



高比能量 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 电极材料的制备及其电化学性能

邵艳群¹, 伊昭宇¹, 朱君秋², 娄长影¹, 马晓磊¹, 唐 电¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108;

2. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 厦门 361024)

摘要: 采用热分解法在 360 °C 制备 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 三元氧化物电极材料($0 < x < 0.5$)。采用 X 射线衍射(XRD)、交流阻抗和循环伏安法分析成分对 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 电极材料的晶体结构和电化学性能的影响。结果表明:适量的 Ce 可降低氧化物涂层中金红石相的晶化程度,优化氧化物涂层的结构,并提高 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 电极材料的电容性能。当 $x=0.2$ 时, $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_2$ 电极的比电容达到 414 F/g, 约为 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 二元氧化物电极的 3 倍;该电容材料表现出很高的比能量特性,在 4.97 kW/kg 的高功率密度放电时,对应的能量密度达到 82.88 W·h/kg。当 $x > 0.3$ 时,随着 Ce 含量增大,氧化物涂层的导电性能和频率响应特性会遭到恶化,对电极的电容性能不利。因此,Ce 的含量控制在 0.2(摩尔分数)以内为宜。

关键词: 超级电容器; 交流阻抗; 二氧化铱; 二氧化铈

中图分类号: TM531

文献标志码: A

Preparation and electrochemical performance of $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ electrode materials with high specific energy

SHAO Yan-qun¹, YI Zhao-yu¹, ZHU Jun-qiu², LOU Chang-ying¹, MA Xiao-lei¹, TANG Dian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: $(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ ternary oxide electrode materials ($0 < x < 0.5$) were obtained by thermal decomposition method on Ti substrate at a moderate temperature of 360 °C. The influence of the compositions on microstructure and capacitive performance of the $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ electrodes was investigated by XRD, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry(CV). The results show that a certain amount of Ce can reduce the degree of crystallization of rutile phase oxide in coating, optimize the microstructure of the oxide coating, and therefore improve the capacitive properties of the electrode material. When x is 0.2, the ternary oxides electrode reaches its maximum specific capacitance of 414 F/g, which is about three times of that of the $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode. The electrode shows a high specific energy density, when the power density is 4.97 kW/kg, the corresponding energy density reaches 82.88 W·h/kg. When x is more than 0.3, the electronic/protonic conductivity, frequency response characteristics as well as capacitive property of the $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ electrodes are seriously deteriorated with increasing the Ce content. Therefore, the Ce content should be controlled in less than 0.2 (mole fraction).

Key words: supercapacitor; electrochemical impedance spectroscopy; IrO_2 ; CeO_2

电化学电容器正向高比功率和高比能量发展^[1-2]。在提高比能量方面,具有氧化还原性能的电容材料是

研究重点。贵金属活性氧化物 RuO_2 基材料的研究致力于提高 RuO_2 的利用率和降低 RuO_2 的用量,已取得

较好的结果^[3-6]。氧化铱具有金属导电性、优异的电化学稳定性和可观的赝电容特性^[7],也是理想的准电容材料之一。李贝贝等^[8]通过热分解法在 Ti 基体上制备了 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层,并研究了 SnO_2 含量对 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极电容性能的影响,结果表明 SnO_2 可同时改善 IrO_2 电极材料的可逆性、快速充放电性能和电荷储存能力。稀土元素被大量尝试用于制备尺寸稳定性阳极以及超级电容器^[9-10],添加适量的 CeO_2 可有效提高氧化钨电容性能^[11]。姜长影等^[12]研究了退火温度对 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-CeO}_2$ 电极电容性能的影响,结果表明 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-CeO}_2$ 电极的电容性能与其分解程度、晶化程度密切相关,结晶度在 25%左右,氧化物涂层的电子导电与质子导电达到平衡,电极表现出最佳的电容性能。

鉴于适量 SnO_2 和 CeO_2 都对 IrO_2 的电容性能有促进作用,本文作者采用热分解法制备了 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2$ 三元氧化物电极材料,研究用 SnO_2 和 CeO_2 的协同作用来获得高比能量密度的 IrO_2 基三元氧化物电极材料。

