



Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 氧化物电极的电容特性

伊昭宇¹, 贺冲¹, 朱君秋², 邵艳群¹, 唐电¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350116;

2. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 厦门 361024)

摘要: 采用热分解法制备 Ti/Ru_{0.4}Mn_(0.6-x)Sn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) 三元氧化物电极材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、循环伏安(CV)、交流阻抗谱(EIS)和恒流充放电分析 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 电极材料的组织结构和电容性能。结果表明: 三元氧化物电极中 SnO₂ 的加入能抑制 RuO₂ 表面析出, 且有利于形成 Ru-Mn-Sn-O 固溶体氧化物; 而 MnO₂ 的加入可以降低氧化钨的结晶度。三组元相互配合降低离子扩散阻力, 提高活性材料的利用率, 从而提高 Ti/Ru_{0.4}Mn_(0.6-x)Sn_xO₂ 电极材料的电荷存储能力。Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 三元电极的比电容可达 682 F/g, 约为 Ti/RuO₂-SnO₂ 和 Ti/RuO₂-MnO₂ 二元氧化物电极的 2~3 倍。

关键词: 二氧化锰; 二氧化锡; 比电容; 交流阻抗

中图分类号: TM531

文献标志码: A

TRASATTI 等^[1-2]发现氧化钨电极材料具有类似于碳基电容器的矩形循环伏安曲线, 建立在法拉第充放电原理基础上的 RuO₂ 电极材料成为了研究热点, 并一致认为其是制造高比电容超级电容器的关键材料。具有高比表面积钨氧化物表面发生 $Ox_{ad} + ne \rightarrow Red_{ad}$ 氧化还原反应, 产生感应电流, 电荷 ne 以吸附或吸收形式储存, 由此产生可观的法拉第赝电容。JOW 等^[3-4]采用溶胶-凝胶法制备非晶态水合氧化钨, 其比电容高达 720 F/g。

尽管 RuO₂ 被公认为最优秀的赝电容电极材料之一, 但昂贵的价格限制了它的应用范围。为了优化 RuO₂ 电容性能及降低电极材料成本, 把 RuO₂ 与其他材料复合形成功能复合材料是最常见的方法。例如, 采用非贵金属氧化物作为第二组元, 制备出 RuO₂-SnO₂^[5]、RuO₂-TiO₂^[6]、RuO₂-Ta₂O₅^[7-8]等氧化物电极材料, 都取得了较好的效果。关于含钨三元氧化物复合材料在超级电容器中的应用研究还较少。在金属氧化物涂层钛阳极研究领域, 三元氧化物涂层电极材料在性能上一般要优于二元氧化物电极材料, 如典型的 Ti/RuO₂-TiO₂ 析氯阳极被 Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ 所取代^[9], Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂ 也表现出比典型的 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极更长的服役寿命^[10]。鉴于此, 对三元复合氧化物电极材料电容性能的研究, 将有助于拓宽电容

材料的研究范围。

热分解法具有工艺简单、可重复性好等优点, 适合规模化生产应用。本文作者采用低温热分解法制备 RuO₂-MnO₂-SnO₂ 三元氧化物涂层电极, 通过 XRD、SEM、循环伏安、恒流充放电以及交流阻抗等测试技术表征电极材料的结构、形貌与电容性能, 详细分析成分对电化学性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品的制备

在 270 °C 制备 Ti/Ru_{0.4}Mn_(0.6-x)Sn_xO₂ (其中 x 为 0、0.3、0.6 对应于金属锡离子摩尔分数为 0、30% 和 60%) 多元氧化物电极。贵金属钨的载量为 0.8 mg/cm²。1 mm 厚的工业 TA1 级钛板经去脂、喷砂、20% 沸腾硫酸刻蚀 40 min, 水洗, 烘干后备用。将氯化钨、氯化锰、四氯化锡按表 1 中所示的金属离子摩尔比溶解于无水乙醇中, 金属盐溶液配置好后, 超声振荡使之溶解均匀后得到前驱体涂液。将前驱体涂液单面涂刷于钛基体上, 每次涂覆后经红外光照固化, 放在 270 °C 的箱式电阻炉中热氧化 10 min, 出炉冷却。最后在 270 °C 退火 1 h, 出炉空冷, 获得 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂、

Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 二元氧化物电极和 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 三元氧化物电极。

1.2 样品测试与表征

采用 X 射线衍射仪(Rigaku, Ultimate III, Japan)检测 Ti/Ru_{0.4}Mn_(0.6-x)Sn_xO₂ 氧化物电极材料的相结构,德国 ZEISS SUPRA 55 进行氧化物涂层表面 SEM 测试。制备的电极作为工作电极,面积为 1 cm²,饱和甘汞电极为参比电极,大面积的钛板为辅助电极构成三电极测试体系,电解液为 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ 溶液。循环伏安测试在上海晨华 GHI660D 电化学工作站上进行,电势窗口 0~1.0 V,扫描速度 10 mV/s。交流阻抗谱和恒流充放电在瑞士万通 Autolab PGST-302N 电化学工作站进行。交流阻抗谱测试电位为 0.5 V,振幅为 10 mV,频率区间为 5 mHz~100 kHz。恒流充放电测试电流密度为 5 mA/cm²。

