

文章编号: 1000-324X(2005)03-0529-08

超级电容器氧化锰电极材料的研究进展

张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 胡永达

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘 要: 氧化锰资源广泛、价格低廉、环境友善、电化学性能良好, 有着较好的应用前景, 已成为优良的超级电容器电极材料。本文简要介绍了超级电容器氧化锰粉末电极和薄膜电极的特点和制备工艺, 综述了合成氧化锰的各种制备技术及其取得的进展和存在的主要问题, 并分析了通过掺杂和复合来提高氧化锰电极比容量和导电性的思路和解决方案。

关 键 词: 超级电容器; 氧化锰; 电极材料; 制备技术

中图分类号: TM 53 **文献标识码:** A

1 引言

超级电容器 (Supercapacitor) 又称超大容量电容器 (Ultracapacitor) 或电化学电容器 (Electrochemical Capacitor, EC), 是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件。与传统的电容器相比, 超级电容器具有更高的比电容量, 可存储的比电容量为传统电容器的十倍以上; 与电池相比, 具有更高的比功率, 可瞬间释放特大电流, 具有充电时间短、充电效率高、循环使用寿命长、无记忆效应以及基本无需维护等特点。它填补了传统电容器和电池这两类储能元件之间的空白, 在移动通讯、信息技术、工业领域、消费电子、电动汽车、航空航天和国防科技等方面具有极其重要和广阔的应用前景^[1~4], 已成为世界各国研究的热点。各国纷纷制定近期目标和远景发展计划, 将其列为重点战略研究对象。

根据储能机理的不同, 超级电容器可以分为双电层电容器和赝电容电容器。双电层电容器是利用电极和电解质之间形成的界面双电层电容来存储能量, 其电极通常采用具有高比表面积的多孔炭材料^[5]; 而赝电容, 是指在电极表面或体相中的二维或准二维空间上, 电活性物质进行欠电位沉积, 使其发生快速、可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应, 从而产生比双电层电容更高的比容量, 其电极材料主要是金属氧化物和导电聚合物。金属氧化物基电容器目前研究最为成功的主要是氧化钨/ H_2SO_4 水溶液体系^[6]。但是, 氧化钨价格昂贵, 不易实现商品化, 而且, 其相应的电解质(硫酸)对环境不友好, 对集流体的要求较高, 从而限制了它的使用。不少研究者正在积极寻找用廉价的过渡金属氧化物及其他化合物材料来替代氧化钨, 主要集中在对氧化镍、氧化钴和氧化锰等体系的研究上。其中氧化镍^[7,8]和氧化钴^[9,10]的比容量可达200~300 F/g, 但是它们的电位窗口相对较窄(约0.5V), 能量密度较低。氧化锰则是另一种受到重视的过渡金属氧化物电极材料。

收稿日期: 2004-04-21, 收到修改稿日期: 2004-05-24

基金项目: 厦门信达电子股份有限公司博士后流动站基金

作者简介: 张治安(1975-), 男, 博士研究生。E-mail: zhianzhang@sina.com

氧化锰资源广泛、价格低廉、环境友善、具有多种氧化价态,广泛地应用于电池电极材料^[11~13]和氧化催化剂材料^[14]上。用于超级电容器的氧化锰电极材料已经取得了很大进展。研究者目前正在研究多种方法制备具有良好电容特性的超级电容器氧化锰电极。氧化锰用作超级电容器的电极主要归结为两类,一类为制备氧化锰粉末电极,另一类为制备氧化锰薄膜电极。不同的制备方法可获得不同形貌结构的氧化锰,不同结构的氧化锰在超级电容器中所具有的电化学性能差别也很大。本文将详细介绍氧化锰基超级电容器的研究状况,特别阐述和分析两类氧化锰电极的制备工艺,氧化锰电极材料的不同合成方法以及改善电容特性和导电性的方法,希望能为氧化锰超级电容器的研究提供一些参考。

2 氧化锰电极的制备

2.1 粉末电极

氧化锰粉末电极的制备工艺如图1所示,将制备的氧化锰电极材料、导电剂(石墨、乙炔炭黑、导电炭黑等)、添加剂进行均匀混合,加入一定的粘结剂,进行和浆处理,制成预成型件;然后,将预成型件和集流体进行键合,再进行压制,干燥成型即可制得电极片。目前粉末电极研究的重点是制备具有高比电容、高活性的氧化锰粉末。粉末电极的制备相对较复杂,但技术相对较成熟。

