文章编号: 1004-0609(2010)03-0522-07

RuO₂·nH₂O 薄膜的制备以及物相演变和伏安特性

刘 泓,甘卫平,郭桂全,刘继宇,李 祥,郑 峰

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要:以RuCl₃·3H₂O水溶液为电沉积液,采用直流-示差脉冲组合电沉积技术,通过后续热处理工艺制备超级 电容器用钽基RuO₂·nH₂O薄膜电极材料。用X射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FTIR)、差热分析仪(DTA)、扫 描电镜(SEM)和电化学分析仪,研究前驱体RuCl₃·cH₂O转化为RuO₂·nH₂O的物相演变行为以及微观组织形貌和 循环伏安性能。结果表明:随着热处理温度升高,前驱体RuCl₃·cH₂O通过4步反应转变成RuO₂·nH₂O薄膜;该 薄膜经历从无定形向晶体结构的转变。经300℃热处理的RuO₂·nH₂O薄膜电极材料的单位面积质量为2.5 mg/cm², 比电容达到512 F/g;当电压扫描速率从5 mV/s 增加到250 mV/s 时,其比电容下降34%。 关键词:水合氧化钌;薄膜材料;热处理;超级电容器;物相演变 中图分类号:TG154.5 文献标识码:A

Preparation, phase transition and cyclic voltammetric properties of RuO₂·*n*H₂O film

LIU Hong, GAN Wei-ping, GUO Gui-quan, LIU Ji-yu, LI Xiang, ZHENG Feng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: As a good electrode material for supercapacitor, $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ film was deposited on tantalum foils in aqueous solution of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by galvanostatic-differential pulse voltammetry and heat treatment. The phase transition, surface morphology and cyclic voltammetric performance from precursor $\text{RuCl}_3 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ to amorphous and crystalline $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ of the developed film were studied with X-ray diffractometer (XRD), infrared spectrometer (FTIR), differential thermal analyzer (DTA), scanning electron microscope (SEM) and electrochemical analyzer, respectively. The results show that the precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ film transforms into $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ through four reactions, including one from amorphous to crystal phase change with the increase of temperature. After being heat treated at 300 °C, surface mass of the $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ film electrode material is 2.5 mg/cm² with a specific capacitance of 512 F/g. The specific capacitance of the $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ film decreases by 38% when the voltage scan rate increases from 5 mV/s to 250 mV/s.

Key words: RuO₂·nH₂O; film material; heat treatment; supercapacitor; phase evolution

随着高端电子设备朝小型化、轻量化、高可靠性、 长寿命的方向发展,电子器件中的电容器必须向容量 大、体积小、功率密度高和脉冲放电性能优异的方向 发展^[1]。传统的电容器已经不能满足高端电子设备的 要求。超级电容器的比功率是蓄电池的数十倍,比能 量是物理电容器的数百倍^[2],而且具有充放电效率高、 能够持续放出大电流^[3-4]、不需要维护保养和寿命长等 性能,正在被广泛地应用于航空航天、电子信息技术、 绿色环保能源工业、电动汽车等领域。研究超级电容 器有着极其广阔的应用前景和重要的战略意义。

通信作者: 刘 泓,博士研究生;电话: 0731-88830248; E-mail: chinaliuhong@yahoo.com.cn

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z240); 湖南省重大专项资助项目(2009FJ1002-3); 米塔尔基金资助项目(07MX18) 收稿日期: 2009-04-16; 修订日期: 2009-09-16

523

根据电荷的储存机理,超级电容器可分为双电层 电容器和法拉第准(赝)电容器。双电层电容器使用碳 素材料作为电极^[5-6],比电容为200 F/g 左右。法拉第 准电容器使用 RuO₂^[7]、MnO₂^[8]、NiO^[9]和 SnO₂^[10]等金 属氧化物作为电极,通过法拉第氧化还原反应完成充 放电。其中,RuO₂·H₂O 电极材料的比电容高达 700 F/g^[7],比电容大约是碳电极的3倍,比功率比碳电极 的大1个数量级;在硫酸电解液中性能稳定,充放电 性能优异且循环寿命长。因此,RuO₂·H₂O 是目前应用 于高比能超级电容器性能最优异的电极材料,已显示 出非常重要的地位和广阔的应用前景^[11]。