委托福建省冶金工业研究所化实验室进行元素组成分析。分析仪器为 ARCOS FHS12 型号 ICP。基本步骤如下:切取 1 cm² 的含涂层电极块,放入铂干锅中,再分别加入 5 g 氢氧化钾和 1 g 硝酸钾,在电炉中加热将涂层熔化后,放入 550 °C 高温炉内恒温半小时,使其碱溶氧化。取出坩埚待冷却至 350 °C 左右,连同坩埚和熔融物一起放入烧杯内,用适量的热水浸出,待全部熔块溶解后,进行稀释,即得到待测溶液,然后采用 ICP 进行金属离子含量测试。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

表 1 所列为前驱体涂液中和热氧化涂层中金属离子的摩尔比。从表 1 中可以看出,由于锡的氯化物在热氧化过程容易挥发^[10-11],导致 Ti/RuO₂-SnO₂ 和 Ti/RuO₂-SnO₂-MnO₂ 电极涂层中的 Sn 含量低于前驱体涂液中的含量。但 Ru 和 Mn 之间的摩尔比没有明显变化,说明钌和锰的氯化物在热氧化过程不易挥发。

表 1 前驱体涂液中和热氧化涂层中金属离子的摩尔比

Table 1 Mole ratio of metal ions in precursor solution and oxide coatings

System	Mole ratio of Ru ³⁺ , Sn ⁴⁺ and Mn ²⁺	
	Precursor solution	Measured in coatings
RuO ₂ -SnO ₂	0.4:0.6:0	0.476:0.524
RuO ₂ -SnO ₂ -MnO ₂	0.4:0.3:0.3	0.421:0.265:0.314
RuO ₂ -MnO ₂	0.4:0:0.3	0.393:0.607

2.2 XRD 分析

图 1 所示为不同组分氧化物涂层的 XRD 谱。由图 1 可看出, Ti 衍射峰来自于钛基体。谱线 $x=0$ 、 $x=0.3$ 对应于 Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 和 Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.3}Mn_{0.3}O₂ 氧化物涂层,都出现表征金红石相结构的衍射峰。 $x=0$ 谱线中表征金红石相的衍射峰相对尖锐,可归因于金红石相晶化程度较为完整。金红石相衍射峰的 2θ 值处于 RuO₂ 和 SnO₂ 标准衍射峰之间,说明 RuO₂-SnO₂ 氧化物可能形成固溶体。与 RuO₂ 金红石相比,反射模式系统转移到更高的间距,表明锡被钌取代,由于 Ru⁴⁺ 的离子半径(0.76 Å)相对 Sn⁴⁺(0.83 Å)的离子半径要小,所以易形成以 SnO₂ 为基的固溶体。

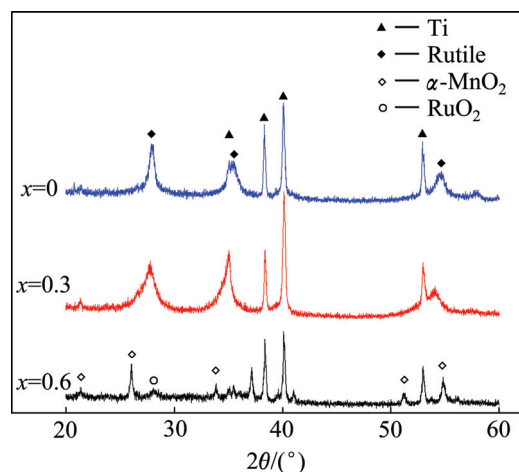


图 1 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂($x=0, 0.3, 0.6$)氧化物电极的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂($x=0, 0.3, 0.6$) electrodes

对比 $x=0$ 时的谱线, Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.3}Mn_{0.3}O₂($x=0.3$)的氧化物谱线中表征金红石相的衍射峰变宽。说明金红石相的晶粒度有所减小,结晶度有所下降。金红石相的 3 衍射峰分别出现在 2θ 为 27.8°、35.2°和 54.4°附近。经标定发现,此 3 峰的位置不仅互有重叠而且各有不同程度的偏移,可能主要以金红石相为(Ru、Mn、Sn)O₂ 固溶体形式存在。这是由于 MnO₂ 与 RuO₂ 和 SnO₂ 的离子半径相差不大,三者均为金红石型晶体结构^[12],有利于形成固溶体。从谱线上还可以看出,有少量 α -MnO₂ 存在于涂层中。

