

纳米氧化锰的电沉积及其在超级电容器中的电化学性能研究

冯一卿, 高雅, 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10月5日; 录用日期: 2024年11月13日; 发布日期: 2024年11月25日

摘要

超级电容器是一种新型电化学储能器件, 具有充放电速度快、使用寿命长及安全环保等特点, 可广泛应用于民用、军事及航空航天等领域。电极材料是影响超级电容器性能的重要指标。氧化锰电极材料具有理论容量大、电位窗口宽及储量丰富等优势, 但其自身电导率较低, 实际电化学性能表现仍需进一步提高。本文利用恒电流沉积技术在碳布基底上电沉积氧化锰电极材料, 研究了制备液中 Mn^{2+} 浓度对氧化锰电沉积性能的影响。结果表明, 当制备液中 Mn^{2+} 浓度为 0.15 mol/L 时, 沉积时间为 10 min 时, 所制备的氧化锰具有多孔状的纳米纤维形貌, 在 1 mA/cm^2 电流密度下的面积比电容高达 841.0 mF/cm^2 , 在 50 mA/cm^2 下的比电容维持率高达 53.91% 。

关键词

超级电容器, 氧化锰, 电化学沉积, 电化学性能

Electrodeposition of Nanostructured Manganese Oxide Material and Its Electrochemical Performances in Supercapacitors

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

College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang Liaoning

Received: Oct. 5th, 2024; accepted: Nov. 13th, 2024; published: Nov. 25th, 2024

Abstract

Supercapacitors are a novel type of electrochemical energy storage device characterized by rapid

*通讯作者。

文章引用: 冯一卿, 高雅, 焦静, 华夏, 胡一楠, 冯东阳. 纳米氧化锰的电沉积及其在超级电容器中的电化学性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(4): 632-639. DOI: 10.12677/japc.2024.134066

charging and discharging, long service life, safety, and environmental friendliness. They can be broadly applied in civil, military, aerospace, and other fields. Electrode material is a crucial factor influencing the performance of supercapacitors. Manganese oxide electrode materials offer advantages such as high theoretical capacitance, wide potential window, and abundant reserves. However, their low intrinsic conductivity necessitates further enhancement of their actual electrochemical performance. In this paper, manganese oxide electrode materials were electrodeposited onto a carbon cloth substrate using galvanostatic deposition technology. The influence of Mn^{2+} concentration in the preparation solution on the electrochemical performance of manganese oxide was investigated. The results indicated that when the Mn^{2+} concentration in the preparation solution was 0.15 mol/L and the deposition time was 10 minutes, the prepared manganese oxide exhibited a porous nanofiber morphology. It achieved a high areal capacitance of 841.0 mF/cm² at a current density of 1 mA/cm² and maintained a high capacitance retention rate of 53.91% at 50 mA/cm².

Keywords

Supercapacitor, Manganese Oxide, Electrochemical Deposition, Electrochemical Performance

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/>



Open Access

1. 引言

随着化石能源的不断消耗,生态环境问题日益加剧,人们对于清洁能源的需求愈加强烈。清洁能源受限于地域分布、自然环境及交通运输等因素影响,需要借助能量储存与转换设备来实现有效利用[1][2]。作为一种新兴的电化学储能器件,超级电容器具有功率密度高、循环稳定性好及安全环保等特点。较之平行板电容器而言,超级电容器自身的能量密度更高,同时,它的功率密度也远超一般的商用电池[3],故在绿色能源快速存储、电动汽车、航空航天及备用电源等领域具有广泛的应用前景[4]。

超级电容器一般由集流体、电极材料、电解质溶液及隔膜等组成。其中,电极材料是影响器件表现的关键因素,主要包括碳基材料、导电聚合物材料及过渡金属氧化物/氢氧化物材料[5]-[7]。氧化锰具有理论比电容高、电位窗口宽及储量丰富等特点,是较为理想的超级电容器正极电极材料[8]-[10],但其作为过渡金属氧化物中的一种,较小的电导率(10^{-6} ~ 10^{-5} S/cm) [11]阻碍了其实际性能的发挥。通过对氧化锰制备工艺的优化,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、可控的特点占据重要地位,在电沉积过程中对氧化锰的形貌、组成等进行调控[12],有助于对其电化学性能进行优化。