RuO2·H2O 电极的性能是直接影响超级电容器整 体性能的主要因素。RuO2·H2O 占超级电容器制造成本 的 50%以上。不同形态结构的 RuO2·H2O 的比电容相 差很大。对于微孔结构的 RuO2·H2O 电极材料, 电极 深层的活性物质能参与快速可逆的氧化还原反应; 与 晶体结构的 RuO₂相比,质子更容易在无定形的 RuO₂·H₂O中自由扩散。因此,无定形的 RuO₂·H₂O电 极材料具有更大的比电容。目前,制备氧化钌电极材 料的方法有电沉积法^[11-13]、涂敷热分解法^[14]、Sol-gel 法^[3, 15]和 CVD 法^[16]等。采用涂敷热分解等高温方法制 备 RuO₂ 电极材料,薄膜的结合水含量较低,影响电 容特性,且RuO2的用量较大;用Sol-gel法制备RuO2, 薄膜附着力较差; CVD 法制备 RuO₂薄膜,反应时间 长,不宜批量生产;电沉积法设备要求低,采用 RuCl₃·3H₂O水溶液为电沉积液制备 RuO₂·H₂O薄膜, 成本相对较低。电沉积法制备的初生薄膜成分为 RuCl₃·cH₂O,附着力较差,比电容较小,需要经过热 处理将其转变为 RuO2·nH2O,以便改善附着力和提高 比电容^[13]。但是,若处理温度过高会使 RuO₂·nH₂O 晶 化,导致比电容快速降低。为此,本文作者采用电沉 积法制备 RuO2·nH2O 薄膜材料,研究在钽基 RuO2·nH2O 薄膜制备过程中前驱体转变为 RuO2·nH2O 的物相演变行为;研究热处理过程中 RuO₂·nH₂O 由无 定形结构向晶体结构演变的规律和RuO2·nH2O的循环 伏安性能。

1 实验

1.1 钽箔基体的预处理

将纯度为99.95%的金属钽箔切成尺寸为15 mm× 15 mm×0.1 mm的样品,用金相砂纸打磨抛光,丙酮

除油,碱液加热到70~80℃后浸泡10 min,混合酸清洗40 s,再用去离子水超声波清洗后保存备用。

1.2 钽基氧化钌薄膜的制备

首先,配制3 mmol/L RuCl₃·3H₂O和200 mmol/L NaNO₃的混合溶液,经充分搅拌后静置待用;然后,以石墨为阳极,金属钽片为阴极,采用直流-示差脉冲组合电沉积技术,先用3 mA/ cm²的直流电流密度沉积0.5 h,然后采用示差脉冲电流沉积2.5 h,电压脉冲宽度为10 s,脉冲周期为20 s,振幅为0.02 mA/cm²,每点电流增益为0.01 mA/cm²,终止电流密度为6 mA/cm²。沉积获得RuCl₃·cH₂O薄膜前驱体,经自然凉干,在0.5 mol/L的RuCl₃·cH₂O薄膜前驱体,经自然流干,在0.5 mol/L的RuCl₃·3H₂O异丙醇溶液中提拉,然后,分别经过100、150、200、300、400和500 ℃处理,保温时间为2 h,升温速率为10 ℃/s。

1.3 性能测试

分别采用D-MAX 2500X射线衍射仪、Nicolet 380 红外光谱仪、SEM (Sirion 200) 扫描电镜和STA 49C差 热分析仪对薄膜材料的晶体结构、官能团、微观形貌 和热分解过程进行分析。用CHI 660C电化学测试仪对 薄膜的电化学性能进行测试,采用铂片电极作为辅助 电极,硫酸亚汞电极作为参比电极,钽基RuO₂·nH₂O 薄膜作为工作电极,电解液为0.5 mol/L的H₂SO₄溶液。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

