

Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极的电容性能研究

伊昭宇¹, 陈志杰¹, 邵艳群¹, 朱君秋², 唐 电¹

(1. 福州大学, 福建 福州 350108)

(2. 厦门理工学院, 福建 厦门 361024)

摘 要: 采用热分解法制备了 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 三元氧化物电极材料。通过扫描电子显微镜, X 射线衍射、循环伏安和交流阻抗谱等分析了 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极材料的组织结构和电容性能。结果表明: 随 SnO₂ 含量增加, 氧化物涂层中正方结构 Mn₃O₄ 相逐渐减少, 正方结构 SnO₂ 相逐渐增加。与锰铈二元氧化物相比, SnO₂ 的加入可明显改善电极材料在 0~0.5 V 区间的电流响应, 并促进氧化锰活性的发挥, 但在一定程度上也抑制了氧化铈的活性。SnO₂ 的加入也改变了电极材料的电荷转移电阻、弛豫时间常数、以及不同频率下的电容响应速度。相比其它电极材料, Ti/Ir_{0.2}Mn_{0.6}Sn_{0.2}O₂ 电极材料在低频范围 (≤ 1 Hz) 有更好的电容响应和更高的活性, 因而获得最高的比电容值。

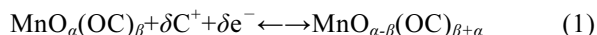
关键词: 二氧化锰; 二氧化锡; 比电容; 电化学阻抗谱

中图分类号: TM535

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0546-07

超级电容器的性能主要由电极材料决定, 电极材料设计是提高电容器性能面临的巨大挑战。锰氧化物 (MnO_x) 表现出相对低的价格、低毒性、环境友好、以及高达 1100~1300 F/g 的理论比电容值^[1, 2]。自从 Lee 和 Goodenough^[3] 在 1999 年对锰氧化物的电容性能进行报道后, MnO_x 吸引了大量的研究者的目光, 并认为是取代氧化钒电极材料的首选^[4]。Z. H. Liang^[5] 等以 SnO₂-Mn₂O₃ 为中间层制备的 Ti/SnO₂+Mn₂O₃/PbO₂ 电极寿命是 Ti/PbO₂ 电极的 2 倍多。锰氧化物的电容主要来源于赝电容反应, 这归因于质子和阳离子与电解液之间的可逆氧化还原反应, 以及在电极电压窗口范围内的锰原子的价态变化: Mn(III)/Mn(II)、Mn(III)/Mn(IV) 和 Mn(VI)/Mn(IV)^[6, 7], 反应机制的表达式如下:



式中, C⁺ 代表电解液中的质子和碱金属离子 (Li⁺, Na⁺, K⁺); MnO_α(OC)_β 和 MnO_{α-β}(OC)_{β+a} 分别表示 MnO₂·nH₂O 处于高价和低价状态。方程 (1) 说明质子和碱金属阳离子都参与了氧化还原反应过程, 因此氧化锰电极材料需要很高的电子和离子导电能力。然而, 二氧化锰因存在导电性差, 循环稳定性差(充放电过程会发生溶解)等缺点, 限制了其推广应用^[8, 9]。为提高二氧化锰的导电性和循环稳定性等性能, 近年来, 各国学者对纳米结构二氧化锰及其复合材料做了深入

研究^[10-12], 但对含氧化锰多元氧化物电极材料的研究报道较少。

本课题组利用不同氧化物间的协同效应来提高电极材料的活性和比电容, 在提高氧化铈的电化学活性和比电容方面取得良好的效果^[13-15]。目前对含 MnO₂ 多元氧化物电极材料, 其成分分配对电极材料性能影响的研究相对较少。本研究采用热分解法制备名义成分为 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 的三元氧化物电极材料, 分析成分对 Ti/Ir_{0.2}Mn_(0.8-x)Sn_xO₂ 电极材料的结构、表面形貌以及电化学性能的影响。

1 实 验

采用热分解法在 340 °C 制备 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 三元氧化物电极 (其中 x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 对应于 Sn 摩尔分数为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%)。贵金属铈名义载量为 0.5 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。将氯铈酸, 氯化锰、四氯化锡按金属离子摩尔比溶解于无水乙醇中, 超声振荡使之溶解均匀, 放置 48 h 后, 单面涂刷于钛基体上。每次涂覆后经红外光照固化, 放在 300 °C 的箱式电阻炉中热氧化 10 min, 出炉冷却。最后在 340 °C 退火 1 h, 出炉空冷, 获得不同成分的 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极。

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku, Ultimate III, Japan)

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (11374053); 福建省自然科学基金 (2015J01190)

作者简介: 伊昭宇, 女, 1993 年生, 硕士, 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108, 电话: 0591-22866532, E-mail: 394712792@qq.com