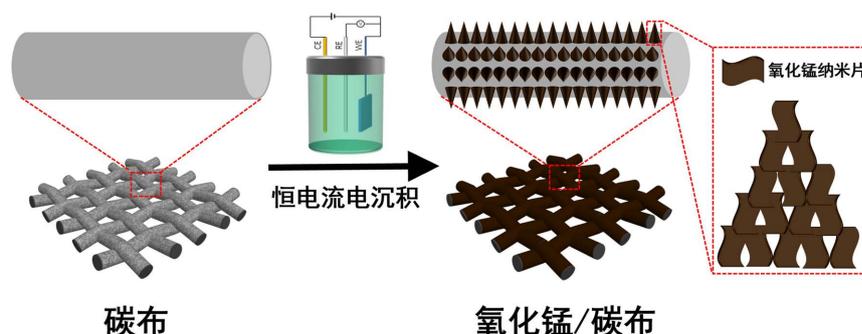


Figure 1. Synthesis route diagram of manganese oxide

图 1. 氧化锰的合成路线图

本文旨在通过对氧化锰电化学合成条件的优化来提升其超级电容性能。利用电化学沉积技术中的恒电流沉积法,以导电性能优异的碳布作为集流体,于其表面进行纳米氧化锰的电化学沉积(图 1),研究制备液中 Mn^{2+} 浓度对氧化锰形貌、组成及电化学性能的影响,优化电沉积条件,提升电极的电化学表现,为制备出高性能的超级电容器正极材料提供一定借鉴经验。

2. 实验部分

2.1. 试剂及材料

本文涉及的相关实验中所使用的化学试剂均为分析纯,所有使用的溶液均由去离子水配制,具体情况见表 1。

Table 1. Main chemical reagents and materials

表 1. 试剂及材料

名称	化学式	规格/纯度	生产厂家
碳布、碳纸	C	40 × 40 cm ²	台湾碳能科技股份有限公司
无水硫酸锰	MnSO ₄	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
无水乙酸钠	NaAc	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
无水硫酸钠	Na ₂ SO ₄	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司

2.2. 实验仪器

本实验中所用的主要仪器见表 2。

Table 2. Equipments

表 2. 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂商
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
电子分析天平	FA2004	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海博迅实业有限公司
磁力搅拌器	JB-13	上海仪电科学仪器股份有限公司
扫描电子显微镜	EVO-18	德国蔡司集团
X 射线衍射仪	PW3040/60	荷兰帕纳科公司
电解池、电极夹	C002	天津艾达恒晟科技发展有限公司
饱和甘汞电极	232 型	天津艾达恒晟科技发展有限公司

2.3. 实验步骤

采用三电极电化学体系,以碳布为工作电极(工作面积为 1 × 1 cm²)、碳纸为对电极、饱和甘汞电极为参比电极,在含有 MnSO₄ 和 0.15 mol/L NaAc 的混合溶液中,利用恒电流沉积法,在 1 mA/cm² 的电流密度下,设置沉积时间为 10 min,于碳布表面进行氧化锰的电化学沉积。通过改变溶液中 MnSO₄ 浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.25 mol/L 的,分别制备 M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极。所制备的电极先用无水乙醇冲洗,再用去离子水冲洗,以除去电极表面残留杂质,放置于空气中自然干燥后,

将样品置于真空干燥箱内 60℃ 下干燥 6 h。利用电子分析天平称量电极在氧化锰沉积前后的质量，测出氧化锰材料的净质量。所制备的 M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极中的氧化锰的质量分别为 0.85、2.09、3.24、3.33 和 3.42 mg/cm²。

2.4. 样品表征

2.4.1. 形貌与组成的表征

利用扫描电子显微镜观测样品在不同放大倍数下的微观形貌。利用 X 射线衍射仪(辐射源: CuK, 波长: 1.54718 nm, 扫描范围: 5°~80°, 扫描速率: 0.12°/s)分析氧化锰材料的晶型组成。

