

超级电容器用 Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列电极的制备及电化学性能

黄有国, 郑锋华, 任孟德, 李庆余, 王红强

(广西师范大学 化学化工学院, 桂林 541004)

摘要: 通过阳极氧化-浸渍-退火的方式获得 Ti/TiO₂-MnO 复合电极。通过 XRD 测定样品的晶相结构, 通过 SEM 观察样品的显微形貌。结果表明, Ti/TiO₂ 纳米管阵列孔径分布在 60~95 nm, 纳米管长度在 350~820 nm。常温下阳极氧化获得的 TiO₂ 为无定形结构, 500℃ 热处理后, TiO₂ 变为锐钛矿(Anatase)。样品在 MnSO₄ 溶液中浸渍并 500℃ 热处理后, 只有 MnO 相产生。组装扣式模拟超级电容器并测试其循环伏安曲线。CV 曲线存在一对氧化还原峰, 对应 H⁺ 在纳米管中的嵌入/脱出过程。H⁺ 在纳米管中传输过程为扩散控制。TiO₂ 由无定形转变为 Anatase 晶形和在其中沉积 MnO 后, CV 响应电流降低。

关键词: 阳极氧化; Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochemical Properties of Ti/TiO₂-MnO Nano Array Electrode for Supercapacitor

HUANG You-Guo, ZHENG Feng-Hua, REN Meng-De, LI Qing-Yu, WANG Hong-Qiang

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: A Ti/TiO₂-MnO composite electrode was prepared by anodizing, chemical dipping and annealing. The crystalline structure and the microscopic morphology of the sample were characterized by XRD and SEM. The results show that the pore diameters of the Ti/TiO₂ nanotube arrays (NTAs) range from 60 nm to 95 nm, and their lengths range from 350 nm to 820 nm. Ti/TiO₂ nanotube array obtained through anodizing at ambient temperature is amorphous. However, it transforms from amorphous to anatase after annealing at 500℃. Only MnO is found after the sample is immersed in MnSO₄ solution. A button supercapacitor device is assembled and its cyclic voltammetry curves are determined. It shows that its cyclic voltammetry curves have a pair of redox peaks, which corresponds to the calation/intercalation process of H⁺ in NTAs. The intercalation/calation process of H⁺ is controlled by diffusion. The CV response current of Ti/TiO₂-MnO electrode decreases as TiO₂ transforms from amorphous structure to anatase and MnO deposits in NTAs.

Key words: anodic oxidation; Ti/TiO₂-MnO nanotube array electrode; supercapacitor; electrochemical properties

Ti/TiO₂ 纳米管阵列具有独特的结构而被广泛 应用在染料敏化太阳能电池、太阳能光解水和气体

收稿日期: 2013-03-01; 收到修改稿日期: 2013-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(21063003, 51064004); 广西自然科学基金(2011GXNSFA018016, 2012GXNSFAA053214, 2013GXNSFDA019027, 2013GXNSFAA019032); 广西科学研究与技术开发计划 (1099081-1, 1114019-3)
National Natural Science Foundation of China (21063003, 51064004); Natural Science Foundation of Guangxi Province of China (2011GXNSFA018016, 2012GXNSFAA053214, 2013GXNSFDA019027, 2013GXNSFAA019032); Science Research and Technology Development Program of Guangxi Province of China (1099081-1, 1114019-3)

作者简介: 黄有国(1972-), 男, 博士, 副教授. E-mail: huangyg@mailbox.gxnu.edu.cn

通讯作者: 王红强, 教授. E-mail: Whq74@mailbox.gxnu.edu.cn

传感器等领域^[1-6]。Ti/TiO₂ 纳米管阵列的结构特点使其也逐渐应用于超级电容器电极材料上: 高度有序的纳米管结构成为矢量电荷的传递通道, 这有利于电解质离子在超级电容器电极/电解质界面上的快速传递、电子在活性物质中的快速传递, 从而可以获得更高的比容量和更高的功率密度^[7]。此外, Ti/TiO₂ 纳米管内具有强烈的亲水性, 使得电解质溶液可以更完全、更快速地进入 TiO₂ 纳米管阵列表面, 从而获得极高的比表面积, 进而获得更高的比容量, 这对水系电解质超级电容器特别重要^[8]。因而, Ti/TiO₂ 纳米管阵列在超级电容器中的应用逐渐受到业内人士的重视^[9-12]。然而, Ti/TiO₂ 纳米管阵列产生的双电层电容还较低, 其双电层电容平均只有 10 μF/cm²^[13], 远低于活性炭等碳材料电极的比容量, 需要在 Ti/TiO₂ 纳米管中沉积活性物质, 通过活性物质的赝电容来提供其比容量是 Ti/TiO₂ 纳米管阵列在超级电容器领域的一个研究热点^[14-17]。

