

经验交流

MnO₂ 在超级电容器电极材料中的研究进展

孙 翔, 罗志斌

(中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广东 广州 510663)

摘 要:超级电容器因其超快速的充放电速度而在众多储能器件中占据不可替代的地位。此外,它还具有循环寿命长、维护简单、安全环保、成本低等诸多优势。以各类碳基材料为代表的超级电容器的比电容通常较低,难以满足社会发展对高能的需求。以各类金属化合物为代表的赝电容器可通过快速的法拉第反应存储更多的能量,因而受到现代社会的青睐。其中,MnO₂是最早被提出来的一类传统赝电容器电极材料,其晶相结构丰富,具有可供电解液离子快速进出的隧道结构,理论比容量高,但其存在电子电导率低、循环稳定性差等问题。作者选择了最具代表性的两类 MnO₂ 材料—— α 相和 δ 相 MnO₂,介绍了这两种晶相的储能机理和研究现状,重点介绍目前针对其存在的问题而普遍采用的解决方案,并对 MnO₂ 的规模应用提出展望。

关键词:MnO₂; 超级电容器; 金属化合物; 电极材料

中图分类号:TB332

文献标识码:A

Research Progress of MnO₂ as Supercapacitor Electrode Materials

SUN Xiang, LUO Zhibin

(Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., China Energy Group Engineering Group, Guangzhou 510663, China)

Abstract: The supercapacitor occupies an irreplaceable position in the field of energy storage devices due to its ultra fast charge/discharge speed. In addition, it also has many other advantages, such as long cycle life, easy maintenance, high safety and environmental protection, and low cost. The specific capacitance of supercapacitors represented by carbon based materials is usually low, which is difficult to meet the demand for high energy. Pseudocapacitors represented by various metal compounds are favored by modern society for they can store more energy through rapid Faraday reaction. Among which, MnO₂ is one of the traditional pseudocapacitor electrode materials first proposed. It has rich crystal phase structures, and some of the structures can act as tunnels for the hydrolysate ions' fast insertion/extraction. It has high theoretical specific capacity, but it has some problems, such as low electronic conductivity and poor cycle stability. Here are introduced the energy storage mechanism and research status of two representative types of MnO₂ with α phase and δ phase, introduced the commonly used solutions to their existing problems, and put the prospect of the large-scale application of MnO₂.

Keywords: MnO₂; super capacitor; metal compounds; electrode material

超级电容器因其高功率密度、长寿命、高安全性等优势,在太阳能、风能等不稳定能源入网,以及各类电动车和消费类电子产品中显示越来越重要的应用价值。超级电容器主要分为以各类碳材料为代表的双电层电容器^[1-3]和以过

渡族金属化合物为代表的赝电容器两类^[4-6],聚苯胺^[7-8]等导电聚合物也被广泛用作赝电容器电极材料。双电层电容器主要通过物理吸附在电极/电解液界面形成双电层而存储电荷,其比电容主要依赖于电极活性材料的比表面积,因而

收稿日期:2022-03-23

作者简介:孙翔,男,1988年生,硕士,工程师,主要从事电力设计、能源咨询、氢能和储能等技术研究。

可存储的能量有限(比电容:200~300 F/g),难以满足现代社会对能量密度的高需求。赝电容器电极材料除了双电层机制,还可以通过法拉第反应存储电荷,因而其比电容比碳基双电层高一个数量级(>1 000 F/g),在满足高能量密度方面具有明显的优势,因而受到各国研究者的广泛关注。

可用作赝电容器电极的材料种类众多,包括过渡金属氧化物^[9]、碳/氮化物^[10]、硫化物^[11]、氢氧化物^[12]和导电聚合物^[8]等。其中,RuO₂和MnO₂是两类最传统,也最具应用前景的材料。RuO₂具有电导率高、比电容大、寿命长等特性,是最理想的一类赝电容器电极材料^[13]。但其使用时需要强酸做电解液,具有一定的环境危害;另外,可在强酸环境中应用的负电极材料有限且易析氢,因而整体电容器的能量密度不高;最重要的是Ru元素价格昂贵,难以实现低成本的规模化应用。

