

# MnO<sub>2</sub>-碳复合材料在超级电容器中的应用研究进展

王 宝 姚龙辉 岳红彦\* 高 鑫 林轩宇

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘 要** 碳材料具有低成本、结构多样性以及相对稳定的电化学性能等优点,是构建三维自支撑电极材料的首选基底材料。二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)因具有高理论比容量、低成本、自然资源丰富和环境友好等特点,作为超级电容器电极材料备受科研人员关注。介绍了 MnO<sub>2</sub>-活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)、碳纤维(CF)和石墨烯(GR)复合电极的研究进展,并对 MnO<sub>2</sub>-碳复合电极材料发展趋势进行了展望。

**关键词** 超级电容器, MnO<sub>2</sub>, 碳, 复合材料

## Research progress of MnO<sub>2</sub>-carbon composite in supercapacitor

Wang Bao Yao Longhui Yue Hongyan Gao Xin Lin Xuanyu

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,  
Harbin 150040)

**Abstract** Carbon-based materials have particularly received increasing attention owing to their low cost, structural diversity and relatively inert electrochemistry. It was preferred basement materials to building three-dimensional self-supporting electrode. MnO<sub>2</sub> with high theoretical specific capacity, low cost, abundant natural resources and friend environment, has been paid great attention as the supercapacitor electrode materials. The research progress of MnO<sub>2</sub>-AC, CNT, CF and GR as composites electrode in the supercapacitor were introduced. The development trend of composites electrode was also prospected.

**Key words** supercapacitor, MnO<sub>2</sub>, carbon, composite

随着煤、石油等不可再生能源的日益枯竭,环境污染越来越严重,人类对清洁能源的需求越来越迫切,与风能、太阳能相比电化学储能系统因其连续、可靠的性能备受科研人员青睐。电化学储能系统主要包括可充电电池、超级电容器和燃料电池,其中超级电容器的功率密度比可充电电池高 1—2 个数量级,能量密度比传统电容器更大。超级电容器具有功率密度高(>10kW/kg)、充放电速度快和使用寿命长(>50000 次)等优点,有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。按照储能机理的不同,超级电容器分为双电层电容和法拉第赝电容两种类型<sup>[3-4]</sup>。双电层电荷存储是依靠电解液离子在活性材料表面的可逆吸附实现的。双电层电容器的比容量与电极材料和电解液的有效接触面积成正比。因此,工业应用中大比表面积(500~3000m<sup>2</sup>/g)高孔隙度碳材料是此种电极

材料的典型代表<sup>[5-8]</sup>。然而,双电层电容因为相对低的比表面积造成能量密度有限(通常<10Wh/kg),相比之下,通过电极表面电活性物质与电解液之间快速的法拉第反应储存的电容明显高于双电层。过渡金属氧化物,如氧化钌(RuO<sub>2</sub>)、二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)、一氧化镍(NiO)和氧化钴(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)等是典型的赝电容电极活性材料<sup>[9-10]</sup>。其中, MnO<sub>2</sub>, 具有理论比容量高、成本低、自然资源丰富和环境友好等优良特性,是最有发展前途的高能量密度超级电容器电极活性材料<sup>[11]</sup>。笔者综述了 MnO<sub>2</sub>-活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)、碳纤维(CF)和石墨烯(GR)碳复合材料在超级电容中的最新研究进展。

## 1 MnO<sub>2</sub>-碳材料复合研究进展

MnO<sub>2</sub> 是一种极具潜力的超级电容器用电极

**基金项目:**教育部留学回国人员科技活动择优资助项目(2015192);黑龙江省自然科学基金(LC2015020);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12541120);哈尔滨理工大学青年拔尖人才培养计划(201306)

**作者简介:**王宝(1991-),男,硕士,研究方向为纳米材料在生物医学中的应用。

**联系人:**岳红彦(1978-),男,博士,教授,研究方向为新型能源存储材料和纳米材料在生物医学中的应用。

材料,但其较差的电导率和复杂多变的结构形貌限制了其电化学性能的发挥。碳材料拥有非常出色的化学和物理性能,如在酸碱溶液中化学性质稳定、具有高电导率和大的比表面积等优良特性。近年来,以碳材料为导电基底缩短了电子和离子的扩散路径,以及提高  $\text{MnO}_2$  电化学性能的研究取得了重要进展。

### 1.1 $\text{MnO}_2$ -AC

AC 是一种具有高度发达的孔隙结构和极大内比表面积的人工炭材料制品,因具有比表面积大、化学稳定性高、导电性好、制备简单及价格低廉等优点,一直是制造超级电容器电极的首选材料。

