

电化学电容器中二氧化锰电极材料研究进展

李四横^{1,2} 刘庆鹤¹ 齐力¹ 逯乐慧¹ 王宏宇^{*1}

¹(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022)

²(中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要 本文在简介 MnO_2 电极材料的性质和特点基础上, 重点介绍近 5 年来国内外有关 MnO_2 电极材料在合成及电化学电容器应用领域中的最新进展, 及未来可能的发展方向。

关键词 电化学电容器; 二氧化锰; 电极材料; 比电容; 综述

1 引言

随着各国对能源需求的不断增长和环境保护意识的日益增强, 新型洁净能源的开发与利用变得尤为迫切。近几十年才发展起来的电化学电容器(ECs) 引起了全世界的广泛关注。它具有功率密度大、充放电速率快、工作温度范围宽、充放电循环寿命长、安全系数高、免维护、经济环保等优点^[1~4]。多数电化学储能器件的功率密度和能量密度关系如图 1 所示。由图 1 可见, 电化学电容器恰可弥补电池和传统电容器之间的空白区域。由于电极材料的电化学活性直接决定着器件的电容性能, 因此活性电极材料的开发便成为 ECs 研究和应用的重点。通常, 用于 ECs 的电极材料包括炭、金属氧化物和导电聚合物三大类^[5~10]。炭材料电极通过电解液与电极的界面处形成的双电层存储能量(双电层电容); 金属氧化物及导电聚合物材料电极则通过快速、可逆的氧化还原反应获得法拉第电容(即赝电容), 此法拉第电容一般远大于炭材料获得的双电层电容。

作为 ECs 电极材料使用的贵金属氧化物(如 RuO_2)^[11~13] 具有非常优良的电化学电容性质, 但昂贵的价格和剧毒性大大制约其作为电化学电容器中电极材料的应用和商品化。研究者尝试通过不同方法制备氧化镍(NiO)、氧化锡(SnO_2)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_x) 等贱金属氧化物^[6, 14~16], 作为贵金属氧化物的替代品。其中, MnO_2 由于储量丰富、价格低廉、环境友好及在中性电解液中很宽的工作窗口下表现出良好的电容性质而成为近年来被研究最多的 ECs 备选电极材料之一^[17~24]。本文在介绍 MnO_2 材料特性的同时, 重点对最近 5 年(2007 年~2011 年) MnO_2 作为电极材料在 ECs 领域中较为重要的研究进展进行综述。

2 MnO_2 电极材料

MnO_2 在自然界丰度很高, 价格低廉, 对环境无害且电化学性质优良等特点使其成为 ECs 中非常理

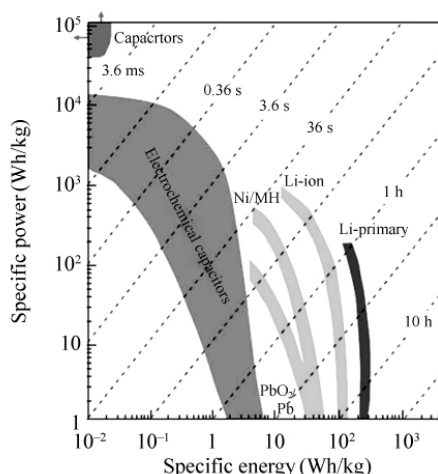


图 1 电化学储能器件的 Ragone plot 图(比功率/比能量关系示意图)^[3]

Fig. 1 Ragone plot (specific power vs. specific energy) for most electrochemical energy storage devices. Reproduced with permission from Nature Publishing Group^[3]

2011-08-23 收稿; 2011-10-10 接受

本文系吉林省科技发展计划项目(No. 20090521) 和中国科学院“百人计划”资助项目

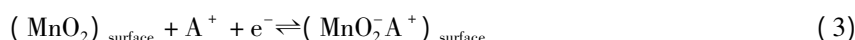
* E-mail: hongyuwang@ciac.jl.cn

想的电极材料之一。根据法拉第原理计算出的 MnO_2 理论电容值高达 1370 F/g (Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+})，但是电化学氧化还原可逆性差的特点在某种程度上限制了它的实际应用。此外，较低的电导率使得纯相 MnO_2 电极材料的电容信号并不强。但近几年的研究发现，锰的氧化物材料能够在中性的水系电解液中、较宽的电位窗口下表现出良好的电容性质，使得 MnO_2 被不断地用于赝电容的研究和应用中。

目前公认的 MnO_2 电极材料充放电机理有两种。第一种机理涉及到结晶型 MnO_2 基于电解液中质子 (H^+) 或碱金属离子 A^+ (Li^+ , Na^+ 和 K^+) 在还原过程中的嵌入和氧化过程中的脱嵌^[19-25] (如式 1-2)。



第二种机理涉及到电解液中的质子和碱金属离子在无定型 MnO_2 电极表面的吸附-脱附过程^[19-25]:



2.1 无定型及结晶型 MnO_2 的电化学电容性质研究

常见的 MnO_2 合成方法包括热分解法、化学共沉淀法、还原法、固相法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法等。不同的合成方法所得到的 MnO_2 具有不同的形貌、晶体类型(无定型和结晶型)、孔性质等等，其作为电极材料所表现出的电化学性质也不尽相同。