1 实验

1.1 样品制备

采用热分解法制备 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 电极 ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), Ir 名义载量 $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 在整个氧化物涂层中,金属 Ir 离子摩尔比固定为 30%。基体采用 1 mm 厚的工业纯钛 TA2,经去脂、喷沙、10% 沸腾草酸溶液刻蚀 2 h、水洗、烘干后备用。将 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按金属离子摩尔比分别溶解于无水乙醇,超声振荡使之分散均匀形成涂液。在钛基上单面均匀涂刷、红外光照固化、在 360 箱式炉中氧化烧结 10 min、出炉冷却、再次涂刷、红外光照固化、360 氧化烧结。重复数遍,直至涂液用尽。最后在 360 保温 1 h,出炉空冷。

1.2 样品测试

涂层物相测试在 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku, Ultimate III)上进行,条件 $\text{Cu K}\alpha$, 电压 40 kV, 电流 40 mA。采用最小二乘法对谱线中的“馒头包”进行多峰分离处理,衍射角选取在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 范围并扣除钛衍射峰。

采用电化学工作站(瑞士万通 AutoLab PGSTAT302N)进行电化学测试。采用 Ag/AgCl 作为参比电极,大面积 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 阳极为辅助电极,试样为工作电极(测试面积为 1 cm^2)组成三电极测试体系,

使用鲁金毛细管、盐桥进行连接,以减小溶液电阻。电解液为 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4 水溶液。电化学阻抗谱在 0.8 V (vs Ag/AgCl) 电位进行,振幅为 10 mV ,测试频率范围为 $0.05 \text{ Hz}\sim 10 \text{ kHz}$ 。采用电化学工作站(上海辰华 CHI660D)进行循环伏安测试,电位窗口为 $-0.1\sim 1.1 \text{ V}$,扫描速度为 $10\sim 700 \text{ mV}/\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相组成分析

图 1 所示为 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 电极的 XRD 图。Ti 峰均来自于基体。曲线为 $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$ 电极 XRD 谱,在 2θ 为 $26.9^\circ, 34.1^\circ, 52.2^\circ$ 处出现表征金红石相结构氧化物衍射峰,其位置处于纯 IrO_2 和 SnO_2 标准衍射峰峰位之间,这表明 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 之间形成了固溶体^[13]。此外,在 2θ 为 $20^\circ\sim 40^\circ$ 之间,谱线以“馒头峰”为主。当 x 为 $0.1\sim 0.3$ 时,氧化物涂层中金红石相氧化物的衍射峰不明显;当 x 大于 0.3 时,谱线出现立方相氧化铈衍射峰,金红石相氧化物的衍射峰消失。由此表明 CeO_2 有抑制金红石氧化物晶化的作用,这与文献^[12]报道结果是一致的。

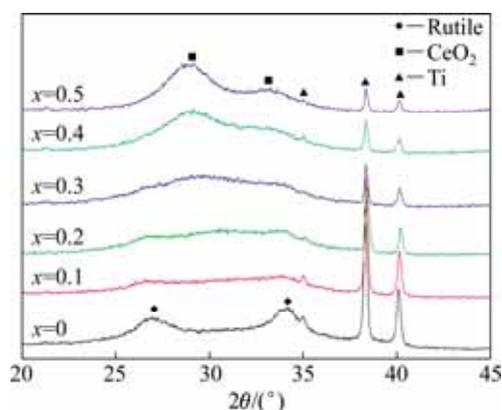


图 1 360 制备的 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ electrodes prepared at 360

采用最小二乘法对 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 的 XRD 谱线进行多峰分离处理。拟合结果如图 2 所示。图 2 中黑色曲线为原始曲线,红色曲线为各拟合衍射峰的叠加效果。图 2 中黑色曲线与红色曲线均具有较高的重合度,表明拟合结果良好。

3 种氧化物在 $20^\circ\sim 40^\circ$ 之间对应的标准衍射峰位分别为 $\text{IrO}_2: 28^\circ, 34.7^\circ$; $\text{SnO}_2: 26.59^\circ, 33.88^\circ$; $\text{CeO}_2: 28.56^\circ, 33.1^\circ$ 。由此可知,图 2 中曲线 1 和 3 为晶态