金属氧化物具有较高的赝电容, 可以作为超级电容器的活性物质。RuO₂ 具有电压窗口宽、电子质子导电性好等优点而最早受到关注, 但是 RuO₂ 资源有限, 加上环境不友好, 限制了其广泛应用^[18]。氧化锰作为超级电容器电极材料具有来源丰富、价格便宜、环境友好的优点, 而且氧化锰表现出较高的法拉第电容, 其理论比容量可达 1100~1370 F/g^[19]。但是通常氧化锰粉末电极或薄膜电极中氧化锰颗粒较大, 造成氧化锰活性成分无法充分利用, 比容量无法获得更大提高; 氧化锰活性物质与集流体的接触不充分, 使电极的接触电阻变大。Ti/TiO₂ 纳米管阵列具有三维立体空间结构, 可以最大限度地提高活性物质的利用。另外, 利用 Ti/TiO₂ 高度有序的纳米管阵列可以有效地增加对活性物质的接触, 降低氧化锰等活性物质的接触电阻, 并且提高活性物质的循环寿命。

本工作利用化学纯钛为基体, 以 H₃PO₄+NaF 为溶液进行阳极氧化, 获得 Ti/TiO₂ 纳米管阵列, 通过溶液浸渍的方式在 Ti/TiO₂ 中沉积锰氧化物, 通过高温退火的方式获得 Ti/TiO₂-MnO 复合电极。通过循环伏安、电化学阻抗的方法对电极的电化学性能进行测试。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验所用的金属钛级别为工业纯 TA2(杂质含量为 Fe≤0.3%, Si≤0.15%, C≤0.1%, N≤0.05%, O≤0.2%, H≤0.02%)。H₃PO₄(成都市科龙化工试剂厂)、NaF(成都市科龙化工试剂厂)、MnSO₄·H₂O(天津科密欧)均为分析纯。

1.2 纳米电极的制备

用铂电极做负极, 钛箔电极为正极, 以 0.14 mol/L

NaF+0.5 mol/L H₃PO₄ 电解液, 施加 20 V 直流电压进行阳极氧化, 氧化时间为 1 h, 整个氧化过程始终使用磁力搅拌。反应完成后, 立即用去离子水清洗, 风干后待用。

TiO₂ 纳米管阵列在空气气氛下 500℃ 退火 2 h。不经过退火处理的 TiO₂ 纳米管浸渍在 0.1 mol/L MnSO₄ 溶液中 2 h, 自然风干, 再浸渍 2 h, 反复浸渍风干 5 次, 最后经 500℃ 退火 0.5 h 制得 Ti/TiO₂-MnO 电极材料。

1.3 扣式超级电容器的组装

分别以阳极氧化得到的 Ti/TiO₂ 纳米管阵列和 Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列为正极, 以乙炔黑为负极, 样品裁剪成 Φ 20 mm 的圆片, 以 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 在空气条件下装配成 CR2025 型扣式超级电容器。

1.4 材料表征

采用 FEI Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电镜 (FESEM) 对样品表面的微观形貌进行测试。采用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪测定样品的晶型结构。采用 ZAHNER 电化学工作站对超级电容器进行循环伏安性能测试, 循环伏安扫描速率分别为 5、20、100 和 300 mV/s。