1999 年 Lee 和 Goodenough 将一定浓度的 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{acetate})_2$ 溶液混合后经剧烈搅拌得到无定型 MnO_2 ，并首次报道了该产物的电容性质^[11]。他们发现，该无定型的水合 MnO_2 粉体在 LiCl , NaCl 及 KCl 水系电解液中表现出良好的电容行为。受此研究启发，近年来关于无定型的水合 MnO_2 电容性质的研究逐渐增多。样品的制备通常是借助 KMnO_4 与 MnSO_4 、 KBH_4 、过二亚硫酸钠、次磷酸钠、苯胺及乙二醇等还原性物质之间的氧化还原反应实现的^[19-23, 26-28]。例如，Ni 等将一定体积的甲酰胺在快速搅拌下加入到 KMnO_4 溶液中， 40°C 水浴 8 h 制备出无定型的 MnO_2 的 3D 结构纳米花^[29]。该样品在 1 mol/L LiOH 电解液中电流密度 1000 mA/g 时得到比电容值 (SC) 为 121.5 F/g 。Xu 等将 KMnO_4 加入到 AOT 的异辛烷溶液中通过自身微乳液的方法制备无定型 MnO_2 ^[30]。测试表明，在 1 mol/L Na_2SO_4 水溶液中 2 mV/s 扫速时，该 MnO_2 材料的比电容值为 246.2 F/g 。无定型 MnO_2 之所以受到关注，是因为其没有理论比电容值的限制，而且与电解液中的离子作用后结构保持相对稳定。

MnO_2 以 $[\text{MnO}_6]$ 为八面体基础，这些八面体通过与相邻的八面体公用棱和公用角顶点形成多种晶体类型。研究已经发现了数十种不同结晶型的 MnO_2 ，常见的包括 α 、 β 、 γ 、 δ 及 λ 型等(图 2)^[31-33]。目前在电化学电容器中研究较多的包括 3 种晶型 α 、 β 和 γ ，其中 β - MnO_2 为单链结构或 $[1 \times 1]$ 隧道结构； γ - MnO_2 为单链和双链互生结构，即由 $[1 \times 1]$ 和 $[2 \times 1]$ 隧道结构互生的； α - MnO_2 则具有 $[2 \times 2]$ 隧道结构。Brousse 等首次系统对比各种具有不同晶体结构的 MnO_2 电极材料电容性质^[33]，发现晶型确实对 MnO_2 的电容性质有很大影响。Devaraj 等通过水相法制备的多种晶型的具有不同形貌的 MnO_2 也证实了这一观点^[34]。SC 大小的顺序为： α (240 F/g) $\approx \delta$ (236 F/g) $> \gamma$ (107 F/g) $> \lambda$ (21 F/g) $> \beta$ (9 F/g)。

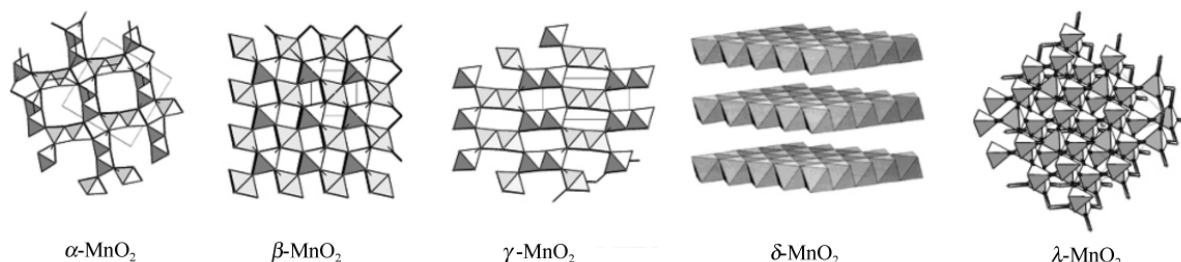


图 2 α -、 β -、 γ -、 δ -和 λ - MnO_2 的晶体结构示意图^[34]

Fig. 2 Crystallographic structures of α -、 β -、 γ -、 δ -and λ - MnO_2 Copyright ACS and reproduced with permission^[34]

在众多合成方法中，采用 KMnO_4 和醇类之间的氧化还原反应制备 MnO_2 电极材料具有快速、操作简单和环保等特点。Subramanian 等用 KMnO_4 和乙醇制备的样品在 1 mol/L Na_2SO_4 水溶液中，扫速为

2 mV/s 时, SC 为 200 F/g^[35]。Ragupathy 等^[27]通过室温条件下 KMnO₄ 与乙二醇(EG)的氧化还原反应制备球形 δ -MnO₂, 产物的电容性质优良, 1200 次充放电长循环测试后 SC 仍能保持 250 F/g。此外, 经过 400 °C 煅烧后的产物变为棒状 α -MnO₂。两者在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中 0.5 mA/cm² 电流密度测试时的 SC 分别为 250 与 85 F/g^[27]。除上述方法外, Mn⁷⁺ 和 Mn²⁺ 的归一反应也常用于制备结晶型 MnO₂ 活性电极材料。例如, 表面活性剂 Pluronic P123 存在下 KMnO₄ 与 MnSO₄ 氧化还原反应制备 α -MnO₂^[36]; KMnO₄ 与 Mn(Acetate)₂ 直接沉淀得到球形 ε -MnO₂(SC = 240 F/g)^[37]; KMnO₄ 和 MnCl₂ 常温反应制备球形 α -MnO₂(SC = 267 F/g)^[38] 及一维(纺锤状和棒状) α -MnO₂ 和 γ -MnO₂^[39]。