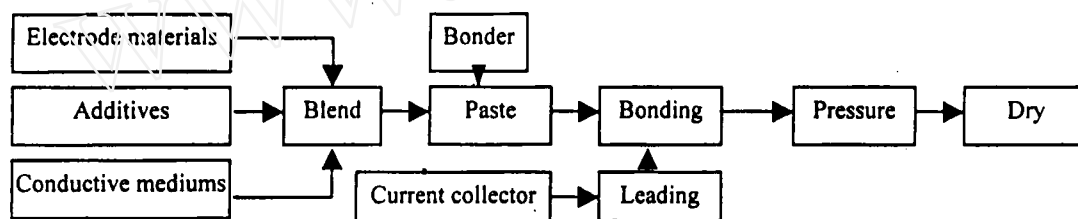


图1 氧化锰粉末电极的制备工艺

Fig. 1 Processing flow chart for preparing manganese oxide powder electrode

以下为超级电容器用氧化锰粉末的几种制备方法。

2.1.1 液相沉淀法

液相沉淀法是液相化学反应合成金属氧化物常用的方法,在实验室和工业界均容易实现。Lee和Goodenough^[15]将一定浓度的 KMnO_4 溶液和醋酸锰溶液混合,强烈搅拌一定时间后,再洗涤、干燥,通过液相化学共沉淀法制得无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其化学反应式为: $\text{Mn(VII)} + 1.5\text{Mn(II)} = 2.5\text{Mn(IV)}$,所制备粉末的BET比表面积达 $303\text{m}^2/\text{g}$ 。将 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末、乙炔炭黑和粘结剂按70:25:5的质量比混合,在一定压力下将其压制在Ti集流体上制成氧化锰电极。通过对 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在水系 2mol/L KCl溶液中的电化学行为进行研究,发现在 $-0.2 \sim +1.0\text{V}$ (vs SCE)之间,电极具有优良的电容行为,在此电位范围内,氧化锰在中性电解液中具有较高的比电容,比容量达到 200F/g 。

闪星^[16]等人将 KMnO_4 与 MnSO_4 以3:1的摩尔比在碱性条件下混合,强烈搅拌,沉淀干燥后充分研磨,得到直径约为 $4 \sim 20\text{nm}$ 纤维状、晶型较差的无定型氧化锰粉末,并将 MnO_2 与乙炔黑、石墨、PTFE以6.5:1.5:1:1的质量比混合,以泡沫镍作集流体压制成电极,结果发现,在 0.5mol/L Na_2SO_4 水溶液中,电位窗口为 $0 \sim 0.85\text{V}$ (vs SCE)时,电极的循环

伏安曲线基本对称, 具有优良的电容性能. 10mA 恒流充放电测得其比容量可达 177.5F/g. 经 5000 次循环, 电极容量保持在 90% 以上, 电极的循环性能良好.

Jeong 等^[17] 人将 KBH_4 和 KMnO_4 水溶液在 pH 为 1 的条件下进行反应, 制得比表面积达 $391\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米晶氧化锰, 将氧化锰、乙炔黑、PTFE 按 70:25:5 的质量比混合, 以 Ti 作集流体制成电极, 以 KCl 、 NaCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 为电解液, 结果发现在 2mol/L 的 NaCl 溶液中, 电极的比容量达 250F/g.

Toupin 等^[18] 人将 KMnO_4 与 MnSO_4 水溶液以 2:3 的摩尔比混合, 通过简单的化学共沉淀法得到沉淀产物为结晶性较差的微晶结构氧化锰, SEM 形貌为 100nm 宽、20nm 厚的片晶, BET 表面积达 $180\pm 30\text{m}^2/\text{g}$, 将 MnO_2 、乙炔黑、石墨、PTFE 以 80:7.5:7.5:5 的质量比混合, 以不锈钢网为集流体制成电极, 研究了不同电解液的影响. 结果发现在 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液中, 氧化锰电极具有良好的电容特性, 比容量达到 166F/g, 电极循环 1000 次, 比容量没有大的变化.