MnO₂具有储量丰富、环境友好、理论比电容高(电位窗口为1V时可达1 100 F/g)等优点,因而具有更好的市场应用潜力^[14]。MnO₂的晶型结构多样,由八面体单元组成一维隧道或者二维层状结构,这些结构有利于电解液离子沿着隧道快速地进入脱出,并可实现大量的电荷储存。但是MnO₂的电子导电较差,多数晶相的MnO₂属于宽禁带半导体,其电导率一般在10⁻⁶~10⁻⁵ S·cm⁻¹范围^[15],因而其倍率性能通常较差,且负载量较低。另一方面,电解液离子的反复脱嵌易引起晶体结构的坍塌,同时质子的嵌入^[16]生成的中间产物MnOOH易发生歧化反应造成活性物质的减少,因而其循环寿命较差。电子电导可以通过混合高导电材料,或者掺杂改性得到提高;而电解液离子反复脱嵌引起的结构坍塌,以及质子参与储能引起的歧化反应,需要通过对不同晶相的MnO₂的储能机制进行深入的研究,才有望得到解决或改善。

1 讨论

MnO₂的结构多样,一般由氧元素构成的八面体单元组成,包含δ、α、β、γ、λ相等多种结

构^[14],它们由八面体单元形成1×1、1×2、2×2、1×8、2×3的隧道结构或层状结构,如图1所示。水中质子H⁺和电解液阳离子M⁺在较大的隧道空隙中进出,并由此实现快速的电能储存。

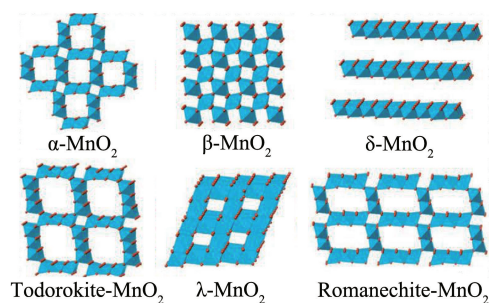


图1 α-、β-、δ-、Todorokite-、λ-和Romanechite-MnO₂的晶格结构示意图

Fig. 1 Lattice structure diagrams of α-, β-, δ-, Todorokite-, λ- and Romanechite-MnO₂

影响MnO₂储能特性的因素主要是晶型结构,另外还有形貌和导电性。由图1可以看出,β和λ相仅存在1×1隧道,而Todorokite和Romanechite相虽然具有较大的隧道,但这两种结构不稳定,δ相是层状结构、α相同同时具有1×1和2×2隧道。传统理论认为尺寸较大的电解液阳离子不能进入较小的1×1隧道,因而已有的研究工作主要集中在具有较大隧道结构、且易于合成的δ、α相两类。在此,我们也针对这两种晶型结构MnO₂的研究现状进行讨论,主要关注其储能机制和改性手段。

2 α-MnO₂电极材料

2.1 储能机理

对于MnO₂,最初被广泛接受的储能机制是质子参与储能的法拉第反应:



J. Fitzpatrick团队首先使用XRD技术检测到MnOOH中间相,证明了该反应的存在^[15]。随后,电解液阳离子(M⁺,例如Li⁺、Na⁺、K⁺等)进入隧道参与储能的机制被提出^[16]:



有研究者使用非原位的XPS光谱检测到放

电之后的电极中电解液阳离子的存在,并根据其与锰离子的比例,推测质子同时参与储能^[17]。2014 年,我国研究者使用原位拉曼技术检测到了 MnOOH 的存在^[16]。2015 年,Young 等^[18]对 α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 晶相进行了理论分析,提出质子倾向于存储在较小的 1×1 隧道,电解液阳离子更容易存储在较大的 2×2 隧道里的观点。更清晰地给出 α -MnO₂ 的储能机制模型:质子和电解液阳离子同时参与储能,在不同的隧道内扩散。

2.2 改性手段

由于质子参与储能, α -MnO₂ 储能过程生成的中间相 MnOOH 容易发生歧化反应,生成 MnO₂ 和溶于水的 Mn²⁺,进而引起电极活性物质的减少和容量的快速衰减。另一方面, α -MnO₂ 本身的电子电导率较低,导致其实际容量远低于其理论值。因而,如何提高 α -MnO₂ 的导电性和循环稳定性,是该领域的主要难点。最常用的改性手段是结构调控、材料复合和离子掺杂 3 种。

