

信息材料与应用技术丛书

二氧化锰基超级电容器： 原理及技术应用

张育新 刘晓英 董帆 / 著



科学出版社

信息材料与应用技术丛书

二氧化锰基超级电容器：原理 及技术应用

张育新 刘晓英 董帆 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书内容涉及超级电容器研究现状、氧化锰基电容器性能主要影响因素、二氧化锰电极材料的制备与应用等,重点介绍了不同形貌的二氧化锰与碳材料、导电聚合物、金属氧化物等复合结构电极材料的制备方法和相关性能。此外,还介绍了新近发展起来的微型电容器,内容涉及当前二氧化锰超级电容器最前沿的发展状况。

本书可作为储能材料、新能源材料等领域的科研工作者及相关技术人员的参考用书,也可作为材料科学与工程、新能源等专业高年级学生的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化锰基超级电容器:原理及技术应用/张育新,刘晓英,董帆著. —北京:科学出版社,2017.5

(信息材料与应用技术丛书)

ISBN 978-7-03-052304-4

I. ①二… II. ①张… ②刘… ③董… III. ①电容器—研究 IV. ①TM53

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第054279号

责任编辑:张展 黄明冀/责任校对:杨悦蕾 黄明冀
责任印制:罗科/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年5月第一版 开本:720×1000 1/16

2017年5月第一次印刷 印张:24

字数:485 000

定价:158.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

超级电容器比传统电容器具有更高的电容和能量密度，比电池具有更高的功率密度，具有广阔的应用前景。

过渡金属氧化物是超级电容器常用的电极材料之一，其电化学性能良好，不但有电极/电解液上电荷分离产生的双电层电容，还有由快速、高度可逆的化学吸附/脱附和氧化/还原反应产生的法拉第电容。其中二氧化锰 (MnO_2) 的储量丰富、价格低廉，不但电化学性能优良，而且对环境友好，近年来在超级电容器电极材料的研究中备受关注。

作者所在重庆大学材料科学与工程学院多维度自组装纳米结构课题组，在国内二氧化锰专家、陕西师范大学刘宗怀教授等的帮助和关心下，在超级电容器探索和研究中有所突破，并取得了若干新成果，特编著本书，以总结多年科研工作及当前世界二氧化锰最新科研成果，以飨读者。

本书内容涉及超级电容器研究现状、二氧化锰基电容器性能主要影响因素、二氧化锰电极材料的制备与应用等，重点介绍了不同形貌的二氧化锰与碳材料、导电聚合物、金属氧化物等的复合结构电极材料的制备方法和性能。此外，还介绍了新近发展起来的微型电容器，内容涉及当前二氧化锰超级电容器最前沿的发展状况。

本书最大的特点：①内容全面，简明扼要地介绍了二氧化锰自组装纳米结构在超级电容器的应用研究中诸多最新的科研成果，对二氧化锰基超电级电容器研究有重要的参考价值；②关注超级电容器领域的成果对未来人们生活的深远影响；③坚信储能材料科学将对其他学科的纵深发展提供有利支持。

本书由张育新编写第1章和第4章，刘晓英编写第2章和第3章，董帆编写第5章和第6章，最后由张育新审校定稿。刘晓莉、张燕、陈浩、王小、彭辉华、何怡、姜德彬、李敏、王恬、乐秋建、李凯霖、孙庆、肖玉、单乾元等研究生参与了文字和图片的整理工作。

谨以本书献给广大读者，期待本书能够为储能材料及相关领域科研工作者及学生们提供一些有益的帮助！由于水平有限，书中难免有疏漏或不妥之处，恳请广大读者批评指正。

目 录

1 绪言	1
1.1 超级电容器研究现状	1
1.2 超级电容器原理	5
1.3 超级电容器电极材料分类	6
1.4 氧化物超级电容器	8
1.5 二氧化锰的基本性质	8
1.6 二氧化锰晶型	9
1.7 锰资源现状及产业概述	11
1.8 锰电解产品	14
1.8.1 金属锰	14
1.8.2 二氧化锰	16
1.8.3 高锰酸钾	20
2 氧化锰基超级电容器的主要影响因素分析	22
2.1 晶型	22
2.2 形貌结构	25
2.3 导电性	26
2.4 负载量	27
2.5 电解质	27
2.5.1 电极界面电极-电解质模型	28
2.5.2 水系电解质	30
2.5.3 有机电解质	31
2.5.4 离子液体电解质	32
2.5.5 固态聚合物电解质	38
2.5.6 氧化还原电解质	38
2.5.7 自放电	39
2.5.8 产业化	40
参考文献	40
3 二氧化锰纳米结构电极材料的制备及应用	41
3.1 硬模板法	41