检测 $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 氧化物电极材料的相结构。采用德国 ZEISS SUPRA 55 扫描电镜进行氧化物涂层表面 SEM 测试。以制备的电极作为工作电极 (面积为 1 cm^2), 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体系, 在 $0.5\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行电化学性能测试, 其中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 $0\sim 1.0\text{ V}$, 扫描速度 10 mV/s 。交流阻抗谱在瑞士万通 Autolab PGST-302N 电化学工作站进行, 测试电位为 0.75 V , 振幅为 10 mV , 频率区间为 $0.005\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是 $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的 SEM 照片。可以看出, 成分变化对氧化物涂层的形貌有很大的影响。如图 1a 所示, $\text{Ti/Mn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极表面有大小不一的孔洞, 类似“蜂窝”, 表面结构疏松, 偶有裂纹。加入 $10\text{ mol}\%$ SnO_2 后, 多了部分“泥裂”形貌, 裂纹变多变宽变深(图 1b)。当 SnO_2 组元增加至 $20\text{ mol}\%$ 时, 涂层呈现典型“泥裂”形貌, 裂纹弯曲, 数量不多但很宽大, 最宽处可达 $4\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 裂纹底部还存在次裂纹(图 1c)。宽大弯曲的裂纹有利于电解液向涂层纵深处渗透而不发生脱落, 增加涂层的有效面积。当 SnO_2 组元进一步增加至 $30\text{ mol}\%$ 时, 裂纹平直, 宽度变窄, 趋于致密(图 1d)。含 $40\text{ mol}\%$ SnO_2 的电极(图 1e)与含 $30\text{ mol}\%$ SnO_2 电极形貌相似, 而含 $50\text{ mol}\%$ SnO_2 电极(图 1f)则表现为裂纹数量增加, 基本为平直裂纹, 宽度均

变窄。这些裂纹只存在于涂层的浅表面, 没有向纵深发展, 涂层均匀而致密。

2.2 XRD 分析

图 2 为 $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的 XRD 图谱。Ti 峰来自于基体。从图 2 中看出, 涂层结晶相为斜方结构的 MnO_2 和正方结构的 Mn_3O_4 , IrO_2 以已变形的金红石相 $\text{IrO}_{2-x}\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。正方结构的 Mn_3O_4 的衍射峰相对较强, 说明氧化物涂层中锰主要以此结构存在。加入 $10\text{ mol}\%$ SnO_2 之后, 如图 2 所示, 斜方结构的 MnO_2 的强度基本不变, 正方结构的 Mn_3O_4 的衍射峰强度明显减弱。加入 $20\text{ mol}\%$ SnO_2 之后, 对应衍射角为 22.6° 和 33.8° 出现 2 个衍射峰, 衍射角处于纯 IrO_2 和纯 SnO_2 标准衍射峰之间, 证明这 2 个峰为金红石结构的 $(\text{Ir},\text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体衍射峰, 但峰强偏弱, 可能与含量较低和结晶程度均较低有关。随着 SnO_2 含量进一步增大, 从 $30\text{ mol}\%$ 到 $50\text{ mol}\%$, 斜方结构的 MnO_2 的强度基本不变, 金红石结构的 $(\text{Ir},\text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体的衍射峰逐渐变得明显和尖锐, 而正方结构的 Mn_3O_4 的衍射峰强度逐渐减弱直至基本, 这是由于锡的氧化物部分包覆在 Mn_3O_4 表面, 减弱了内部 Mn_3O_4 的衍射强度。从这一结果可以看出, 添加 Sn 组元可以促使复合氧化物组成发生较大变化。

2.3 循环伏安曲线分析

图 3 为 $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的循环伏安 (CV) 曲线。 $\text{Ti/Ir}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 电极的循环伏安曲线面积较小, 且氧化还原峰也不明显, 但伏安曲线对称性高, 有近似矩形的理想电容特征。这是二元含 IrO_2 氧化物电极材料的