电沉积制备的RuCl₃·cH₂O薄膜前驱体与钽基片的 结合力较弱,需要通过热处理使RuCl₃·cH₂O转变成 RuO₂·nH₂O,完成成分和结构转变,提高附着力,增 强薄膜的电容稳定性。若热处理温度过高,会减少 RuO₂·nH₂O的结晶水含量,晶化严重,降低薄膜的比 电容^[7]。实验证明,薄膜的最佳热处理温度为300℃。 图1所示为薄膜在热处理前、后的SEM像。自然晾干 后的薄膜微观形貌如图1(a)所示,其表面呈现出均匀 的絮凝状微孔结构,附着力低,在溶液中浸泡会脱落。 将自然晾干的薄膜以6 ℃/min升温至300 ℃后保温 1 h,然后随炉冷却,结构由原来的絮凝状微孔转变成 为小于15 µm的缩水板块状结构(图1(b)),薄膜的单位 质量由5.4 mg/cm²降低到2.5 mg/cm²,薄膜在溶液中浸 泡不会脱落而且电学性能稳定。图1(c)所示为图1(b)



图1 薄膜自然晾干和热处理后正面及其横截面的 SEM 像



的横截面图。由图1(c)可以看出,薄膜厚度约为5.6 μm。 热处理改变薄膜的形貌,提高薄膜的附着力。

2.2 RuO₂·nH₂O的物相演变过程

薄膜中的初始成分是异丙醇和RuCl₃·cH₂O,经过 300℃热处理后,转变为RuO₂·nH₂O。通过X射线仪、 红外光谱仪、差热分析仪检测分析薄膜从RuCl₃·cH₂O 转变成RuO₂·nH₂O的机理,研究薄膜材料各成分在热 处理过程中的转变过程。

图2所示为不同温度处理后薄膜的XRD谱。由图2 可以看出,在150 ℃以下处理的薄膜的XRD谱中不存 在晶体衍射峰,以非晶态存在;当处理温度高于200 ℃ 时,薄膜的XRD谱中存在Ru和RuO₂ 2种晶体的特征衍 射峰;当处理温度为200 ℃时,Ru晶体的特征衍射峰 窄而强,而RuO₂的特征衍射峰比较宽;随着温度的



图 2 不同温度处理的薄膜的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of film materials treated at different temperatures

升高,Ru 晶体的特征衍射峰变弱,RuO₂的特征衍射 峰变得窄而尖。X 射线衍射分析结果说明,在升温过 程中,Ru 晶体先增多后减少,而RuO₂在不断地产生, 并且经历从非晶态向晶态的转变。

薄膜在 300 ℃和 100 ℃处理后的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可看出,波数为 3 412.77 cm⁻¹和 3 138.5 cm⁻¹的波峰对应的是经 300 ℃热处理的薄膜的结晶水的反对称和对称伸缩振动^[17];波数为 3 444.04 cm⁻¹的 波峰对应的是经 100 ℃热处理的薄膜的结晶水的峰,从峰的特征可看出结晶水在 100 ℃比在 300 ℃多;波数为 1 617.44 cm⁻¹和 1 400.65 cm⁻¹的波峰对应的是羧酸盐中羧酸根的伸缩振动峰,前者是—COO⁻的反对称 伸缩振动峰,峰形宽,很强,后者是—COO⁻的对称伸 缩振动峰,强度稍弱,峰形尖锐,这些都是典型的羧酸盐中羧酸根的特征峰。两峰的波数差大于 200 cm⁻¹,



图 3 不同温度热处理薄膜的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of film materials treated at different temperatures

说明羧酸根是单齿键合的。在2065 cm⁻¹和1655 cm⁻¹ 附近没有出现吸收峰,表明样品中不存在自由羧酸。 波数为599.76 cm⁻¹和500.31 cm⁻¹的波峰是 Ru—O的 特征峰。薄膜经 100 ℃和300 ℃处理后,其红外光谱 中不存在醇的特征峰,表明此时已经不存在异丙醇, 红外谱峰出现的位置一样,只是强度有变化,即红外 谱峰对应物质的成分的相对量发生了变化。由此可以 推断,随着温度的升高,薄膜中的异丙醇一部分受热 挥发,另一部分被氧化成羧酸盐;水合氧化钌结晶水 的含量随着温度升高而不断减少,反应贯穿整个热处 理过程。