水热法(或溶剂热法)是不同形貌、不同结构纳米材料的最重要合成方法之一, 也用于制备 MnO₂ 电极材料^[40]。Xu 等通过无模板和表面活性剂的水热过程制备 α -MnO₂ 空心球和空心海胆^[41], 并系统研究了不同反应时间对产物形貌的影响。他们还发现随着反应时间延长, 产物的结晶程度越高。Subramanian 等通过 140 °C 水热处理 KMnO₄ 与 MnSO₄ · H₂O 的混合体系制备不同形貌的 α -MnO₂, 反应 6 h 得到的棒状 MnO₂ 在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中 1 mV/s 扫速下的 SC 为 168 F/g^[25]。He 等改进上述方法, 在 KMnO₄ 和 MnSO₄ 的混合体系中加入 Fe³⁺, 通过水热反应快速制备分级结构的 α -MnO₂ 空心材料, 并研究了该材料的电容性质^[42]。此外, 水热处理不同酸碱条件的高锰酸盐溶液也用于制备各种晶型 MnO₂^[43-44]。Donne 等通过水热处理不同 pH 值的 KMnO₄ 溶液成功制备出 Birnessite α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 等不同晶型的 MnO₂。以 0.01 mol/L H₂SO₄ 配制的 KMnO₄ 溶液制备的 MnO₂ 产品在 9 mol/L KOH 水溶液中 5 mV/s 扫速时得到比容量值约为 150 F/g^[45]。Tang 采用 KMnO₄ 和浓 HNO₃ 水热制备 α -MnO₂ 纳米棒^[46-47], 120 °C 反应 6 h 的产品在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中 5 mV/s 扫速下的 SC 为 152 F/g。Xiao 等将浓 HNO₃ 换为 HCl, 采用上述类似的水热过程得到 α -MnO₂ 纳米管, 该产物在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中扫速为 5 mV/s 时的比电容值为 220 F/g^[48]。此外, 近几年文献报道用于合成结晶型 MnO₂ 的其它方法还包括有溶胶-凝胶法^[49]、固相反应法^[50]、超声化学法^[51-52] 等。

2.2 MnO₂ 复合材料的电化学电容研究

研究发现, 纯相 MnO₂ 的电容性能难以真正满足实际应用的要求。很大程度上是因为 MnO₂ 是一种半导体, 具有较高的电阻率, 其在电解液中的发生氧化还原反应过程时的电子传递阻抗非常大。于是, 人们通过各种复合、掺杂的方法来增强导电性, 从而改良电极材料的电容性质。近年来与此相关的工作很多, 以下分 MnO₂/碳复合材料、MnO₂/高聚物复合材料和金属掺杂的 MnO₂ 三方面作简单介绍。

2.2.1 MnO₂/碳复合材料

碳材料包括炭黑、活性炭粉末、碳纤维及活性炭纤维、炭气凝胶、多孔石墨、玻璃碳、碳纳米管(CNTs)及石墨烯等等。为了更大程度地开发高 SC 的电极材料, MnO₂ 与各种碳材料的复合材料用于 ECs 电极材料的已成为最近的研究热点^[53-56]。CNTs 由于具有比表面积高、合适的孔结构、尺寸分布窄、电导率高及化学稳定性高等特点, 被认为是一种非常理想的电极材料。CNTs 作为电极材料在 ECs 中却未发挥出预期的效果^[57], 但与其它活性电极材料复合用作 ECs 电极材料成为拓宽其应用的一个重要方面^[58-61]。大量实验结果表明, CNTs 与 MnO₂ 复合后的电极材料比纯相 MnO₂ 或纯 CNTs 表现出更加优良的电容性质。如 Yan 等通过微波处理 CNT 与 KMnO₄ 混合液的方法制备了 CNT/水钠锰矿型 MnO₂ 复合材料^[62]。MnO₂ 含量 15% 时的复合材料样品在 1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液中 1 mV/s 扫速时的 SC 高达 944 F/g (按 MnO₂ 计算)。Ko 等合成的 MnO₂/活性炭纳米管(MnO₂/A-CNT) 复合材料在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中, 10 mV/s 扫速时的 SC 为 250 F/g^[63]。Jiang 等将乙醇滴加到 CNTs 与 KMnO₄ 混合体系中, 通过 C₂H₅OH 与 KMnO₄ 之间简单的氧化还原反应制备 α -MnO₂ 修饰的多壁碳纳米管(α -MnO₂/MWCNTs) 在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液溶液中 5 mV/s 扫速下获得的 SC 值为 179 F/g^[64]。除碳纳米管外, 石墨烯与 MnO₂ 复合用于 ECs 的研究也因石墨烯的研究热潮成为研究热点。Chen 等通过水-异丙醇混合体系中软化学方法合成了针状 MnO₂ 修饰的石墨烯复合材料(GO-MnO₂)。GO 与 MnO₂ 比例 1: 3 时制备的样品在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的 SC 为 197.2 F/g, 1000 次充放电循环后仍保持较高的 165.9 F/g^[65]。Zhang 等通过静电共沉积方法制得 MnO₂ 纳米片修饰的石墨烯功能复合材料(FRGO-p-MnO₂)^[66]。制备过程分为 3 步: (1) 采用经典方法制备出氧化石墨烯, 并采用正电高聚物