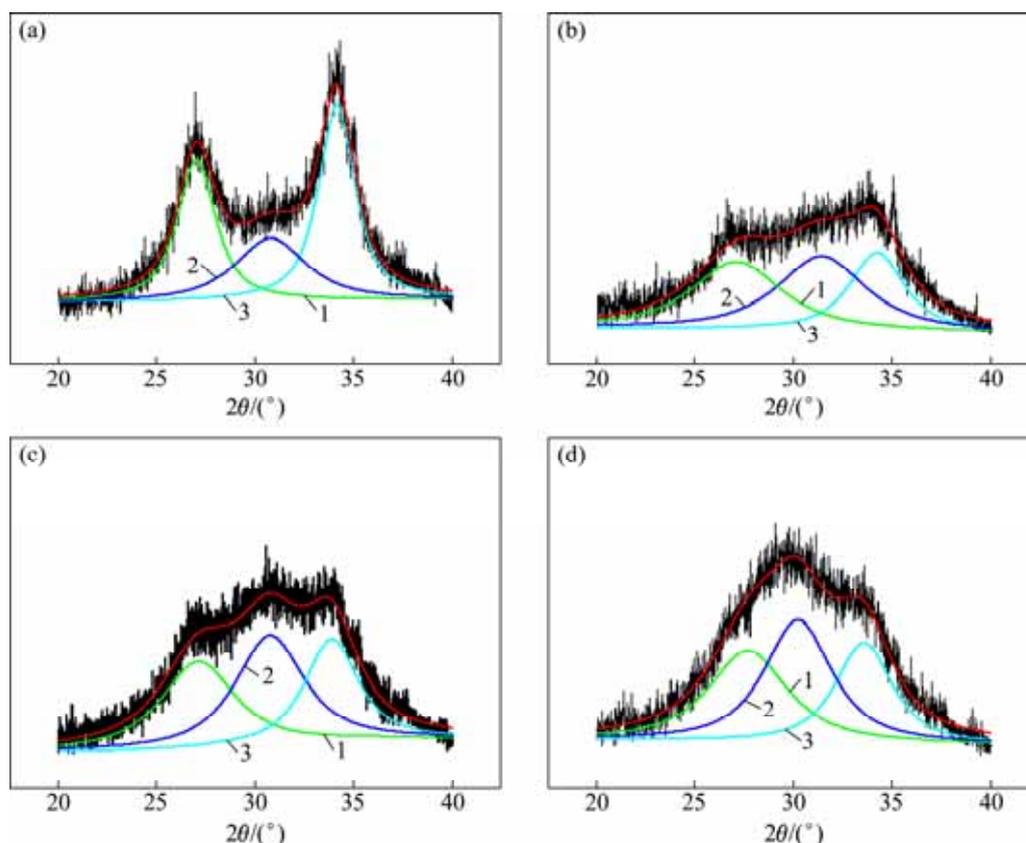


图2 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极 XRD 谱线在 20°~40° 的多峰分离谱

Fig. 2 XRD multi-peaks separation from 20° to 40° for Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes: (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$; (d) $x=0.3$

衍射峰，曲线 2 为非晶包。表 1 所列为拟合的晶态衍射峰位置信息。从表 1 中可以看出随 Ce 含量的增加，曲线 1 的峰位置不断向右移动，曲线 3 的峰整体向左偏移。当 $x=0.1$ 时，对应的曲线 1 峰位置移动较小，峰位置在纯 IrO₂、SnO₂ 衍射峰之间，表明涂层可能形成 IrO₂-SnO₂ 金红石相为基的 IrO₂-SnO₂-CeO₂ 三相固溶体。当 $x=0.2$ 时，对应的曲线 1 峰位置继续向右移动，但位置更接近 IrO₂-SnO₂ 固溶体的位置。当 $x=0.3$ 时，曲线 1 峰位置出现较大移动，更加接近 CeO₂ 的峰位置，同时曲线 3 峰位也更加接近 CeO₂ 的峰位置，表明此时可能形成了以 CeO₂ 为基的三元固溶体。

表 1 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极中金红石相的拟合衍射峰位置

Table 1 Positions of diffraction peaks of rutile phase for Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes

Curve No.	2θ/(°)			
	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
1	27.02	27.07	27.12	27.79
3	34.12	34.21	33.94	33.63