2.2.1 结构改性

由晶系结构决定, α -MnO₂ 的纳米结构多为—维线状或零维颗粒状,存在纳米线^[19-21]、纳米管^[22]、纳米须^[23]、纳米带^[24]、海葵目状^[25]、纳米棒^[26-27]和球形颗粒^[22,28]等多种形貌。形状对其性能也具有较大的影响,通常结晶较好的一维结构的比电容都不高,在 200 F/g 以下。有研究团队称其制备的纳米棒的比电容在 1 A/g 充放电时可达 570 F/g,10 000 圈循环后只有 20% 的容量衰减,但其使用的是 Na₂SO₄ 和 KOH 的混合电解液,且使用泡沫镍做集流体,大部分容量来自于泡沫镍^[26]。

一般情况下,与其它形貌相比,纳米颗粒有

更高的比表面积,可以减小离子扩散距离,因而具有较高的容量。Kiani 等^[29]以二氧化硅为模板,蔗糖为碳源,制备出了有序介孔碳前驱体,再将 Mn 前驱体浸渍在碳前驱体中,通过退火的方式制备出了零维 MnO₂ 颗粒,在 1 A/g 放电电流密度下所得样品的比电容为 640 F/g。但纳米颗粒活性较高,易团聚,稳定性相对较差。

2.2.2 复合改性

高导电的碳类材料,如碳纳米管、石墨烯、碳纤维等,以及导电聚合物是常用的复合材料,可显著提高 α -MnO₂ 的导电性,相关研究已被广泛报道。

Zhang 等^[30]采用 SiO₂ 做模板、明胶做碳源制备了氮掺杂多孔碳与 α -MnO₂ 的复合材料,使得比电容在 1 A/g 时达到 204.6 F/g,且循环 5 000 圈后仍有 97.2% 的容量保持。另外,与具有高容量的导电聚合物聚吡咯混合,使用共沉淀法制备的 α -MnO₂/PPy(聚吡咯)复合材料,其容量可达 290 F/g,3 000 循环容量可保持 90%^[31]。随后,有研究者^[32]使用功能化的碳纳米管(f-CNT)和聚吲哚(polyindole)共同复合,制备了具有更高的比电容(421 F/g)的多孔 f-CNT/ α -MnO₂/polyindole 电极,其同时具有较高的循环性能。但是,该电极中活性材料的负载量很低,只有 0.15 mg/cm²,远低于实际需求。使用含氮的多孔碳(NPC)^[30]、 δ -MnO₂^[20]或多壁碳纳米管(MWCNT)^[1]分别制备的 α -MnO₂ 纳米线复合电极 NPC/MnO₂,以及 α -MnO₂@ δ -MnO₂ 和 α -MnO₂/MWCNT 电极,循环寿命有进一步提高,但这些电极的比容量较低,在 150~260 F/g 之间。使用不同复合材料 α -MnO₂ 电极的性能如表 1 所示。

表 1 α -MnO₂ 与不同改性材料复合后的超级电容器性能比较

Table 1 Comparison of the supercapacitive performance of α -MnO₂ after composited with different materials

材料	比电容/ (F/g)	负载量/ (mg/cm ²)	循环圈数/ 圈	容量保持率/ %	循环条件
NPC/ α -MnO ₂ ^[30]	204.6	1.6	5 000	97.2	10 A/g
α -MnO ₂ /PPy ^[31]	290.0	0.8~1.0	3 000	90.0	1 A/g
f-CNT/ α -MnO ₂ /polyindole ^[32]	421.0	0.15	5 000	92.1	15 A/g
α -MnO ₂ @ δ -MnO ₂ ^[20]	153.8	1.0~2.0	10 000	98.1	20 A/g
α -MnO ₂ /MWCNT ^[1]	255.0	未知	20 000	77.0	50 A/g