2.1.2 Sol-Gel 法

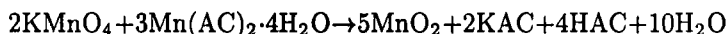
Sol-gel 法是一种常用的材料合成工艺, 是以无机盐或金属醇盐为前驱物, 经水解缩聚过程逐渐凝胶化, 然后作相应的后处理得到粉体材料. 其溶液 pH 值、溶液浓度、反应时间和温度是粉体制备的主要影响因素. 该方法制得的产物具有纯度高、分散性好、粒径分布均匀的优点. 但 sol-gel 法工艺较复杂, 受洗涤和干燥条件影响较大.

Reddy 等^[19] 人将 NaMnO_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ 按 3:1 的摩尔比混合, 加入 2.5mol/L 的 H_2SO_4 , 通过 sol-gel 法制备凝胶 $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_{2.02}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, 发现其比表面积达 $72\text{m}^2/\text{g}$, 为无定型结构, 平均颗粒尺寸为 $5\mu\text{m}$; 通过优化电解液, 发现在 1mol/L NaCl 溶液中, 扫描速度为 5mV/s 时其比容量达 138F/g.

2.1.3 低温固相反应法

固相反应不使用溶剂, 具有高选择性、高产率、工艺过程简单、环境污染小等优点, 尤其是反应温度低于 100°C 的低温固相反应^[20], 已成功应用于多种类型的化合物的合成中, 成为人们制备新型固体材料的主要手段之一.

张宝宏^[21] 采取低温固相合成法制备氧化锰粉末, 将高锰酸钾和醋酸锰按一定比例混合, 充分研磨, 固相反应立即发生, 反应式为:



反应完全后, 固相产物经抽滤干燥后, 制得针状纳米级结晶性很差的无定型结构 MnO_2 . 以泡沫镍为集流体将样品制成电极片, 进行循环伏安、交流阻抗与恒电流充放电等测定, 发现在 1mol/L KOH 电解液中, MnO_2 电极在 $-0.1\sim 0.6\text{V}$ (vs Hg/HgO) 电压范围内具有优良的电容行为, 比容量可达 325F/g, 恒流充放电 5000 次, 电极容量衰减不超过 10%. 但是, 相比液相法, 固相法制备中存在粉体接触不均匀和反应不充分等问题.

2.1.4 热分解法

制备氧化锰还可通过直接热分解 KMnO_4 的方法来实现. Lee 等^[22] 人在不同温度下直接热分解 KMnO_4 , 通过优化分解温度, 发现在 550°C 分解的产物由无定型 / 晶体 $\text{K}_x\text{MnO}_{2+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 组成, 其 BET 表面积达 $21.3\text{m}^2/\text{g}$, 将制得的产物、乙炔黑、PTFE 按 70:25:5 的质量比混合, 以 Ti 为集流体制成电极, 发现在 2mol/L 的 KCl 溶液中, 电位窗口为 $-0.2\sim +1.0\text{V}$ (vs SCE) 范围内时, 比容量达到 240 F/g. Reddy^[23] 在 300°C 分解 KMnO_4 , 得到层状 $\delta\text{-MnO}_2$, 按

一定比例将 $\delta\text{-MnO}_2$ 与乙炔黑、炭黑、Teflon 混合, 以 Pt 网为集流体制成 MnO_2 电极, 发现在 1mol/L KCl 溶液中比容量达到 130 F/g .

刘献明等^[24]人同样采取热分解 KMnO_4 , 在 550°C 分解的产物具有很高的无定型 / 晶化相和 Mn^{3+}/Mn 比, 在 0.5mol/L Na_2SO_4 溶液中具有良好的电容特性, 比容量达 243 F/g , 充放电性能好, 经 200 次循环电极容量保持在 95% 以上.

2.2 薄膜电极

薄膜电极是指采取一定的方法在基片上直接淀积氧化锰, 或在基片上先淀积锰盐或纯锰, 然后通过热分解或者氧化方法生成氧化锰电极. 制备过程中一般不加入粘结剂和导电材料, 因此该方法制备的电极一般都较薄, 使得电解液与氧化锰材料的接触机会增多, 电极材料的利用率较高, 因此制备的电极比容量相对较高. 它的制备方法将直接关系到氧化锰电极的容量和循环性能. 下面将介绍几种氧化锰薄膜电极的制备工艺.

