

超细氧化钌超电容器电极材料的制备

王晓峰* 王大志 梁吉

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

本文采用利用氯化钌和碳酸氢氨为反应前驱体, 溶胶凝胶方法制备了超细氧化钌材料。将材料在 250℃ 下加热脱水处理后, 材料具有良好的表面特性和最大电化学比容量 $570\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当脱水温度在 300℃ 以上时, 氧化钌材料明显晶化, 同时材料比容量迅速降低。本文还测试了不同温度处理后材料的等效串联电阻和法拉第电化学阻抗特性, 实验证明 250℃ 条件下处理的电极材料具有最低的等效串联阻抗和良好的功率特性。当制备氧化钌过程中掺加适量碳纳米管形成复合材料时, 电极材料的功率特性得到明显的改善。

关键词: 超电容器 电化学电容器 准电容 氧化钌 碳纳米管
分类号: O614.82·1 O646 TM53

0 引言

超电容器 (supercapacitor) 是指采用高比表面积碳材料或 RuO_2 等贵金属氧化物作电极, 容量为传统电容器的 20 ~ 200 倍的电化学电容器^[1,2]。从储存电能的机理来讲, 采用碳材料的超电容器的储能机理是基于碳电极/电解液界面上电荷分离所产生的双电层电容 (double layer capacitance); 采用 RuO_2 的超电容器的电容是在氧化物电极表面及体相发生的氧化还原反应而产生的吸附电容, 由于该类电容的产生机制与双电层电容不同并伴随电荷传递过程的发生, 这种电容被称为 Faraday 准电容 (Faradaic pseudo-capacitance)。在相同的电极面积的情况下, 后者的比电容是前者的 10 ~ 100 倍, 但前者瞬间大电流放电的功率特性好于后者。Trasatti 等人首先发现了通过热分解的方法在 Ti 基体上形成的氧化钌薄膜于酸性条件下在 0.05 ~ 1.40V (SCE) 的电位范围内具有电容特性, 其典型特征就是该材料的电化学循环伏安曲线呈现近似完全对称的平行四边形^[3]。随后 Conway 等人发现通过电化学阳极氧化法在 Ru 基体上制备的氧化钌也具有相类似的特性^[4]。氧化钌材料因其具有比大多数碳材料高的多的电容量 ($150 \sim 260\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$) 以及相对较低的电

阻, 使其具有良好的容量特性。因此基于该电极材料组装的超电容器在航天和军用领域中具有重要的应用。到目前为止, Jow 等人制备的无定型氧化钌具有高达 $760\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量^[5], Hu 等人系统研究了电化学沉积方法制备氧化钌电极材料等方法, 但是该方法制备的材料比容量较低, 只有 $100\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[6]。由于钌材料价格非常昂贵, 因此研究者一直在寻找能够在保持材料容量和功率特性的前提下降低材料成本的方法。一种方法是通过在氧化钌中掺加其他氧化物的方法来降低钌的用量, Takasu 等人采用反复浸渍法在 Ti 基体上制备了 $\text{RuO}_2\text{-MoO}_3$ 复合材料, 当氧化钌含量达到 50% 时材料最大比容量可以达到 $208\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7]。他们使用 SOL-GEL 方法先后制备成功 RuO_2 活性物质与 VO_2 的混合物^[8]、与 TiO_2 的混合物^[9]、与 SnO_2 的混合物^[10]等。另外在这方面做了相应工作的还有 Tsai 等人制备了 $\text{RuO}_2 + \text{TaO}_3$ 、 $\text{RuO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ 电极活性物质。Wu 等人采用在 SnO_2 气溶胶制备的超细粉末上沉积 3.3% (wt) RuO_2 的方法制备的复合材料比容量达到 $15\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 将 SnO_2 的比容量提高了 3 倍以上^[11]。研究者在寻找钌氧化物的替代品方面的工作虽然不少, 可以用于电容器的材料包括氧化镍^[12]、氧化钴^[13]、磷钼杂多酸^[14]、氮化钼^[15]等, 但遗憾的是至今尚没有发现可以完全代替

收稿日期: 2002-10-18。收修改稿日期: 2002-12-10。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59807001)。