PDDA 进行功能化修饰,随后用 N_2H_4 进行还原处理,得到 PDDA 修饰的还原石墨烯;(2)将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在强烈搅拌下加入到 H_2O_2 与四甲基氢氧化铵的混合水溶液中,制得 MnO_2 纳米片;(3)将制备好的还原石墨烯与 MnO_2 纳米片混合并超声处理,通过静电共沉积成功制备 FRGO-p-MnO_2 。电化学测试表明所得 FRGO-p-MnO_2 电容性质优于纯的石墨烯或 Na 型水钠锰矿(Na/MnO_2),比电容值分别为 188, 74 和 140 F/g 。

综上所述,尽管多数碳材料作为电极材料在 ECs 中无法发挥出较为理想的电容性质,其本身所具有的特殊物理和化学性能,及与 MnO_2 电极材料间的协同作用却能很好地提高复合材料的电化学性能,相信这一重要途径将更多地用于制备 MnO_2 复合材料,并更好地应用于 ECs 领域中。

2.2.2 MnO_2 /高聚物复合材料 基于导电聚合物的 ECs 的比电容是双电层电容器的 2~3 倍,但是直接用作 ECs 电极材料时,会出现诸如电阻过大等缺点。这是因为大多数导电聚合物为本征态的 π 共轭高分子,单双链在高分子的主链上交替重复, π 电子分子轨道在分子内相互作用形成能带。价带中的电子是定域的,不能对电导作贡献。因此,导电性主要取决于禁带宽度(E_g),而 E_g 随着高分子聚合度(n)的增加而减小。室温下热激发产生载流子需 $E_g \leq 0.025 \text{ eV}$,这需要 π 共轭高分子的聚合度较大。由于合成具有较大聚合度的导电聚合物难度较大,所以一般的导电聚合物的电导率是很小的^[67,68]。研究表明,在制备过程中通过掺杂的方法可以使导电聚合物的电导率显著提高。目前导电聚合物用作 ECs 电极材料的研究主要包括开发具有更高放电容量的新型导电聚合物和将其它活性电极材料作为掺杂物与导电聚合物复合两方面。 MnO_2 与导电高聚物的复合电极材料用于 ECs 的研究工作也数不胜数,同 MnO_2 /碳复合材料类似, MnO_2 与导电高聚物复合材料的导电性不仅得到增强,其比电容也获得很大程度的提高^[69~71]。例如, Li 等制备了 MnO_2 /聚吡咯复合物(MnO_2/PPy),并用于 ECs。 MnO_2/PPy 和 MnO_2/PPy 3 种电极材料的 SC 分别为 90, 142 和 328 F/g ^[72]。Sharma 等通过恒电流沉积方法合成了 PPy 掺杂的 MnO_2 薄膜电极材料。制备过程中 MnSO_4 在加入分散有吡咯单体的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,在吡咯聚合的同时得到 MnO_2 。该复合材料在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中, 50 mV/s 扫速时的 SC 值高达 600 F/g ^[73],远高于聚吡咯和 MnO_2 测试所得。

2.2.3 金属掺杂的 MnO_2 MnO_2 是一种电导率较低的半导体材料,因此很大程度上限制了其作为电极材料的实际应用。研究者通过掺杂其它金属元素改良材料的导电性,提高 MnO_2 电极材料的电容值^[60,73~77]。有关 MnO_2 掺杂的研究最近才开始,理论和实际应用上仍然有许多需要研究和解决的问题(如添加剂的选择、添加量和掺杂方式等)。金属掺杂的 MnO_2 包括两大部分:含过渡金属元素(如 Fe, Co, Ni, Cu, V, Mo 及 Ru 等)的混合金属氧化物电极;包覆有 Al, Sn 及 Pb 等的 MnO_2 电极。而掺杂改性的方法通常包括 3 类:物理掺杂法、化学掺杂法和电化学掺杂法。Wen 等通过共沉淀法将 KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{acetate})_2$ 和 RuCl_3 混合,并煅烧处理制备钌掺杂的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极材料($\text{RuO}_2\text{-MnO}_2$)。在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中 200 次充放电循环后, SC 高达 264 F/g ^[78]。Liu 等通过溶胶-凝胶和化学沉淀法相结合的方法制备的 NiO/MnO_2 复合材料在 6 mol/L KOH 溶液中, 10 mV/s 扫速下的 SC 为 453 F/g ^[79]。Xue 等采用高温固相反应制备了 Li、Al 掺杂的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中 $\text{Li-Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ^[80] 和 $\text{LiAl}_{0.23}\text{Mn}_{1.77}\text{O}_4$ ^[81] 在 2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的 SC 分别为 160 和 185 F/g 。阳极电沉积的方法也常用于制备金属掺杂的 MnO_2 ,该方法虽然制备过程相对简单,但沉积的产物颗粒相对较大。如 Lee 等在 $\text{Mn}(\text{Acetate})_2$ 和 FeCl_3 的混合溶液中,通过阳极电沉积方法制备的 Mn-Fe 双金属氧化物在 2 mol/L KCl 电解液中,在 2 mV/s 扫速下 SC 为 280 F/g ^[82]。Chang 等通过阳极电沉积方法,用 $\text{Mn}(\text{Acetate})_2$ 和 $\text{Co}(\text{Acetate})_2$ 作为电解液,制备了氧化锰-氧化钴电极材料(Mn-Co oxides)。通过测试发现,Co 含量越高,电极的电化学循环稳定性也越高^[83]。