2.2 循环伏安分析

图 3 所示为 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的循环伏安曲线。未添加 CeO₂ 的 Ti/Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ 电极的循环伏安曲线面积较小，且氧化还原峰也不显著，但伏安曲线对称性高，有近似矩形的理想电容特征。仅添加摩尔分数为 10% 的 CeO₂ (即 $x=0.1$)，电极的伏安曲线面积显著提高，氧化还原峰也变得明显。随 CeO₂ 含量的增加，电极循环伏安面积呈现先增大后减小变化规律，在 20% CeO₂ (即 $x=0.2$) 时伏安面积最大。循环伏安曲线中氧化还原峰的变化也具有相似的规律。氧化还原峰的形成归因于 Ir(III)/Ir(IV) 之间的转换。这一变化规律可从电极材料相结构的变化得到解释。结合 XRD 分析可知，CeO₂ 含量的增加导致氧化物涂层的相结构发生了明显的变化。CeO₂ 是一种化学性质很稳定的绝缘体^[14]，金红石型结构的 SnO₂ 是 n 型半导体，因此涂层的导电性能主要来自于 IrO₂。复合氧化物的电容性能取决于氧化物晶化程度和导电性能。一般认为，非晶态结构有利于涂层的电荷存储能力^[2]。添加 CeO₂ 可以降低 IrO₂-SnO₂ 的晶化程度^[15]，提高 IrO₂ 的电荷

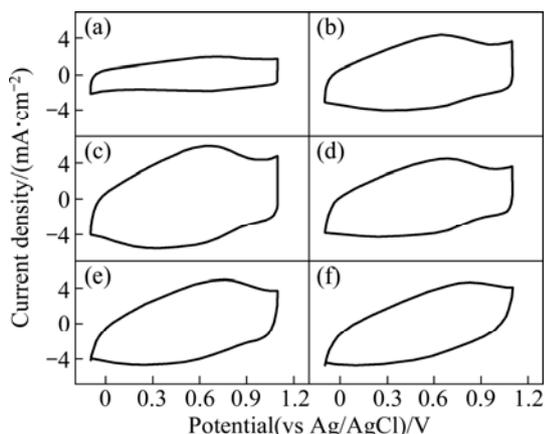


图 3 扫描速度为 20 mV/s 时 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes at scan rate of 20 mV/s: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=0.2; (d) x=0.3; (e) x=0.4; (f) x=0.5

储存能力,但同时也会导致电极材料电阻增大,降低电极材料的赝电容反应速度。当晶化程度和导电性能得到较好匹配时,可获得最佳的电化学性能^[12]。

根据下列方程可计算电极的比电容:

$$C_{S, IrO_2} = \frac{q^*}{2m\Delta V} \quad (1)$$

式中: C_{S, IrO_2} 为以涂层中 IrO₂ 的名义载量 m 计算的比电容(F/g); q^* 为循环伏安积分电量(C/cm²); ΔV 为伏安曲线的测试电位窗口(V)。计算结果如图 4 所示。

当不添加 CeO₂ 时, Ti/Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ 电极的比电容为 151 F/g; 当添加 0.1 CeO₂ 后, Ti/(Ir_{0.3}Sn_{0.6}Ce_{0.1})O₂ 电极

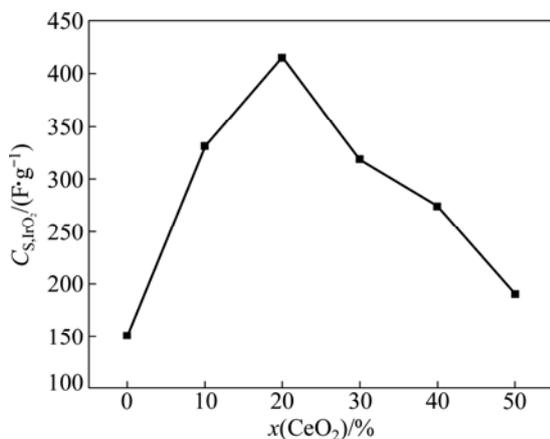


图 4 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的伏安电容随 CeO₂ 含量变化曲线

Fig. 4 Relationship between CV charge of Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes and CeO₂ content

的比电容迅速提高到 331 F/g; 当 CeO₂ 含量增至 0.2 时, Ti/(Ir_{0.3}Sn_{0.5}Ce_{0.2})O₂ 电极的比电容达到最大值, 即 414 F/g, 约为 Ti/IrO₂-SnO₂ 电极比电容的 3 倍; 之后随 CeO₂ 含量继续增加, 比电容逐渐减小。其主要原因可能是: 添加 CeO₂ 后, IrO₂-SnO₂-CeO₂ 固溶体结晶程度下降, 促进了 IrO₂ 自身电荷储存能力的发挥。而当添加过量 CeO₂(x > 0.3) 时, 电极的比电容开始下降, 这是因为过量的 CeO₂ 固溶于 IrO₂-SnO₂-CeO₂ 之中, 会降低电极材料的电子导电性能, 阻碍了 IrO₂ 自身活性的发挥。