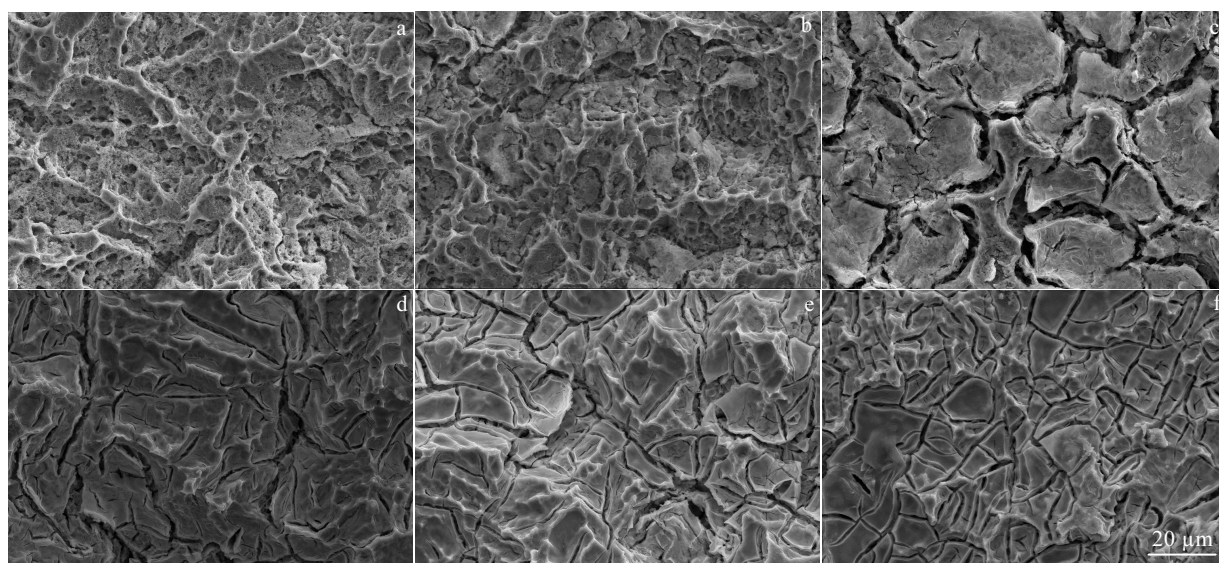


图 1 $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the $\text{Ti/Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes: (a) SnO_2 -0 mol%, (b) SnO_2 -10 mol%, (c) SnO_2 -20 mol%, (d) SnO_2 -30 mol%, (e) SnO_2 -40 mol%, and (f) SnO_2 -50 mol%

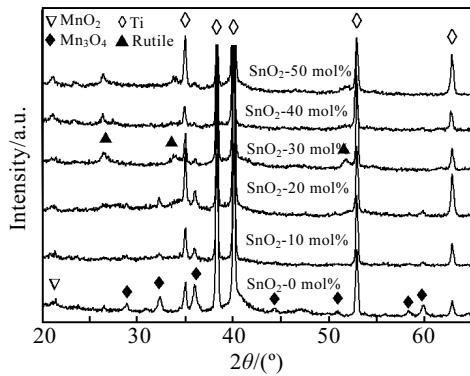


图 2 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes

循环伏安曲线较为常见的特点。如 Grupioni 等人^[16]报道的 IrO₂-MnO₂ 电极材料, 以及本课题报道的 IrO₂-CeO₂^[14]、IrO₂-SnO₂^[17]、IrO₂-Ta₂O₅^[18]等电极材料。一方面是因为 MnO₂ 导电性差, 降低伏安响应电流; 另一方面在电势小于 0.5 V 时 IrO₂ 表现为不良导体, 只有当电势超过 0.5 V 时, 才能表现出金属导电特性。

添加 10 mol% 的 SnO₂ 后, Ti/Mn_{0.7}Sn_{0.1}Ir_{0.2}O₂ 电极材料在 0~0.5 V 电势区间的伏安电流响应得到明显的改善, 在 0.5~1.0 V 电势区间氧化还原峰也变得明显。当 SnO₂ 含量增加到 20 mol% 时, 电极材料在 0~0.5 V 电势区间的伏安响应明显提高, 在 0.5~1.0 V 电势区间氧化还原峰值电流同时得到提高, 有最大的伏安面积及近似矩形的理想电容特征。

循环伏安氧化峰电量正比于电极材料的电催化活性。在 0.5~1.0 V 电势区间的氧化还原峰对应 Ir(III)/Ir(IV) 之间的转换。可以看出, 添加少量 SnO₂ 的三元电极与未添加 SnO₂ 的二元电极氧化峰该变量不大。由此说明, SnO₂ 取代部分 MnO₂ 后, IrO₂ 的电容特性未能得到提高, 其伏安响应电流的提高应归因于 MnO₂ 的电容活性得到改善所致。因为 MnO₂ 的循环伏安曲线为矩形特性, 不出现氧化还原峰, 因此活性提高后, 表现为整个电势区内伏安响应电流整体得到提高。当 SnO₂ 的含量 ≥ 30 mol% 时, 氧化还原峰基本消失, 循环伏安曲线为典型的理想电容特征。当 SnO₂ 的含量达到 50 mol% 时, 曲线出现特别尖锐的尖角。说明添加 SnO₂ 会恶化电极涂层在低电压条件下的导电性能。这是因为锡离子存在于二氧化锰层状结构中, 如果掺杂太多就会造成层间的堵塞, 从而阻碍离子的传递, 不会提高比电容, 甚至会使性能恶化。