从 XRD 谱和红外光谱图的分析可知: 随着温度 的升高, RuCl₃·cH₂O 转化成 RuO₂·nH₂O,在150 ℃时 RuO₂·nH₂O 以非晶态存在;在200 ℃时已经向晶态转 变,异丙醇被氧化,以羧酸盐形式存在;在100 ℃时 羧酸盐已经开始产生。将薄膜在异丙醇溶液中提拉后 在室温下放置 5~10 min,然后在空气气氛下进行薄膜 的 DTA 测试,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 126.8 ℃前为吸热趋势,而在 126.8 ℃后为放热趋势, 在 220 ℃左右放热和吸热达到平衡状态,在 126.8 ℃ 到 220 ℃之间存在 2 个吸热反应。结合图 2 所示的 XRD 谱和图 3 所示的红外光谱图可以推测出,薄膜在 热处理过程中由 RuCl₃·cH₂O 转变成 RuO₂·nH₂O 的步 骤和机理。在 200 ℃以下的 DTA 吸热峰分别对应着以 下不同的反应步骤。





Fig.4 DTA curve of film in air

1) 异丙醇挥发

异丙醇在室温下容易挥发,沸点是 82.5 ℃,所以, 薄膜的 DTA 曲线从室温到 126.8 ℃处于吸热状态, 对应的是异丙醇的挥发。查"Lange's Handbook of Chemistry"得知,每摩尔异丙醇挥发吸收的热量为 41.4 kJ^[18]。

2) 形成单质钌

从 126.8 ℃到 220 ℃, 薄膜的 DTA 曲线整体处于 放热状态。分析 XRD 谱可知, 单质 Ru 来源于 RuCl₃·cH₂O 的还原, 在 200 ℃, 单质钌的特征峰最强, 含量最多。分析红外光谱图可知, 异丙醇被氧化, 以 羧酸盐形式存在, 在 100 ℃时羧酸盐已经开始产生。 由于 RuCl₃·cH₂O 的强氧化性, 将异丙醇被氧化成羧 酸, 从而产生单质钌, 所以, 对应 126.8 ℃到 220 ℃ 放热状态存在的反应为

 $O_2 + Ru(OH)_3 + CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow (CH_3COO)_3Ru + (HCOO)_3Ru + Ru + H_2O \uparrow (1)$

反应(1)每生成 1 mol 单质钌放出的热量为 312.6 kJ。

3) RuCl₃·cH₂O 转化为 RuO₂·nH₂O

从 126.8 ℃到 220 ℃的放热过程中,存在 2 个吸 热反应。通过 X 射线衍射分析可知,在 150 ℃时薄膜 以非晶态存在,推测 157.1 ℃吸热峰对应的反应为

$$RuCl_3 \cdot cH_2O + O_2 \longrightarrow RuO_2 \cdot nH_2O + HCl + H_2O$$
(2)

反应(2)每生成 1 mol RuO₂·nH₂O 吸收的热量为 30.21 kJ。

4) RuO2·nH2O 转化为 RuO2

物质从非晶转变为晶体有一个固定的起始温度。 通过 X 射线衍射分析可知,晶体 RuO₂ 在 200 ℃ 已经产生,因此,对应于 195.0 ℃产生的吸热峰的反 应为

$$RuO_2 \cdot nH_2O \longrightarrow RuO_2 + nH_2O$$
(3)

2.3 循环伏安性能

利用三电极体系测定 300 ℃热处理的薄膜在不同 扫描速率的循环伏安图如图 5 所示。由图 5 可看出, 循环伏安曲线呈现方形特征,表现出良好的充、放电 性能。在充、放电过程中,RuO₂·*n*H₂O 与电解液发生 质子交换,产生法拉第氧化还原反应^[19–20]:

$$\operatorname{RuO}_{x}(\operatorname{OH})_{y} + \delta \operatorname{H}^{+} + \delta \operatorname{e} \xrightarrow{\operatorname{Charge}} \operatorname{RuO}_{x-\delta}(\operatorname{OH})_{y+\delta} (4)$$

RuO₂·nH₂O的法拉第反应包含连续、可逆转化的 多个氧化还原反应,表现出良好的法拉第赝电容特性。 随着扫描速率的增加,氧化峰向高电位偏移,还原峰 向低电位偏移。在-0.6 V至 0.6 V的范围内有 3 个氧 化还原反应峰,是多重氧化还原过程叠加的结果,分 别对应着 Ru(II)/Ru(III)、Ru(III)/Ru(IV)和 Ru(IV)/Ru(V)