* 通讯联系人。E-mail: electrowang@netease.com

第一作者: 王晓峰, 男, 28 岁, 博士后, 助理研究员; 研究方向: 超级电容器和锂离子电池等能源器件。

RuO_2 的新材料。

降低氧化钌电极中钌用量的另一种方法是将氧化钌材料沉积在具有较大比表面积 of 的基体之上。以活性炭为代表的碳材料本身也具有较高的电化容量且与钌相比, 碳材料的价格要便宜的多。但是碳材料的比电容与材料本身的孔径分布和比表面积密切相关而且虽然碳材料具有良好的功率密度, 其能量密度却远低于氧化钌电极。通过采用碳材料作为载体制备钌碳复合电极材料可以降低钌的用量同时大大改善氧化钌电极的功率特性, 因此复合电极在实用领域中具有诱人的前景。基于上述思路, Kim 等人通过化学胶体法合成了钌/碳黑复合电极, 当钌的质量分数为 40% 时, 电极比容量达到 $407 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [16]。Jow 等人发现在无定型氧化钌中掺加导电碳黑可以有效的改善电极的功率特性 [17]。

碳纳米管 (carbon nanotubes, 简称为 CNTs) 作为一种新型的纳米材料, 由于兼具较高的比表面积和良好的导电性且碳纳米管电极的孔洞体系是由碳纳米管交互缠绕形成的网状结构, 所以, 用碳纳米管制备的超电容器具有良好的功率特性。虽然碳纳米管材料容量相对较小, 只有 $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 但通过化学处理使碳管与 RuO_2 材料相复合, 可以制备同时具有双电层电容和 Faraday 准电容的复合型电极材料。基于该种材料的超电容器在具有较高的能量的同时还具有良好的低阻抗特性, 以上优点是氧化钌/碳黑复合材料、氧化钌/活性炭复合材料所无法比拟的。本文采用溶胶凝胶方法制备了具有较高容量的超细氧化钌电极材料, 并通过将氧化钌与碳纳米管复合的方法制备了复合电极材料, 达到了改善超电容器的功率特性的目的。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Arbin 超电容测试系统、Solartron SI1278 Interface/1255B Frequency Response 电化学分析仪、D/max-A 型 X-射线衍射仪、S250MK III 型扫描电镜。

1.2 超电容器的电化学特性测试方法

使用 Arbin 超电容测试系统, 对电容器进行不同电流条件下的恒流充放电实验, 恒流充放电实验主要观察电容器在不同电流下的容量。电极材料的电容量 (capacitance) 及比电容计算公式为:

$$C = dq/dV = (dq/dt) \cdot (dt/dV)$$

当恒流充放电时, 则 $dq = i \cdot dt$ 故,

$$C = i \cdot (dt/dV) \quad (1)$$

式中, C 就是电容器的电容数值, 单位为 F 。 dt 、 dV 分别表示充电过程中时间差和电位差。由于超电容器由两个相同的电极的串联构成, 同时又要考虑双电极质量加和等因素, 单个电极的电容实际数值应该为电容器单体 cell 电容值的 4 倍关系, 因此电极材料的比电容计算公式为:

$$C_p = [4 idt / (dV \cdot m \cdot a)] \quad (2)$$

式中, C_p 为单个电极质量比容量, 单位通常为 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, m 为电极的平均质量, a 为活性材料的质量分数。采用 Solartron SI 1278 Interface/1255B Frequency Response 型电化学分析仪进行循环伏安和交流阻抗实验来研究电极的电化学特性。

以恒电流 I 对实验电容器进行充放电, 由于等效串联电阻 (ESR) 等因素的影响, 在充电开始的瞬间电容器会出现电压突升 ΔV_1 , 而在放电开始的瞬间则会出现电压突降 ΔV_2 , 则根据公式 (3) 可以计算等效串联电阻的大小。

$$\text{ESR} = \Delta V_1 / (2I) = \Delta V_2 / (2I) \quad (3)$$

1.3 电极的制备和实验电容器的组装

称取适量的电极材料加入 5% (wt) 聚四氟乙烯 (PTFE) 作为黏合剂并加入乙醇水溶液将其彻底混合均匀并充分搅拌 2h。将得到的粘稠状浆料于 60°C 干燥 1h 后用对辊机压制成厚度为 0.3mm 的薄膜, 从薄膜上裁切得到面积为 0.8 cm^2 的圆形电极片。将电极片烘干至恒重并使用油压机将其压到泡沫镍集流体上。采用无纺布作为隔膜, 将电极片和隔膜放入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中浸泡并真空脱气以排除掉电极和电解液中溶解的氧气。将电极片和隔膜组装成模拟电容器进行恒流充放电测试和交流阻抗谱实验。另将研究电极、饱和甘汞参比电极、大面积铂黑电极放置在浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中形成三电极体系用于循环伏安特性测试。