最为特殊的是谱线 $x=0.6$, 对应 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 氧化物涂层。该谱线中表征金红石相的衍射峰几乎消失,仅在 $2\theta=27^\circ$ 还隐约能看出以微弱的金红石相衍射峰,说明 MnO₂ 抑制了 RuO₂ 的晶化过程。同时谱线中还观察到 α -MnO₂ 晶体结构的锰氧化物的衍射峰。由此说明 RuO₂-MnO₂ 二元复合氧化物涂层中 RuO₂ 主要

以非晶态形式存在, Mn 主要以形成 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶体结构存在, RuO_2 和 MnO_2 没有形成固溶体氧化物。

综合上述分析可以得到一个现象: $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ 能形成固溶体, $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-MnO}_2$ 也能形成固溶体, 唯独 RuO_2 和 MnO_2 不能形成固溶体。由此说来 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ 固溶体和 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-MnO}_2$ 固溶体都是以 SnO_2 为基的固溶体。 SnO_2 具有良好的固溶效果, 能同时接纳 Ru 和 Mn 原子进入其晶格中, 因此, 可以作为 RuO_2 、 MnO_2 两难互溶金属氧化物的共溶体, 使 RuO_2 、 MnO_2 实质上以固溶体形式共存。这对于制备难互溶氧化物有一定的借鉴意义。

2.3 SEM 分析

图 2 所示为不同组分的氧化物涂层的 SEM 像。

由图 2 可看出, 均呈热分解法获得的氧化物涂层之“龟裂”状特有形貌^[13-14], 但裂纹数、裂纹宽度以及深度各不相同。二元 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 氧化物表面呈现出一种特殊的多层裂纹结构, 最表层布满宽大的龟裂纹, 裂纹粗大, 下方还可以观察到一层裂纹较为细小的涂层。同时, 出现了被裂纹分割开面积相对较小的“孤岛”, “网线”之间的“孤岛”面积非常狭小, 而且裂纹表面有析出物。 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 氧化物电极(见图 2(b))表面裂纹向四周发散, 纵向较深, 但裂纹相对较少, 电极表面裂纹形状呈弧形, 存在大面积无裂纹的平整区域。在裂纹表面有稀疏细小晶状析出物。从 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 氧化物电极(见图 2(c))SEM 像可以看出, 表面有大量白色不规则颗粒析出, 结合能谱分析可确认为析出的颗粒是 RuO_2 。表面析出 RuO_2 颗粒易