根据下列方程可计算电极的比电容:

$$C_{s,SnO_2} = \frac{q^*}{2m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

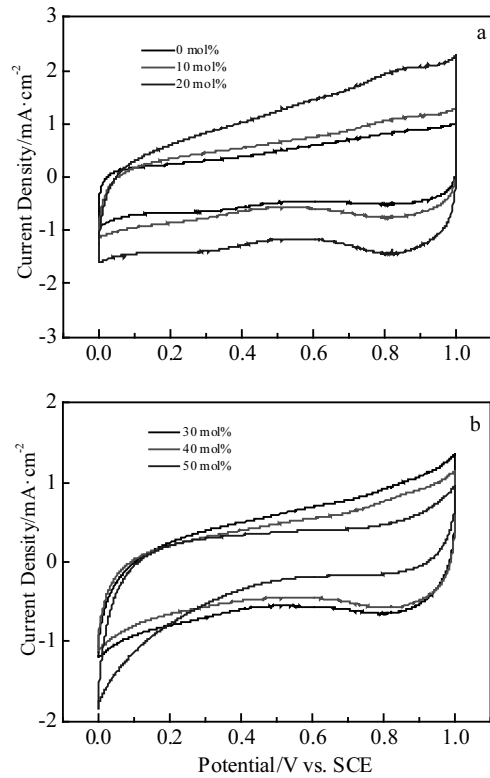


图 3 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes with various SnO₂ contents: (a) 0 mol%, 10 mol%, and 20 mol%; (b) 30 mol%, 40 mol%, and 50 mol%

式中: C_{s,SnO_2} 为以涂层中 SnO₂ 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 SnO₂ 含量增至 20 mol% 时, Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极的比电容达到最大值 253 F/g, 约为 Ti/Mn_{0.8}Ir_{0.2}O₂ 电极比电容的 2.5 倍; 之后随 SnO₂ 含量继续增加, 比电容逐渐减小。其主要原因可能是: 添加 SnO₂ 后, Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 固溶体结晶程度下降, 形成(Ir,Sn)O₂ 固溶体, 电极内层的质子传导能力提升, 有利于电子和质子传导能力的综合利用。而当添加过量 SnO₂ ($x \geq 0.3$) 时, 电极的比电容开始下降。这是因为 SnO₂ 为半导体氧化物, 过量的 SnO₂ 固溶于 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 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。

由上述分析可知, 提高 MnO₂-SnO₂-IrO₂ 三元氧化物中的 SnO₂ 含量会抑制 IrO₂ 氧化还原活性, 但有助于提高 MnO₂ 的活性。这结果与 IrO₂-SnO₂ 二元氧化物的研究结果明显不同。本课题组李贝贝^[13]等人的研究表明:

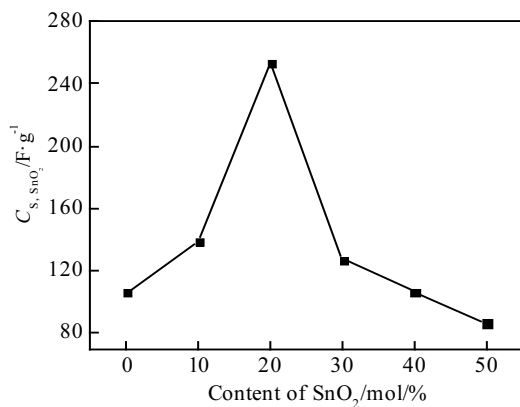


图4 $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的伏安电容随 SnO_2 含量的变化曲线

Fig.4 Relationship between CV capacity of $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes and SnO_2 content

IrO_2 - SnO_2 二元氧化物中, 随 SnO_2 含量逐渐增加, IrO_2 - SnO_2 二元氧化物的电催化活性呈现先增大后减小的变化趋势, 并在 SnO_2 为 20 mol% 时, 达到最高的电催化活性。也就是说, 在无 MnO_2 的情况下, SnO_2 的加入可以提高 IrO_2 的电催化活性。当含氧化物多元复合氧化物中有 MnO_2 的情况下, SnO_2 的加入则会抑制 IrO_2 的氧化还原电催化活性。产生这一现象的原因, 还有待进一步的研究。