2.3 交流阻抗分析

图 5 所示为 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的 Nyquist 图, 实轴 Z_{re} 反映电极的阻抗性质, 虚轴 Z_{im} 反映电极过程的容抗性质^[16]。在高频段, 电极阻抗谱为被压瘪的半圆, 半圆的直径为电荷传导电阻 R_{ct} ^[17], 表征电极反应受电荷扩散控制。 R_{ct} 与 CeO₂ 含量的关系如表 2 所列。CeO₂ 添加量不超过 0.2 时(x < 0.2), R_{ct} 保持在较低水平($R_{ct} = 0.28 \Omega$), 与 IrO₂-SnO₂ 电极的电阻相当, CeO₂ 含量达到并超过 0.3 后(x > 0.3), R_{ct} 开始迅速增大。低频段, 阻抗谱近似平行 Z_{im} , 表现出理想电容特性。随 CeO₂ 含量增加, 低频区的容抗 Z_{im} 先减小后增大, 当 CeO₂ 含量为 0.2 时, 容抗最小。电极的比电容 C 与容抗 Z_{im} 呈反比($Z_{im} = -\frac{1}{2\pi fC}$)。可见随 CeO₂ 含量的增加, 电极的电荷储存能力先增大后减小, 并在 CeO₂ 添加量为 0.2 时达到最大值。

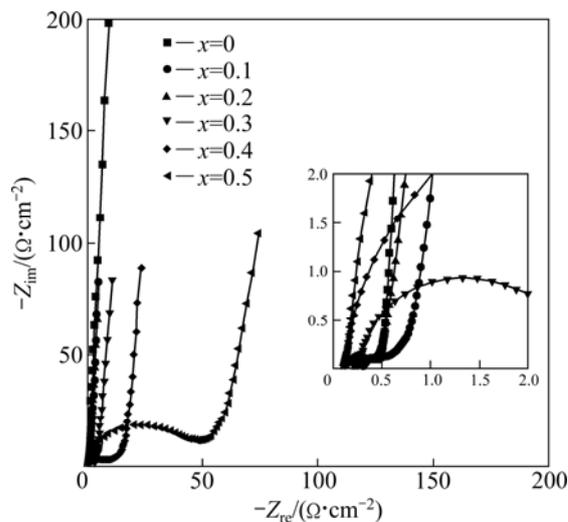


图 5 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极 Nyquist 图(插图为高频区放大图)

Fig. 5 Nyquist plots of Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes (Insert is enlarged view of high frequency region)

表2 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的电荷转移电阻 R_{ct} Table 2 Charge transfer resistance R_{ct} of Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes

x	R_{ct}/Ω
0	0.276
0.1	0.23
0.2	0.28
0.3	2.09
0.4	7.81
0.5	46.6

2.4 比功率与比能量分析

比能量密度和比功率密度是储能设备两个非常重要的性能指标。能量密度和功率密度之间的关系在实际应用和理论上都非常重要^[18]。通过下列方程可计算电极的能量密度(E)和功率密度(P):

$$C_s = \frac{q^*}{2m\Delta V} \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \quad (3)$$

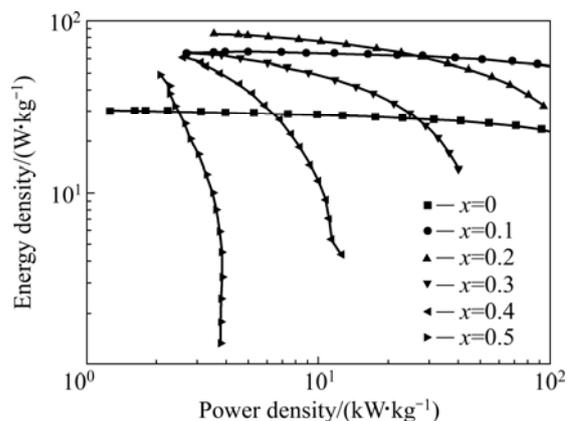
$$P = \frac{E}{t} = \frac{E}{\Delta V/v} = \frac{1}{2} C_s \Delta V v = \frac{1}{2} q^* v \quad (4)$$