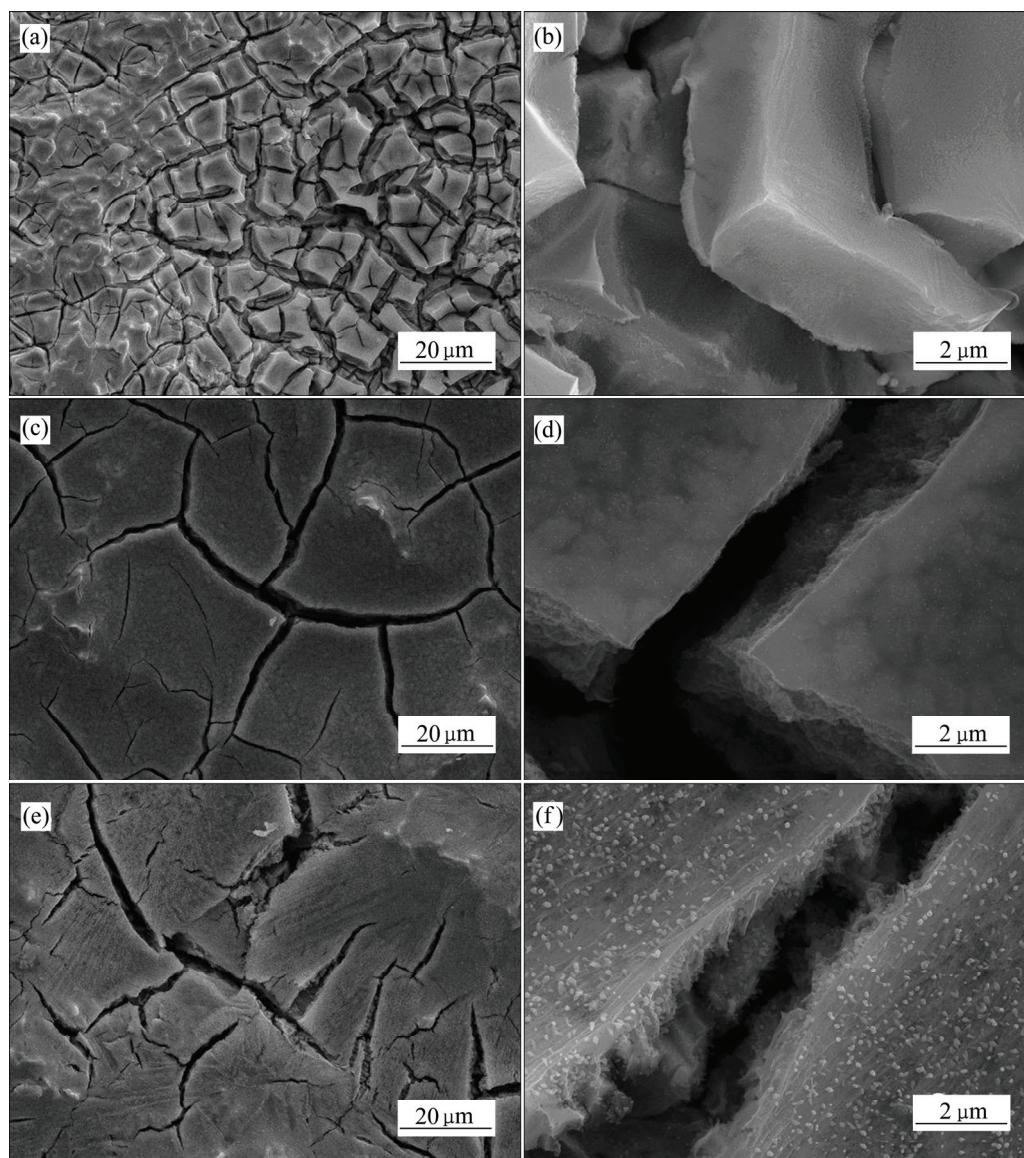


图 2 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 氧化物电极的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ electrodes: (a), (b) $x=0$; (c), (d) $x=0.3$; (e), (f) $x=0.6$

脱落而造成活性成分的消耗。Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.3}Mn_{0.3}O₂ 氧化物电极(见图 2(b))白色析出物为散射针状, 表面析出物较少且相对均匀, 说明添加 SnO₂ 可抑制 RuO₂ 在涂层表面析出生长并形成(Ru,Sn)O₂ 固溶体氧化物的作用。

2.4 循环伏安特性分析

图 3 所示为 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 氧化物电极循环伏安曲线和比电容。由图 3(a)可以明显看出, 各氧化物电极的循环伏安曲线都近似矩形特征, 说明电容性能较好。另外, 从曲线的两端可以看出, 当扫描方向发生改变时, 电流亦随之快速地升高或降低, 电流几乎在瞬间反向, 说明电极的内阻较小, 也说明电极充放电过程具有很好的动力学可逆性, 因此, 这 3 种氧化物电极材料都具有非常好的电容特性。Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 三元电极的伏安响应电流明显要

大于 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 和 Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 二元氧化物电极的, 且其氧化还原峰也更为明显, 说明三元氧化物间的相互协同作用, 取得了比二元氧化物电极更好的电荷储存能力。

通过对循环伏安进行积分, 将积分面积除以伏安扫描速度, 所获得的结果即为积分电量 q^* 。根据下列方程可计算电极的比电容:

$$C_{S, RuO_2} = \frac{q^*}{2m\Delta\phi_1} \quad (1)$$

式中: C_{S, RuO_2} 表示以涂层中 RuO₂ 的载量 m 计算的比电容, F/g; q^* 为循环伏安积分电量, C/cm²; $\Delta\phi_1$ 为伏安曲线的测试电位差值, V。计算结果如图 3(b)所示。与 Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 和 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.4}O₂ 二元氧化物电极相比, Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 的积分电量最大, 达到 682 F/g。高的比电容应该与三元固溶体氧化物中金属原子间的协同作用有关。

2.5 交流阻抗分析

超级电容器的频率响应特性及其等效串联电阻对于评估电容而言非常重要。阻抗的存在会导致电容器可存储电荷的电位范围降低, 减弱其电荷存储能力。根据交流阻抗的变化规律, 可获得电极反应的信息, 以及电极的电化学性能参数。图 4 所示为 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 氧化物电极在 50 mHz~10 kHz 频率范围, 0.5 V 测试电位下的复平面阻抗图(Nyquist 图; 虚部 Z'' 与实部 Z' 图)。所有氧化物电极的阻抗谱都有相似的形状。

高频区, 阻抗曲线与实轴的截距所对应的值, 即为等效串联电阻值(称为 ESR 或者 R_s), 包含电极内阻、电解液电阻和活性材料与集流体及电解液之间的接触电阻。中高频区半圆源于双电层形成过程中固体氧化物(电子电导率)与液体电解液相(离子电导率)之间不同的电导率引起的电极电解液界面不连续的电荷转移过程产生的, 称为电荷转移电阻(R_{ct}), 可通过与高频区形成的半圆直径计算得出^[1, 14-15]。表 2 所列 3 组电极的 R_{ct} 值。Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 的 R_{ct} 值和 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 的基本相同, Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 氧化物电极的电荷转移电阻最大, 这应归因于该电极涂层中 RuO₂ 几乎完全处于非晶态结构, 非晶态 RuO₂ 的电子导电性能要低于其晶态结构的。双电层电容 C_{dl} 与电极的有效面积成正比, 从表 2 可以看出, Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 电极的双电层最小, Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂ 的 C_{dl} 数值和 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 电极的相近。Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 电极的有效面积最小, 这与 SEM 的分析结果基本一致。