2.4.2. 电化学性能测试

本文中所有电化学测试均采用三电极测试体系, 以待测样品为工作电极, 实际工作面积为 1 cm²、碳纸为对电极、饱和甘汞电极为参比电极, 在含有 0.5 M Na₂SO₄ 溶液中进行测试, 文中所写电位主要由相对饱和甘汞电极得出, 通过循环伏安、恒电流充放电测试, 对待测样品的电化学性能进行测试。

2.5. 相关计算公式

依据在特定电流下的恒电流充放电测试结果, 测算待测样品的面积比电容:

$$C_a = \frac{I \times \Delta t}{S \times \Delta U} \quad (1)$$

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)是所制备电极工作电压。

3. 结果与讨论

3.1. 不同 Mn²⁺浓度下的氧化锰电沉积

为了探寻氧化锰的电化学沉积电位, 在 0.15 mol/L MnSO₄ 和 0.15 mol/L NaAc 混合溶液中, 在 -0.5~1.5 V 电位范围内, 以 20 mV/s 的扫描速率, 对碳布进行循环伏安(CV)扫描, 其 CV 曲线如图 2 所示。由图可见, 在 20 mV/s 的扫描速率下, 当扫描电位从 0.4 V 增加至 0.8 V 时, 曲线中的电流密度逐渐升高, 且在 0.8 V 出现的氧化峰, 对应 Mn²⁺被氧化为 Mn⁴⁺, 说明溶液中的 Mn²⁺在 0.4 V 至 0.8 V 电位范围内发生了氧化反应, 生成了 MnO₂, 其反应机理如下:

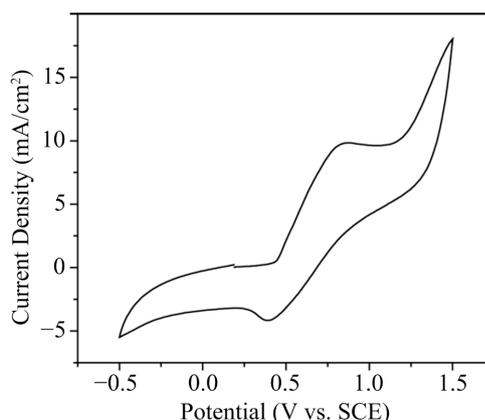


Figure 2. CV profile of carbon cloth in the aqueous solution of 0.15 mol/L MnSO₄ and 0.15 mol/L NaAc
图 2. 碳布在 0.15 mol/L MnSO₄ 和 0.15 mol/L NaAc 混合溶液中的 CV 曲线

采用三电极系统, 以 1 mA/cm^2 的电流密度、 10 min 的沉积时间, 于碳布表面进行氧化锰的电化学沉积。固定制备液中 NaAc 为 0.15 mol/L , 改变 MnSO_4 溶液的浓度为 0.05 、 0.10 、 0.15 、 0.20 和 0.25 mol/L , 分别制备 M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极。图 3(a) 为所制备电极的恒电流沉积曲线。由图可见, 随着沉积时间的增加, 所有曲线的沉积电位都增加, 且电位稳定后均大于 0.4 V , 说明此时溶液中的 Mn^{2+} 在碳布表面被氧化而形成氧化锰。随着溶液中 Mn^{2+} 浓度的增加, 沉积电位逐渐降低, 这可能会对氧化锰样品的形貌和晶型产生一定影响。图 3(b) 为所制备电极中的氧化锰沉积质量曲线。如图所示, M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极中的氧化锰质量分别为 0.85 、 2.09 、 3.24 、 3.33 、 3.42 mg/cm^2 , 说明在相同的沉积时间下, Mn^{2+} 浓度较低时不利于氧化锰的沉积, 而 Mn^{2+} 浓度过高时氧化锰的沉积量增速减缓。