2.3 MnO_2 薄膜电极

MnO_2 薄膜电极是指通过一定的方法在各种基片上直接沉积 MnO_2 ,或在基片上先沉积锰盐或纯金属锰,然后通过热分解或者氧化还原方法生成氧化锰电极。该方法制备的电极通常较薄,电解液与氧化锰材料的接触机会增多,电极材料的利用率也自然较高,因此制备的电极比容量相对较高。Xue 等在醋酸锰和醋酸钾混合液中分别借助表面活性剂 Pluronic P123 和 Pluronic F127 将介孔 MnO_2 电沉积在 Pt

修饰的硅片上,两种表面活性剂辅助制备的电极样品在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液电解液中,扫速 100 mV/s 时所得到的 SC 分别为 212 和 246 F/g,均高于用于对照而制备的无孔 MnO_2 膜电极 (88 F/g)^[84]。Zhitomirsky 课题组研究 MnO_2 薄膜电极的工作比较多^[85~87]。如加入磷酸酯条件下采用阴极电泳技术制备水钠锰矿型 MnO_2 膜电极在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中,在 2 mV/s 扫速时,SC 约为 377 F/g^[87]。层层自组装技术(Layer-by-layer self-assembly, LBL self-assembly)被证明是薄膜制造的很有效方法^[88],由该方法制备的薄膜电极材料的组成和厚度较容易控制。如 Zhang 等通过 LBL 技术制备了聚乙二醇(PEI)/ MnO_2 纳米片(MNS)多层膜复合电极。其中,(PEI/MNS)₁₀在 2 mol/L KCl 溶液中 1.25 A/g 电流密度时的 SC 为 288 F/g^[89]。

2.4 影响 MnO_2 电化学电容行为的因素

影响电极材料的电化学电容性质的因素包括:电极材料的制备方法、材料本身的物理化学性质、电极的制备过程以及对应使用的电解液等。用于 ECs 中的电解液包括水溶液电解液、有机电解液和凝胶电解液 3 种。水系电解液的单体工作电压一般不高于 1.4 V,而非水系最高可以达到 4.0 V^[59]。根据公式 $E = 0.5CV^2$,能量密度正比于电容和电压的平方,其中电容可依靠电极材料来调控,而工作电压则由电解液稳定的电位窗口决定。因此电解液的选择对 ECs 至关重要。尽管在水系电解液中的工作电压往往偏低,研究者仍然热衷于基于 MnO_2 电极材料的水系电解液电容器的研究。这是因为水系电解液价格低、具有较高的电导率、电解质分子直径较小、容易与微孔充分浸渍。常用的水系电解液主要有酸性电解液、碱性电解液和中性电解液。广泛应用到基于 MnO_2 电极材料的电化学电容器中的中性电解液,相比贵金属氧化物电极材料所使用的强酸性电解液具有更为安全、更为环保和对设备腐蚀更小等优点。表 1 为最近几年各种纯相 MnO_2 电极材料用于中性电解液中电容性质的研究总结。归纳发现,中性的碱金属水溶液电解液(尤其是 Na_2SO_4)更多地被用于构筑基于 MnO_2 电极材料的电化学电容器。

表 1 最近几年不同的纯相 MnO_2 电极材料用于中性电解液中电容性质的研究总结

Table 1 Summary of recent studies of different pure MnO_2 -based electrochemical capacitors (ECs) utilizing neutral aqueous electrolytes

Electrolyte	S_{BET} (m^2/g)	C (mol/L)	Operating voltage (V)	Scan rate or current density	Highest SC (F/g)	Ref.
Na_2SO_4	230	0.1	1	10 mV/s	250	[27]
Na_2SO_4	145.7	1.0	1.0	2 mV/s	246	[31]
Na_2SO_4	123	0.1	1	20 mV/s	297	[34]
Na_2SO_4	240	1	1	2 mV/s	200	[35]
Na_2SO_4	279	1	0.8	5 mV/s	176	[36]
Na_2SO_4	75	1	1	10 mV/s	90	[42]
Na_2SO_4	119	1.0	1.0	5 mV/s	152	[46]
Na_2SO_4	250	1.0	0.8	5 mV/s	300	[51]
Na_2SO_4	161	0.5	1	5 mV/s	344	[52]
Na_2SO_4	318	1	0.9	250 mA/g	169	[93]
Na_2SO_4	81	1	1	5 mV/s	221	[94]
Na_2SO_4	239	1	1	2 mV/s	285	[95]
Na_2SO_4	132	1	1	5 mV/s	168	[96]
Na_2SO_4	230	1	1	5 mV/s	265	[97]
Na_2SO_4	335	1	0.8	2 mV/s	305	[98]
KCl	303	2	1.2	5 mV/s	200	[11]
K_2SO_4	17	0.1	0.9	2 mV/s	110	[33]
K_2SO_4	184	0.1	0.9	2 mV/s	68	[77]
K_2SO_4	200 ± 10	0.1	1.2	5 mV/s	150	[101]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	96	2.0	0.8	1 mV/s	235	[102]

众多研究表明, MnO_2 电极材料的电化学行为不仅与晶体结构有关,还与材料的形貌、表面积、粒径大小及孔性质(孔径和孔分布)有关^[41,90~92]。而具有孔结构的电极材料往往具有更高的表面积(S_{BET}),增大了与电解液的接触机会,从而提高材料的电化学电容性质。由表 1 可见,具有较高 S_{BET} 的纯相 MnO_2 电极材料中性电解液能很好地发挥出电化学电容性质。Yu 等^[93]通过自身模板法制备 MnO_2 空心球并用于电化学电容性质研究。制备方法分为 3 步:(1)由 MnSO_4 与 NaHCO_3 反应制备 MnCO_3 前驱体;(2)用 KMnO_4 对 MnCO_3 氧化处理后得到 $\text{MnCO}_3/\text{MnO}_2$ 核壳结构;(3)用 HCl 溶液除去 MnCO_3 模板