3.2	软模板法	60
3.3	无模板法	69
3.3.1	水热/溶剂热法	69
3.3.2	溶胶-凝胶法	84
3.3.3	微波法	90
3.3.4	电沉积法	102
3.3.5	电纺丝法	107
	参考文献	114
4	二氧化锰复合电极材料的制备及应用	120
4.1	二氧化锰-碳复合电极材料	120
4.1.1	二氧化锰-碳纳米管	120
4.1.2	二氧化锰-石墨烯	127
4.1.3	二氧化锰-多孔碳	132
4.1.4	介孔碳-MnO ₂ 复合纳米材料的结构表征	138
4.1.5	二氧化锰-碳纤维	145
4.1.6	二氧化锰-碳球	164
4.1.7	二氧化锰-碳气凝胶	171
4.2	二氧化锰-导电聚合物	179
4.2.1	二氧化锰-PANI	179
4.2.2	二氧化锰-PEDOT	186
4.2.3	二氧化锰-PPy	192
4.3	二氧化锰-导电金属	198
4.3.1	二氧化锰-贵金属 (Au, Ag)	199
4.3.2	二氧化锰-过渡金属	205
4.3.3	二氧化锰-泡沫镍	212
4.4	二氧化锰-金属氧化物/氢氧化物	220
4.4.1	MnO ₂ -Co ₃ O ₄	220
4.4.2	MnO ₂ -NiO/Ni(OH) ₂	225
4.4.3	NiO@MnO ₂ 核壳结构复合材料的制备、表征及电化学特性	226
4.4.4	MnO ₂ -TiO ₂	234
4.4.5	MnO ₂ -ZnO	242
4.4.6	刻蚀 CuO@MnO ₂ 核壳结构制备 MnO ₂ 纳米管及其电化学性能研究	248
4.5	二氧化锰-其他过渡族氧化物	266
4.5.1	MnO ₂ -SnO ₂	267

4.5.2	MnO ₂ -CuO	276
4.5.3	(BiO) ₂ CO ₃ @MnO ₂ 复合材料的制备及电化学性能研究	286
4.5.4	Bi ₂ O ₃ @MnO ₂ 复合材料的制备及电化学性能研究	294
4.6	二氧化锰-双金属氧化物/氢氧化物	302
4.6.1	MnO ₂ -CuCo ₂ O ₄	303
4.6.2	MnO ₂ -Co ₂ AlO ₄	311
4.6.3	MnO ₂ -NiCo ₂ O ₄	320
4.6.4	MnO ₂ -ZnAl-LDO	330
4.6.5	MnO ₂ @CoAl-LDH	335
	参考文献	343
5	二氧化锰微型电容器	361
5.1	石墨烯/二氧化锰微型超级电容器	362
5.2	镍/二氧化锰微型超级电容器	364
5.2.1	镍/二氧化锰电极制备	364
5.2.2	结果与讨论	365
5.3	二氧化锰/导电聚合物/碳纳米管微型超级电容器	366
	参考文献	369
6	总结及展望	370
	索引	373

1 绪 言

1.1 超级电容器研究现状

随着全球变暖、生态环境逐渐恶化且资源日益贫乏，人类更加关注太阳能、风能等清洁可再生的新能源。但是，可再生能源本身的特性决定了这些发电的方式和电能输出往往受到季节、气象和地域条件的影响，具有明显的不连续性和不稳定性，如太阳能可以在晴天发电，而在阴天和晚上就无法工作，风能发电也同样受到时间和气象的影响。同时，可再生能源产出电能的波动性大、可调节性差的问题都对其大规模应用与推广产生了很多负面的效应。因此，高效储能技术已被认为是支撑可再生能源普及与推广应用的战略性技术，受到世界各国科研工作者及政府的高度关注。