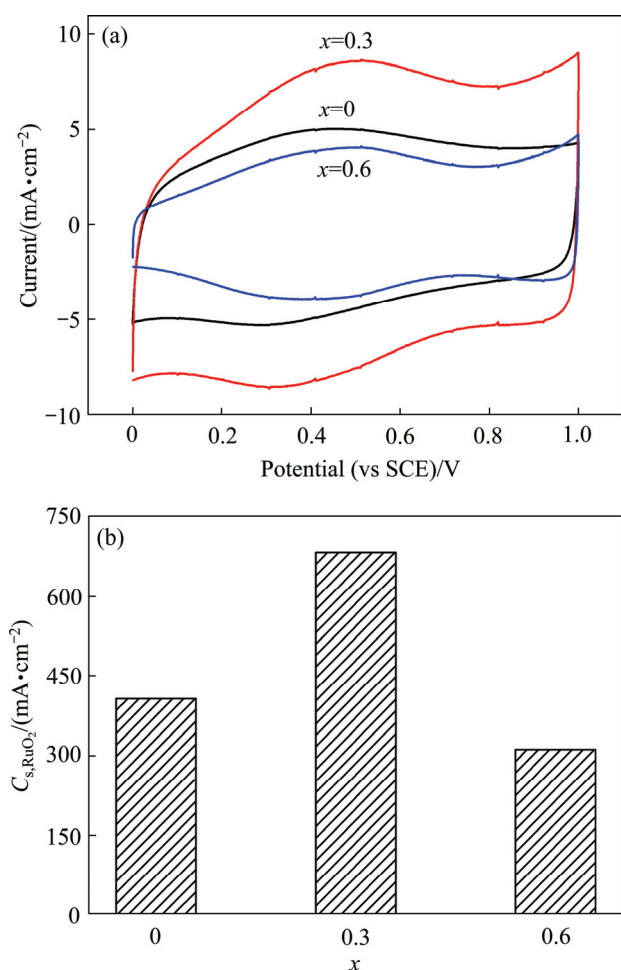


图 3 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 氧化物电极的循环伏安曲线和比电容

Fig. 3 Cyclic voltammograms(a) and specific capacitance(b) of Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ electrodes (Electrolyte: 0.5 mol/L H₂SO₄; Scan rate: 10 mV/s)

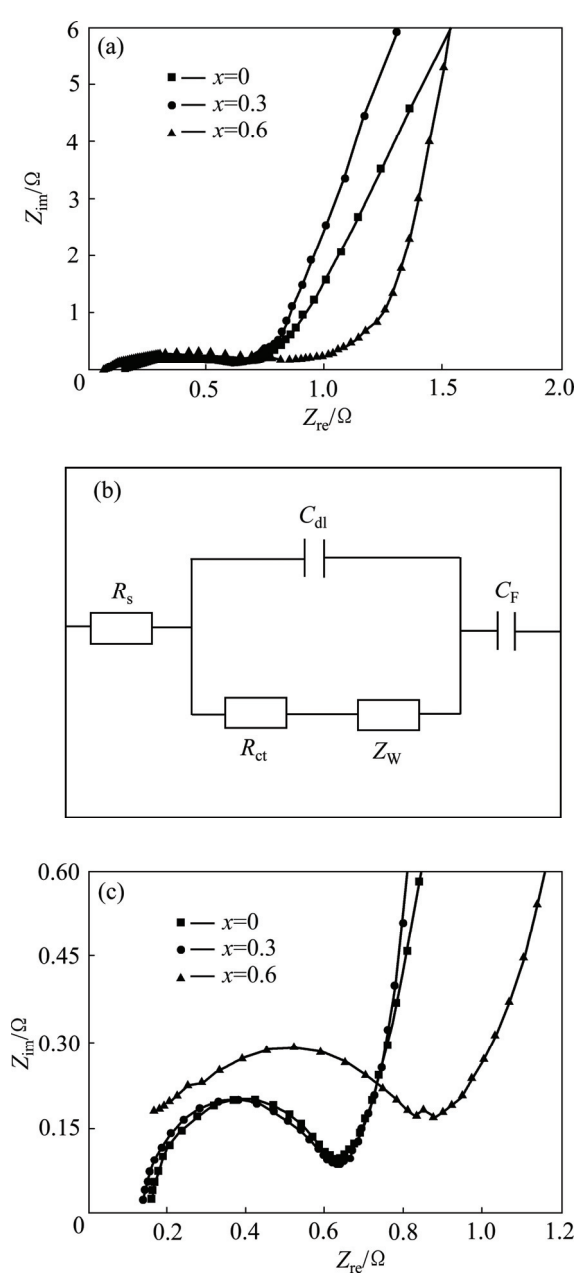


图 4 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 电极的电容复平面图
Fig. 4 Complex plane impedance plots (Nyquist plots) of $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{(0.6-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (Test voltage: 0.75 V; amplitude: 10 mV; frequency: 5 mHz~100 kHz)