核得到 MnO_2 空心球。 $\text{MnCO}_3/\text{KMnO}_4 = 50:1$ 制备的样品在 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 中电流密度为 250 mA/g 的 SC 为 169 F/g 。Xu 等^[94] 采用不同的还原试剂碳材料为模板,以原位还原方法制备介孔 MnO_2 。其中,用介孔炭模板制备的多孔 $\delta\text{-MnO}_2$ 电容值为 221 F/g 。Yuan 等^[95] 报道了在 CCl_4 与 H_2O 的界面合成介孔 MnO_2 的方法,适量 1 mol/L MnCl_2 溶液加入到 CCl_4 中,形成 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 清晰界面后,缓慢滴加适量 0.5 mol/L KMnO_4 溶液,制得 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的混合晶体球形粒子,在 2 mV/s 扫速时,比容量值为 285 F/g 。

3 结论与展望

MnO_2 具有无毒、廉价、环境友好、来源广泛等优点,在水溶液中良好的电容特性使其有望成为一种极具实用化和商业化潜力的 ECs 电极材料。但是在氧化还原反应过程中过大的电子传递阻抗阻碍了 MnO_2 在电化学电容器中的实际应用。尽管目前采用 MnO_2 用于 ECs 研究的工作非常多,但是许多基本的问题还有待解决,如电极材料在长循环测试中放电容量衰减的原因及电极材料中电子转移和原子传输机理等。可以预见,未来基于 MnO_2 电极材料的 ECs 的研究重点和发展方向仍是制备具有更大比表面积的 MnO_2 纳米结构及对其进行有效的化学修饰或掺杂。此外,负极材料、电解液、集流体和隔膜的选择;不断拓宽工作电位范围和提高器件的充放电循环稳定性等问题仍然是需要重点研究的课题。研究者们已经在基于 MnO_2 电极材料的水系混合电容器方面做了大量工作,也取得了大量的积极成果。可以相信,随着研究者在合成和应用领域深入研究,这一最具应用潜力的电极材料必将在可预见的将来实现工业应用和商业化。

References

- 1 Kötzt R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**, 45(15-16): 2483 ~ 2496
- 2 Bao S J, Li C M, Guo C X, Qiao Y. *J. Power Sources*, **2008**, 180(1): 676 ~ 681
- 3 Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, **2008**, 7(11): 845 ~ 854
- 4 Selvan R K, Perelshtein I, Perkas N, Gedanken A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(6): 1825 ~ 1830
- 5 Bao Q L, Bao S J, Li C M, Qi X, Pan C, Zang J F, Lu Z S, Li Y B, Tang D Y, Zhang S, Lian K J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(10): 3612 ~ 3618
- 6 Soudan P, Gaudet J, Guay D, Bélanger D, Schulz R. *Chem. Mater.*, **2002**, 14(3): 1210 ~ 1215
- 7 Nelson P A, Owen J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150(10): A1313 ~ A1317
- 8 Wu N L, Wang S Y, Han C Y, Wu D S, Shiue L R. *J. Power Sources*, **2003**, 113(1): 173 ~ 178
- 9 Brousse T, Bélanger D. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, 6(11): A244 ~ A248
- 10 Brousse T, Toupin M, Bélanger D. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151(4): A614 ~ A622
- 11 Lee H Y, Goodenough J B. *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144(1): 220 ~ 223
- 12 Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142(8): 2699 ~ 2703
- 13 Zheng J P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, 2(8): 359 ~ 361
- 14 Santos M C, Terezo A J, Fernandes V C, Pereira E C, Bulhoes L O S. *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, 9(2): 91 ~ 95
- 15 Liu K C, Anderson M A. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143(1): 124 ~ 130
- 16 Yoon Y S, Cho W I, Lim J H, Choi D J. *J. Power Sources*, **2001**, 101(1): 126 ~ 129
- 17 Lin C, Ritter J A, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145(12): 4097 ~ 4101
- 18 Lee H Y, Kim S W, Lee H. Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, 4(3): A19 ~ A22
- 19 Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147(2): 444 ~ 450
- 20 Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem. Mater.*, **2004**, 16(16): 3184 ~ 3190
- 21 Devaraj S, Munichandraiah N. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, 8(7): A373 ~ A377
- 22 Devaraj S, Munichandraiah N. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(2): A80 ~ A88
- 23 Devaraj S, Munichandraiah N. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(10): A901 ~ A909
- 24 Cheng F, Zhao J, Song W, Li C, Ma H, Chen J, Shen P. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(5): 2038 ~ 2044
- 25 Subramanian V, Zhu H, Vajtai R, Ajayan P M, Wei B. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(43): 20207 ~ 20214
- 26 Lee H Y, Manivannan V, Goodenough J B C R. *Acad. Sci., Ser. II: Chim.*, **1999**, 2(2): 565 ~ 577
- 27 Ragupathy P, Park D H, Campet G, Vasan H N, Hwang S J, Choy J H, Munichandraiah N. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,