2.2.3 掺杂改性

掺杂通常有晶格替代位掺杂和间隙位掺杂两种,通过异种元素的引入,可有效改变本体物质的带隙结构,因而改变其电导性。Al 元素是较早作为掺杂元素引入 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中的,有研究者发现适量的 Al 掺杂可提高 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的容量^[33],但提升有限。Wang 等^[34]采用水热法合成了 Bi 替代 Mn 位掺杂的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒,发现掺 Bi 之后的电化学性能比未掺的有明显改善,比电容由 129 F/g 提高到 265 F/g,且 1 A/g 循环 2 000 周后容量保持率为 95%。

另外, Cu^[35]、Er^[36] 掺杂也可有效提高 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的容量,掺杂后其容量可达 220 F/g 以上。2021 年, Mondal 等^[37]使用水热法也制备了 Cu 掺杂的 $\alpha\text{-MnO}_2$, 发现其容量可提升到 334 F/g (充放电电流为 0.5 A/g), 2 000 圈循环后的容量保持率也高达 96%。但是,该电极的电压窗口较窄,为 0.6 V。

由此可见,元素掺杂确实可有效改善 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的电化学性能。但距离实际应用还具有较远的距离。后期研究还需考虑两种或以上改性方法的结合,进一步提高其容量、倍率性能和循环稳定性。

3 $\delta\text{-MnO}_2$ 电极材料

3.1 储能机理

不同于 $\alpha\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$ 是由二维层状结构组成,因而不存在较小的一维隧道结构,层与层之间的距离为 0.7 nm 左右。Chen 等^[17]最先用原位拉曼技术研究了其储能过程的晶体结构变化,得到充放电过程 $\delta\text{-MnO}_2$ 晶体发生六方到单斜变化的结论。随后, Li 等^[38]同样使用原位拉曼技术研究了在不同电解液离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中 $\delta\text{-MnO}_2$ 储能行为,发现层间距随着电解液离子的嵌入/脱出发生收缩/扩展的规律变化,电解液离子不同,层间距的变化幅度不同。之后, Cheng 等^[39-40]通过对 Mn_3O_4 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 储能过程的原位研究并结合理论计算,明确提出在仅有较宽二维通道的 $\delta\text{-MnO}_2$ 中,质子在层间的吸附能远小

于电解液阳离子的,因而质子在该相中不参与储能,即只发生式(2)的反应。 $\delta\text{-MnO}_2$ 比电容的缓慢衰减主要由 John-Teller^[41] 形变引起,由此有望从根本上解决 MnO_2 稳定性不高的问题。

3.2 改性手段

由上述讨论可知,对于 $\delta\text{-MnO}_2$, 质子参与储能的几率较小,因而,其储能过程不会生成易发生歧化反应的中间相 MnOOH 。但在电解液阳离子反复脱嵌过程,也会引起一定程度的结构形变。另一方面, $\delta\text{-MnO}_2$ 也存在电子电导率较低的问题。因而,与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 一样,要提高 $\delta\text{-MnO}_2$ 的电化学性能,也需要提高 $\delta\text{-MnO}_2$ 的导电性和结构稳定性。在此,同样考虑结构调控、材料复合和离子掺杂这 3 种手段。

3.2.1 结构改性

$\delta\text{-MnO}_2$ 多为片状,不同的合成过程对结晶程度和负载量会产生一定的影响。通常来说,低温电化学或者溶解热法制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶程度较低、晶粒尺寸小、缺陷结构多,因而比电容较高^[40,42]。Yang 等^[40]使用 Ga 掺杂的 ZnO 作为支架,电化学制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 颗粒 (GZO-MnO_2), 其容量可高达 1 068 F/g, 但其每平方厘米集流体的负载量仅在零点几毫克。这主要是因为 $\delta\text{-MnO}_2$ 同样存在电子电导率较低的问题^[43], 通常负载量较低^[44]。当沉积/负载量增加时,材料的比电容量会急速下降。因而, $\delta\text{-MnO}_2$ 相关的研究也多集中在高导电材料复合和元素掺杂两个方面。