目前，已经研究开发的镍氢电池、镍镉电池、锂离子电池等二次电池虽然具有较高的能量密度，但其功率密度低、充电速率慢及循环寿命短的缺点都极大地限制了其应用领域。传统铝、钽物理电容器虽然具有快速充放电、电压窗口宽、功率密度高等优良特性，但其低能量密度已经不能满足日益增长的储能要求。超级电容器（又称电化学电容器）是介于传统物理电容器和电池之间的一种新型储能元件。超级电容器与传统物理电容器相比具有更高的能量密度，更能适应高储能要求的应用领域，同时具有比电池更高的功率密度和循环寿命，其使用寿命可达 10 万次以上。此外，与镍氢电池和锂离子电池相比，超级电容器快速充放电性能优异，可以互补应用在电动汽车快速启动及爬坡阶段的场合。更重要的是，超级电容器还具有能量转化效率高、对环境无污染、使用安全等特点，适用于多种电子产品及混合电动车系统的辅助电源。目前世界各国在超级电容器的电极材料及应用领域都进行了大量的研究与开发。其中美国、日本、俄罗斯等国家投入大量资金和精力建立专业管理机构及制定超级电容器发展计划的举措都积极推动了超级电容器的研发与实际应用的发展。随着我国成为世界第一大汽车生产和消费国，石油消费快速增长和环境问题的日益恶化，超级电容器作为新储能元件，在可持续发展的战略上更加凸显了其推广应用的重大意义。为了实现节能减排的战略目标，国家已明确把新能源汽车（包括纯电动汽车、燃料电池汽车）作为我国未来的发展战略。因此，超级电容器作为绿色新能源储能装置的研究顺应了当前新能源发展的开发需求，在降低能源消耗和环境保护方面发挥着至关重要的作用，

具有较高的理论和实际应用价值。

超级电容器是利用电极/溶液界面形成的双电层或电极表面发生的二维或准二维法拉第反应来储存电荷的。最早的电容器装置是莱顿瓶，于 1746 年由荷兰 Leyden 地区的 Dean Kleist 和 Kamin 及波罗的海沿岸 Pomerania 地区的 Musschenbroek 等几乎在同一时期发明。通过对莱顿瓶的研究，人们发现电荷可以储存在两个分离的表面上。早期的莱顿瓶是一个装有酸性电解液的玻璃瓶，瓶表面覆有金属层，电解液由导体连出，电解液和金属层分别作为分离的表面，而玻璃作为介电材料，组成电容器。后来改进的电容器都以金属箱作电极，真空、空气甚至玻璃、云母、聚苯乙烯膜等作介电材料。

超级电容器的研究起源于 Helmholtz 在 1879 年提出的双电层理论，但是几十年后，双电层结构才应用于电容器元件储存能量。1957 年，Becker 发现可以将电荷存储在充满水性电解液的多孔碳电极的界面层中，从而存储电能。他在世界上首次提出将较小的电容器用作储能元件并申请专利，该专利涉及的充电双层电容能产生于所有的固体/电解质界面，如金属、半导体和胶体表面，也包括两种难混合电解质溶液间的相界面上。在 Becker 作出的研究之后，1969 年，位于美国俄亥俄州克利夫兰市的 Sohio 公司系统研究了非水溶剂的双层电容，与水溶液相比，他们的体系可以提供更高的工作电压。随后，1957~1981 年，Conway 与 Craig 开发的“赝电容”体系在超级电容器研究中崭露头角。到了 20 世纪 90 年代，在混合动力电动汽车发展的背景下，超级电容器开始越来越为人所知。1989 年，美国能源部启动超级电容器发展计划，1998~2003 年和 2003 年之后被分别定义为短期目标和长期目标。超级电容器之所以能够引起相当大的关注可以用图 1.1 来

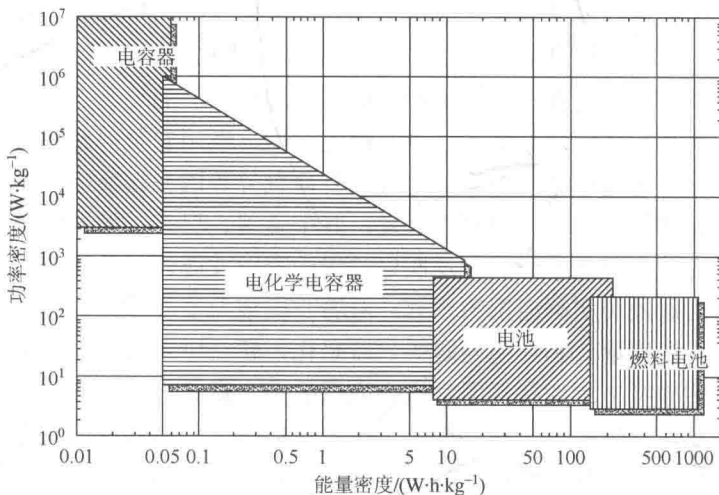


图 1.1 几种典型能量存储及转换装置的性能比较

直观地说明,图中以 Ragone plot 列出了几种在能量密度和功率密度方面典型的能量存储及转换装置。超级电容器弥补了电池和传统电容器如电解电容器、金属化薄膜电容器在能量密度及功率密度方面的缺点,比功率上超级电容器更是超出了几个数量级。电池和低温燃料电池属于典型的低功率装置,而超级电容器可以在很低的能量密度下达到 $106\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的功率密度。此外,相比电池,超级电容器具有超长的循环寿命,因为它几乎没有化学电荷转移反应或者说小到可以忽略。