2.4 交流阻抗分析

图5为 $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极在 0.75 V 测得的阻抗复平面图。实轴 Z_{re} 反映电极的阻抗性质, 虚轴 Z_{im} 反映电极反应过程的容抗性质^[19-21]。在高频区, 如图5中插图, 阻抗谱为被压瘪的半圆弧, 是由电解质/氧化物界面电荷传输反应而引起的阻抗; 半圆的直径代表双电层形成过程的电荷转移电阻 R_{ct} 。其值如图6所示。可见随着 SnO_2 含量的增加, 电极材料的 R_{ct} 先快速增大后减小, 最后减小至一定值后保持稳定。 R_{ct} 主要与电极的表面形貌, 如孔隙、裂纹结构有关。从图1可知, 含 0 mol%~10 mol% SnO_2 电极有很高的表面粗糙度, 但没有纵向和深向的裂纹, 因此电荷迁移至电极表面的阻力较小。而 20 mol% 的电极裂纹宽大, 且裂纹底部还存在宽度小的次级裂纹, 所以电荷的传递存在一定的阻力, 因此表现出较高的 R_{ct} 。含 30 mol%~50 mol% SnO_2 的电极的表面形貌相似, 因此表现出相近的电荷转移电阻, 且由于裂纹较浅, 因此 R_{ct} 减小。值得一提的是, 在整个实验范围内, 其 R_{ct} 值均小于 0.9 Ω , 说明对电子和质子的迁移阻碍作用均比较小, 反映出该电极具有较好的质子和电子导电特性。

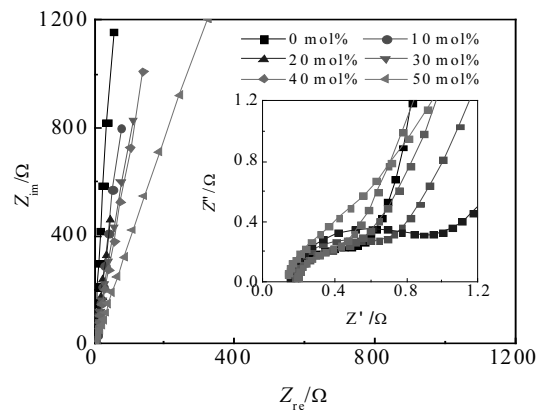


图5 $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的阻抗复平面图

Fig.5 Nyquist diagrams of the $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes with various SnO_2 contents

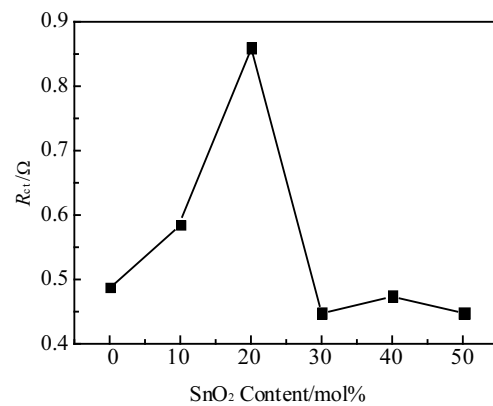


图6 $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ 电极的电荷转移电阻 R_{ct} 随 SnO_2 含量的变化曲线

Fig.6 Charge transfer resistance (R_{ct}) of the $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes with the SnO_2 content in coatings

为详细比较上述差异, 图7给出 0.005、0.1、1.0, 以及 10 Hz 对应的电容随 SnO_2 含量的变化曲线。在低频区 0.005~1.0 Hz 区间, 20 mol% SnO_2 电极都具有远高于其他电极的比电容值。但在 10 Hz, 20 mol% SnO_2 电极却有最小的比电容值。这与之前电荷转移电阻分析结果是一致的。高频下电极材料主要以双电层电容存储电能, 电荷量的大小与电极的有效比表面积和电荷转移电阻有关系, 20 mol% SnO_2 电极的电荷转移电阻最大, 因此高频下其电容最小。

2.5 功率特性分析

图8给出了 $\text{Ti}/\text{Mn}_{(0.8-x)}\text{Sn}_x\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 电极的伏安电量 q^* 和电荷损失率与伏安扫描速度的关系曲线。电荷损失率的计算方法如下: 以扫描速度为 15 mV/s 所对应的伏安积分电量为 q_0 , 在其它扫描

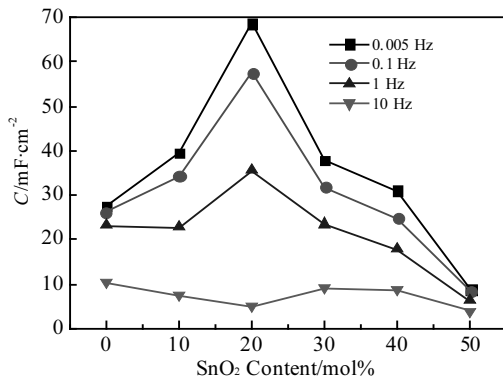


图 7 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极在 0.005、0.1、1.0, 以及 10 Hz 的比电容随 SnO₂ 含量的变化曲线