2.2.1 电化学法

电化学沉积法制备氧化锰超级电容器电极, 具有直接一步制成电极的优点. Hu 等^[25]人将处理过的石墨基片, 放入 pH 值为 6.4 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 通过阳极沉积法, 制得无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 结果显示, 在中性水系 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液中, 电压窗口为 1.0V 范围内, 制得的电极具有良好的电容行为, 比容量可达 $265\sim 320\text{ F/g}$.

Hu 等^[26]人在 pH 值为 5.6 的 0.16mol/L $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 通过恒电位方式、恒流充电方式, 以及在 $0.4\sim 1.0\text{V}$ 之间以循环伏安方式在处理过的石墨基片上阳极沉积均获得无定型纳米级 $\alpha\text{-MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 这三种电极在 0.1mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中均显示出良好的电容行为. 并研究了不同方式对纳米结构和电容的影响, 结果表明, 在 pH 值为 5.6 的 0.16mol/L $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中通过阳极氧化法制得的氧化锰是理想的电极材料.

Chang 等^[27]人在 0.25mol/L $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液中, 于一定的电位窗口下在处理过的炭基板上阳极电化学沉积制得多孔的水合氧化锰. 制得的水合氧化锰在 2mol/L KCl 溶液中比容量可达 240 F/g .

Jiang 和 Kucernak^[28]等采用电化学沉积法制备氧化锰电极. 在包含 0.1mol/L TBAClO_4 和 0.002mol/L LMnCl_2 的乙腈溶液中, 于 ITO 玻璃基板上沉积 LMnCl_2 . 随后进行电化学氧化获取氧化锰薄膜. 制得的氧化锰电极在有机体系和 1mol/L 的 KCl 体系中均显示出良好的电容特性和快速的充放电动力学特征. 在有机体系中, 电极的电位窗口增加了一倍, 达到 2V , 这将有助于提高相应氧化锰电容器的能量密度. 这种方法制备的氧化锰电极具有良好的应用前景.

2.2.2 Sol-Gel 法

Pang 等^[29]人 (在 pH ~ 10.5 的条件下) 以 KMnO_4 氧化高氯酸锰合成 MnO_2 溶胶 - 凝胶, 利用浸渍 (dip-coating) 和滴覆 (drop-coating) 方法在 Ni 箔上制备 MnO_2 电极. 发现浸渍法制得的电极比容量可达 698 F/g (0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 电解液), 而滴覆法制得电极的比容量仅为浸渍法的 $2/3$, 这两种方法制备的电极具有良好的循环稳定性, 循环 1500 次, 容量减少不超过 10%. 暴露的缺点为恒流放电 ($0.4\text{mA}/\text{cm}^2$) 的时间很短, 仅为 $1\sim 4\text{s}$. MnO_2 胶体的浓度非常稀, 高浓度的、稳定的氧化锰纳米颗粒制备困难, 因此实用化较困难. 进一步的工作应该从优化薄膜的微结构和薄膜的厚度着手, 通过控制颗粒尺寸、比表面积、孔度、孔径分布以及薄膜的厚度和规整性来提高氧化锰电极的电化学性能.

Chin 等^[30]人在 Pang 的基础上加入四烷基季铵盐获得高浓度稳定的胶体氧化锰, 将胶体利用浸渍工艺在 Ni 箔上制备 MnO_2 电极. 制得的电极显示出良好的电容行为、良好的可逆性和循环稳定性, 比电容达到 720 F/g.

2.2.3 真空蒸发法

Broughton 和 Brett^[31,32]利用真空蒸发和 GLAD(glancing angle deposition) 法制备氧化锰薄膜, 先在 Si 基板上沉积 SiN, 后沉积 Ti/Pt 金属化, 再在 Pt 上沉积锰. 而后进行热处理和电化学氧化处理, 制备出人字纹状结构 (chevron) 的多孔氧化锰电极. 制备的氧化锰电极在 0.1mol/L Na_2SO_4 溶液中, 采用三电极体系, 根据循环伏安 (CV) 曲线测定其比电容高达 256 F/g. 同时研究了不同沉积角和氧化方式对其的影响. 总之, 采用真空蒸发和 GLAD 制备氧化锰电极将是超级电容器电极发展的一种新方法.