表 2 $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2/\text{Ti}$ 电极 EIS 拟合数据

Table 2 Electrochemical parameters of $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2/\text{Ti}$ electrodes calculated from EIS data

Electrode	Fitting parameter				
	R_s/Ω	$C_{dl}/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2})$	R_{ct}/Ω	Z_W/Ω	$C_F/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2})$
$\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.18514	0.37189	0.60066	0.6768	205.09
$\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$	0.15371	0.53426	0.41756	0.9292	334.51
$\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$	0.14257	0.56693	0.40085	1.6674	580.96

低频区有一近似平行于 Z_{im} (虚轴)的直线, 这是非理想可极化电极的特征, 这与可逆氧化还原反应赝电容(C_F)形成过程有关^[15-16]。偏离虚轴的程度与扩散阻抗(Z_W)有关。 Z_W 反映了电解液中电极材料发生氧化还原的离子的扩散情况, 直观表现为曲线的斜率, 斜率越大, 性能越好^[17-18]。通过斜率大小对比可知, 扩散阻力由小到大依次为 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 。这一顺序刚好与表 2 中给出的赝电容 C_F 大小顺序一致。说明离子在电极材料中的扩散能力对电极材料的储能能力有重要的影响。

图 5 所示为电极实部电容 $C_{re}(f)$ 随频率 f 变化的关系, $C_{re}(f)$ 代表电极随频率变化的电容响应。在低频范围内, $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 的比电容整体上比 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 的大, 说明 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 具有更高的动力学性能和速度响应。

2.6 恒流充放电分析

图 6 所示为 $5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度条件下 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 氧化物电极的充放电曲线。从图 6 中可以看出, 3 种电极的充放电曲线呈现出典型的三角形对称分布, 表明三者都具有良好的充放电特性, 电极反应的可逆性很好。在同一电流密度条件下, $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极与 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的电极相比, $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极能够提供更大的法拉第赝电容, 因此, 充放电曲线显得更加平缓, 放电时间要远远大于 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的。

根据放电曲线和式(2)可计算出恒定电流密度下 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 、 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 氧化物电极的比电容值:

$$C_s = It / (\Delta\phi_2 \cdot m) \tag{2}$$

式中: C_s 表示涂层中 RuO_2 的比电容, F/g ; I 为放电电流密度, A/cm^2 ; t 是放电时间, s ; $\Delta\phi_2$ 是放电的电位差值, V ; m 是单位面积 Ti 基体所含有的 RuO_2 的载量, g/cm^2 。

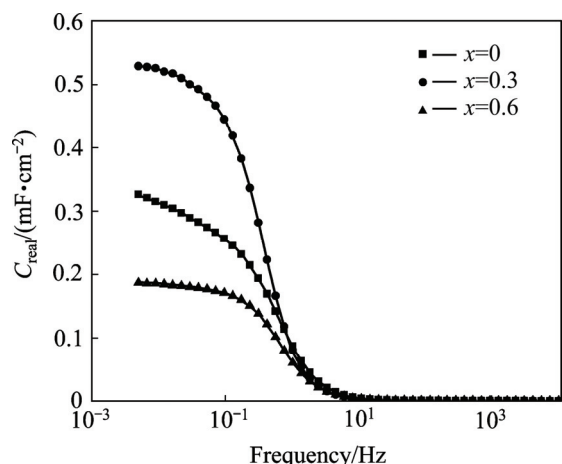


图 5 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) 电极的比电容值与频率关系

Fig. 5 Relationship between specific capacitance and frequency electrode of Ti/Ru_{0.4}Mn_(0.6-x)Sn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) electrode

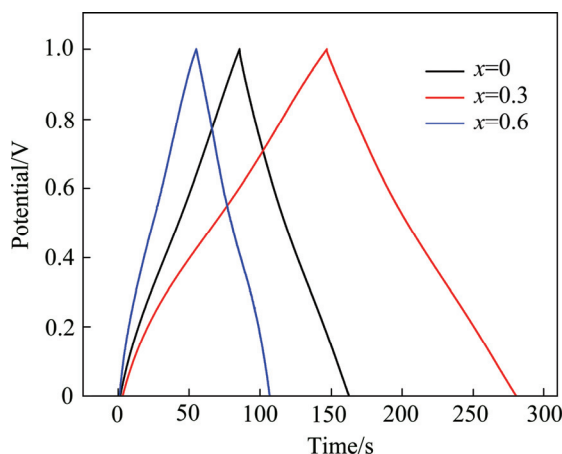


图 6 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) 电极的恒流充放电曲线

Fig. 6 Charge-discharge curves of Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) electrodes

