第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200001

超长纳米线状 MnOOH 电极材料的制备及其电化学性能

成晓玲，黄露茵，胡 凯，陈豪森

(广东工业大学轻工化工学院，广州 510006)

摘 要：以 $KMnO_4$ 和醋酸铵为原料，无需额外的模板剂，采用简单水热法制备超长纳米线状 MnOOH，利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析，循环伏安法、恒流充放电法和电化学阻抗法对合成样品进行表征。结果表明：MnOOH 纳米线的长度在 10 μm 以上，直径约为 20 nm，在电流密度为 1 A/g 时，比电容为 285 F/g；在电流密度为 10 A/g 时，4 000 次充放电循环后电容保持率达 96.2%；MnOOH 纳米线材料可以形成出色的电子传输通道，表现出较为优异的超电容性能，作为超级电容器的电极材料具有广阔的应用前景。

关键词：碱式氧化锰；水热法；电化学性能；超级电容器
中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1859–06
网络出版时间：2020–09–18



Preparation and Electrochemical Performance of Ultra-long MnOOH Nanowires

CHENG Xiaoling, *HUANG Luyin*, *HU Kai*, *CHEN Haosen*
(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Ultra-long MnOOH nanowire was prepared by a simple hydrothermal process using $KMnO_4$ and ammonium acetate without additional template agents. MnOOH sample was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, amperometry, constant current charge/discharge characterization and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the length of MnOOH nanowires is more than 10 μm, and the diameter is approximately 20 nm. The specific capacitance is 285 F/g at current density of 1 A/g in 1.0 mol/L Na_2SO_4 electrolyte, and it can still keep a good cycling stability after 4 000 cycles. The post-capacitance retention rate reaches 96.2%. The MnOOH nanowire as an electrode material has an excellent electron transmission channel, exhibiting a superior ultracapacitor performance, which can have broad application prospects as an electrode material for supercapacitors.

Keywords: manganese oxyhydroxide; hydrothermal method; electrochemical performance; supercapacitor

羟基氧化锰(MnOOH)在电化学、电镀[1]、钠电池[2]、锂电池[3–4]、锂空电池[5–7]、超级电容器[8–10]等领域中得到了广泛的应用。近年来，一维羟基氧化锰表现出独特的性能。特别是与 MnO_2 相比，羟基氧化锰具有更好的电导率(10^{-4}~10^{-5} S/cm)及倍率性能(162.4 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$)。在电池储能领域达到 2 000 mA/g 和 Coulomb 效率(87%)。同时，它还可以用作锰尖晶石和其他锰氧化物的前体。据报道，水热法[11]、液相沉淀法[12]、回流法[13]、热分解法[14]和其他方法[15]都可以合成具有多种形态的羟基氧化锰，例如，纳米棒[11]，纳米片[8]，纳米线[16]，六角星形[11]结构。然而尚未有报道使用高锰酸钾和乙酸铵为原料合成羟基氧化锰超长纳米线。

通过简单的水热反应合成了一维超长羟基氧化锰纳米线，所制得的纳米线的长度为 10~15 μm，直径约为 20 nm，长径比大于 500。通过抽滤和干燥操作，MnOOH 纳米线产物的收率达到 90%以上。发现高浓度的乙酸铵有助于形成单一的 MnOOH 晶

收稿日期：2020–01–01。　修订日期：2020–04–10。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51678160)。
第一作者：黄露茵(1993—)，女，硕士研究生。
通信作者：成晓玲(1963—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–01–01.　**Revised date:** 2020–04–10.
First author: HUANG Luyin (1993–), female, Master candidate.
E-mail: huangluyin@126.com
Correspondent author: CHENG Xiaoling (1963–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: ggcxl@163.com

体，从电化学性能测试的结果来看，超长 MnOOH 纳米线可以形成优良的电子传输通道，具有优良的电化学性能。

1 实验

1.1 MnOOH 材料的制备

将 1 mmol $KMnO_4$、1.65 mmol CH_3COONH_4 依次溶解在 30 mL 去离子水中，形成均匀的紫红色溶液，并磁力搅拌 30 min，然后将溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中，180 ℃水热反应 24 h。反应完冷却至室温后，将黑色产物在离心机中用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次，然后在 60 ℃的真空烘箱中干燥 12 h，得到黑褐色粉末样品。