3 电极材料的改进

3.1 掺杂

氧化锰具有多种晶型结构, 不同结构的电化学性能差异较大, 对用于电池电极材料的氧化锰的掺杂已经研究的比较多^[33,34], 电极的放电性能和循环性能得到了提高. 而有关超级电容器氧化锰掺杂的研究才刚刚开始, 但已取得初步进展. 对氧化锰的改性方法大体上可分为三类: 物理改性法、化学改性法和电化学改性法. 后两种方法得到较普遍地采用.

唐致远等^[35]人研究了掺杂 Fe^{3+} 对氧化锰电极的影响. 唐利用 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 和 NaOH 之间的低温固相反应制备了氧化锰, 以 1mol/L 的 KOH 作电解液, 采用双电极系统进行恒流充放电实验, 制得氧化锰单电极活性物质的比容量为 311~149 F/g. 同时研究了掺杂 Fe^{3+} 制得的掺杂氧化锰电极的性能, 结果发现其比容量为 318~114 F/g. 并研究了不同掺杂量对电极性能的影响, 结果表明, 掺杂 MnO_2 比未掺杂的更有利于提高 MnO_2 电极的放电性能和循环性. 唐认为适当的掺杂使得 MnO_2 的氧化还原反应基本保持在生成可逆产物范围内而生成的不可逆产物相对较少, 保证了 MnO_2 的循环性较好.

Kim 等^[36]人利用 KMnO_4 溶液和醋酸锰溶液之间的化学共沉淀法制备氧化锰, 在 1mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中, 制得电极的比容量达 166 F/g. 同时, 将 KMnO_4 溶液与加入一定比例醋酸铅和醋酸镍的醋酸锰进行反应, 制得掺杂 Pb 和掺杂 Ni 的氧化锰, 研究不同温度、不同掺杂量对比容量的影响, 结果表明掺杂增加了氧化锰电极的析氧过电位. 并发现掺杂 20% 的 Pb 和掺杂 20%Ni 的氧化锰电极的比电容分别提高到 185 和 210F/g, 处理温度为 200°C 的掺杂 Ni 氧化锰电极在恒功率放电下比能量达到 3.12Wh/kg, 显示出良好的充放电容量.

刘献明等^[37]采用在 MnSO_4 溶液中掺杂一定量的 CoSO_4 溶液, 和 Na_2CO_3 溶液之间利用化学共沉淀法生成 Mn-Co 复合碱式碳酸盐, 然后在 400°C 中进行加热分解, 得到掺钴的氧化锰, 并制成电极, 研究结果表明适当掺杂 Co, 改善了电极的电容性能, 降低了电极内阻, 提高了活性物质的利用率, 并使得电极能够在大电流下进行充放电.

Chen 和 Hu^[38]用阳极电化学沉积法制备 Mn/Ni 氧化物. 利用 MnCl_2 和 NiCl_2 溶液, 通过阳极电沉积二元氧化物电极. 在 pH 值为 10.1 的 0.1mol/L Na_2SO_4 电解液中所制得的电极表现出良好的电容特性和功率特性.

综上所述, 掺杂不仅能提高电极的比电容, 而且能提高电极的功率特性. 因此, 掺杂将是一个良好的途径. 另外, 掺杂稀土元素可能将是一个更好的途径, 这方面的研究目前还

未见报道。

3.2 改进导电性

用于超级电容器的电极材料不仅应具有高比电容量,同时也应具有较小的电阻,以减少整个电容器的等效串联电阻,满足其高功率输出的需要。由于氧化锰粉末自身的电导率较低,一般的粉末氧化锰电极都需要加入导电剂和粘结剂。而传统方法多是采用物理方法,将氧化锰粉末和导电剂(如炭黑)机械混合。这样可能导致混合不均匀,电极材料与集流体之间的接触面积减少,导致电极活性物质的利用率不高。Lee 等^[39]人采取将高比表面积炭黑直接加到制备氧化锰的溶液反应体系中,制得氧化锰/炭黑复合材料。利用这种材料制备的电极,有助于减少电极的接触电阻,从而提高电极的动力学可逆性;同时提高活性物质的利用率,增加了电极的比电容。氧化锰与高比表面积的炭黑和碳纳米管复合将是一个良好的途径。