图 5 薄膜在不同扫描速率下的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammetric curves of film as function of scan rate

之间的转化^[21]。第1个氧化峰在低扫描速率时十分明显,在高扫描速率时第2个氧化峰明显。

循环伏安图的第1和第2个氧化峰的峰值电流与 扫描速率之间的关系如图6所示。由图6可以看出, 第1个氧化峰的峰值电流随扫描速率的增加缓慢增 大,第2个氧化峰的峰值电流随扫描速率增加线性增 大。根据图5和6的分析,可以推测:Ru(II)/Ru(III) 之间的反应在较慢的电位扫描速率时才能进行得较充 分,而Ru(III)/Ru(IV)之间的反应在高电位扫描速率下 也能完成快速的充、放电。



图 6 薄膜的比电容和循环伏安峰值电流与电压扫描速率的关系



薄膜的比电容可以通过下述公式进行计算:

$$C_{\rm p} = \frac{i}{sm} \tag{5}$$

式中: *C*_p为比电容; *i*为响应电流的微分值; *s*为扫描 速率; *m*为薄膜的质量。

根据公式(5)计算不同扫描速率下的比电容,结果 如图 6 所示,可以看出比电容与扫描速率之间的变化 关系。当电压扫描速率从 5 mV/s 增加到 250 mV/s 时, 比电容从 512 F/g 下降到 327 F/g,下降了 34%。随着 扫描速率的增加,比电容下降趋势先快后慢,这主要 是由于 Ru(II)/Ru(III)之间的反应在高的扫描速率下 不能快速完成充、放电所致。

图 7 所示为薄膜电极材料经不同热处理后比电容 与循环次数的关系。由图 7 可以看出:1)薄膜电极材 料的热处理温度低于 200 ℃时,在充、放电的前 10 次循环中,薄膜材料的比电容快速下降,随着循环次 数的增加,比电容趋于稳定;2)热处理温度越高,薄 膜材料的比电容越稳定,经100、150、200、300、400 和 500 ℃热处理的薄膜材料在 120 次充、放电循环后, 比电容分别保持 30%、40%、72%、97%、99%和 99%; 3)随着热处理温度的升高,薄膜材料的比电容经历先 升后降的趋势,在 300 ℃时,薄膜材料具有较高的比 电容且循环充、放电稳定性良好。





经较低温度热处理薄膜的比电容低而且不稳定, 随着热处理的温度升高,薄膜材料的比电容呈先升后 降的趋势。从RuO₂·nH₂O的相转变过程分析可以知道, 这主要是因为随着热处理温度的升高,薄膜电极材料 中 RuCl₃·3H₂O 转化为 RuO₂·nH₂O 的比例增加,附着 力更强,有利于提高薄膜材料的比电容;随着温度的 升高 RuO₂·nH₂O 的结晶水的含量不断减少^[7],离子间 距不断缩小,晶体的晶粒尺寸逐渐变大,质子的扩散 只发生在无定形氧化钌之间,而且取决于钌离子的间 距,晶体的点阵结构阻止质子的扩散,从而抑制 RuO₂·nH₂O 薄膜与电解液界面发生的法拉第氧化还原 反应,降低薄膜材料的比电容。

3 结论

1) 随着温度的升高, RuCl₃·cH₂O 向晶态 RuO₂·nH₂O 薄膜转变。在150 ℃以下, RuO₂·nH₂O 以 非晶态存在,在200 ℃以上向晶态转变,存在单质 Ru 和 RuO₂ 2 种晶体。随着温度的升高,单质 Ru 晶体先 增多后减少,晶态 RuO₂不断增多。

2)随着温度的升高,RuCl₃·cH₂O 薄膜发生异丙 醇挥发、形成非晶态 RuO₂·nH₂O、形成单质钌和 RuO₂·nH₂O 失去结晶水 4 个反应而转化为晶态 RuO₂。