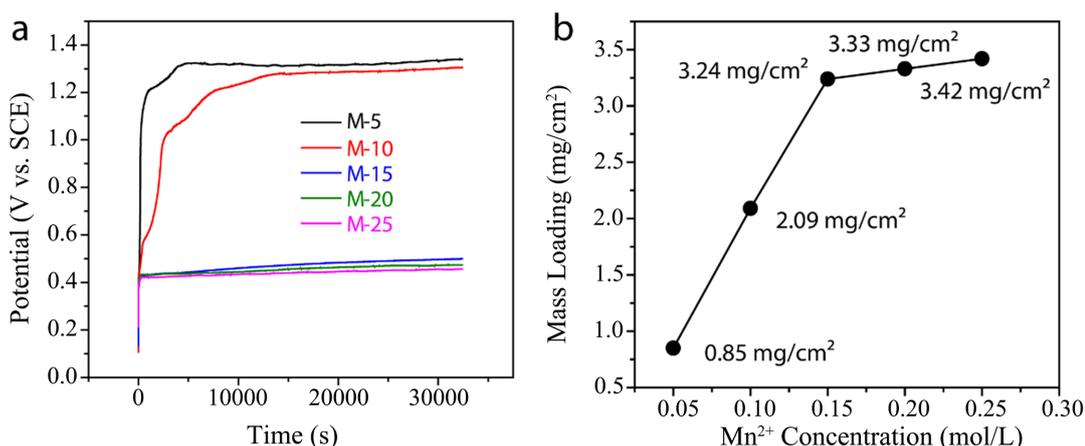


Figure 3. (a) Electrodeposition curves and (b) mass loadings of MnO_2 of M-5, M-10, M-15, M-20 and M-25 electrodes
图 3. M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的 (a) 电沉积曲线和 (b) 氧化锰沉积质量曲线

3.2. 形貌及组成分析

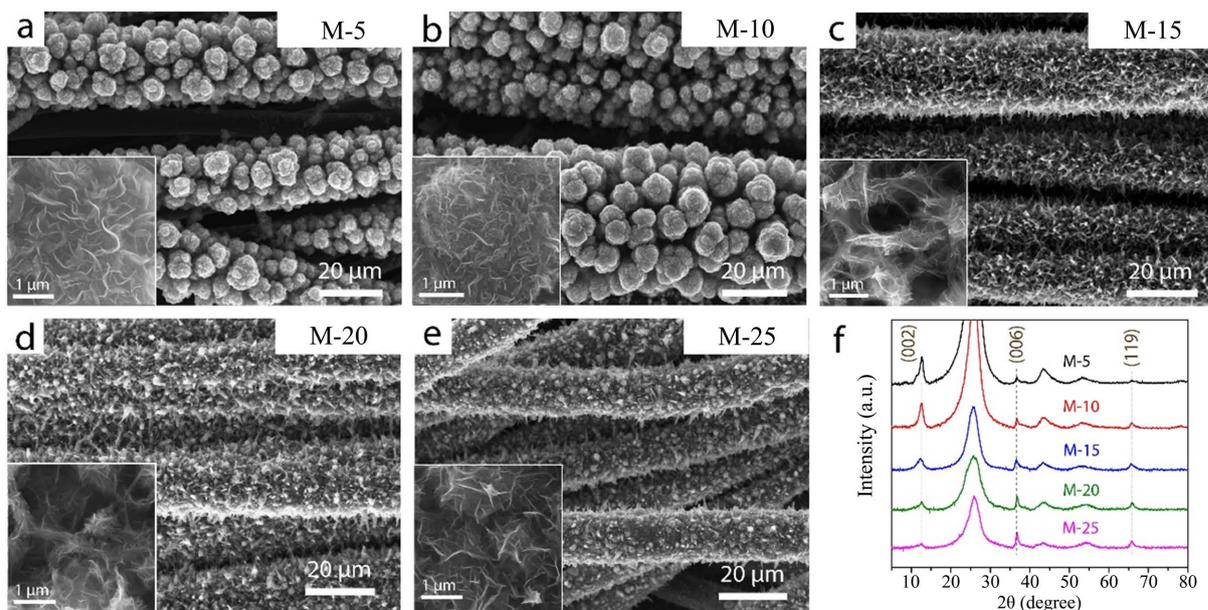


Figure 4. SEM images of (a) M-5, (b) M-10, (c) M-15, (d) M-20 and (e) M-25 electrodes. (f) XRD patterns of these electrodes
图 4. (a) M-5、(b) M-10、(c) M-15、(d) M-20 和 (e) M-25 电极的 SEM 图像; (f) M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的 XRD 图谱