2 结果和讨论

2.1 Ti/TiO₂ 和 Ti/TiO₂-MnO 的物相和显微形貌

图 1 为 Ti/TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 不经过热处理时并没有锐钛矿峰出现, 表明常温阳极氧化得到的是无定形 TiO₂。经过 500℃ 热处理后, 出现了锐钛矿 (Anatase) 的衍射峰, 而且还出现了 Ti₂O₃ 衍射峰, 这与文献实验现象基本一致^[20-21]。TiO₂ 纳米管样品在 MnSO₄ 溶液中没有出现预期的 MnO₂, 而是得到 MnO, 这可能是由于样品局部受热不均匀, 致使 MnO₂ 进一步分解为 MnO 和氧气。

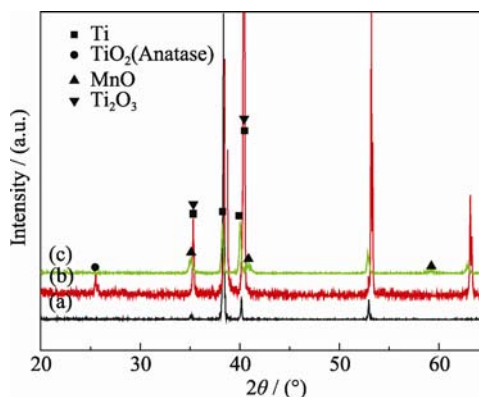


图 1 Ti/TiO₂ 和 Ti/TiO₂-MnO 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Ti/TiO₂ and Ti/TiO₂-MnO
(a) NTAs; (b) NTAs (annealing at 500℃); (c) NTAs-MnO

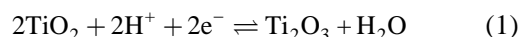
图 2 为 Ti/TiO₂ 纳米管阵列 SEM 形貌照片。从图 2 可以看出, 通过阳极氧化得到的 Ti/TiO₂ 纳米管呈有序阵列的管状形貌, 而且纳米管为竹节状形貌, 一端开口, 另一端封闭, 并与钛基体紧密结合, 这和文献报道基本一致^[22]。Ti/TiO₂ 纳米管平均孔径为 60~100 nm, 纳米管长度为 350~820 nm。经过 500℃ 热处理后, 样品的显微形貌没有较大的改变, 如图 2(c) 所示。

Ti/TiO₂ 纳米管样品在 MnSO₄ 溶液中浸渍并经过 500℃ 空气气氛热处理后, 样品的形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出, Ti/TiO₂ 纳米管表面覆盖一薄层物质, 依据 XRD 图谱可以判定这层物质为 MnO, 但是很难判定 MnO 是否沉积到 TiO₂ 纳米管内部。

2.2 超级电容器电化学性能

图 4 为以 Ti/TiO₂ 纳米阵列为电极的模拟超级电容器的循环伏安曲线。从图 4 可以明显地看到, CV 曲线形状偏离矩形特征, 这是因为 TiO₂ 纳米管阵列电极和碳材料电极不同, 碳材料电极主要表现为双

电层电容, 而 TiO₂ 比表面积比碳材料要低, 且发生一定的氧化还原反应^[23], 因此, TiO₂ 纳米管电极的循环伏安曲线形状偏离矩形。从图 4 还可以发现, 随着扫描速率的增大, 循环伏安的阳极响应电流增大明显, 因为采用的是水系电解液, 因此扫描速率增大, 析氧电流增大, 析氧趋势增大。从图 4 还可以明显看到, CV 图上存在一对氧化还原峰, 根据文献报道^[24]并结合 XRD 测试结果, 此氧化还原峰对为 TiO₂ 和 Ti₂O₃ 之间的氧化还原反应:



不同扫描速率下, 氧化还原峰电位及氧化峰电流列于表 1。从表 1 的 ΔE_p 大小随扫描速率来看, 随着扫描速率增加, 极化增大, 阴极阳极的过电位增大, 因而致使阴极阳极电势差增大。

以扫描速率与阳极电流峰、扫描速率的平方根与阳极电流峰分别作图, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 扫描速率的平方根与氧化峰电流值基本呈线性关系, 而扫描速率与氧化峰电流值偏离线性