1.4 超细氧化钌电极材料及其氧化钌/碳纳米管复合材料的制备

称取一定量 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于水/乙醇 (体积比为 1:1) 混合溶剂中配制成为深棕褐色溶液。室温下充分搅拌均匀的同时逐滴加入一定浓度的 NH_4HCO_3 水溶液, 继续搅拌 0.5h 使其反应完全。将产物减压抽滤并使用去离子水将其反复洗涤至中性, 制得纯氧化钌材料。在加入 NH_4HCO_3 水溶液前,

在深棕褐色溶液中加入一定比例的碳纳米管 (本文采用的碳纳米管为催化裂解丙烯气体制备的多壁管, 管径为 20nm ~ 50nm, 使用前经过了 0.5h 球磨处理), 同样方法制备, 则得到氧化钌/碳纳米管复合材料。将上述方法制备的纯氧化钌材料或复合材料在空气气氛中不同温度条件下进行加热脱水处理并在玛瑙研钵中仔细研磨 0.5h。称取适量上述材料加入少量聚四氟乙烯黏合剂并按照与 1.3 节完全相同的方法制成电极及电容器进行恒流充放电及伏安特性测试、交流阻抗测试。与 NaOH 相比^[5], 本实验采用 NH_4HCO_3 制备钌氧化物可以有效的控制反应过程中反应体系的 pH 值, 防止其随反应的进行不断的提高; 另外, NH_4HCO_3 可以在一定程度上减缓反应速度, 有利于制备出具有较低粒径的超细氧化钌颗粒。

2 结果与讨论

2.1 温度对材料电化学特性的影响

2.1.1 脱水处理对 RuO_2 材料容量特性和电容器电阻(等效串联电阻 ESR)的影响

本文通过循环伏安法和恒流充放电测试考察了不同脱水温度对材料容量特性的影响。(图中的电流读数为面积为 0.8cm^2 的电极发生反应在电化学分析仪上直接读出的数值, 因此图中读数单位为 A, 其除以电极面积即得到电流密度, 单位为 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 电极材料的循环伏安曲线(CV)(图 1)和电容器的直

流充放电曲线(图 2)表明, 经过 80°C 烘干处理的纯 RuO_2 电极材料仅具有 $\sim 100\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电化学容量且具有较大的等效串联电阻, 采用上述电极组装的实验电容器的电阻高达 6.0Ω , 如图 1 中的曲线 A 和图 2 中的曲线 A 所示。当材料经过 170°C 脱水处理 1h 后, 材料容量提高至 $280\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但电容器电阻却降低至 4.6Ω 。继续将脱水温度提高至 250°C 后, RuO_2 电极材料的容量达到最大值 $570\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时电阻降至 1.9Ω 。当温度提高至 300°C 时, 材料容量降低至不足 $120\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而电容器电阻又上升至 3.5Ω 。实验证明脱水温度是影响材料电化学性能的关键因素。

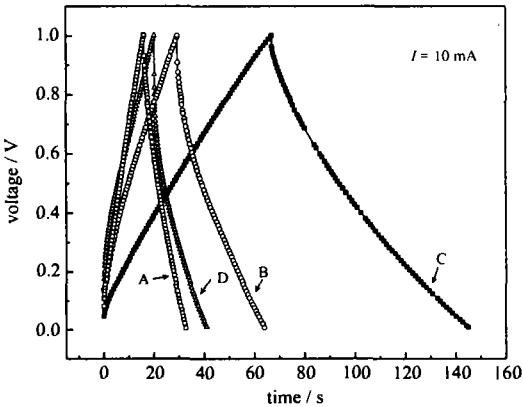


图 2 电容器的直流充放电曲线和电容器电阻

Fig. 2 Charge and discharge for sample heated at different temperatures and the ESR for test capacitors

- A: heated at 80°C , $R = 6.0\Omega$
- B: heated at 170°C , $R = 4.6\Omega$
- C: heated at 250°C , $R = 1.9\Omega$
- D: heated at 300°C , $R = 3.5\Omega$