1.2 工作电极的制备

1) 以高纯度泡沫镍片(1.5 cm×1 cm，厚为 1.0 mm)用作集流体，泡沫镍片在稀盐酸，丙酮和乙醇中分别超声 15 min，去除表面的有机杂质和氧化物，然后用蒸馏水清洗，60 ℃干燥后称取质量，记为 m_1=54.35 mg。

2) 将活性材料、科琴黑、聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 混合，滴加适量的 NMP (N-甲基吡咯烷酮)，在研钵中研磨成匀浆。

3) 将所得浆料均匀涂布在预处理好的泡沫镍片上(涂覆面积 1.0 cm^2)，在 70 ℃真空干燥 12 h，然后在 8 MPa 下加压 1 min 后获得工作电极后称重，记为 m_2=50.70 mg，可得活性物质负载量为 $0.8(m_1–m_2)$=2.92 mg。

1.3 材料表征

制备的样品通过透射电子显微镜(TEM，HT7700，日本日立)，扫描电子显微镜(SEM，SU8010，日本日立)，X 射线衍射仪(XRD，D8 ADVANCE，德国布鲁克，Cu-K_α 射线)，热重分析仪(TGA，STA449F5，Netzsch，德国)进行表征。采用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站(CHI-660D 型)进行了恒流充放电、循环伏安性能和交流阻抗测试。电解液为 1.0 mol/L Na_2SO_4 溶液，工作电极为负载活性材料的泡沫镍片，辅助电极为铂片电极(1 cm×1 cm)，参比电极为 Ag/AgCl 电极。循环伏安测试条件为：扫描速率分别为 5、10、20、50、100 mV/s。恒流充放电测试条件为：电压区间 –0.2~0.8 V，电流密度 0.5、1、2、5、10 A/g。交流阻抗测试条件：频率 0.01 Hz~100 kHz，振幅为 5 mV。循环稳定性是影响超级电容器使用的另一个重要因素，为此，对所制备的 MnOOH 材料进行了循环稳定性测试，测试条件：电流密度 10 A/g，连续循环 4 000 次。所有电化学实验均在(25±2) ℃进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 MNOOH 纳米线的 XRD 谱。从图 1 可以看出，制备的 MnOOH 样品在 26.15°、33.96°、37.18°、38.86°、51.22°、55.55°、63.43°和 65.60°处有较强的特征衍射峰，产物的所有衍射峰均与单斜晶 γ-MnOOH (JCPDS 74-1632)的标准衍射峰一致，分别对应碱式氧化锰结构 γ-MnOOH (JCPDS 74-1632)的($\bar{1}11$)、($\bar{1}02$)、(200)、(021)、(220)、(031)、($\bar{3}21$)和(230)晶面，晶胞常数 a=0.530 0 nm，b=0.527 8 nm，c=0.530 7 nm，空间基团为 $P21/c$ (14)，未观察到较强的杂质吸收峰，表明该产品纯度高，$KMnO_4$ 可以完全通过高温水热合成可以转化为 MnOOH。($\bar{1}11$)吸收峰窄且锋利，表明产物具有较好的结晶度。