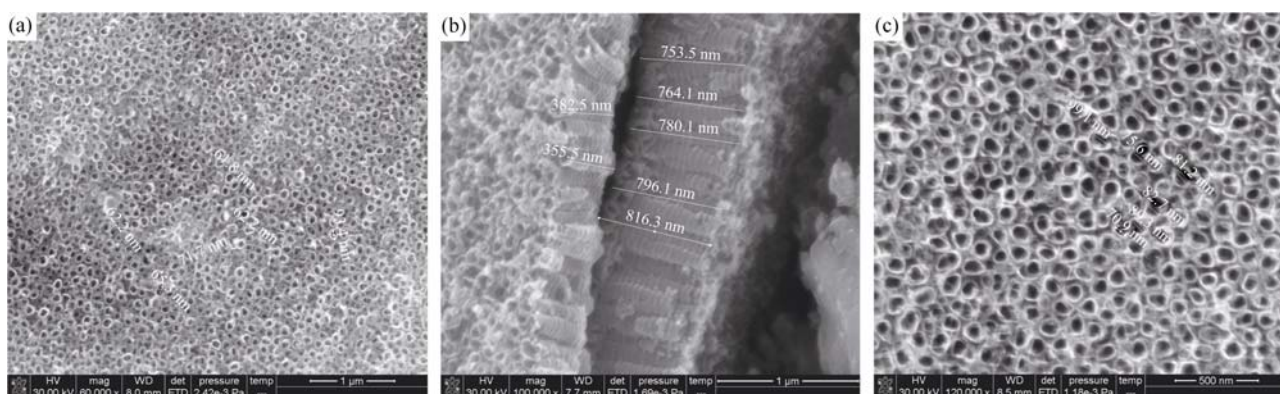


图 2 Ti/TiO₂ 纳米管阵列 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of the Ti/TiO₂ nanotube array

(a) Top view; (b) Lateral view; (c) Top view (annealing at 500 °C)

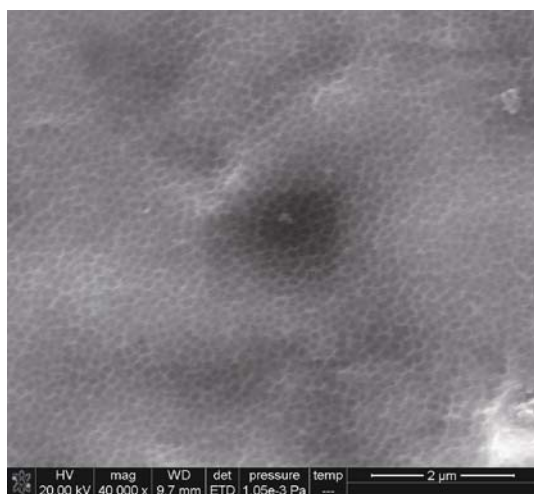


图 3 Ti/TiO₂-MnO 复合电极 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of the Ti/TiO₂-MnO nanotube array

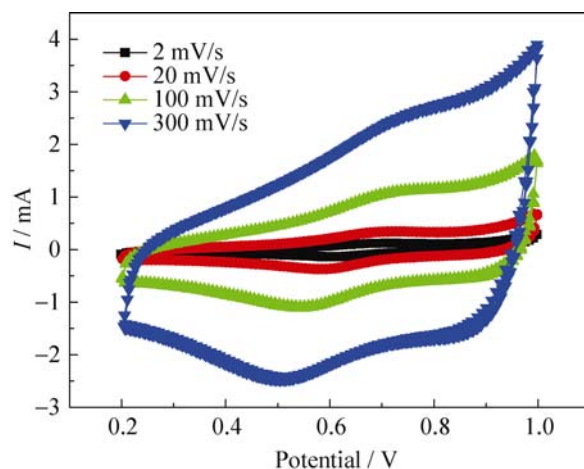


图 4 Ti/TiO₂ 电极扣式超级电容器循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of Ti/TiO₂ electrode

表 1 Ti/TiO₂ 纳米管电极的 CV 参数
Table1 Cyclic voltammetry curves parameters of Ti/TiO₂ nanotube array electrode

$V/(mV \cdot s^{-1})$	E_{pA}/V	E_{pC}/V	I_{pA}/mA	$\Delta E_p/V$
5	0.688	0.610	0.126	0.078
20	0.710	0.577	0.303	0.133
100	0.744	0.544	0.969	0.200
300	0.779	0.509	2.268	0.270