另外,导电聚合物具有良好的导电性,而且具有赝电容特性,也是一种新发展起来的超级电容器电极材料^[40,41]。导电聚合物与碳纳米管、活性炭复合制备超级电容器的电极已经有报道^[42,43],制得的电极不仅提高了炭电极的比容量,还改善了电极的电阻。因此,可以在制备的氧化锰粉末表面被覆导电聚合物,制成复合电极,在氧化锰粉末的表面发生聚合反应,形成网状的导电结构,一方面增强电极的导电性,另一方面提高赝电容特性,这可能是一个较好的途径。

4 混合电容

为了提高超级电容器的能量密度,可以通过提高工作电压来实现,一般采取混合电容器。混合电容是指采用两种不同的电极材料为正负极所产生的电容。在水系电解液中,非对称结构的混合电容能够获取高于 1.2 V 工作电压,提高了电容器的工作电位窗口,从而增大能量密度。Hong^[44]采取一个电极用氧化锰,另一个电极用活性炭,制得混合电容。在中性水系电解液 KCl 中,工作电压达到 2 V。在电流密度为 0.25 A/g,比能量达到 28.8 Wh/kg。这比报道的氧化钨电容器的比能量(26.7 Wh/kg)和 NiOOH/C 混合电容的比能量(25 Wh/kg)略高。

Brousse 等^[45]人研究了一个电极用氧化锰粉末作正极,另一个电极用 Fe_3O_4 粉末作负极,用 0.1 mol/L K_2SO_4 作电解液。制成的电容器比容量为 20 F/g。混合电容器在 0~1.8 V 范围内恒流充放电超过 5000 次,电容器的比能量为 7 Wh/kg,比功率为 820 W/kg。

闪星等^[46]人用活性炭做负极、纳米水合 MnO_2 做正极制得的混合超级电容器,其电位窗口提高到 1.5 V,比能量提高到 4.5 J/g。

5 结束语

氧化锰以其低成本、环境友善、资源丰富等特性而有望成为新的超级电容器电极材料。欲开发电化学性能优良的氧化锰电极材料,制备技术无疑是关键。探索寻找更容易控制的方法提高氧化锰材料的表面积和孔容量,尽量使电解液能充分浸渍氧化锰材料,提高氧化锰材料的利用率,从而制备高比容量、具有良好循环性的氧化锰电极仍旧是研究的热点。在制备单一氧化锰电极的基础上,利用掺杂的方法提高其电化学性能将会是一个好的解决

办法. 另外, 在制备单一氧化锰电极的基础上, 利用复合技术, 将氧化锰复合在碳纳米管以及高比表面积炭黑基体上, 将不仅能有效地利用双电层电容和赝电容, 而且还能改善氧化锰本身导电性差的不足之处. 另外, 混合电容可以充分发挥电极材料的潜能, 从而提高电容器的性能, 也将是超级电容器发展的一个方向. 国内外学者已经在这方面开展工作, 并取得了良好的成果, 预计不久的将来可能会实现产业化.