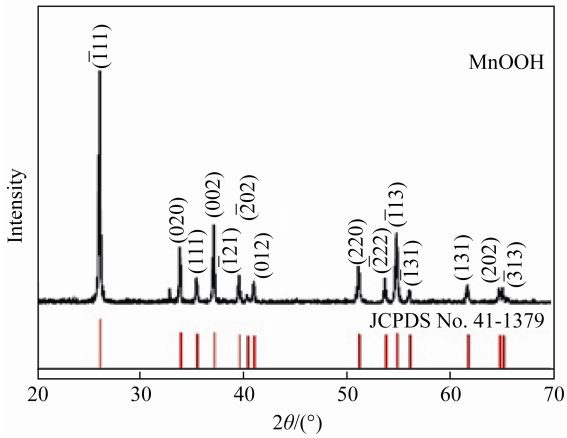


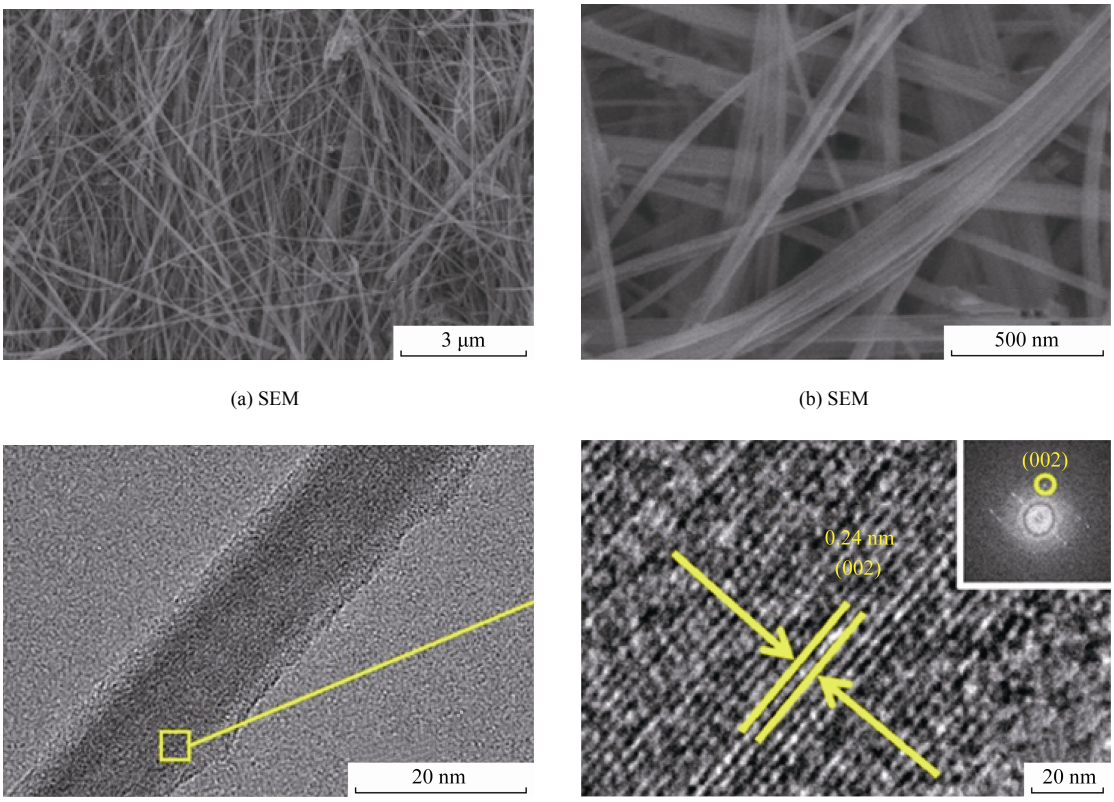
图 1 MnOOH 纳米线的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MnOOH nanowires

图 2 为典型的 MnOOH 纳米线的 SEM 照片。可以看出，MnOOH 纳米线的长度为 10 μm 左右，直径在 20 nm 左右，MnOH 纳米线表面平整光滑，有少量纳米片与纳米线聚集在一起。图 2d 为图 2c 中以方框圈出部分的高分辨照片，测量可得此处的晶面间距为 0.24 nm，对应着 MnOOH 的(002)晶面可以看出 MnOOH 为多晶结构。纳米线状可以增加活性材料与电解液之间的接触面积，从而提高材料的电化学性能。

MnOOH 的 TGA 与 DSC 曲线如图 3 所示。

MnOOH 在 250 ℃至 280 ℃间开始分解为 MnO_2。在 550 ℃和 600 ℃之间，MnO_2 分解，释放出氧气并转变成 Mn_2O_3。但因为分解温度低于 800 ℃，Mn_2O_3 并不能进一步分解为 Mn_3O_4，所以在 TGA 曲线中并不能看到有明显的质量变化[17]。这些变化对应的质量损失为 1.22%和 7.83%，与理论值相近，可以判断，该分解模式是典型的空气氛围中的 MnOOH 分解。