Note: E_{pA} , E_{pC} , I_{pA} , I_{pC} , ΔE_p refer to anode peak potential, cathode peak potential, anode peak current and potential difference between anode and cathod

关系较为明显, 说明 H^+ 在 TiO_2 纳米管阵列电极内传输过程表现为扩散控制的动力学行为^[25-26]。
经 500℃ 热处理后的 Ti/TiO₂ 纳米电极组装超级电容器, 其循环伏安曲线如图 6 所示。 H^+ 在 TiO_2 纳米管中的嵌入在 CV 图中表现为氧化峰, 而在 TiO_2 纳米管中的脱出表现为还原峰。从 XRD 分析结果得知, 经 500℃ 热处理后, TiO_2 由无定形向锐钛矿晶

体转变, 由于锐钛矿晶形稳定, 因此还原反应(1)过程变得非常困难, 在循环伏安图上表现为还原峰相对削弱, 因此相对于图 4, 图 6 氧化峰比还原峰低得多。从图 6 还可看到, 经 500℃ 热处理后, 由于生成的锐钛矿晶形稳定, 致使电子和离子在 TiO_2 纳米管中的嵌入嵌出变得困难, 因此总体表现为电流有所降低。
Ti/TiO₂-MnO 复合电极组装模拟超级电容器的循环伏安曲线如图 7 所示。图 7 和图 6 相比, CV 曲线的形状没有较大的改变, 再次印证了经过 500℃ 热处理后, 由于锐钛矿晶形稳定对电子和离子在 TiO_2 纳米管中嵌入嵌出的抑制作用。而且图 7 和图 6 相比, 在 TiO_2 纳米管中沉积了 MnO 后, CV 响应电流有所降低。据文献报道^[27-28], 350℃ 时, MnO 的电导率为 $(3.70 \sim 9.09) \times 10^{-9} S/cm$, 而 TiO_2 的电导率则为 $3.13 \times 10^{-4} S/cm$ 。因此, 在 TiO_2 纳米管中沉积上 MnO 后, 循环伏安的电流有所降低。

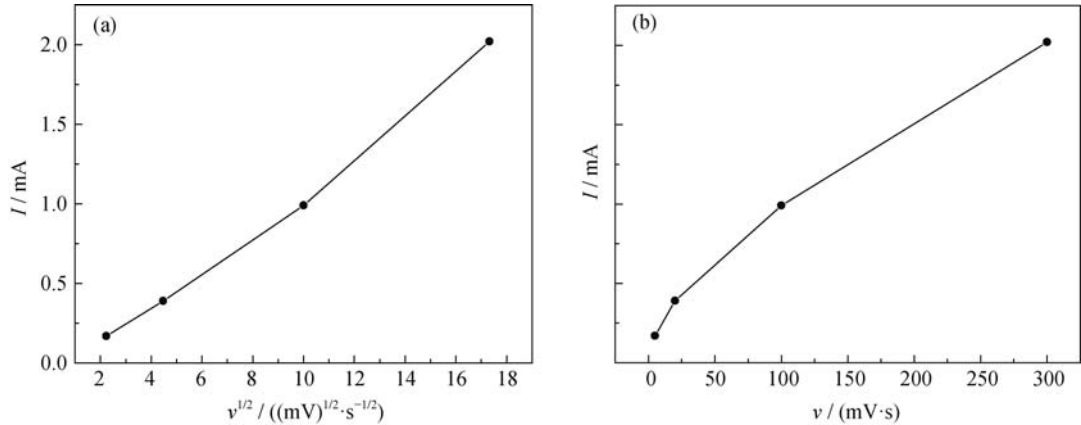


图 5 Ti/TiO₂ 纳米管阵列电极扫描速率与还原峰电流的关系图
Fig. 5 The relation between scanning rate and current peak of reduction of Ti/TiO₂ nanotube array electrode
(a) $I \sim v^{1/2}$; (b) $I \sim v$