如今超级电容器用途广泛,如用作起重装置的电力平衡电源,可提供超大电流的电力;用作车辆启动电源,启动效率和可靠性都比传统的蓄电池高,可以全部或部分替代传统的蓄电池;用作车辆的牵引能源可以生产电动汽车、替代传统的内燃机、改造现有的无轨电车;用在军事上可保证坦克车、装甲车等战车的顺利启动(尤其是在寒冷的冬季),也可作为激光武器的脉冲能源,此外还可用于其他机电设备的储能能源。

正因为超级电容器能以其优异的特性扬长避短,具有比传统的化学电池更加广泛的用途,世界各国特别是西方发达国家都不遗余力地对超级电容器进行研究与开发。其中美国、日本、俄罗斯等国家不仅在研发生产上走在前面,而且还建立了专门的国家管理机构,如美国的 USABC、日本的 SUN、俄罗斯的 REVA 等,制定国家发展计划,由国家投入巨资和大量人力,积极推进。就超级电容器技术水平而言,俄罗斯走在世界前面,其产品已经进行商业化生产和应用,并被第 17 届国际电动车年会(EVS-17)评为最先进产品,日本、德国、法国、英国、澳大利亚等国家也奋起直追,各国推广应用超级电容器的领域已相当广泛。在我国推广使用超级电容器,能够减少石油消耗,减轻对石油进口的依赖,有利于国家石油安全,能有效地解决城市尾气污染和铅酸电池污染问题,有利于解决战车的低温启动问题。如今,国内主要有 10 余家企业正在进行超级电容器的研发。

2007 年 1 月 16 日,美国得克萨斯州一家名为 EESstor 的研制电动汽车储能装置的公司打破沉默,对外宣告了他们“里程碑”式的成果,他们的自动生产线已经由独立的第三方分析验收,其产品的关键物质钽钛酸盐粉末已经完成了最初的纯化,纯度达到了 99.9994%。这一技术一旦进入成熟的工业生产,他们所研制的新型超级电容器动力系统将替代包括从电动汽车到笔记本电脑的一切电化学电池。EESstor 开发的超级电容器,由于钽钛酸盐有足够的纯度,存储能量的能力大大提高。而且,由于它不是化学电池,而是一种固体状态的能量储存系统,不会出现锂电池那种过热甚至爆炸的危险,没有安全隐患。这一发明的意义相当重大,该突破不仅从根本上改变了电动车在交通运输中的位置,也将改进诸如风能、太阳能等间歇性能源的利用性能,增进了电网的效率和稳定性,满足人们能源安全的需求,减少对石油的依赖。显然,该突破也对下一代锂电池的研制者造成威胁。

在超级电容器的发展历程中，广大科研工作者使用了多种名称描述这种储能装置，如金电容器、电化学电容器、超级电容器等，由于超级电容器在结构和制备工艺上与电池有许多相近之处，所以有研究者将混合型电容器称为“高功率电池”。

超级电容器的结构与电池相似，正负极两片电极都与电解液相互接触，同时其所产生的电化学电容是由活性物质材料与电解液离子之间发生可逆的法拉第反应或化学吸脱附反应所引起的。但超级电容器的充放电特性与电池有着显著的区别，它的电势线性变化，对应的响应电流是恒定的，并具有高度的动力学可逆性。超级电容器作为一种新型储能元件，与传统的电容器及二次电池相比，具有诸多独特的优点。表 1.1 详细列出了超级电容器与各种电池的性能比较。

表 1.1 超级电容器与各种电池的性能比较

	铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池	超级电容器
功率密度/(W·kg ⁻¹)	≤40	≤300	60~70	100~120	500~2000
能量密度/(W·h·kg ⁻¹)	28~36	20~40	45~70	≤130	5000~15000
工作温度/℃	-40~40	-40~40	-40~20	-20~60	-40~70
充放电次数/次	<500	500~1000	1000~3000	1000~2000	≥100000
充电时间/min	60~1200	90~360	90~240	90~240	0.5~15
环境污染	大	大	较小	小	很小