(a) SEM　　(b) SEM

(c) TEM　　(d) HRTEM

图 2　MnOOH 纳米线的 SEM 照片、TEM 照片和 HETEM 照片

Fig. 2　SEM, TEM and HRTEM images of the MnOOH nanowires

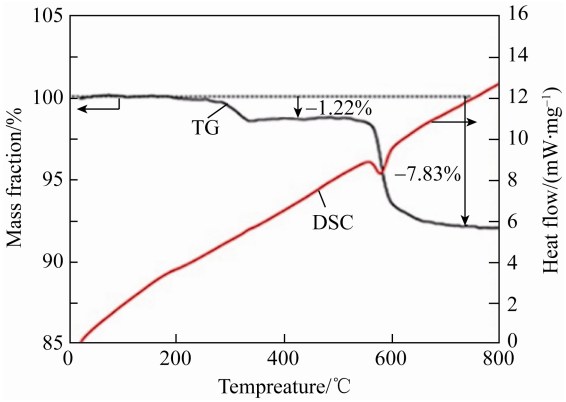


图 3　MnOOH 纳米线的 TG 曲线和 DSC 曲线

Fig. 3　TG and DSC curves of MnOOH nanowires

2.2　电化学性能分析

图 4a 为 MnOOH 材料的循环伏安曲线(CV)。可以看出，曲线的形状均为类矩形，而且在较大扫描速度下没有较大变形，这表明 MnOOH 材料的 Faraday 反应过程具有较好的可逆性[18]。不同扫描速率下 MnOOH 材料的倍率性能曲线如图 4b 所示。扫描速率为 5 mV/s 时，MnOOH 的比电容可达 250.7 F/g；当扫描速率增加到 10、20、50 mV/s 和 100 mV/s，比电容降至 230.3、211.0、181.5 F/g 和 154.3 F/g，比电容下降受到电解离子扩散和迁移的约束。

图 4c 为 MnOOH 纳米材料的在不同的电流密度的充放电曲线(GCD)，电流密度从 0.5 A/g 到 10 A/g。可以看出，各曲线具有高度对称性，说明材料具有良好的充放电效率和可逆的氧化还原性能。经计算，MnOOH 电极的在电流密度为 0.5 A/g 时电容量为 343.7 F/g。不同电流密度下 MnOOH 电极的比电容如图 4d 所示。可以看到，当充放电流密度增大时，比电容虽然有下降，但下降幅度不算很大，与 0.5 A/g 时的比电容相比，当充放电流密度增大 10 倍即 5 A/g 时，电极的比电容值仍然达到 196.0 F/g (比电容保