为了研究制备液中 Mn^{2+} 浓度对氧化锰形貌和组成的影响, 利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)仪, 对 M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极进行了形貌和结构组成分析。由图 4(a)~(e)可见, 溶液中 Mn^{2+} 浓度较低时, 在 M-5 和 M-10 电极上的氧化锰纳米片交错堆叠, 在碳布上形成纳米团簇。随着 Mn^{2+} 浓度逐渐增加, 在 M-15 电极中, 氧化锰形成三维多孔状的纳米纤维。当 Mn^{2+} 浓度继续增加时, 所制备的 M-20 和 M-25 电极中的氧化锰仍能维持纳米纤维结构, 但其内部的多孔状结构基本消失。结合 SEM 图像分析可知, 较氧化锰纳米团簇而言, 纳米纤维的内部间隙能为电解液离子提供储存空间, 其纤维状的外形结构有助于缩短电解液离子到氧化锰内部的扩散距离, 有利于氧化锰与电解液离子充分接触 [13], 进而提升材料的利用率。

图 4(f)为所制备电极的 XRD 谱图, 由图可见, 所有电极中的衍射峰的数量和位置基本相同, 其中, 在 26.3° 、 44.2° 和 54.6° 处出现的衍射峰为碳布中碳的特征峰, 在 12.3° 、 36.8° 和 65.7° 处出现的衍射峰为水钠锰矿型氧化锰(JCPDS 18-0802)中 MnO_2 的特征峰 [14], 说明在恒电流沉积时, 溶液中 Mn^{2+} 浓度的改变对所制备的氧化锰的晶型无明显影响。