2.1.2 脱水温度对材料法拉第反应阻抗(faradic impedance)的影响

采用交流阻抗谱测试不同温度处理后材料的法拉第反应阻抗。以 170°C 和 250°C 处理后的 RuO_2 组装的电容器阻抗曲线为例(如图 3a 所示)。 170°C 处理的材料具有较大的法拉第阻抗, 而且当电容器电压提高至 0.6V 时, 电容器法拉第阻抗有较大幅度的提高, 从侧面说明该材料的功率特性较差, 不适合大电流条件下放电。而 250°C 处理后的 RuO_2 组装的电容器法拉第阻抗明显大幅度降低(如图 3b), 且当电容器电阻提高至 0.6V 时, 电容器的阻抗曲线几乎没有发生变化, 说明 250°C 处理后的 RuO_2 材料相比 170°C 处理 RuO_2 材料功率特性有了显著的改

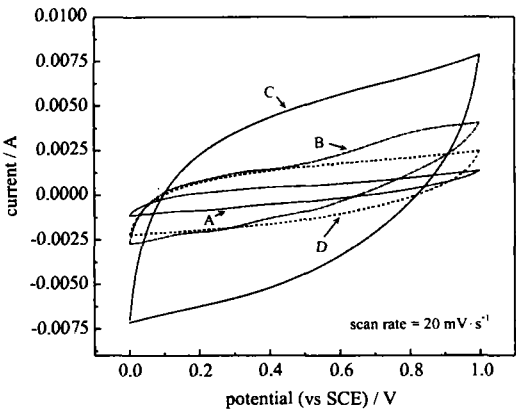
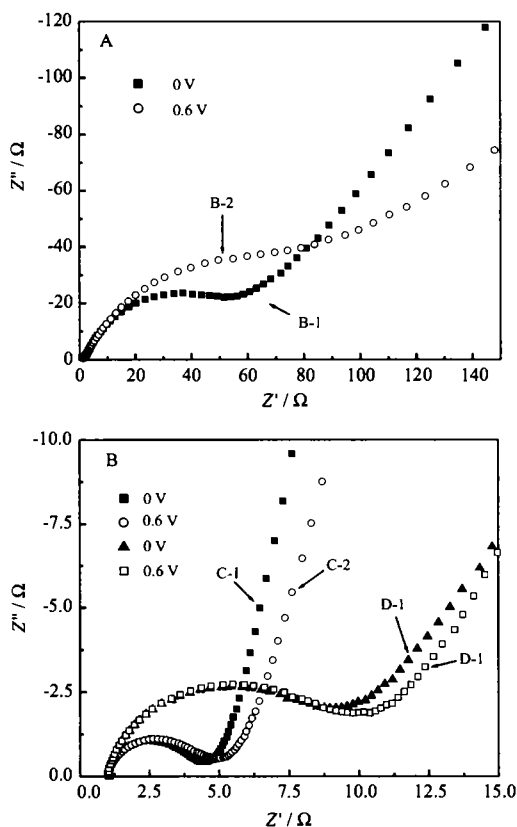


图 1 RuO_2 电极材料的循环伏安曲线

Fig. 1 CVs of RuO_2 treated at different temperatures

- A: sample heated at 80°C
- B: sample heated at 170°C
- C: sample heated at 250°C
- D: sample heated at 300°C

图 3 不同温度处理后 RuO_2 的交流阻抗曲线谱Fig. 3 Impedance curves for the RuO_2 annealed at different temperatureB: RuO_2 annealed at 170°C C: RuO_2 annealed at 250°C D: RuO_2 annealed at 300°C