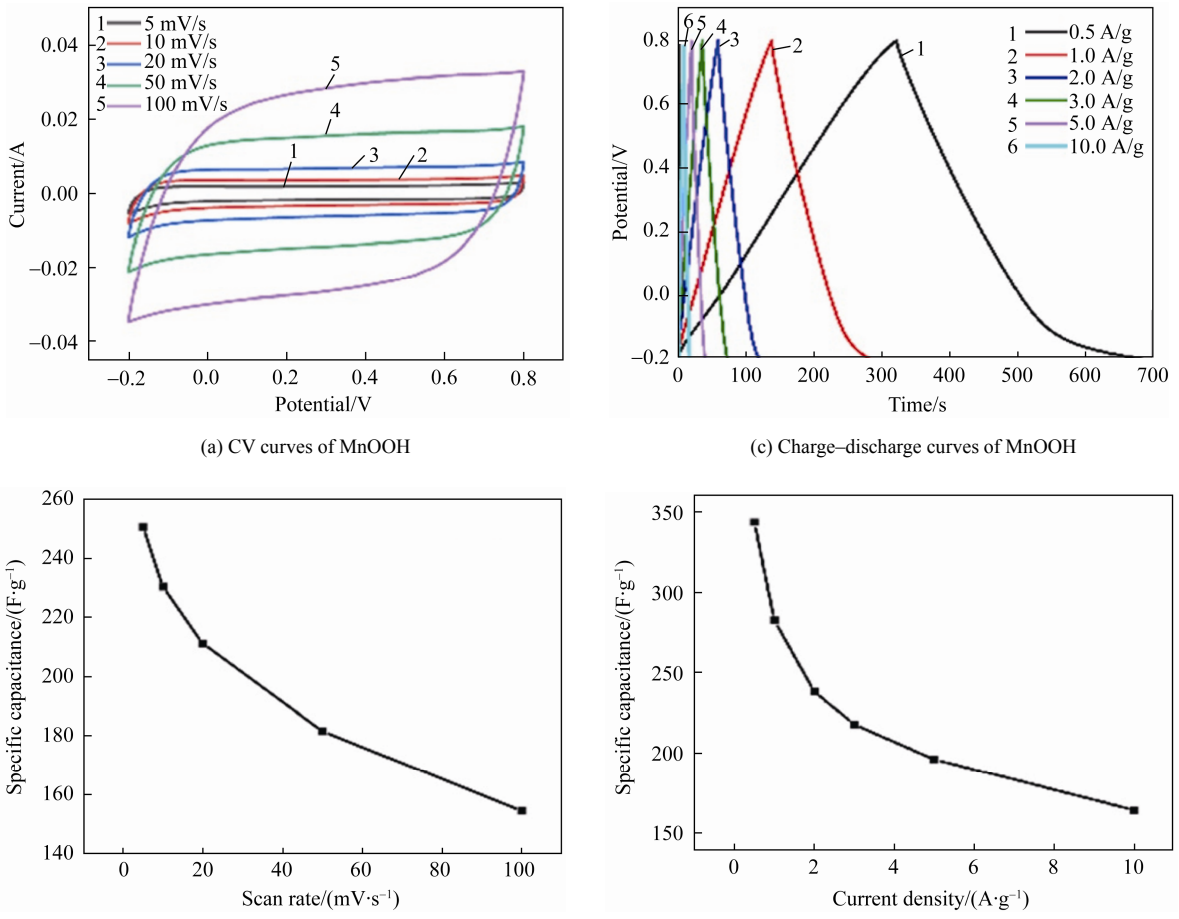
持率为 57.02%)，电流密度为 1、2、10 A/g 条件下的比电容分别为 282.6，238.4 F/g 和 164.0 F/g。

电解液接近中性时，MnOOH 的充放电过程中，在电极表面/近表面上经历的快速可逆的 Faraday 反应产生赝电容，该 Faraday 反应是其主要的储能机理，其速率受电解液离子的嵌入和脱嵌控制。电极表面和内部发生的 Faraday 反应主要是 MnOOH 的吸脱附电解液离子过程，该电化学反应机制涉及 Mn^{3+}/Mn^{2+}电子对的转变：

$$MnOOH + xe^- + xNa^+ \leftrightarrow Na_xMnOOH$$

图 5 为 MnOOH 电极的稳定性曲线，记录并计算比电容的变化情况。在扫描初始时存在一个比电容上升的过程，在开始的 1 000 次循环中，比电容从 160 F/g 上升到 174 F/g，随后在 1 800 次循环附近比电容上升至最高值 190 F/g，与初始值相比增加了 18.75%，其主要原因为电极活化。在 4 000 次循环后比电容仍能保持在 96.2% (153.9 F/g)，表明了 MnOOH 材料具有较好的循环稳定性，从该结果可以推测 MnOOH 的纳米线结构对电化学性能有积极的影响。超长纳米线状 MnOOH 材料可以缩短电子扩散距离，提供了电子传输的通道，通过它们的内部通道可以有效地为电解质耗尽的区域补充电解液离子。