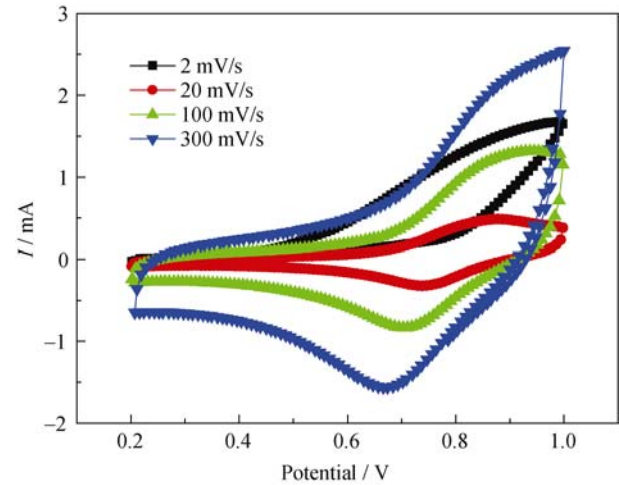


图 6 500℃ 热处理的纳米电极扣式超级电容器 CV 曲线
Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of Ti/TiO₂ nanotube array electrode annealed at 500℃

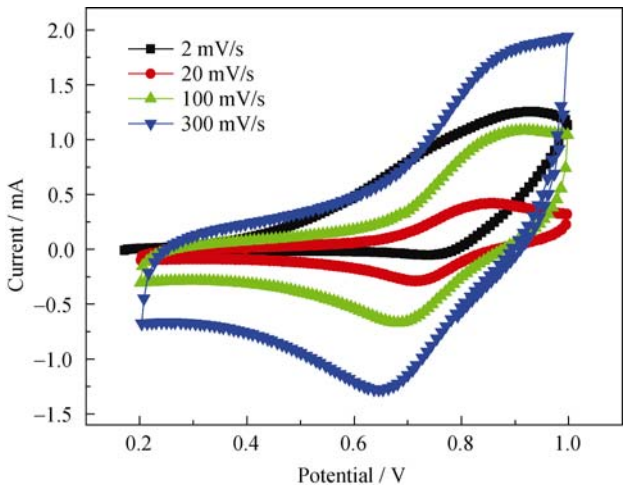
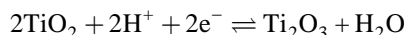


图 7 Ti/TiO₂-MnO 扣式超级电容器 CV 曲线
Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of Ti/TiO₂-MnO

3 结论

1) 以 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaF}$ 为溶液体系, 20 V 电压下, 阳极氧化得到 Ti/TiO_2 纳米管阵列, 纳米管平均孔径分布在 60~95 nm, 纳米管长度分布在 350~820 nm。退火前后 TiO_2 形貌没有太大改变, 但由无定形转为锐钛矿;

2) 电极的 CV 曲线近似矩形, 显示其存在双电层电容。CV 曲线上存在一对氧化还原峰, 其反应方程式为:



H^+ 在 TiO_2 纳米管阵列电极内的传输过程表现为扩散控制的动力学行为;

3) Ti/TiO_2 纳米管电极经 500℃ 热处理后, 由于生成的锐钛矿晶形稳定, 对电子和离子的嵌入脱出具有抑制作用, 因而 CV 电流降低。在 Ti/TiO_2 纳米管中沉积 Mn 的氧化物后, 由于 MnO 电导率比 TiO_2 的小, 因而致使 CV 电流降低。

参考文献:

- [1] JIN Chong, ZHANG Wei-Guo, YAO Su-Wei, *et al.* Effect of heat-treatment process on the structure and photoelectric performance of TiO_2 nanotube arrays. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 54–58.
- [2] Sun W T, Yu Y, Pan HY, *et al.* CdS quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(4): 1124–1125.
- [3] Varghese O K, Gong D, Paulose M, *et al.* Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Advanced Materials*, 2003, **15**(7/8): 624–627.
- [4] Mun Kyu-Shik, Alvarez Sara D, Choi Won-Youl, *et al.* A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO_2 nanotube arrays. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2070–2076.
- [5] Paulose Maggie, Peng Lily, Popat Ketul C, *et al.* Fabrication of mechanically robust, large area, polycrystalline nanotubular/porous TiO_2 membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008, **319**(1/2): 199–205.
- [6] Park J, Bauer S, von der Mark K, *et al.* Nanosize and vitality: TiO_2 nanotube diameter directs cell fate. *Nano Letters*, 2007, **7**(6): 1686–1691.
- [7] Grimes Craig A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO_2 nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(15): 1451–1457.
- [8] Chang Wen-Yang, Fang Te-Hua, Chiu Zhe-Wei, *et al.* Nanomechanical properties of array TiO_2 nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **145**(1/3): 87–92.
- [9] Keyu Xie, Jie Li, Yanqing Lai, *et al.* Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors. *Nanoscale*, 2011, **3**(5): 2202–2207.
- [10] Xie Yibing, Fu Degang. Supercapacitance of ruthenium oxide deposited on titania and titanium substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **122**(1): 23–29.
- [11] Maryam S, Aboutaleb S H, Konstantinov K, *et al.* A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**(11): 5038–5041.
- [12] Zhang Guoge, Huang Chuanjun, Zhou Limin, *et al.* Enhanced charge storage by the electrocatalytic effect of anodic TiO_2 nanotubes. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4174–4181.
- [13] Fabregat-Santiago F, Barea E M, Bisquert J, *et al.* High carrier density and capacitance in TiO_2 nanotube arrays induced by electrochemical doping. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(34): 11312–11316.
- [14] Ambade Rohan B, Ambade Swapnil B, Shrestha Nabeen K, *et al.* Polythiophene infiltrated TiO_2 nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes. *J. ChemComm*, 2013, **49**(23): 2308–2310.
- [15] Kim Jae-Hun, Zhu Kai, Yan Yanfa, *et al.* Microstructure and pseudocapacitive properties of electrodes constructed of oriented NiO-TiO_2 nanotube arrays. *Nano Lett.*, 2010, **10**(10): 4099–4104.
- [16] Wang Yong-gang, Zhang Xiao-gang. Preparation and electrochemical capacitance of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ nanotubes composites. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(12): 1957–1962.
- [17] Tao Feng, Shen Yingzhong, Liang Yanyu, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Co(OH)}_2/\text{TiO}_2$ nanotube composites as supercapacitor materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, **11**(6): 853–858.
- [18] Seitsonen A P, Over H. Oxidation of HCl over TiO_2 -supported RuO_2 : a density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(51): 22624–22629.
- [19] Ho Chia-Ling, Wu Mao-Sung. Manganese oxide nanowires grown on ordered macroporous conductive nickel scaffold for high-performance supercapacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115** (44): 22068–22074.
- [20] Aikaterini G M, Prodromidis M I. Development and study of anodic Ti/TiO_2 electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(17): 3537–3542.
- [21] ZHENG Dan-Liang, TANG Dian, ZHENG Nai-Zhen, *et al.* Complex oxidizing and corrosion resistance of TA2 titanium plate. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, **12**(1): 65–70.
- [22] Jun Yongseok, Park Jong Hyeok, Man Gu Kang. The preparation of highly ordered TiO_2 nanotube arrays by an anodization method and their applications. *Chemical Communications*, 2012, **48**(52): 6456–6471.
- [23] Lu Xihong, Wang Gongming, Zhai Teng, *et al.* Hydrogenated TiO_2 nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Lett.*, 2012, **12** (3): 1690–1696.
- [24] GU Jia-Shan, CHU Dao-Ba, ZHOU Xing-Fu, *et al.* Heterogeneous electrocatalytic reduction of maleic acid on nanocrystalline TiO_2 film modified Ti electrode. *Acta Chimica Sinica*, 2003, **61**(9): 1405–1409.
- [25] Hsu Yu-Kuei, Chen Ying-Chu, Lin Yan-Gu. Characteristics and electrochemical performances of lotus-like CuO/Cu(OH)_2 hybrid material electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, **673**: 43–47.
- [26] Wang John, Polleux Julien, Lim James, *et al.* Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO_2 (anatase) nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(40): 14925–14931.
- [27] Isrihetty S, Nafarizal N, Hashim S. Structural and electrical properties of TiO_2 thin film derived from Sol-Gel method using titanium (IV) butoxide. *International Journal of Integrated Engineering*, 2010, **3**(4): 1–35.
- [28] Sur S, Öztürk Z, Öztas M, *et al.* Studies on structural and electrical properties of MnO films prepared by the spray pyrolysis method. *Physica Scripta*, 2011, **84**(1): 015701.