参考文献

- [1] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors*, New York: Plenum Publishers, 1999.
- [2] Kötz R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**: 2483-2498.
- [3] Burke A. *J. Power Sources*, 2000, **91**: 37-50.
- [4] Huggins R A. *Solid State Ionics*, 2000, **134**: 179-195.
- [5] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 3791-3799.
- [6] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**: 2699-2703.
- [7] Liu K C, Anderson M A. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 124-130.
- [8] 王晓峰, 孔祥华, 刘庆国, 等. *功能材料*, 2002, **33** (5): 513-517.
- [9] Lin C, Ritter J A, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**: 4097-4101.
- [10] 曹林, 周盈科, 陆梅, 等. *科学通报*, 2003, **48** (7): 668-670.
- [11] 夏熙, 刘玲. *电源技术*, 1997, **21** (3): 120-123.
- [12] 努尔买买提, 夏熙 (Nurmamaiti, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2000, **15** (5): 802-806.
- [13] 李娟, 李清文, 夏熙, 等. *应用科学学报*, 1999, **17** (2): 245-249.
- [14] 房振乾, 刘文西, 陈玉如. *电源技术*, 2003, **27** (3): 267-283.
- [15] Lee H Y, Goodenough J B. *J. Solid State Chem.*, 1999, **144**: 220-223.
- [16] 闪星, 董国君, 景晓燕, 等. *无机化学学报*, 2001, **17** (5): 669-674.
- [17] Jeong Y U, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**: A1419-A1422.
- [18] Toupin M, Brousse T, Belanger D. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 3946-3952.
- [19] Reddy R N, Reddy R G. *J. Power Sources*, 2003, **124**: 330-337.
- [20] 周益明, 忻新泉. *无机化学学报*, 1999, **15** (3): 273-292.
- [21] 张宝宏, 张娜. *物理化学学报*, 2003, **19** (3): 286-288.
- [22] Lee H Y, Manivannan V, Goodenough J B. *C. R. Acad. Sci. Series IIc Chem.*, 1999, **2**: 565-577.
- [23] Reddy R N, Reddy R G. EPD Congress 2002 on Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion, Feb 17-21 2002, Seattle, WA, United States.
- [24] 刘献明, 张校刚 (LIU Xian-Ming, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2003, **18** (5): 1022-1026.
- [25] Hu C C, Tsou T W. *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**: 105-109.
- [26] Hu C C, Wang C C. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**: A1079-A1084.
- [27] Chang J K, Tsai W T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**: A1333-A1338.
- [28] Jiang J H, Kucernak A. *Electrochim. Acta*, 2002, **47**: 2381-2386.
- [29] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 444-450.
- [30] Chin S F, Pang S C, Anderson M A. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**: A379-A384.
- [31] Broughton J N, Brett M J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5** (12): A279-A282.
- [32] Djurfors B, Broughton J N, Brett M J, et al. *J. Mat. Sci.*, 2003, **38**: 4817-4830.
- [33] 夏熙, 张春霞. *电源技术*, 2002, **26** (3): 147-151.
- [34] 夏熙, 龚良玉. *化学学报*, 2002, **60** (1): 87-92.
- [35] 唐致远, 耿新, 王占良, 等. *应用化学*, 2002, **19** (10): 936-940.
- [36] Kim H S, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**: D56-D62.
- [37] 刘献明, 张校刚, 包淑娟, 等. *功能材料与器件学报*, 2003, **9** (3): 267-271.
- [38] Chen Y S, Hu C C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6** (10): A210-A213.

- [39] Lee H Y, Kim S W, Lee H Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4 (3): A19-A22.
- [40] Barsukov V, Chivikov S. *Electrochem. Acta*, 1996, 41: 1773-1779.
- [41] Arbizzani C, Mastragostino M, Meneghello L. *Electrochem. Acta*, 1996, 41: 21-26.
- [42] An K H, Jeon K K, Heo J K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: A1058-A1062.
- [43] Chen W C, Wen T C. *J. Power Source*, 2003, 117: 273-282.
- [44] Hong M S, Lee S H, Kim S W. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (10): A227-A230.
- [45] Brousse T, Belanger D. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (11): A244-A248.
- [46] 闪 星, 张密林, 董国君, 等. 电源技术, 2002, 26 (2): 92-94.

Progress of Research on Manganese Oxide for Electrode Material of Supercapacitors

ZHANG Zhi-An, YANG Bang-Chao, DENG Mei-Gen, HU Yong-Da

(College of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Manganese oxide has been considered to be a promising electrode material for supercapacitors in terms of its low cost, natural abundance, environmental friendliness and superior electrochemical performance. Characteristics and fabrications of manganese oxide film electrode and powder electrode were discussed. Synthetic methods of preparing manganese oxide were summarized systematically and the recent developments and main obstacles in the research of manganese oxide were reviewed. Moreover, the solutions to improve the specific capacitance and electric conductivity by a doping and composite method were also discussed.

Key words supercapacitor; manganese oxide; electrode material; synthetic method