- 113(15): 6303 ~ 6309
- 28 Ragupathy P, Vasan H N, Munichandraiah N. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155(1): A34 ~ A40
- 29 Ni J P, Lu W C, Zhang L M, Yue B H, Shang X F, Lv Y. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(1): 54 ~ 60
- 30 Xu C J, Li B H, Du H D, Kang F Y, Zeng Y Q. *J. Power Sources*, **2008**, 184(2): 691 ~ 694
- 31 Xu C J, Li B H, Du H D, Kang F Y, Zeng Y Q. *J. Power Sources*, **2008**, 180(1): 664 ~ 670
- 32 Ghodbane O, Pascal J L, Favier F. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2009**, 1(5): 1130 ~ 1139
- 33 Brousse T, Toupin M, Dugas R, Athouël L, Crosnier O, Bélanger D. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153(12): A2171 ~ A2180
- 34 Devaraj S, Munichandraiah N. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(11): 4406 ~ 4417
- 35 Subramanian V, Zhu H, Wei B. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 453(4 ~ 6): 242 ~ 249
- 36 Jiang R R, Huang T, Liu J L, Zhuang J H, Yu A S. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(11): 3047 ~ 3052
- 37 Roberts A J, Slade R C T. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(16): 3221 ~ 3226
- 38 Staiti P, Lufrano F. *J. Power Sources*, **2009**, 187(1): 284 ~ 289
- 39 Chen S, Zhu J W, Han Q F, Zheng Z J, Yang Y, Wang X. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9(10): 4356 ~ 4361
- 40 Jiang H, Zhao T, Ma J, Yan C Y, Li C Z. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(4): 1264 ~ 1266
- 41 Xu M W, Kong L B, Zhou W J, Li H L. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(51): 19141 ~ 19147
- 42 He X X, Yang M Y, Ni P, Li Y, Liu Z H. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, 363(1-3): 64 ~ 70
- 43 Umek P, Korošec R C, Gloter A, Pirnat U. *Mater. Res. Bull.*, **2011**, 46(2): 278 ~ 284
- 44 Vargas O A, Caballero A, Hernán L, Morales J. *J. Power Sources*, **2011**, 196(6): 3350 ~ 3354
- 45 Donne S W, Hollenkamp A F, Jones B C. *J. Power Sources*, **2010**, 195(1): 367 ~ 373
- 46 Tang N, Tian X K, Yang C, Pi Z B. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, 44(11): 2062 ~ 2067
- 47 Tang N, Tian X K, Yang C, Pi Z B, Han Q. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, 71(3): 258 ~ 262
- 48 Xiao W, Xia H, Fuh J Y H, Lu L. *J. Power Sources*, **2009**, 193(2): 935 ~ 938
- 49 Wang X L, Yuan A B, Wang Y Q. *J. Power Sources*, **2007**, 172(2): 1007 ~ 1011
- 50 Yuan A B, Wang X L, Wang Y Q, Hu J. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(3): 1021 ~ 1026
- 51 Nam H S, Yoon J K, Ko J M, Kim J D. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, 123(1): 331 ~ 336
- 52 Zolfaghari A, Ataherian F, Ghaemi M, Gholami A. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52(8): 2806 ~ 2814
- 53 Li G R, Feng Z P, Ou Y N, Wu D C, Fu R W, Tong Y X. *Langmuir*, **2010**, 26(4): 2209 ~ 2213
- 54 Lei Y, Fournier C, Pascal J L, Favier F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 110(1): 167 ~ 176
- 55 Sharma R K, Oh H S, Shul Y G, Kim H. *J. Power Sources*, **2007**, 173(2): 1024 ~ 1028
- 56 Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, Liu H K, Dou S X. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(11): 1724 ~ 1727
- 57 Burke A. *J. Power Sources*, **2000**, 91(1): 37 ~ 50
- 58 Bordjiba T, Bélanger D. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55(9): 3428 ~ 3433
- 59 Nam, K W, Lee C W, Yang X Q, Cho B W, Yoon W S, Kim K B. *J. Power Sources*, **2009**, 188(1): 323 ~ 331
- 60 Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, Ajayan P M. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(1): 658 ~ 663
- 61 Wei L, Li C Q, Chu H B, Li Y. *Dalton Trans.*, **2011**, 40(10): 2332 ~ 2337
- 62 Yan J, Fan Z J, Wei T, Qie Z W, Wang S S, Zhang M L. *Mater. Sci. Eng., B*, **2008**, 151(2): 174 ~ 178
- 63 Ko J M, Kim K M. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, 114(2 ~ 3): 837 ~ 841
- 64 Jiang R R, Huang T, Tang Y, Liu J, Xue L G, Zhuang J H, Yu A H. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(27): 7173 ~ 7179
- 65 Chen S, Zhu J W, Wu X D, Han Q F, Wang X. *ACS Nano*, **2010**, 4(5): 2822 ~ 2830
- 66 Zhang J T, Jiang J W, Zhao X S. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(14): 6448 ~ 6454
- 67 Goodings E P. *Chem. Soc. Rev.*, **1976**, 5: 95 ~ 123
- 68 Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris J P. *J. Power Sources*, **1994**, 47(1 ~ 2): 89 ~ 107
- 69 Wang J, Xu Y L, Chen X, Du X F. *J. Power Sources*, **2007**, 163(2): 1120 ~ 1125
- 70 Osaka T, Momma T, Ito H, Scrosati B. *J. Power Sources*, **1997**, 68(2): 392 ~ 396
- 71 Wu Q F, He K X, Mi H Y, Xiao X G. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, 101(2 ~ 3): 367 ~ 371
- 72 Li J, Cui L, Zhang X G. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, 256(13): 4339 ~ 4343