式中： q^* 为循环伏安积分电量； m 为单位面积活性氧化物的载量； ΔV 为伏安曲线电位窗口； t 为放电时间； v 为伏安扫描速度； C_s 为比电容。

根据式(3)和(4)计算得能量密度和功率密度,其关系曲线如图6所示。可见 CeO₂ 含量对 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极功率特性有很大的影响。当未添加 CeO₂ 和添加 0.1CeO₂($x=0.1$)时电极变化趋势相类似,电极的能量密度几乎不随功率密度的增加而减小,表明这两组电极都有非常优秀的功率性能,适合大电流充放电。含 0.1CeO₂ 的电极在功率密度为 3.97 kW/kg 时,其对应的能量密度为 66.21W·h/kg;当功率密度提高至 114.20 kW/kg 时,能量密度为 53.62 W·h/kg,仅下降 19%。在相同功率密度下,添加 0.1CeO₂ 的电极的能量密度比未添加 CeO₂ 的电极的提高近 3 倍,表明添加少量 CeO₂ 能有效提高电极的能量密度。含 0.2 CeO₂($x=0.2$)的电极材料的能量密度随功率密度的提高而下降,下降速度比 0.1 CeO₂ 电极的略有提高。当功率密度为 4.97 kW/kg 时,对应能量密度为 82.88 W·h/kg;当功率密度提高至 35.90 时,能量密度下降至 56.99 W·h/kg,下降幅度为 31.2%。当功率密度小于 25 kW/kg,其能量密度均高于含 0.1CeO₂ 的电极材料,表明电极依然具有较好的功率特性。当 CeO₂ 含量超过 0.2 时($x > 0.2$),电极的功率性能随 CeO₂ 含量

增加逐渐恶化,能量密度随功率密度的提高而快速下降。在实验范围内,含 0.1~0.2 CeO₂ 的电极具有较好的综合性能。

几乎在所有的电池系统中都会出现能量密度随着功率密度的增大而下降的现象。在较高的功率下,要求电化学电容器的放电速度快,放电的电流密度大,电极的极化增强,使得决定电容器的能量密度的电压由于极化而降低,从而导致电极的能量密度降低。而极化程度主要取决于电极的电荷转移电阻。在相同的电流密度下,电阻越小,消耗的功率就越小,所获得的能量密度就越高,功率特性越好。从表2可知,当 CeO₂ 含量为 0.1 时,传荷电阻最小,尽管比电容不是最大,但其能量密度随功率密度的增加变化较小。当 CeO₂ 含量为 0.2 时($x = 0.2$),电极电阻与 Ti/Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ 的相近,表现出良好的功率特性。添加更高含量 CeO₂ 的电极传荷电阻提高,电极的比电容(能量密度)和功率密度都下降。随传荷电阻的增大,两者下降均很显著。

图6 Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的能量密度-功率密度曲线Fig. 6 Relationship between energy density and power density of Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ electrodes

3 结论

1) CeO₂ 可有效抑制 IrO₂-SnO₂ 氧化物晶化,当 CeO₂ 含量 0.4 时,IrO₂-SnO₂ 氧化物以非晶态结构为主。

2) Ti/(Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ce_x)O₂ 电极的比电容随 CeO₂ 含量的增加呈先增大后减小的变化规律。添加 0.2 CeO₂ 的电极比电容达到最大值 414 F/g,是 Ti/Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ 电极的 3 倍,添加 0.1 CeO₂ 的电极也表现出相对较高的比电容,为 331 F/g。当 CeO₂ 添加量不超过 0.2 时,对电极的电荷转移电阻 R_{ct} 的影响较小,但继续增大