3.2.2 复合改性

针对 $\delta\text{-MnO}_2$ 电子电导较低的问题,各类碳材料^[45-46], 包括碳纳米管 (CNT)、活性炭、石墨烯等仍然是最常见的复合材料,同时导电聚合物聚苯胺^[7-8]、聚吡咯等也被广泛应用。Wang 等^[45]使用玉米秆为碳源,制备 $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}$ 复合电极,容量可高达 520 F/g, 且具有较好的循环稳定性。Shen 等^[46]使用大豆豆粕为碳源,制备的碳复合 $\delta\text{-MnO}_2$ 也达到了 530 F/g, 远高于纯 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 362 F/g。近年来,具有较好导电性和稳定性的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的复合,也被研究者制备得到,并发现复合物的性能有明显的提高。

使用碳类材料作为导电框架的同时,也有研

究者同时将其作为电极物理支撑框架,在不使用其他添加剂和集流体的情况,组装了 $\delta\text{-MnO}_2$ 基柔性自支撑电极。Wu 等^[47]使用长程 CNT,制备了三明治结构的 $\delta\text{-MnO}_2\text{@CNTs/CNTs}$ 薄膜,考虑整个膜层的质量,其容量可达 149 F/g,且同时具有较高的倍率性能和循环稳定性。Zhang 等^[48]使用有孔洞的还原氧化石墨烯(HRGO)作为复合材料,制备了 $\delta\text{-MnO}_2\text{/HRGO}$ 电极,其容量可达 245 F/g,但其稳定性较低。

3.2.3 掺杂改性

针对 John-Teller 形变引起的稳定性不好的问题,主要的解决途径是金属元素掺杂,替代部分的 Mn 元素以降低充放电过程 3 价 Mn 元素造成的晶格结构扭曲^[44,49-50]。Tang 等^[49]制备了高 $\delta\text{-MnO}_2$ 负载量的电极,负载量在 5.4 mg/cm²时,容量仍可达 281 F/g,并比较了 Zn、Mg、Cr 和 Fe(III)掺杂对 $\delta\text{-MnO}_2$ 性能的影响,探讨了其影响

机制。发现同样掺杂比例下,Cr 和 Fe(III)掺杂对 $\delta\text{-MnO}_2$ 的稳定性影响不大,掺杂后其容量仍呈缓慢下降趋势,Mg 掺杂使其容量振荡下降。而适量的 Zn 掺杂可明显改善 $\delta\text{-MnO}_2$ 的稳定性:1%的掺杂可使 $\delta\text{-MnO}_2$ 在 10 000 循环内基本保持稳定;3%的掺杂使其容量出现先增加后下降然后又增加的周期性振荡现象,由此,20 000 次循环后容量仍能保持初始容量的 105%。发现适量的 Zn 掺杂可诱使因 John-Teller 形变而脱落到电解液中的活性物质的薄片进行定向生长,重新粘接到未脱落的活性物质上并参与储能,使得 MnO_2 的稳定性进一步与碳类材料靠近。另外,Cu^[50]和 Al^[51]也被用于掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$,可同时提高其容量和稳定性。

总结上述改性方法,表 2 给出了集中典型复合材料和掺杂元素得到的 $\delta\text{-MnO}_2$ 基电极的电化学性能。

表 2 $\delta\text{-MnO}_2$ 与不同改性材料复合或掺杂后的超级电容器性能比较

材料	比电容/ (F/g)	负载量/ (mg/cm ²)	循环圈数/ 圈	容量保持率/ %	循环条件
$\delta\text{-MnO}_2\text{@CNTs/CNTs}$ ^[47]	149	2~6	5 000	90	10 A/g
Cudoped $\delta\text{-MnO}_2$ ^[50]	300	未知	5 000	90	5 A/g
$\delta\text{-MnO}_2\text{/HRGO}$ ^[48]	245	微米线	1 000	80	0.05 mA·cm ⁻²
GZO@ MnO_2 ^[40]	1 068	0.12	10 000	76.5	60 A/g
Zn doped $\delta\text{-MnO}_2$ ^[49]	281	5.4	20 000	105	10 A/g

4 结语

通过法拉第机制存储电荷的金属化合物基电极材料具有高的比电容,可使超级电容器的能量密度得到一定的提升。 MnO_2 作为一类经典的电极材料,具有储藏丰富、环境环保等优势,其丰富的隧道结构有助于电解液离子的快速脱嵌,使其表现出与碳基材料类似的储能行为。但是其电导率较低,同时反复的离子脱嵌易造成其晶体结构的扭曲、形变及材料的溶解、脱落等,因而实际电极的功率和能量密度不高,另外其稳定性也