交流阻抗曲线由位于高频区的半圆弧和位于低频区的直线共同组成，高频区半圆弧代表电极与电解液界面的电化学阻抗，反映的是电荷转移被限制的过程，圆弧直径越小说明阻抗数值越小；位于低频区的直线，代表了电极材料的扩散电阻，电化学电容的曲线斜率越大，扩散电阻越小[19]。拟合时等效电图如图 6 右上小图所示，等效电路是由恒定相元件 CPE，电解液电阻 R_s，电荷转移电阻 R_{ct} 和构造的 Warburg 扩散电阻 W 组成，并由此来拟合 EIS 数据。由图 6 可以看出高频区半圆弧直径较小，材料的电荷转移电阻较小，由等效电路拟合计算出的



(a) CV curves of MnOOH

(c) Charge–discharge curves of MnOOH

(b) Specific capacitances at various scan rates

(d) Specific capacitances at various current density

图 4 MnOOH 样品的电容性能曲线

Fig. 4 Electrochemical performances of MnOOH

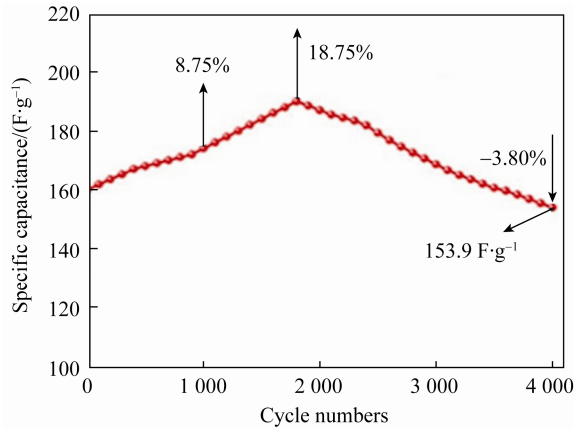


图 5　MnOOH 材料的循环稳定性曲线
Fig. 5　Cycle performance of all the samples

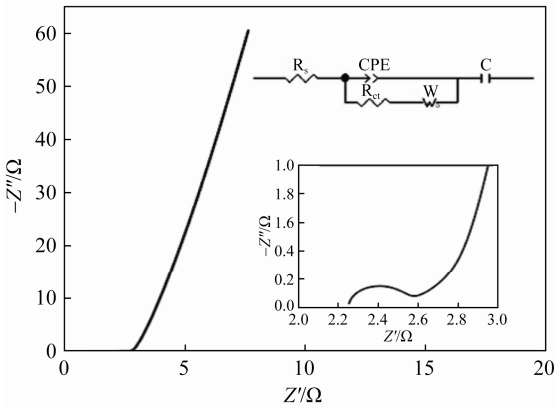


图 6　MnOOH 材料的交流阻抗曲线
Fig. 6　Electrochemical impedance spectra of MnOOH

电荷转移电阻 R_{ct} 约为 0.26 Ω，电解液电阻 R_s 为 2.25 Ω。低频区直线的斜率较大，可以知道 MnOOH 纳米线材料扩散电阻较小，电解液离子可以在活性材料中扩散更快，具有良好的电容特性[20]。比电容有待提高、循环稳定性需要提升。

3　结论

采用简单水热反应合成了一维超长羟基氧化锰纳米线。MnOOH 材料在电流密度为 0.5 A/g 时，放电比容量达 343.7 F/g，循环 4 000 次后仍能保持 96.2%的比电容。由于制备方法简单，且具有较高的比容量，良好的循环性能和倍率性能，因此，MnOOH 纳米线是一种颇具发展潜力的超级电容器电极材料。

参考文献:

[1]　HU Chichang, CHANG Kuohsin, WU Yungtai, et al. Pulse deposition of large area, patterned manganese oxide nanowires in variable aspect ratios without templates[J]. Electrochem Commun, 2008, 10(11): 1792−1796.

[2]　SHAO Lianyi, ZHAO Qing, CHEN Jun. MnOOH nanorods as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2017, 53(16): 2435−2438.

[3]　WU Yue, YUE Kaiqiang, WANG Yuanxin, et al. Controlled synthesis of MnOOH multilayer nanowires as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Mater Charact, 2016, 118: 405−410.