3) 经 300 ℃热处理的薄膜单位面积质量为 2.5 mg/cm²,厚度约为 5.6 µm,综合性能最佳。薄膜的比 电容随着扫描速率的增加而下降;当电压扫描速率从 5 mV/s 增加到 250 mV/s 时,比电容从 512 F/g 下降到 327 F/g,下降 34%。

4)随着温度的升高,薄膜的比电容先升后降;当
热处理温度高于 200 ℃时,薄膜的比电容稳定性较好,
经 100 ℃和 300 ℃热处理的薄膜在 120 次充、放电循环后比电容分别保持 30%和 97%。

REFERENCES

- JUN L, SIVAKKUMAR S R, JANG M K, JONG H K, SEONG M J, DONG Y K. Carbon nanofibre/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168: 546–552.
- [2] LIU X R, PETER G P. Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities[J]. Journal of Power Sources, 2008, 176: 410–416.
- [3] HU C C, WANG C C, CHANG K H. A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium-tin oxide composites[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 2691–2700.
- [4] GODFREY S, BRANKO N P. Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system[J]. Journal of Power Sources,

2004, 134: 130-138.

- [5] STAITI P, LUFRANO F. A study of the electrochemical behaviour of electrodes in operating solid-state supercapacitors
 [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 710–719.
- [6] HU C C, SU J H, WEN T C. Modification of multi-walled carbon nanotubes for electric double-layer capacitors: Tube opening and surface functionalization [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68: 2353–2362.
- [7] ZHENG J P, XIN Y. characterization of RuO₂·nH₂O with various water contents[J]. Journal of Power Sources, 2002, 110: 86–90.
- [8] TAKUYA S, VINAY G, NORIO M. Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 4412–4419.
- [9] FERNANDO P, JOAQUIN I, TERESA A C, CARLOS P, ROSA M R, JOSE M A, JOSE M R. RuO₂·xH₂O/NiO composites as electrodes for electrochemical capacitors: Effect of the RuO₂ content and the thermal treatment on the specific capacitance[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 4693–4700.
- [10] HWANG S W, HYUN S H. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aero gel composite electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172: 451–459.
- [11] MONDAL S K, MUNICHANDRAIAH N. Anodic deposition of porous RuO₂ on stainless steel for supercapacitor studies at high current densities[J]. Journal of Power Sources 2008, 175: 657–663.
- [12] HAN J H, LEE S W, CHOI G J, LEE S Y, HWANG C S, DUSSARRAT C, GATINEAU J. Chemical vapor deposition of Ru thin films with an enhanced morphology, thermal stability, and electrical properties using a RuO precursor[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 207–209.
- [13] 甘卫平,黎小辉,欧定斌,覃政辉. 退火温度对钽基 RuO₂·nH₂O 电沉积薄膜电容性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(4): 660-664.
 GAN Wei-ping, LI Xiao-hui, OU Ding-bin, QIN Zheng-hui. Effect of annealing temperature on capacitance of ruthenium oxide films deposited on tantalum substrate[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(4): 660-664.
- [14] DAVID E. Improved capacitor using amorphous RuO₂[M]. Florida: Evans Capacitor Company, 2000.
- [15] 亓淑艳, 冯 静, 闫 俊, 侯相钰, 张密林. 海胆球形和纳米 线形MnO₂ 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 MnO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 113–117.

- [16] GUJAR T P, SHINDE V R, LOKHANDE C D, KIM W Y. Spray deposited amorphous RuO₂ for an effective use in electrochemical supercapacitor[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 504–510.
- [17] 李良超,郝仕油,林秋月.水杨酸锰的热分解机理及纳米氧化锰形貌[J].中国有色金属学报,2004,14(12):2114-2119.
 LI Liang-chao, HAO Shi-you, LIN Qiu-yue. Thermal decomposition mechanism of manganese salicylate and shape of nanometric manganese oxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12):2114-2119.
- [18] DEAN JA. Lange's handbook of chemistry[M]. New York:

McGraw-Hill Inc, 1972, 642.

- [19] PATAKE V D, LOKHANDE C D. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 2820–2824.
- [20] MARIJAN V, DUNJA C. Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 474: 167–173.
- [21] KVASTEK K, HORVAT V. Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 511: 65–78.

(编辑 杨 华)