面临很大的挑战。作者以 α 和 δ 相为代表,总结了其储能机制,并概述了针对这两个问题,众多研究者普遍采用的解决方案:与其他高导电或者稳定的材料复合,和元素掺杂。通过探索,基本确定了提高 MnO_2 电化学性能的基本方案:相结构选择时选择离子吸附能较低的层状 δ 相,并对其进行元素掺杂,目前较有效的方案是 Zn 掺杂。更进一步可以复合高导电的碳基材料或兼具储能特性的导电聚合物。

参考文献:

[1] VINNY R T, CHAITRA K, VENKATESH K, et al. An excellent cycle performance of asymmetric supercapacitor based on bristles like $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoparticles grown on multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of

- Power Sources, 2016, 309: 212-220.
- [2] DARAGHMEH A, HUSSAIN S, HAQ A U, et al. Carbon nanocomposite electrodes for electrical double layer capacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101798.
- [3] 王永芳, 左宋林. 含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2016, 32(2): 481-492.
- [4] 刘睿懿, 吴浩然, 王政, 等. 碗型 NiCo_2O_4 纳米片簇应用于高性能不对称超级电容器电极材料[J]. Science China Materials, 2020, 63(12): 2456-2464.
- [5] 陈明华, 刘威铎, 范鹤, 等. 钼基化合物超级电容器电极材料研究进展[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020, 25(6): 1-9.
- [6] 倪航, 刘万能, 毛志鹏, 等. MgCo_2O_4 超级电容器电极材料的制备及其电化学性能研究[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2020, 48(6): 13-22.
- [7] 吴学亮, 王延敏, 李廷希. 聚苯胺及其复合物作为超级电容器电极材料的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(6): 1-10.
- [8] 杨自涛, 吴方棣, 胡家朋, 等. 聚苯胺/N 掺杂多孔碳复合材料原位合成及其超级电容器性能[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(11): 16-20.
- [9] 王长城, 胡红利, 李龙, 等. 过渡金属氧化物在超级电容器中的研究进展[J]. 电力电容器与无功补偿, 2020, 41(5): 81-87.
- [10] 张洵, 李培, 王政德, 等. 超级电容器用二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 过渡金属碳/氮化物材料的研究进展[J]. 过程工程学报, 2019, 19(1): 35-44.
- [11] 王啸, 田凌, 龙霄, 等. 碳布上生长的开裂树皮状三元金属硫化物(NiCoMnS_4)纳米结构用于高性能水系非对称超级电容器[J]. Science China Materials, 2021, 64(7): 1632-1641.
- [12] 朱基亮. 超级电容器用金属层状双氢氧化物电极材料研究进展[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2020, 43(3): 285-296.
- [13] 李祥, 罗咏梅, 罗源. 超级电容器 RuO_2 及其金属氧化物复合电极材料的研究现状[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 144-145.
- [14] MUSIL M, CHOI B, TSUTSUMI A. Morphology and electrochemical properties of α -, β -, γ -, and δ - MnO_2 synthesized by redox method[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(10): A2058-A2065.
- [15] FITZPATRICK J, TYE F L. The manganese dioxide electrode part XI: an X-ray diffraction study of materials produced by H insertion into an EMD [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(2): 130-135.
- [16] CHENG S, YANG L F, CHEN D C, et al. Phase evolution of an α MnO_2 -based electrode for pseudo-capacitors probed by in operando Raman spectroscopy [J]. Nano Energy, 2014, 9: 161-167.
- [17] HSU Y K, CHEN Y C, LIN Y G, et al. Reversible phase transformation of MnO_2 nanosheets in an electrochemical capacitor investigated by in situ Raman spectroscopy [J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2011, 47(4): 1252-1254.
- [18] YOUNG M J, HOLDER A M, GEORGE S M, et al. Charge storage in cation incorporated α - MnO_2 [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(4): 1172-1180.
- [19] JI S H, CHODANKAR N R, JANG W S, et al. High mass loading of h-WO_3 and α - MnO_2 on flexible carbon cloth for high-energy aqueous asymmetric supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2019, 299: 245-252.
- [20] MA Z P, SHAO G J, FAN Y Q, et al. Construction of hierarchical α - MnO_2 Nanowires @ Ultrathin δ - MnO_2 nanosheets core-shell nanostructure with excellent cycling stability for high-power asymmetric supercapacitor electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 9050-9058.
- [21] LI Z S, LIU Z H, LI D H, et al. Facile synthesis of α - MnO_2 nanowires/spherical activated carbon composite for supercapacitor application in aqueous neutral electrolyte [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(1): 353-359.
- [22] WANG C L, LI F T, WANG Y N, et al. Facile synthesis of nanographene sheet hybrid α - MnO_2 nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 634: 12-18.
- [23] PRASAD K R, MIURA N. Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2004, 135(1-2): 354-360.
- [24] DONNE S W, HOLLENKAMP A F, JONES B C. Structure, morphology and electrochemical behaviour of manganese oxides prepared by controlled decomposition of permanganate [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(1): 367-373.
- [25] SHEN H J, ZHANG Y, SONG X L, et al. Facile hydrothermal synthesis of actinaria-shaped α - MnO_2 /activated carbon and its electrochemical performances of supercapacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 926-933.
- [26] JAYACHANDRAN M, ROSE A, MAIYALAGAN T, et al. Effect of various aqueous electrolytes on the electrochemical performance of α - MnO_2 nanorods as electrode materials for supercapacitor application [J]. Electrochimica Acta, 2021, 366: 137412.