CeO₂ 含量将会导致电极电阻急剧增大,并使电极的频率响应特性恶化。

3) 当 CeO₂ 的添加量在 0~0.2 之间,电极具有较好的功率特性,并能有效提高电容的能量密度。当继续添加 CeO₂ 时,功率特性会逐渐衰减。

REFERENCES

- [1] ZHENG J P, JOW T R. High energy and high power density electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 62(2): 155-159.
- [2] 朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 刘明义, 简旭宇, 李志强. 超级电容器研究及其应用[J]. *稀有金属*, 2003, 27(3): 385-390.
ZHU Lei, WU Bo-rong, CHENG Hui, LIU Ming-yi, JIAN Xu-yu, LI Zhi-qiang. State of art for study and application of supercapacitor[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(3): 385-390.
- [3] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [4] LOKHAND C D, DUBALA D P, JOO O S. Metal oxide thin film based supercapacitors[J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(3): 255-270.
- [5] HE Yun-nan, ZHU Jun-qiu, ZHANG Teng, WANG Xin, TANG Dian. Effects of composition on the structure and capacitive properties of Ti/(ZrO₂)_x(RuO₂)_{1-x} electrodes[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2013, 32(2): 231-235.
- [6] 朱君秋, 路恒达, 王欣, 张腾, 邵艳群, 唐电. 成分比对 RuO₂-Ta₂O₅ 二元氧化物电容性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(3): 555-559.
ZHU Jun-qiu, LU Heng-da, WANG Xin, ZHANG Teng, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Effect of composition on the structure and capacitive performance of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(3): 555-559.
- [7] 汪广进, 徐甜, 程凤, 余意, 梁聪, 潘牧. IrO₂ 纳米棒的制备及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 1985-1989.
WANG Guang-jin, XU Tian, CHENG Feng, YU Yi, LIANG Cong, PAN Mu. Preparation and electrochemical performance of IrO₂ nanorods[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 1985-1989.
- [8] 李贝贝, 邵艳群, 朱君秋, 唐电, 吴波. IrO₂-SnO₂ 涂层电极材料的电容性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(11): 2041-2044.
LI Bei-bei, SHAO Yan-qun, ZHU Jun-qiu, TANG Dian, WU Bo. Research on capacitance properties of IrO₂-SnO₂ coating electrode materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(11): 2041-2044.
- [9] FERNANDES K C, SILVA L M D, BOODTS J F C, FARIA L A D. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the Ti/(Ti+Ru+Ce)O₂-system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(14): 2809-2818.
- [10] WU H, RUAN Q, LI L, WANG B. Characterization and electrocatalytic properties of titanium-based Ru_{0.3}Co_{0.7-x}Ce_x mixed oxide electrodes for oxygen evolution in alkaline solution[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011(2011): 2.
- [11] 孙俊梅, 王欣, 魏宗平, 邵艳群, 张腾, 唐电. 烧结温度对 Ti/RuO₂-CeO₂ 超电容性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2012, 29(6): 718-723.
SUN Jun-mei, WANG Xin, WEI Zon-ping, SHAO Yan-qun, ZHANG Teng, TANG Dian. Effects of sintering temperature on Ti/RuO₂-CeO₂ electrodes applied in supercapacitors[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2012, 29(6): 718-723.
- [12] 姜长影, 朱君秋, 邵艳群, 马晓磊, 唐电. 退火温度对 Ti/IrO₂-CeO₂ 电极组织结构与电容性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(2): 205-212.
LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, SHAO Yan-qun, Ma Xiao-lei. Effect of annealing temperature on microstructure and capacitive performance of Ti/IrO₂-CeO₂ electrodes[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2014, 32(2): 205-212.
- [13] RIBEIRO J, ALVES P D P, ANDRADE A R. Effect of the preparation methodology on some physical and electrochemical properties of Ti/Ir_xSn_(1-x)O₂ materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(22): 9293-9299.
- [14] 王世奇, 连贵君, 熊光成. La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 和 CeO₂ 混合块状样品电输运性质及使用分形迭代电阻网络模型的计算模拟[J]. *物理学报*, 2006, 54(8): 3815-3821.
WANG Shi-qi, LIAN Gui-jun, XIONG Guang-cheng. Electronic transport properties and simulation of random resistor network in granular mixture system of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ and CeO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 54(8): 3815-3821.
- [15] 邵艳群, 伊昭宇, 姜长影, 朱君秋, 马晓雷, 唐电. Ti/IrO₂-SnO₂-CeO₂ 电极的电容特性[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(10): 2553-2558.
SHAO Yan-qun, YI Zhao-yu, LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, MA Xiao-lei, TAN Dian. Capacitive characterization of Ti/IrO₂-SnO₂-CeO₂ electrodes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(10): 2553-2558.
- [16] JANG J H, OH S M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(4): A571-A577.
- [17] 梁逵, 陈艾, 叶芝祥. 碳纳米管与活性炭超级离子电容器的频率响应[J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(2): 183-186.
LIANG Kui, CHEN Ai, YE Zhi-xiang. Frequency response characteristics of supercapacitors utilizing carbon-nanotube and activated carbon electrodes[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, 8(2): 183-186.
- [18] PELL W G, CONWAY B E. Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 63(2): 255-266.

(编辑 王超)