Fig.7 Surface specific capacitance of the Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes vs the SnO₂ content at 0.005, 0.1, 1.0, and 10 Hz

速度所对应的伏安积分电荷量为 q_x , 则电荷损失率为:

$$\eta = (q_0 - q_x) / q_0 \quad (3)$$

从图 8a 中可以看出, 增大 SnO₂ 的含量明显降低了电极的功率特性。当电极中未添加 SnO₂ 时, 材料比容量相对较低, 但是在大电流放电条件下电极的伏安电量几乎没有衰减, 始终保持在 93 mC/cm² 以上, 电极材料表现了优良的高功率特性。低扫速下 (<150 mV/s), 10~30 mol% SnO₂ 含量的电极伏安电量都比未添加 SnO₂ 的 IrO₂-MnO₂ 二元电极高。而高扫速下 (>300 mV/s), 只有 20 mol% SnO₂ 含量的电极电量比未添加 SnO₂ 的 IrO₂-MnO₂ 二元电极高。低 SnO₂ 含量下 (10 mol%~20 mol%), 虽然电极伏安电量在高扫速下下降幅度较大, 但电极本身伏安电量较高, 整体功率特性较好。20 mol% SnO₂ 含量的电极在较宽的扫描速度范围内仍然衰减近 100 mC/cm², 但高扫描速度 (500 mV/s) 条件下的电极伏安电量仍然可以保持在 150 mC/cm² 以上。高 SnO₂ 含量 (30 mol%~50 mol%), 功率特性较差。如图 8b 所示, 随着涂层中 SnO₂ 含量的增加, 电极在各相同扫速下的伏安电量的损失率逐渐增大, 其中 SnO₂ 含量为 30 mol%~50 mol% 的电极的伏安电量随扫速的增加而下降尤为显著, 而含 0 mol%~20 mol% SnO₂ 的电极伏安电量下降趋势较缓和, 低 SnO₂ 含量的电极表现出更优异的功率特性。

2.6 内外活性分析

氧化物表面与电解液之间的质子交换形成电荷的储存, 该过程涉及质子在涂层空隙、裂纹、颗粒间隙的缓慢扩散过程。随扫描速度的增大, 电极体相内部的质子迁移 (嵌入或脱出过程) 出现滞后, 最终孔隙内表面逐渐被封闭起来而不再参与反应, 因此当 $v \rightarrow \infty$ 时, 获

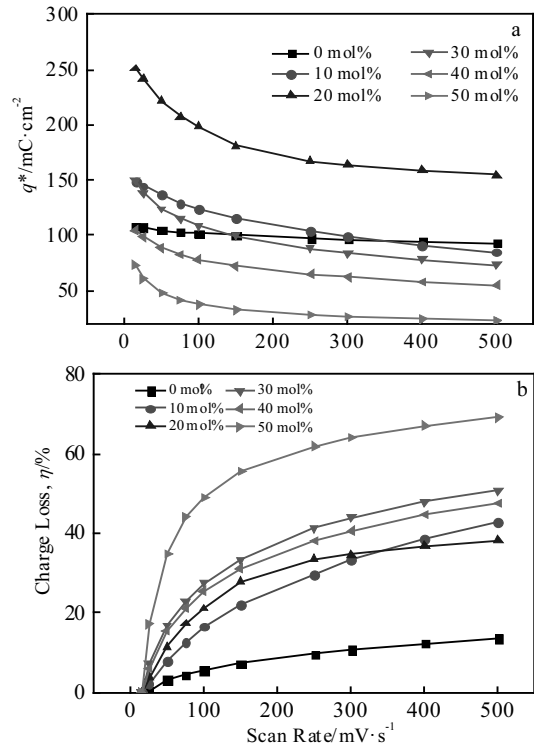


图 8 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 电极的伏安电量 q^* 和电荷损失率与伏安扫描速度的关系曲线

Fig.8 CV charge, q^* (a) and charge loss (b) of the Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) electrodes as a function of the CV scan rates

得的伏安电量称为外活性电量 q_{outer} 。当伏安扫描速度逐渐减小时, 给予活性物质参与反应的时间延长, 质子不仅能与外表面活性点接触, 也有充足的时间扩散到涂层的内部, 与内表面活性点接触, 因此当 $v \rightarrow 0$ 时, 获得的伏安电量称为总活性电量 q_{total} 。内表面活性电量 q_{inner} 是与隐藏在散漫的晶界、孔隙以及裂纹中的内活性表面有关的电量。因此, 可通过内外活性电量来表示活性表面的电荷存储能力^[22]:

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_{inner} + q_{outer}} + C_1 v^{1/2} \quad (4)$$

$$q^* = q_{outer} + C_2 v^{-1/2} \quad (5)$$

$$q_{inner} = q_{total} - q_{outer} \quad (6)$$

图 9a 和 9b 为不同 SnO₂ 含量的电极在不同扫描速度下 $1/q^*$ 与 $v^{1/2}$ 以及 q^* 与 $v^{-1/2}$ 之间的拟合关系。采用外推法, 当扫描速率 $v \rightarrow 0$ 时, 可以得到总活性电量 q_{total} 。当 $v^{-1/2} \rightarrow 0$ 时, 可以得到外活性电量 q_{outer} 。根据该方法获得的外活性电量 q_{outer} , 总活性电量 q_{total} , 通过

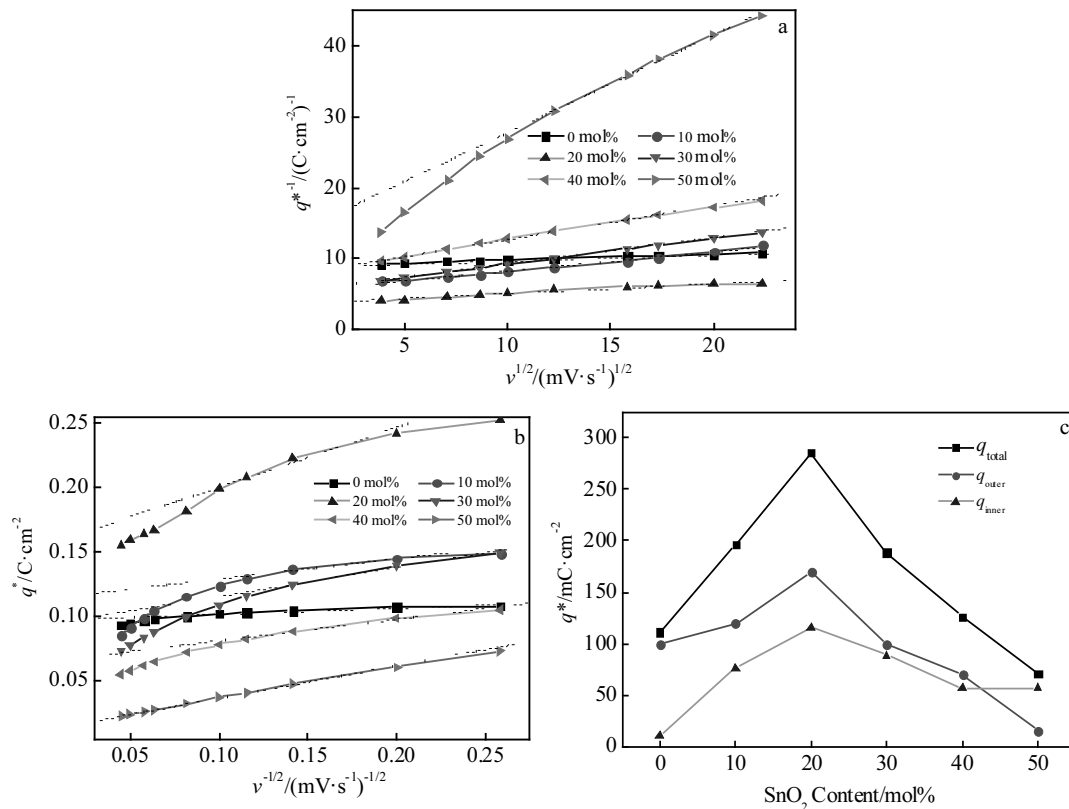


图 9 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极积分电量 q^* 的外推 $v \rightarrow 0$, $v \rightarrow \infty$ 和 q_{total} 、 q_{outer} 、 q_{inner} 与 SnO_2 含量 x 的关系

Fig.9 Extrapolation of integrated voltammetric charge q^* , to $v \rightarrow 0$ (a), $v \rightarrow \infty$ (b) and the q_{outer} , q_{inner} , q_{total} of Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes as a function of the SnO_2 content (c)

计算获得的内活性电量 q_{inner} 与 SnO_2 含量之间的关系见图 9c。可以看出, Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极的 q_{total} 、 q_{outer} 、 q_{inner} 均随 SnO_2 含量的增大而呈现先增大后减小的规律, 并在 SnO_2 含量为 20 mol% 时达到最大值, 分别为 290、170 和 120 mC/cm^2 。说明 SnO_2 含量为 20 mol% 的 Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ 电极具有最大的荷电存储能力。