由表 1.1 可知，与传统电容器和二次电池相比，超级电容器具有以下优点：

(1) 高功率密度和高能量密度。超级电容器不仅在电极/溶液界面可以实现电荷的储存和传递，还可以在电化学活性材料内部进行，正因为如此，超级电容器的输出功率密度可以达到 500~2000W·kg⁻¹，远高于传统电池的功率密度。此外，与传统常规电容器相比，超级电容器能量密度要大 10~1000 倍，可以达到 10W·h·kg⁻¹ 以上。

(2) 充放电速度快。超级电容器采用大电流密度充电，整个充电过程只需要几十秒到几分钟，比传统蓄电池充电速率快几十倍。

(3) 循环寿命长。超级电容器使用过程中的电化学可逆性高，电化学活性材料破坏小，循环使用次数能达到 500000 次，具有比传统电池更高的循环寿命。

(4) 工作温度范围宽。与一般电池工作温度 (-20~60℃) 相比，超级电容器可以在 -40~70℃ 正常工作。而且超级电容器容量随温度下降而发生的衰减减小，具

有良好的低温工作能力。

(5) 漏电流极小, 储存寿命长。超级电容器充电后的储存电能过程中不会发生电化学反应, 只存在微弱的漏电电流。同时超级电容器具有很长的自身寿命和循环寿命, 即使几年不用仍可保留原有的性能指标。

(6) 安全性高。超级电容器使用过程中基本免维护而且所使用的电极材料安全无毒, 对环境污染小, 是新型的绿色环保储能装置。

(7) 耐高压、容量大。超级电容器组件进行串联或并联后可以组装成耐高压、大容量的超级电容器, 满足不同领域电子器件的需求。因此, 开展对超级电容器的理论研究和实际应用方面的探索具有非常重要的实际意义。

1.2 超级电容器原理

超级电容器主要由正负极、集流体、电解质、隔膜和封装材料几部分组成。集流体可以降低超级电容器的内阻, 对超级电容器的性能有着重要的影响。集流体的选择与电解液体系相关, 对于碱性电解液和中性电解液一般选用金属镍基集流体, 对于酸性电解液则使用金属钛, 而对于有机电解液可以使用较为便宜的金属铝。此外, 超级电容器的性能还与电极材料、电解液组成及电极制备工艺都有很重要的关系。其中, 电极活性材料的性能直接决定电容器电容大小, 电解质的分解电压决定了超级电容器体系的工作电压, 电极制备工艺则影响超级电容器体系的稳定性。

超级电容器是通过在电化学固液界面上形成的双电层存储电能, 电解液中正极和负极离子电荷聚集在固态电极内, 并且在电极表面补偿电子电荷, 双电层的厚度取决于电解质浓度和离子尺寸, 为 $5\sim 10\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=1\times 10^{-10}\text{m}$), 在浓电解质溶液中, 光滑电极的双电层电容为 $10\sim 20\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这个值可以由公式 (1.1) 估算:

$$C/A=\epsilon_0\cdot\epsilon_r/d \quad (1.1)$$

假设在双电层中水的相对介电常数 ϵ_r 为 10, 双电层的厚度为 d , 表面积为 A , 相应的电化学双电层中的电场强度是非常高的, 由此估计其值可以达到 $106\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而传统的电容器的总电容普遍为 pF 和 mF 量级。为了得到更高的电容, 可通过具有极大内部有效表面积的多孔电极增加其表面积。图 1.2 为超级电容器的结构示意图。在电解质中活性电极材料通过多孔分离器隔开, 电压降也能从中看出。当给定一个超级电容器规格, 应该说明电容值是对应于单电极还是整个电容器。这样的电容器所能存储的最大能量可以用公式 (1.2) 表示:

$$W=1/2C\cdot U_0^2 \quad (1.2)$$

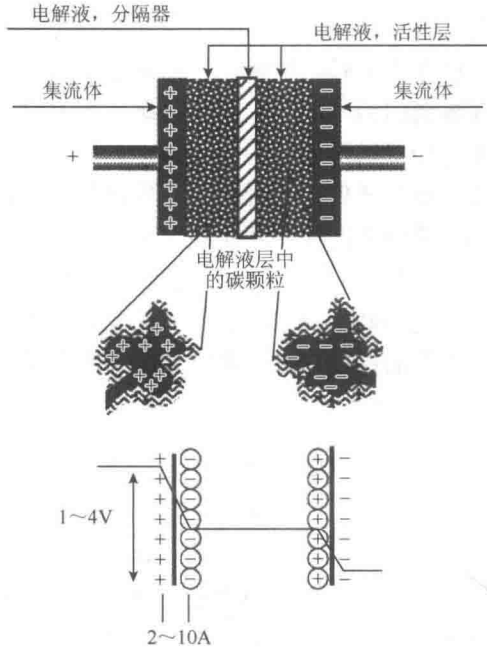


图 1.2 超级电容器结构

液态电解质中槽电压 U_0 为 1V 时，活性材料能量密度可以达到 $3.5\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在典型的有机电解质中，槽电压为 2.3V 时活性材料能量密度可以达到约 $18\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这些值比常见电池所能达到的值低，但远远高于传统的电容器。需要说明的是上述值的大小取决于双层电容、电极材料的比表面积、孔隙的润湿性及标称电池电压。

1.3 超级电容器电极材料分类

超级电容器根据储能机理可以分为两类，即双电层电容器和法拉第赝电容器。双电层电容器的储能过程属于物理储能，主要是通过电极和电解质界面间的双电层来存储电荷；而法拉第赝电容器则主要利用电化学活性材料发生的氧化还原反应而产生电容。此外，超级电容器还可以根据正负极电极材料种类来划分，可以分为对称型超级电容器和非对称型超级电容器，正负极材料的储能机理相同或相似的称为对称型超级电容器，正负极材料不同的称为非对称超级电容器。非对称超级电容器是将双电层电容器和法拉第赝电容器两者的电极材料结合起来组成的一种超级电容器。在非对称超级电容器中，一极通过双电层来存储能量，另外一极通过产生法拉第赝电容来存储和转化能量。

1. 双电层电容器 (electric double layer capacitor)

双电层电容器是在双电层理论的基础上建立的,通过界面双电层来储存电荷。双电层理论最早是在 19 世纪由 Helmholtz 首先提出来的,这个理论阐述了在电极/电解液两相边界的溶液侧富集的离子与电极上电荷电性相反的离子,形成的两个平行电荷层组成双电层,它们之间的距离为电解质溶液离子的半径,这个模型被称为 Helmholtz 双电层模型,之后 Gony、Chapman、Stern 等对该模型进行了修改和完善。双电层电容器的电极材料一般为高比表面积的材料,如活性炭、碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、石墨烯等。

如图 1.3 所示为双电层电容器充放电过程的原理图。当电容器充电时,正极吸附电解液中的负电荷,而负极吸附正电荷,在正负极界面处各形成一个双电层,总容量相当于两个电容器的串联,而且每个双电层的正负电荷之间以极短的间隙排列,所以电容量很大;当电容器放电时,正负电极上吸附的电荷开始脱离极板,回到电解液中,而极板存储的电荷则通过外电路释放。

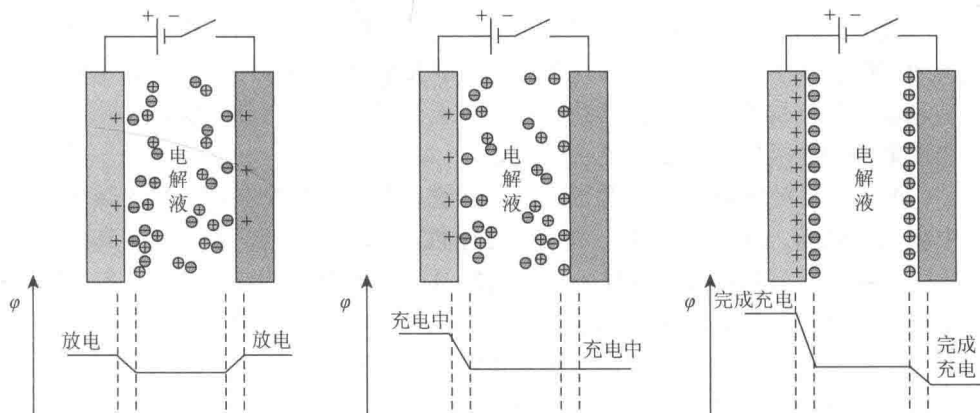


图 1.3 双电层电容器充放电过程的原理图

2. 法拉第赝电容器 (pseudo-capacitor)