[4]　LOU Xiaoming, WU Xiaozhen, ZHANG Youxiang. A study about γ-MnOOH nanowires as anode materials for rechargeable Li-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2013, 550:185−189.

[5]　KIM Gil-Pyo, LIM Dongwook, PARK Inyeong, et al. RuO_2 nanoparticles decorated MnOOH/C as effective bifunctional electrocatalysts for lithium-air battery cathodes with long-cycling stability[J]. J Power Sources, 2016, 324: 687−693.

[6]　ZHANG Ming, XU Qiang, SANG Lin, et al. A novel monoclinic manganite/multi-walled carbon nanotubes composite as a cathode material of lithium-air batteries[J]. Chin Sci Bull, 2014, 59(24): 2973−2979.

[7]　HU Chichang, LIAO Shicyuan, CHANG Kuohsin, et al. Electrochemical characterization of MnOOH–carbon nanocomposite cathodes for metal-air batteries: Impacts of dispersion and interfacial contact[J]. J Power Sources, 2010, 195(21): 7259−7263.

[8]　SUN Jianqing, LI Wenyao, ZHANG Bingjie, et al. 3D core/shell hierarchies of MnOOH ultrathin nanosheets grown on NiO nanosheet arrays for high-performance supercapacitors[J]. Nano Energy, 2014, 4: 56−64.

[9]　MEI Jun, ZHANG Long. Novel MnOOH-graphene nanocomposites: Preparation, characterization and electrochemical properties for supercapacitors[J]. J Solid State Chem, 2015, 221: 178−183.

[10]　HUA Xu, MAO Changjie, CHEN Jingshuai, et al. Facile synthesis of new-type MnOOH/NiAl-layered double hydroxide nanocomposite for high-performance supercapacitor[J]. J Alloys Compd, 2019, 777: 749−758.

[11]　YANG Xing, ZHOU Haiyan, LV Jing, et al. Hydrothermal etching preparation and growth process of γ-MnOOH with novel hexagram morphology[J]. Solid State Sciences, 2015, 42: 30−36.

[12]　PENG X, ICHINOSE I. Green-chemical synthesis of ultrathin β-MnOOH nanofibers for separation membranes[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(11): 2080−2087.

[13]　CRISOSTOMO V M B，NGALA J K，ALIA S，et al．New synthetic route, characterization, and electrocatalytic activity of nanosized manganite[J]. Chem Mater, 2007, 19(7): 1832−1839．

[14]　NAJAFPOUR M M, MOSTAFALU R, KABOUDIN B. Nano-sized Mn_3O_4 and β-MnOOH from the decomposition of β-cyclodextrin-Mn:1. synthesis and characterization[J]. J Photoch Photobiol B，2015, 152:

106−111.

[15] LOBINSKY A A, TOLSTOY V P. Synthesis of γ-MnOOH nanorods by successive ionic layer deposition method and their capacitive performance[J]. J Energy Chem, 2017, 26(3): 336−339

[16] LI Zhongchun, BAO Hongling, MIAO Xiaoyu, et al. A facile route to growth of γ-MnOOH nanorods and electrochemical capacitance properties[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 357(2): 286−291.

[17] BAYOUDH A, ETTEYEB N, KOSSAI R. Hydrothermal synthesis, characterization and electrochemical properties of γ-MnOOH nanobelts[J]. Ceram Int, 2015, 41(9): 12273−12279.

[18] MENG Shujuan, MO Zunli, LI Zhenliang, et al. Binder-free electrodes based on Mn_3O_4/γ-MnOOH composites on carbon cloth for supercapacitor application[J]. J Solid State Chem, 2019, 274: 134−141.

[19] LI Zhongchun, GU Aijun, ZHOU Quanfa. Facile hydrothermal synthesis of MnOOH nanorods and their application[J]. Rare Metal Mater Eng, 2016, 45(4): 863−868.

[20] XU Guorong, MIN Xiangping, CHEN Qiulian, et al. Sonochemical synthesis of a Mn_3O_4/MnOOH nanocomposite for electrochemical energy storage[J]. J Alloys Compd, 2017, 69: 1018−1023.