Bao 等<sup>[12]</sup>以 T 恤纺织品为前驱体,制得比容量达 26.1~70.2F/g 的 AC 导电基底,随后通过电化学沉积方法在其表面生长了纳米花状  $\text{MnO}_2$ ,比容量几乎比 AC 提高了 3 倍达到 269.5F/g,循环 1000 次以后内阻仅由 7.3 $\Omega$  变为 8.5 $\Omega$ 。Cheng 等<sup>[13]</sup>以商业碳纸为原料,浓硫酸和重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )混合溶液为活化剂制得具有良好电化学性能的 AC 纸,采用阳极电化学沉积在其表面生长了均匀分布厚 20~30nm 的  $\text{MnO}_2$  条带,面积比容量高达 378.5mF/cm<sup>2</sup>,且内阻较小不足 3 $\Omega$ 。Kim 等<sup>[14]</sup>首先在 250℃ 条件下对 AC 进行热处理来增强氧化官能团活性位点,随后通过化学共沉淀法在 AC 表面生长了锥状的  $\text{MnO}_2$ ,10mV/s 扫描速率下比容量达到 271.5F/g,而且电极内阻小于 1.5 $\Omega$ 。

AC 与  $\text{MnO}_2$  复合电极材料研究日渐成熟,但是 AC 比表面积利用率较低,不利于  $\text{MnO}_2$  的附着等。此外,AC 导电性较差,影响电容器的能量密度和功率密度。因此,开发孔径分布合理、导电性高和具有特殊表面化学性质、与电解液相匹配的 AC 基底,使得  $\text{MnO}_2$  的形貌可控均匀分布是研究的重点。

### 1.2 $\text{MnO}_2$ -CNT

CNT 具有独特的中空结构、良好的电导性、高比表面积和适合电解质离子迁移的孔隙等优异的性能和结构特点,因此其作为电极材料可以显著提高超级电容器的功率特性,被认为是理想的超级电容器电极材料,成为近年来的研究热点。

Li 等<sup>[15]</sup>首先以钛铂作为模板在其表面电沉积氧化锌纳米线阵列,随后进行表面包碳的方法设计和制备了碳纳米管阵列(CNTA)导电基底结构。又采用阳极电沉积的方法生长了  $\text{MnO}_2$ ,最后去除模板获得  $\text{MnO}_2$ /CNTA 复合电极材料。空心 CNTA

结构不仅提高了  $\text{MnO}_2$  的负载量,而且促进了电子和离子的快速传递。使得电极材料的倍率性能得到显著提高,5mV/s 扫描速率下比容量高达 793F/g,循环 5000 次之后电容保有率达 97%。

Zhang 等<sup>[16]</sup>首先采用化学气相沉积方法直接在钛铂表面生长了 CNTA,随后以 CNTA 为导电基底在其表面电泳沉积花状  $\text{MnO}_2$ 。CNTA 直接与集电器钛箔相连为电子传输提供了更加便捷快速的通道, $\text{MnO}_2$  纳米花状结构具有很高比表面积缩短了离子的扩散路径,提高了  $\text{MnO}_2$  的利用率。

以 CNT 作为导电基底制备电极最大的挑战是  $\text{MnO}_2$  在其表面的均匀分布。这主要依赖合成方法的选择,水热、辐照和回流等辅助技术对改善  $\text{MnO}_2$  的负载量控制其形貌有重要积极的作用。

### 1.3 $\text{MnO}_2$ -CF

CF 也叫碳布或碳纸,是由超细纤维组成。大部分情况下,CF 是由聚合物静电纺丝后经过碳化制得的。CF 作为负载  $\text{MnO}_2$  的主要优势在电导率高、多孔隙结构以及很好的机械弹性。这些优点不仅能促进电解液的渗透和快速的电子传导,而且也很容易加工应用在可穿戴和便携式设备上。

Wu 等<sup>[17]</sup>通过电化学沉积的方法在 CF 表面合成了一种间隔排列直径 20nm 纤维针状  $\text{MnO}_2$ ,其在 25mV/s 的扫描速率比容量达到 432F/g。Luo 等<sup>[18]</sup>在一个中性溶液环境下直接在 CF 表面水热合成出有序的  $\text{MnO}_2$  晶须阵列,该晶须主要由高孔隙长度 3~5 $\mu\text{m}$  直径 500nm 超薄纳米片构成,该形貌拥有很高的比表面积达到 55.7m<sup>2</sup>/g。在 0.1A/g 电流密度下, $\text{MnO}_2$  的比容量达到 274.1F/g,而且循环 5000 次之后容量只减少 5%。然而,在 1A/g 的电流密度下其比容量却减小为 54F/g。主要原因是沉积的  $\text{MnO}_2$  层较厚和稠密,限制了在高电流密度下的反应动力学特性。为了保证高负载量下  $\text{MnO}_2$  电容性能的充分发挥,Bordjiba 等<sup>[19]</sup>首先将 CF 纸置于在活化后的 CNT 溶液中,形成 CNTs/CF 多级鳞片结构基底,然后采用直接还原高锰酸根离子的方法生长  $\text{MnO}_2$ 。与比容量为 125F/g 的  $\text{MnO}_2$ /CF 复合电极相比  $\text{MnO}_2$ /CNTs/CF 复合电极显示出高达 322F/g 的比容量。这主要是添加 CNTs 保证了快速的电荷转移,并且保证了高负载量下  $\text{MnO}_2$  没有大量的团聚。由于 CF 表面的疏水性, $\text{MnO}_2$ /CNT 在其表面不是均匀分布,最终导致倍率性能一般。