法拉第赝电容又称法拉第准电容。它是指电化学活性材料在电极表面或体相中发生高度可逆的化学吸附或氧化还原反应而产生的电容。法拉第赝电容不仅在电极表面产生,而且可在整个电极内部产生,因此具有比双电层电容更高的能量密度。在电极面积相同的情况下,法拉第赝电容量可以达到双电层电容量的 10~100 倍。目前赝电容电极材料主要为一些金属氧化物和导电聚合物。

3. 混合型电容器 (hybrid capacitor)

为了更进一步提高超级电容器的能量密度,近年来又开发出一种新型的电容器——混合型电容器。混合型电容器是在双电层电容器和法拉第赝电容器的基础上制成的,主要是通过不同种类的电极材料作为正负极而组成的一种非对称的电容器。在混合型电容器中,其中一极产生双电层电容,另外一个电极产生法拉第赝电容,因此其电化学性能兼具双电层电容器和法拉第赝电容器的特点,具有充放电速度快、功率密度高、内阻小、循环寿命长等优点。目前正在研究开发的有碳氧化镍及碳/二氧化锰等混合型电容器。

1.4 氧化物超级电容器

对于超级电容器来说,影响其电化学性能最关键的因素是电极材料,电极材料的优劣决定着超级电容器性能的好坏。金属氧化物由于具有高能量密度、高比电容和极好的可逆性,而被广泛作为超级电容器的电极材料。

金属氧化物电极材料是利用电极表面或体相内部的活性材料与电解液离子发生的高度可逆的氧化还原反应而产生电容。在金属氧化物电极材料中,由于电化学反应同时在电极表面和电极内部发生,其能量密度和功率密度都得到了很大的提高。金属氧化物产生的法拉第赝电容远大于碳材料的双电层电容,因此金属氧化物逐渐成为电极材料研究的热点。

(1) 贵金属氧化物。RuO₂等贵金属氧化物是金属氧化物在超级电容器电极材料中应用的先驱。RuO₂具有电导率高且化学性质稳定的特点,同时具有高的比电容和能量密度。虽然贵金属氧化物电极材料具有高比电容的特点,但其昂贵的价格和毒性都极大地限制了其实际应用与推广。

(2) 廉价金属氧化物。廉价金属氧化物由于具有价格低廉且比电容高的特点逐渐成为现在研究者们更为关注的研究方向。目前过渡金属氧化物,如NiO、MnO₂、Co₃O₄等纳米金属氧化物在制备超级电容器的电极材料研究中最为广泛。

目前,金属氧化物电极材料的研究重点主要集中在:①探索不同制备方法得到比表面积大的电极材料;②贵金属氧化物与廉价金属氧化物的复合材料制备;③寻找成本更低的材料替代贵金属的使用。金属氧化物在制备超级电容器的电极材料研究中最为广泛。

1.5 二氧化锰的基本性质

二氧化锰为黑色无定形粉末或黑色斜方晶体,是锰最稳定的氧化物,经常出

现于软锰矿及锰结核中。其熔点为 535°C ，相对于水的密度为 5.03，不溶于水，不溶于硝酸。二氧化锰是一种两性氧化物，存在对应的 BaMnO_3 或 SrMnO_3 这样的钙钛矿结构形式的盐（通过熔碱体系中的化合反应得到），也存在四氯化锰。二氧化锰遇还原剂时，表现为氧化性。如把二氧化锰置于氢气流中加热至 1400K 得到氧化锰；把二氧化锰放在氨气流中加热，得到棕黑色的三氧化二锰；二氧化锰与浓盐酸反应，则得到氯化锰、氯气和水。二氧化锰遇强氧化剂时，还表现为还原性。如把二氧化锰、碳酸钾和硝酸钾或氯酸钾混合熔融，把熔体溶于水冷却可得六价锰的化合物锰酸钾，其在酸件介质中是一种强氧化剂。

在超级电容器电极材料中，由于 MnO_2 价格低廉、储量大、理论比电容高（ $\sim 1370\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、毒性低等优点得到广泛研究。1999 年，Lee 和 Goodenough 首先使用多孔 $\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在中性 KCl 电解液中制成了潜在超级电容器电极，获得了约 $200\text{g}\cdot\text{F}^{-1}$ 的比电容值。为了提高以 MnO_2 为基础的电极的比电容，人们研究多种方法合成纳米 MnO_2 基电极，其具有新型多孔结构、大孔隙体积和高比表面积。到现在，锰氧化物的各种结构已经被制备出来，包括纳米片、纳米球、纳米花、纳米线/棒、薄片、纳米管等形态，它们的电化学性能也得到研究。 MnO_2 基电极材料颗粒尺寸、形貌、晶型均可控，具有高比表面积及良好的导电性，这对提高电容、能量密度和循环稳定性是很重要的。另一个改善 MnO_2 基电极材料性能的有效途径是用导电性更强的材料如多孔金属基、导电陶瓷、碳纳米管/纤维/球、石墨烯等作支撑设计合成复合结构。最近，一个新兴热点方法是合成多元 MnO_2 基混合氧化物，利用各组分特征的协同作用来提高其性能。