3.3. 电化学性能测试

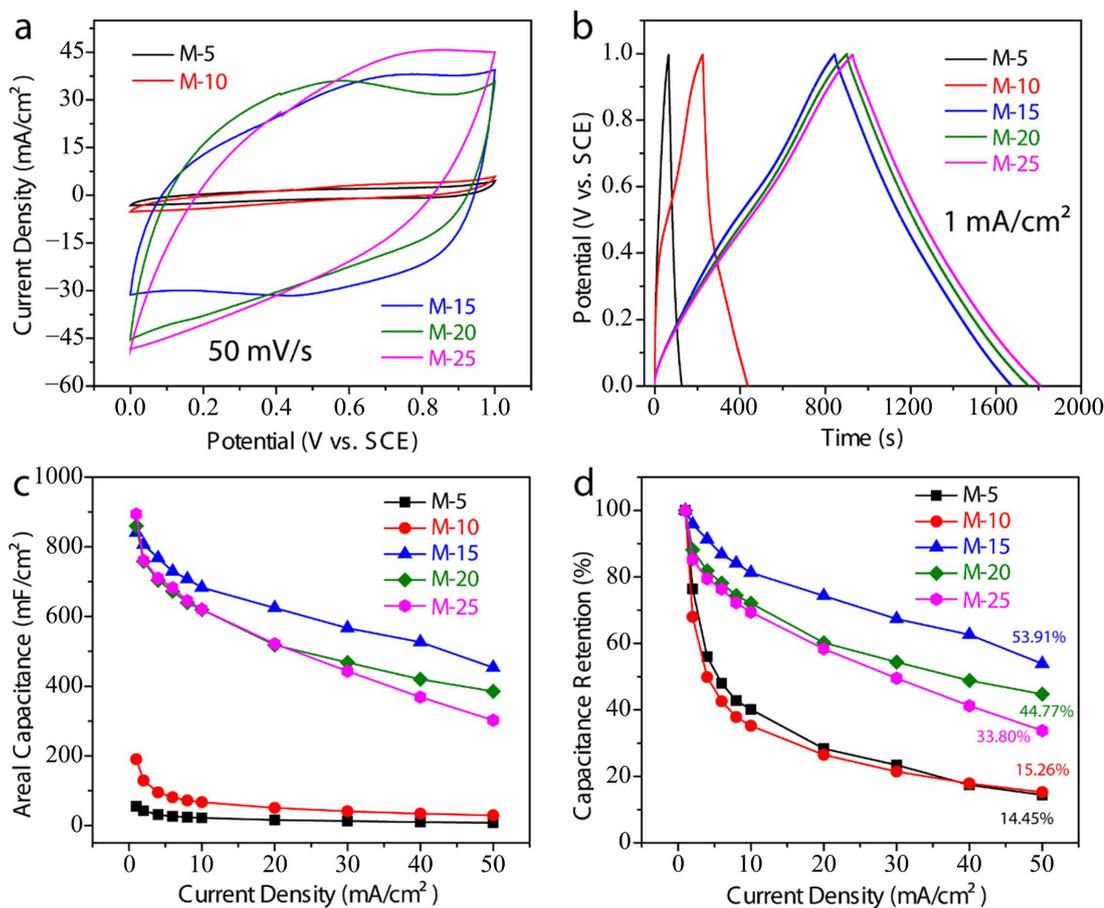


Figure 5. Electrochemical performances of M-5, M-10, M-15, M-20 and M-25 electrodes: (a) CV curves at a scan rate of 50 mV/s, (b) galvanostatic charge/discharge curves at a current density of 1 mA/cm², (c) areal capacitance and (d) areal capacitance retention at various current densities from 1 to 50 mA/cm²

图 5. M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的电化学性能测试: (a) 50 mV/s 下的循环伏安曲线、(b) 1 mA/cm² 电流密度下的恒电流充放电曲线、1~50 mA/cm² 不同电流密度下的(c) 面积比电容曲线和(d) 面积比电容维持率曲线

为了研究制备液中 Mn^{2+} 浓度对氧化锰电化学性能的影响, 在 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中, 在 $0\sim 1.0 \text{ V}$ 电位范围内, 对所制备电极的电化学性能进行测试。M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极在 50 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线见图 5(a)。由图可见, 在保证沉积时间相同的条件下, 随着溶液中 Mn^{2+} 浓度由 0.05 mol/L 增加至 0.15 mol/L 时, CV 曲线的面积显著增加, 而当 Mn^{2+} 浓度继续增加至 0.25 mol/L 时, CV 曲线的面积增加幅度减缓, 这与不同样品间的质量变化趋势相一致。此外, M-5、M-10、M-15 电极的 CV 曲线近似矩形, 而 M-20 和 M-25 电极的 CV 曲线偏离矩形趋势较大, 说明较高 Mn^{2+} 浓度下制备的氧化锰电极的电化学性能可能受到抑制。图 5(b) 为所制备电极在 1 mA/cm^2 电流密度下的恒电流充放电曲线。由图可知, 随着溶液中 Mn^{2+} 浓度从 0.05 mol/L 增加至 0.15 mol/L 时, 所制备的 M-5、M-10 和 M-15 电极的放电时间显著增长, 而当 Mn^{2+} 浓度继续增加至 0.25 mol/L 时, 恒电流充放电曲线的放电时间增长幅度减缓, 这种变化趋势与电极中氧化锰的质量有关。结合式 1 计算可知, 在 1 mA/cm^2 电流密度下, M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的面积比电容分别为 55.0 、 190.0 、 841.0 、 860.0 和 894.0 mF/cm^2 。

为了研究所制备电极的倍率性能, 在 1 、 2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 20 、 30 、 40 和 50 mA/cm^2 的电流密度下对 M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极进行恒电流充放电测试, 并计算各电流密度下的面积比电容, 结果如图 5(c) 所示。由图可知, 在电流密度为 1 mA/cm^2 时, M-15、M-20 和 M-25 电极的面积比电容相互接近, 且均高于 M-5 和 M-10 电极。当电流密度在 $2\sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 后内变化时, M-15 电极的面积比电容值在整个电流范围内均高于其他四者。结合式 1 计算可知, 当电流密度从 1 mA/cm^2 扩大 50 倍至 50 mA/cm^2 时, M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的面积比电容由 55.0 、 190.0 、 841.0 、 860.0 和 894.0 mF/cm^2 分别降低至 7.9 、 29.0 、 453.3 、 385.0 和 302.2 mF/cm^2 。图 5(d) 为所制备电极在 $1\sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 电流密度下的面积比电容维持率曲线。如图可见, 在整个电流密度范围内, 较 M-5、M-10、M-20 和 M-25 电极而言, M-15 电极的面积比电容维持率均为最高。在 50 mA/cm^2 电流密度下, M-5、M-10、M-15、M-20 和 M-25 电极的面积比电容维持率分别为 14.45% 、 15.26% 、 53.91% 、 44.77% 和 33.80% (表 3), 说明 M-15 电极展现了较高的倍率性能, 这可能与该电极中氧化锰的微观结构中的多孔结构有关, 多孔状的三维结构更有利于溶液中电解液离子在氧化锰材料内部的传输, 进而有效提高电极材料的利用率。