3 结论

1) 随 SnO_2 含量增加, 氧化物涂层中立方结构 Mn_3O_4 相逐渐减少, 立方结构 SnO_2 相逐渐增加。

2) SnO_2 的加入可明显改善含铈电极材料在 0~0.5 V 区间的电流响应, 并促进氧化锰活性的发挥, 但对氧化铈的活性有一定的抑制作用。

3) SnO_2 的加入导致电极材料的电荷转移电阻、弛豫时间常数、以及不同频率下的电容响应均发生变化。Ti/Mn_{0.6}Sn_{0.2}Ir_{0.2}O₂ 电极材料在中高频区 (≥ 10 Hz) 电容响应最小, 与相对较高的电荷转移电阻有关; 但在低频范围 (≤ 1 Hz) 有良好的电容响应, 电极材料的活性得以发挥, 因而可获得最高的比电容值。

参考文献 References

- [1] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(2): 444
- [2] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem Mater*[J], 2002, 14(9): 3946
- [3] Lee H Y, Goodenough J B. *J Solid State Chem*[J], 1999, 144(1): 220
- [4] Babakhani B, Ivey D G. *J Power Sources*[J], 2010, 195(7): 2110
- [5] Liang Z H, Wang R P, Fan C M. *J Rare Earth*[J], 2007, 25(S1): 91
- [6] Hu C, Tsou T. *Electrochem Commun*[J], 2002, 4(2): 105
- [7] Messaoudi B, Joiret S, Keddou M *et al. Electrochim Acta*[J], 2001, 46(16): 2487
- [8] Amade R, Jover E, Caglar B *et al. J Power Sources*[J], 2011, 196(13): 5779
- [9] Song Xuchun(宋旭春), Yang E(杨 娥), Zheng Yifan(郑遗凡) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2007, 23(5): 919
- [10] Roberts A J, Danil de Namor A F, Namor A F D *et al. Phys*

- Chem Chem Phys*[J], 2013, 15(10): 3518
- [11] Benhaddad L, Bazin C, Makhoulfi L *et al. J Solid State Electrochem*[J], 2014, 18(8): 2111
- [12] Bello A, Fashedemi O O, Fabiane M *et al. Electrochim Acta*[J], 2013, 114(30): 48
- [13] Li Beibei(李贝贝), Shao Yanqun(邵艳群), Zhu Junqiu(朱君秋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2041
- [14] Lou Changying(娄长影), Zhu Junqiu(朱君秋), Shao Yanqun(邵艳群) *et al. Journal of Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2014, 32(2): 205
- [15] Shao Y Q, Yi Z Y, He C *et al. J Am Cera Soc*[J], 2015, 98(5): 1485
- [16] Grupioni A A F, Arashiro E, Lassali T A F. *Electrochim Acta*[J], 2002, 48(4): 407
- [17] Li Beibei(李贝贝), Shao Yanqun(邵艳群), Zhu Junqiu(朱君秋) *et al. Journal of Material and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012(2): 17
- [18] He Chong(贺冲), Chen Zhijie(陈志杰), Lin Deyuan(林德源) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2589
- [19] Cheng J P, Zhang J, Liu F. *RSC Adv*[J], 2014, 4: 38893
- [20] Ma Tingting(马婷婷), You Jie(尤杰), Qing Guoyi(秦国义) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2012, 33(1): 41
- [21] Chen Zhijie, Wang Yanhong, Shao Yanqun *et al. J Alloy Compd*[J], 2017, 712: 97
- [22] Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. *Electrochim Acta*[J], 1990, 35(1): 263

Capacitive Properties of Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ Electrodes

Yi Zhaoyu¹, Chen Zhijie¹, Shao Yanqun¹, Zhu Junqiu², Tang Dian¹

(1. Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(2. Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ ternary oxide electrode materials were obtained by Pechini sol-gel method. The structure and electrochemical performance of Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes was investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that with the content of SnO₂ increasing, affirmative structure of Mn₃O₄ phase in Ti/Mn_(0.8-x)Sn_xIr_{0.2}O₂ electrodes oxide coating gradually decreases in amount, but affirmative structure of SnO₂ phase increases in amount. Compared with the Mn-Ir-based binary oxides, the addition of SnO₂ can significantly improve the current response of electrodes in the range of 0~0.5 V and enhance activity of manganese oxide, but suppress activity of iridium oxide. Impedance analysis indicates that the charge transfer resistance, the relaxation time constant and the capacity of different frequency response of electrode materials change after addition of SnO₂. In contrast, the Ti/Mn_{0.6}Sn_{0.2}Ir_{0.2}O₂ electrode has better capacitance response and higher activity in the low frequency range (≤ 1 Hz), demonstrating the highest specific capacitance.

Key words: MnO₂; SnO₂; specific capacitance; electrochemical impedance spectroscopy

Corresponding author: Shao Yanqun, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China, Tel: 0086-591-2286653, E-mail: yqshao1989@163.com