- [27] SU X H, YANG X F, YU L, et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of branched α -MnO₂ nanorods for supercapacitor application [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(31): 5970–5977.
- [28] SANKAR S, INAMDAR A I, IM H, et al. Template-free rapid sonochemical synthesis of spherical α -MnO₂ nanoparticles for high-energy supercapacitor electrode[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 17514–17521.
- [29] KIANI M A, KHANI H, MOHAMMADI N. MnO₂/ordered mesoporous carbon nanocomposite for electrochemical supercapacitor[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(4): 1117–1125.
- [30] SUN L D, LI N, ZHANG S D, et al. Nitrogen-containing porous carbon/ α -MnO₂ nanowires composite electrode towards supercapacitor applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 910–918.
- [31] SHIVAKUMARA S, MUNICHANDRAIAH N. In-situ preparation of nanostructured α -MnO₂/polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1044–1050.
- [32] PURTY B, CHOUDHARY R B, BISWAS A, et al. Chemically grown mesoporous f-CNT/ α -MnO₂/PI nanocomposites as electrode materials for supercapacitor application [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(4): 1619–1640.
- [33] 黎阳, 谢华清, 李靖. 水热合成制备 Al 掺杂 α -MnO₂ 纳米管及其超级电容器电化学性能(英文) [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4): 693–699.
- [34] 王丰梅, 徐光伟, 金成昌. 掺铋 α -MnO₂ 纳米棒的合成及超电容性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(3): 530–536.
- [35] MONDAL D, DAS S, PAUL B K, et al. Size engineered Cu-doped α -MnO₂ nanoparticles for exaggerated photocatalytic activity and energy storage application[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 115: 159–169.
- [36] LIN H, ZHANG M, MIAO J, et al. Synthesis and electrochemical properties of Er/ α -MnO₂ microspheres for supercapacitors application [J]. *Ionics*, 2019, 25(8): 3867–3873.
- [37] MONDAL D, PAUL B K, BHATTACHARYA D, et al. Copper - doped α -MnO₂ nano - sphere: metamaterial for enhanced supercapacitor and microwave shielding applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(15): 5132–5147.
- [38] CHEN D C, DING D, LI X X, et al. Probing the charge storage mechanism of a pseudocapacitive MnO₂ electrode using in operando Raman spectroscopy [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6608–6619.
- [39] YANG L F, CHENG S, JI X, et al. Investigations into the origin of pseudocapacitive behavior of Mn₃O₄ electrodes using in operando Raman spectroscopy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7338–7344.
- [40] YANG L F, CHENG S, WANG J, et al. Investigation into the origin of high stability of δ -MnO₂ pseudocapacitive electrode using operando Raman spectroscopy [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 293–302.
- [41] DONG R T, YE Q L, KUANG L L, et al. Enhanced supercapacitor performance of Mn₃O₄ nanocrystals by doping transition-metal ions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9508–9516.
- [42] YAO M H, JI X, CHOU T F, et al. Simple and cost-effective approach to dramatically enhance the durability and capability of a layered δ -MnO₂ based electrode for pseudocapacitors; a practical electrochemical test and mechanistic revealing [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2743–2750.
- [43] ZHANG Q Z, ZHANG D, MIAO Z C, et al. Research progress in MnO₂-carbon based supercapacitor electrode materials [J]. *Small*, 2018, 14(24): 1702883.
- [44] RADHAMANI A V, SURENDRA M K, RAO M S R. Zn doped δ -MnO₂ nano flakes: an efficient electrode material for aqueous and solid state asymmetric supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 209–218.
- [45] WANG J F, YANG H P, SUN Q Q, et al. Synthesis of δ -MnO₂/C assisted with carbon sheets by directly carbonizing from corn stalk for high-performance supercapacitor [J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129116.
- [46] SHEN H J, KONG X D, ZHANG P, et al. In-situ hydrothermal synthesis of δ -MnO₂/soybean pod carbon and its high performance application on supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157357.
- [47] WU P, CHENG S, YANG L F, et al. Synthesis and characterization of self-standing and highly flexible δ -MnO₂@CNTs/CNTs composite films for direct use of supercapacitor electrodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 23721–23728.
- [48] ZHANG J Y, YANG X F, HE Y B, et al. δ -MnO₂/holey graphene hybrid fiber for all-solid-state supercapacitor [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 9088–9096.
- [49] TANG L J, JI X, LUO H W, et al. Achievement of high durability of δ -MnO₂ based pseudocapacitive e-