1.6 二氧化锰晶型

虽然锰氧化物的结构种类繁多，存在 5 种主晶和 30 余种次晶，但其一级结构单元都为锰氧八面体 MnO_6 ，由 1 个锰原子和 6 个氧原子形成六方密堆积结构和立方密堆积结构。这些密堆积结构中存在四面体和八面体空穴。其晶体结构大体上可分为三大类：一维隧道结构、二维层状结构和三维网状结构。

1. 一维隧道结构

一维隧道结构中的二氧化锰是共用八面体棱，链中有 1~3 个八面体，通过与邻近的链共用角顶相连，并且沿着某一晶轴方向延伸，从而在网状结构中形成不同孔径的一维隧道，它们的大小取决于共用棱八面体链的宽度。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 就是典型的一维隧道结构，如图 1.4 和图 1.5 所示。

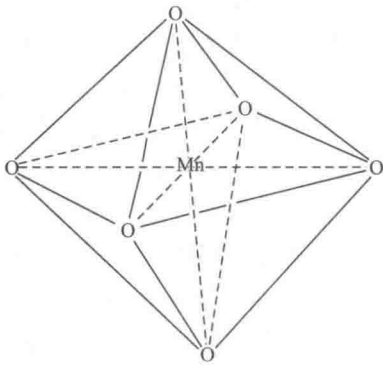


图 1.4 MnO₂ 的基本结构单元 (MnO₆)

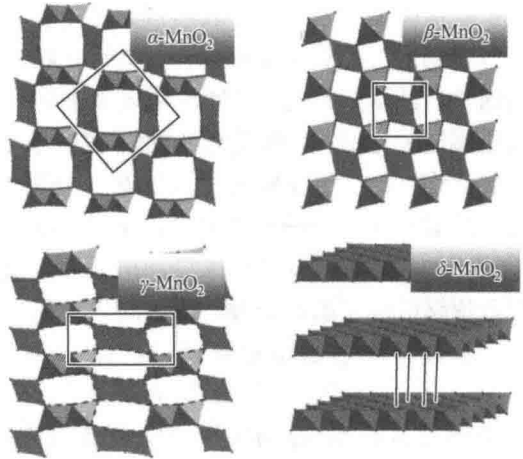


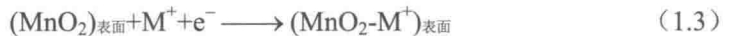
图 1.5 MnO₂ 的晶体结构

2. 二维层状结构

二维层状结构 MnO₂ 的典型代表是 δ -MnO₂ 和水钠锰矿。氧原子呈六方紧密堆积排列，锰原子占据八面体中空穴的位置，MnO₆ 八面体通过共边或共角形成二维无限层，层间由水分子、钠离子或其他金属离子填充，从而在垂直于层面的方向上，出现空层和填充层的交替。而在层结构上，每隔六个 MnO₆ 有一个空位，整个八面体层带负电荷，与填充在层间的阳离子形成静电作用，从而保持层状结构的稳定。

3. 三维网状结构

三维网状结构是由一维隧道结构纵横相连形成的互通网状通道结构。其典型代表是 λ -MnO₂，属于尖晶石结构。这种结构中氧原子呈立方密堆积形式排列，由四面体位和八面体位共面形成三维离子通道，电子和离子可以在其间自由地嵌入和脱出，因而具有优良的电化学性能。MnO₂ 在作为电极材料时，其锰原子在充放电过程中由 +3 价变换到 +4 价，再由 +4 价变回到 +3 价，其理论比电容高达 1370F·g⁻¹。主要作用机理有两种：一种是基于表面的离子吸附与分离：



另一种是基于金属阳离子在 MnO₂ 材料内部的嵌入和脱出：



第一种储能机理基于 MnO₂ 的高比表面积，第二种储能机理基于二氧化锰的有效孔道。在这里对金属阳离子有一定的要求，金属阳离子的水合半径应当小于 MnO₂ 的孔道半径。这两种储能机理同时存在于二氧化锰电极材料中。