## 1.4 $\text{MnO}_2$ -GR

GR 具有比表面积高和电导率卓著等显著优点。这使得 GR 不像其他碳材料要依赖孔隙的分布来提高比容量,同时其优异的机械强度和柔韧性在组装成宏观结构方面具有明显优势。GR 自支撑纸具有非常好的机械刚度和强度,是理想的负载  $\text{MnO}_2$  导电基底。此种混合结构具有优异的电化学性能得益于以下几点:(1)高导电 GR 提供了快速的电子转移通道,并且电解液润湿性较好;(2)  $\text{MnO}_2$  与 GR 紧密的界面结合确保了电极材料低的接触电阻和短的离子运输间距<sup>[20-24]</sup>。

Li 等<sup>[21]</sup>通过简单的三个步骤制备了独立自支撑柔性  $\text{MnO}_2$ /GR 纳米复合纸电极,在高  $\text{MnO}_2$  负载量下,比容量达到了 256F/g。然而,倍率性能和循环稳定性不是很理想,主要因为还原氧化石墨烯(RGO)的电导率较低。为了提高  $\text{MnO}_2$ /GR 电极的电导率, Kim 等<sup>[24]</sup>采用直接浸渍法制备了 CNT 插层 GR,随后进行化学共沉淀制备出负载  $\text{MnO}_2$  的三元复合纸。化学改性的 CNT 既提高了电导率也增加了有效面积。组装成的超级电容器在 10mV/s 扫描速率下比容量高达 367F/g,而且充放电循环 1000 次后容量只有 15.4% 的衰减。Cheng 等<sup>[25]</sup>采用真空过滤的方法制备了高柔韧性、高强度的 GR/ $\text{MnO}_2$ /CNT 薄膜超级电容器电极。与以往不同的是,实现了 CNT 和 GR 的协同效应。GR 为  $\text{MnO}_2$  直接生长提供了高的比表面积,而 CNT 既保证了机械强度又使导电性提高。CNT 均匀分散在  $\text{MnO}_2$ /GR 基体中,并且复合薄膜显示出柔韧性的特点,薄膜的高导电结构促进电荷的输运效率,赋予薄膜很高的电化学活性,拥有更高的比容量。

在 GR 表面原位生长制备  $\text{MnO}_2$  复合纸性能是有限的,因为  $\text{MnO}_2$  的包覆导致碳-碳导电网络的破坏造成电极的电导率下降。为了解决这个问题, Dong 等<sup>[22]</sup>制得三维高导电的泡沫 GR,随后通过水热法在其表面生长了纳米花状  $\text{MnO}_2$ 。此种结构具有大比表面积( $670\text{m}^2/\text{g}$ )和高的电导率促进了  $\text{MnO}_2$  的电化学反应,在 0.2A/g 条件下纳米复合材料的比容量为 560F/g。He 等<sup>[23]</sup>报道了柔性、轻量级的( $0.75\text{mg}/\text{cm}^2$ )、超薄( $< 200\text{nm}$ )、多孔( $392\text{m}^2/\text{g}$ )和高电导率( $55\text{S}/\text{cm}$ )的三维 GR 网。网状结构很好的充当了活性物质负载的骨架并且电沉积了负载量  $9.8\text{mg}/\text{cm}^2$  的纳米  $\text{MnO}_2$ ,在 2mV/s 扫秒速率下面积比容量高达  $1.42\text{F}/\text{cm}^2$ ,此外组装的柔性装置循环 5000 次之后电容维持在初始值的

81.2%。这些重要的性能对轻量化可穿戴能量储存装置的设计和制备具有重要意义。

## 2 展望

通过近年来超级电容器电极材料的研究成果可以看出,  $\text{MnO}_2$  电极材料导电性差限制了其商业应用,改进和优化主要有两个方向:(1)自身结构形貌的控制,结合  $\text{MnO}_2$  结构、形貌与电容性能之间的关系,指导新材料体系设计;(2)材料复合化,与一些导电性好的碳材料复合,利用不同材料间的协同作用,通过不同材料间的复合、掺杂等方式,制备高导电的基底来改善电极材料的电化学性能。

## 参考文献

- [1] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 37-50.
- [2] And M W, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4245-4270.
- [3] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [4] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(1): 797-828.
- [5] Wang F, Xiao S, Hou Y, et al. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors[J]. RSC Advances, 2013, 3(3): 13059-13084.
- [6] Ji H, Zhao X, Qiao Z, et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors [J]. Nature Communications, 2014, 5(2): 3317-3323.
- [7] Zhang L L, Gu Y, Zhao X S. Advanced porous carbon electrodes for electrochemical capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(33): 9395-9408.
- [8] Béguin F, Presser V, Balducci A, et al. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2014, 26(14): 2219-2252.
- [9] Zhi M, Xiang C, Li J, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review [J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 72-88.
- [10] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [11] Xu C, Kang F, Li B, et al. Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors[J]. Journal of Materials Research, 2011, 25(8): 1421-1432.
- [12] Bao L H, Li X D. Towards textile energy storage from cotton T-shirts[J]. Advanced Materials, 2012, 24(24): 3246-3252.