- 73 Sharma R K , Rastogi A C , Desu S B. *Electrochim. Acta* , **2008** , 53(26) : 7690 ~ 7695
- 74 Yan J A , Khoo E , Sumboja A , Lee P S. *ACS Nano* , **2010** , 4(7) : 4247 ~ 4255
- 75 Qu Q T , Shi Y , Tian S , Chen Y H , Wu Y P , Holze R. *J. Power Sources* , **2009** , 194(2) : 1222 ~ 1225
- 76 Li Y , Xie H Q. *Ionics* , **2010** , 16(1) : 21 ~ 25
- 77 Machefaux E , Brousse T , Bélanger D , Guyomard D. *J. Power Sources* , **2007** , 165(2) : 651 ~ 655
- 78 Wen J G , Ruan X Y , Zhou Z T. *J. Phys. Chem. Solids* , **2009** , 70(5) : 816 ~ 820
- 79 Liu E H , Li W , Li J , Meng X Y , Ding R , Tan S T. *Mater. Res. Bull.* , **2009** , 44(5) : 1122 ~ 1126
- 80 Xue Y , Chen Y , Zhang M L , Yan Y D. *Int. J. Min. Met. Mater.* , **2009** , 16(1) : 112 ~ 118
- 81 Xue Y , Chen Y , Zhang M L. *Mater. Chem. Phys.* , **2008** , 110(2-3) : 486 ~ 489
- 82 Lee M T , Chang J K , Hsieh Y T , Tsai W T. *J. Power Sources* , **2008** , 185(2) : 1550 ~ 1556
- 83 Chang J K , Lee M T , Huang C H , Tsai W T. *Mater. Chem. Phys.* , **2008** , 108(1) : 124 ~ 131
- 84 Xue T , Xu C L , Zhao D D , Li X H , Li H. *J. Power Sources* , **2007** , 164(2) : 953 ~ 958
- 85 Nagarajan N , Humadi H , Zhitomirsky I. *Electrochim. Acta* , **2006** , 51(15) : 3039 ~ 3045
- 86 Nagarajan N , Cheong M , Zhitomirsky I. *Mater. Chem. Phys.* , **2007** , 103(1) : 47 ~ 53
- 87 Li J , Zhitomirsky I. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , **2009** , 348(1 ~ 3) : 248 ~ 253
- 88 Wang L , Omomo Y , Sakai N , Fukuda K , Nakai I , Ebina Y , Takada K , Watanabe M , Sasaki T. *Chem. Mater.* , **2003** , 15(15) : 2873 ~ 2878
- 89 Zhang X , Yang W , Evans D G. *J. Power Sources* , **2008** , 184(2) : 695 ~ 700
- 90 Reddy R N , Reddy R G. *J. Power Sources* , **2004** , 132(1 ~ 2) : 315 ~ 320
- 91 Xing W , Li F , Yan Z , Lu G Q. *J. Power Sources* , **2004** , 134(2) : 324 ~ 330
- 92 Xu M W , Zhao D D , Bao S J , Li H L. *J. Solid State Electrochem.* , **2007** , 11(8) : 1101 ~ 1107
- 93 Yu P , Zhang X , Chen Y , Ma Y W. *Mater. Lett.* , **2010** , 64(13) : 1480 ~ 1482
- 94 Xu M W , Jia W , Bao S J , Su Z , Dong B. *Electrochim. Acta* , **2010** , 55(18) : 5117 ~ 5122
- 95 Yuan C Z , Gao B , Su L , Zhang X. *J. Colloid Interface Sci.* , **2008** , 322(2) : 545 ~ 550
- 96 Subramanian V , Zhu H W , Wei B Q. *J. Power Sources* , **2006** , 159(1) : 361 ~ 364
- 97 Zhu G , Li H J , Deng L J , Liu Z H. *Mater. Lett.* , **2010** , 64(16) : 1763 ~ 1765
- 98 Fischer A E , Saunders M P , Pettigrew K A , Long J W. *J. Electrochem. Soc.* , **2008** , 155(3) : A246 ~ A252
- 99 Qu Q T , Zhang P , Wang B , Chen Y H , Tian S , Wu Y P , Holze R. *J. Phys. Chem. C* , **2009** , 113(31) : 14020 ~ 14027
- 100 Yuan J Q , Liu Z H , Qiao S F , Ma X R , Xu N C. *J. Power Sources* , **2009** , 189(2) : 1278 ~ 1283
- 101 Cottineau T , Toupin M , Delahaye T , Brousse T , Bélanger D. *Appl. Phys. A* , **2006** , 82(4) : 599 ~ 605
- 102 Roberts A J , Slade R C T. *Electrochim. Acta* , **2010** , 55(25) : 7460 ~ 7469

Research Progress on Manganese Dioxide Electrode Materials for Electrochemical Capacitors

LI Si-Heng^{1,2} , LIU Qing-He¹ , QI Li¹ , LU Le-Hui¹ , WANG Hong-Yu^{*1}

¹(State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry , Changchun Institute of Applied Chemistry ,
Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022 , China)

²(Graduate University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract Based on presenting the intrinsic characteristics of manganese dioxide electrode materials , the research progress of preparation and its application for electrochemical capacitor were introduced in this article. Moreover , the future development trend is prospected.

Keywords Electrochemical capacitors; Manganese dioxide; Electrode materials; Specific capacitance; Review

(Received 23 August 2011; accepted 10 October 2011)