图 7 所示为 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 电极比电容。由图 7 可看出, Ti/Ru_{0.4}Sn_{0.6}O₂、Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 和 Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 电极的比电容值分别是 435、667、259 F/g, 与 CV 和 EIS 分析结果一致。Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 氧化物电极具有最好的电荷储存能力。

结合 XRD、SEM 和 EIS 分析可归纳如下: Ti/Ru_{0.4}Mn_{0.3}Sn_{0.3}O₂ 氧化物电极因其更小粒径、较好的显微三元固体氧化物结构(原子间易产生协同效应), 而有助于氧化还原过程中传质阻力的减少, 有助于提高氧化物氧化还原活性、电解液渗透、离子扩散、电活性表面的利用率, 从而具有优越的赝电容性能。

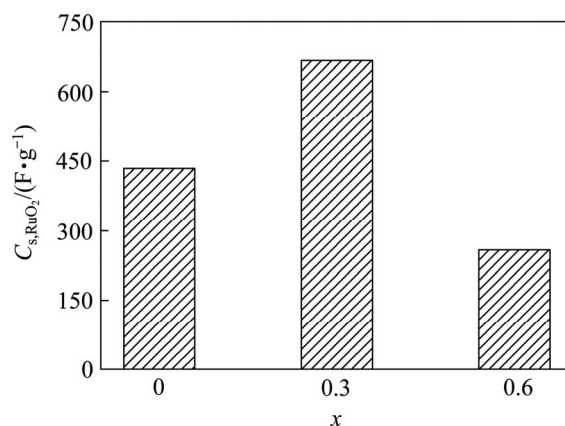


图 7 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) 电极比电容

Fig. 7 Specific capacitance of Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ ($x=0, 0.3, 0.6$) electrodes

2.7 能量密度和功率特性分析

比能量密度、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^[15]。通过下列方程可计算电极的能量密度(E)和功率密度(P):

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta\phi_1)^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{t} = \frac{E}{\Delta\phi_1 / v} = \frac{1}{2} C_s \Delta\phi_1 v = \frac{1}{2} q^* v \quad (4)$$

式中: v 为扫描速度, V/s; t 为放电时间, s。

根据式(3)和(4)计算的能量密度和功率密度结果取对数作图, 其结果如图 8 所示。多元氧化物电极材料的能量密度都随功率密度的增大而下降, 仅下降的

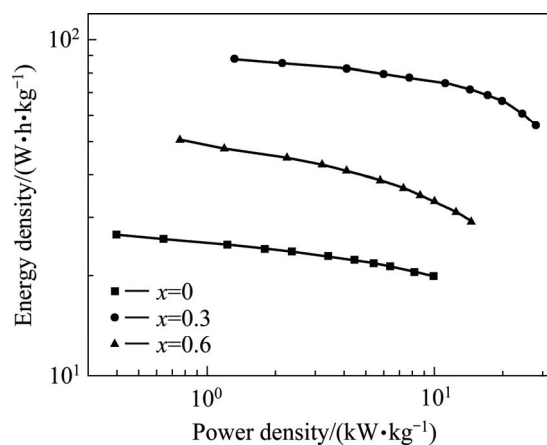


图 8 Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ 电极的能量密度-功率密度曲线

Fig. 8 Energy density-power density curves of Ti/Ru_{0.4}Sn_(0.6-x)Mn_xO₂ electrodes (Electrolyte: 0.5 mol/L H₂SO₄; Scan rate: 10 mV/s)

幅度不同而已。不含 MnO_2 的电极材料随着放电功率的提高,其能量密度的下降幅度较小。电极在功率密度为 0.4 kW/kg 时,其对应的能量密度为 $26.44 (\text{W}\cdot\text{h})/\text{kg}$;当功率密度升至 9.97 kW/kg 时,能量密度降低至 $19.93 (\text{W}\cdot\text{h})/\text{kg}$ 。也就是说,电极的功率密度提高 25 倍而能量密度仅下降 24.6%,这是较理想的功率特性。含 $x=0.3$ 的电极 Ragone 曲线在相同功率密度下的能量密度都要比 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 电极高数倍,说明三元氧化物电极不仅使电极有良好的功率特性,还具有较高的能量密度。

3 结论

1) RuO_2 和 MnO_2 不能形成固溶体,且 MnO_2 会抑制 RuO_2 的晶化行为。 SnO_2 具有良好的固溶效果,能同时接纳 Ru 和 Mn 原子进入其晶格中,因此, $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ 和 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-MnO}_2$ 都能形成以 SnO_2 为基的固溶体。

2) $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元氧化物电极的电荷储存能力要明显高于同条件下制备的 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 电极。高储能能力可归功于三元固体氧化物结构上的优点导致氧化还原过程中传质阻力的减少、氧化还原活性增强以及活性物质利用率的提高,使金属氧化物的氧化还原赝电容反应更加充分。

3) $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元氧化物电极的 Ragone 曲线在相同功率密度下的能量密度都要比 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_2$ 和 $\text{Ti/Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 电极的高数倍,显示出良好的功率特性和高储能密度。