- lectrode enabled by Zn doping induced reattachment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155117.
- [50] ZHAO S Q, LIU T M, JAVED M S, et al. Rational synthesis of Cu-doped porous δ -MnO₂ microsphere for high performance supercapacitor applications [J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 716-723.
- [51] WAN J, JI P Y, LI B X, et al. Enhanced electrochemical performance in an aluminium doped δ -MnO₂ supercapacitor cathode: experimental and theoretical investigations [J]. Chemical Communications, 2022, 58(4): 589-592.

(上接第 70 页)

簧实测载荷性能一致性较好,且满足理论设计需求。本次工艺优化后扭簧批产成品率从 60% 提升至 90% 以上。

(2) 钛合金扭簧疲劳可靠性试验的 1# 工艺和 2# 工艺测试结果反映了热处理工艺和喷丸工艺对扭簧的疲劳可靠性有明显提升和改善作用,理论预计的可靠性为 $3 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ 次,但实际进行 10 000 次的疲劳考核后,未实施热处理强化和喷丸工艺的扭簧,最大载荷损失约 10% ~ 19%,按照优化工艺试制的扭簧,最大载荷损失约 5% ~ 7%。

参考文献:

- [1] 周佳宇,王德全. 钛合金弹簧的研究和应用 [J]. 材料开发与应用, 2011, 26(1): 92-95.

- [2] 金巨良. 钛合金弹簧的特性及制作工艺初探 [J]. 弹簧工程, 1989(1): 32-35.
- [3] 黄志辉,王超,孙龙生,等. 一系钛合金弹簧的应用研究 [J]. 机车电传动, 2017(1): 14-16.
- [4] 曾立英,葛鹏. 弹簧用高强钛合金的研究进展 [J]. 钛工业进展, 2009, 26(5): 5-9.
- [5] 景然. 固溶时效对 TC4 合金组织与性能的影响 [J]. 金属热处理, 2018, 43(8): 152-156.
- [6] 王仁智,姚枚. 弹簧表层优化喷丸残余应力场的工程计算方法 [J]. 材料热处理学报, 2003, 24(4): 1-7.
- [7] 郎伟钦. 喷丸对发动机气门弹簧疲劳强度影响的研究 [J]. 柴油机设计与制造, 2017, 23(1): 45-49.