004) Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, 16, 3184-3190. <u>https://doi.org/10.1021/cm049649j</u>
- [5] Chin, S.F., Pang, S.C. and Anderson, M.A. (2010) Self-Assembled Manganese Dioxide Nanowires as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Materials Letters*, 64, 2670-2672. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.020</u>
- [6] Pang, S., Anderson, M.A. and Chapman, T.W. (2000) Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 444. <u>https://doi.org/10.1149/1.1393216</u>
- [7] Subramanian, V., Zhu, H., Vajtai, R., Ajayan, P.M. and Wei, B. (2005) Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 20207-20214. <u>https://doi.org/10.1021/jp0543330</u>
- [8] 冯东阳, 夏鸣, 任飞, 等. 现行高考政策下高校普通化学课程混合式教学模式的改革与实践[J]. 创新教育研究, 2022, 10(11): 3000-3007. <u>https://doi.org/10.12677/CES.2022.1011468</u>