REFERENCES

- [1] ARDIZZONE S, FREGONARA G, TRASATTI S. "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(1): 263-267.
- [2] TRASATTI S, BOZZANCA G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1971, 29(2): A1-A5.
- [3] JOW T R, ZHENG J P. Electrochemical capacitors using hydrous ruthenium oxide and hydrogen inserted ruthenium oxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(1): 49-52.
- [4] ZHENG J, CYGAN P, JOW T. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(8): 2699-2703.
- [5] 甘卫平, 师响, 黄波, 刘泓, 刘继宇. 超级电容器高比容($\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$)- $n\text{H}_2\text{O}$ 复合薄膜的研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(4): 7-10.
- GAN Wei-ping, SHI Xiang, HUANG Bo, LIU Hong, LIU Ji-yu. Research on high capacitance ($\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$)- $n\text{H}_2\text{O}$ composite film as electrode material in super capacitor[J]. *Materials Review*, 2009, 23(4): 7-10.
- [6] WANG Yong-gang, ZHANG Xiao-gang. Preparation and electrochemical capacitance of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ nanotubes composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(12): 1957-1962.
- [7] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [8] 朱君秋, 路恒达, 王欣, 张腾, 邵艳群, 唐电. 成分对比对 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 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 $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(3): 555-559.
- [9] RAJKUMAR D, KIM J G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136(2): 203-212.
- [10] 刘雪华, 邓芬勇, 翁卫祥, 王欣, 林玮, 唐电. Ru 掺杂 Sn 基氧化物电极的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1333-1338.
- LIU Xue-hua, DENG Fen-yong, WENG Wei-xiang, WANG Xin, LIN Wei, TANG Dian. Firstprinciples calculation of Rudoping Snbased oxide electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1333-1338.
- [11] ZHOU Ming-hua, LIU Liang, JIAO Yong-li, WANG Qian, TAN Qing-qing. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes[J]. *Desalination*, 2011, 277(1/3): 201-206.
- [12] 亓淑艳, 冯静, 闫俊, 侯相钰, 张密林. 海胆球形和纳米线形 MnO_2 制备及其超级电容特性[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(1): 113-117.
- QI Shu-yan, FENG Jing, YAN Jun, HOU Xiang-Yu, ZHANG Mi-lin. Hydrothermal synthesis and supercapacitor properties of urchin sphere and nanowire MnO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 113-117.
- [13] LIN K M, CHANG K H, HU C C, LI Y Y. Mesoporous RuO_2 for the next generation supercapacitors with an ultrahigh power density[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(19): 4574-4581.
- [14] 邵艳群, 伊昭宇, 姜长影, 朱君秋, 马晓磊, 唐电. $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2$ 电极的电容特性[J]. *中国有色金属*, 2014, 24(10): 2553-2558.
- SHAO Yan-qun, YI Zhao-yu, LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, MA Xiao-lei, TANG Dian. Capacitive characterization of $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2$ electrodes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(10): 2553-2558.

- [15] MEHER S K, JUSTIN P, RAO G R. Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 683–692.
- [16] HU C C, CHANG K H, HSU T Y. The synergistic influences of OH^- concentration and electrolyte conductivity on the redox behavior of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(8): F196–F200.
- [17] SUGIMOTO W, IWATA H, YOKOSHIMA K, MURAKAMI Y, TAKASU Y. Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(15): 7330–7338.
- [18] WEI W, CUI X, CHEN W, IVEY D G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(3): 1697–1721.

Capacitive properties of $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ electrodes

YI Zhao-yu¹, HE Chong¹, ZHU Jun-qiu², SHAO Yan-qun¹, TANG Dian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

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

Abstract: $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{(0.6-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ electrodes ($x=0, 0.3, 0.6$) were prepared by thermal decomposition method. The microstructure, morphology and capacitive properties of the as-prepared electrodes were investigated by XRD, SEM, CV, EIS and constant current charge-discharge. The results show that adding SnO_2 into the ternary electrodes materials can inhibit the precipitation of RuO_2 on surface and is beneficial to form the Ru-Mn-Sn-O solid solution oxide, and MnO_2 can suppress the crystallinity of RuO_2 . So, the interaction of the three components lead to the decrease of the ion diffusion resistance and the improvement of the charge storage ability of $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.4}\text{Mn}_{(0.6-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ electrodes. The maximum specific capacitance of 682 F/g is obtained for $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ electrode, which is about two or three times of that of $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ or $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-MnO}_2$ electrodes.

Key words: MnO_2 ; SnO_2 ; specific capacitance; electrochemical impedance

Foundation item: Project(11374053) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2015J01190) supported by the Natural Science Fund of Fujian Province, China

Received date: 2015-06-09; **Accepted date:** 2015-11-28

Corresponding author: SHAO Yan-qun; Tel: +86-591-22866532; E-mail: yqshao1989@163.com

(编辑 李艳红)