Table 3. Areal capacitance of as-prepared electrodes at 1 , 50 mA/cm^2 and areal capacitance retention of as-prepared electrodes at various current densities from 1 to 50 mA/cm^2

表 3. 所制备的电极分别在 1 、 50 mA/cm^2 下的面积比电容和 $1\sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 下的面积比电容维持率

样品名称	面积比电容(1 mA/cm^2)	面积比电容(50 mA/cm^2)	电容维持率($1\sim 50 \text{ mA/cm}^2$)
M-5	55.0	7.9	14.45%
M-10	190.0	29.0	15.26%
M-15	841.0	453.3	53.91%
M-20	860.0	385	44.77%
M-25	894.0	302.2	33.80%

4. 结论

利用恒电流沉积技术, 在含有 MnSO_4 和 NaAc 的混合溶液中, 进行氧化锰的电化学沉积, 研究制备液中不同的 Mn^{2+} 浓度和电沉积时间对氧化锰电化学沉积的影响。结果表明, 当溶液中 Mn^{2+} 浓度为 0.15 mol/L 时、沉积时间为 10 min 时, 所制备电极中的氧化锰呈现为三维多孔状的纳米纤维形貌, 该结构在增强氧化锰储能性能的同时, 有助于提升氧化锰电极材料在高电流密度下的倍率性能。

基金项目

2023 年辽宁省大学生创新创业训练计划项目(S202310143047)。

2024 年辽宁省高校基本科研业务费专项：青年项目(LJ212410143007)。

参考文献

- [1] Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J. (2012) A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, **41**, 797-828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>
- [2] Service, R.F. (2006) New “Supercapacitor” Promises to Pack More Electrical Punch. *Science*, **313**, 902. <https://doi.org/10.1126/science.313.5789.902>
- [3] Long, J.W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M.B. and Crosnier, O. (2011) Asymmetric Electrochemical Capacitors—Stretching the Limits of Aqueous Electrolytes. *MRS Bulletin*, **36**, 513-522. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.137>
- [4] 黄晓斌, 张熊, 韦统振, 等. 超级电容器的发展及应用现状[J]. 电工电能新技术, 2017, 36(11): 63-70.
- [5] Wang, Y., Song, Y. and Xia, Y. (2016) Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5925-5950. <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>
- [6] Faraji, S. and Ani, F.N. (2014) Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide/Hydroxide Composite Electrodes for High Power Supercapacitors—A Review. *Journal of Power Sources*, **263**, 338-360. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.144>
- [7] 李艳梅, 郝国栋, 崔平, 等. 超级电容器电极材料研究进展[J]. 化学工业与工程, 2020, 37(1): 17-33.
- [8] 王金敏, 于红玉, 马董云. 纳米二氧化锰的制备及其应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(12): 1307-1314.
- [9] 王易, 霍旺晨, 袁小亚, 等. 二氧化锰与二维材料复合应用于超级电容器[J]. 物理化学学报, 2020, 36(2): 46-70.
- [10] 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. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
- [11] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.020>
- [12] 冯谡, 范利军, 蔡陶, 等. 电沉积二氧化锰成核机理及其充放电性能[J]. 应用化学, 2015, 32(9): 1081-1087.
- [13] Wang, D., Li, F., Liu, M., Lu, G.Q. and Cheng, H. (2007) 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angewandte Chemie*, **120**, 379-382. <https://doi.org/10.1002/ange.200702721>
- [14] Devaraj, S. and Munichandraiah, N. (2008) Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4406-4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>