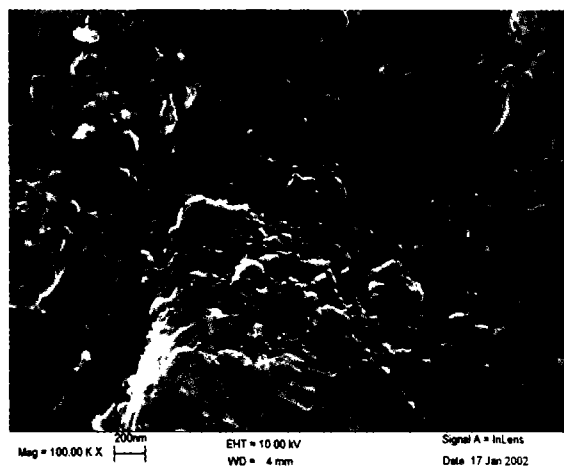
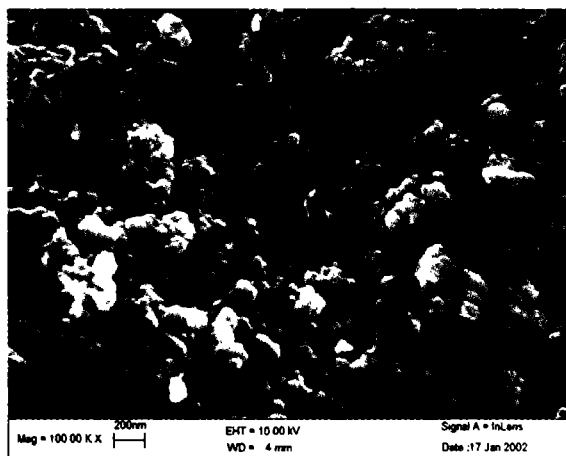
善。当脱水温度升高至 300°C , 材料的法拉第阻抗抵抗重又提高, 但是不同电压下的阻抗特性没有太大变化, 结合下文的 X- 射线衍射实验, 本文认为该现象是由于材料发生结晶化且含水量减少造成材料中质子和电荷传递的速率降低造成的。阻抗特性测试结果与伏安曲线实验和恒流充放电实验得到的数据符合得很好。

2.3 脱水温度对材料结构和表面特性的影响

未经过高温脱水处理 (80°C 烘干) 的电极材料的扫描电子显微镜照片如图 4 所示, 从图中可以看出, 1.4 节所示的方法可以制备出粒径极小的超细氧化钌。但是从图 4 中也可以看出, 超细氧化钌颗粒之间发生明显的团聚, 颗粒之间不存在多孔特征, 电极活性表面积较小, 这将不利于电解液与电极材料颗粒之间的充分浸渍并直接影响复合材料的电化学特性, 伏安曲线和恒流充放电实验确实证明了未经脱

水处理的材料容量极小。从图 5 可以看出, 当经过较高温度脱水处理之后, 与图 4 中的超细氧化钌颗粒相比, 此时氧化钌颗粒的粒径明显增大至大约 50nm 左右。电极材料除具有比较规则的球形形态之外还具有比较明显的多孔特征, 电极材料具有比较高的活性比表面积, 氧化钌颗粒以及他们的团聚体之间存在明显的孔隙和通道, 这将有利于电解质溶液与活性物质之间的充分浸渍。直流充放电实验也证明经过 250°C 脱水处理后材料达到了最大的比容量, 脱水加热处理对材料的表观型貌的影响可以合理的解释在 250°C 以下材料比容量随脱水温度的升高而提高以及法拉第阻抗得到改善等实验现象。

当脱水温度进一步提高到 300°C 时, 实验证明材料的比容量反而降低至不足 $120\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 该现象可以从 RuO_2 电极材料的 X- 射线衍射实验数据得到

图 4 经过 80°C 烘干处理的电极材料的 SEM 照片Fig. 4 SEM photograph of dried sample at 80°C 图 5 经过 250°C 脱水处理的电极材料的 SEM 照片Fig. 5 SEM photograph of sample dehydrated at 250°C

解释, 对不同温度处理后的氧化钌材料进行 X- 射线衍射实验, 观察材料结构的变化, 从图 6 中可以看出, 未经过高温脱水处理的电极材料具有无定型结构, 此时材料粒径很小且存在较严重的团聚。随着脱水温度的升高, 材料逐渐从无定型向晶型转化, 特征衍射峰峰宽逐渐变窄, 经过 250℃ 处理的电极材料晶化程度还不十分明显, 但是此时电极材料已经表现出十分明显的多孔特征。而 300℃ 脱水处理后的电极材料峰强度明显增高, 已经表现出典型的晶格化现象。结合相关电化学特性测试, 我们认为氧化钌材料在 250℃ 以上随脱水温度的升高明显晶化、失水量较大以及由此导致材料储留电荷能力的大幅降低是造成材料电化学容量出现较大程度损失的主要原因。

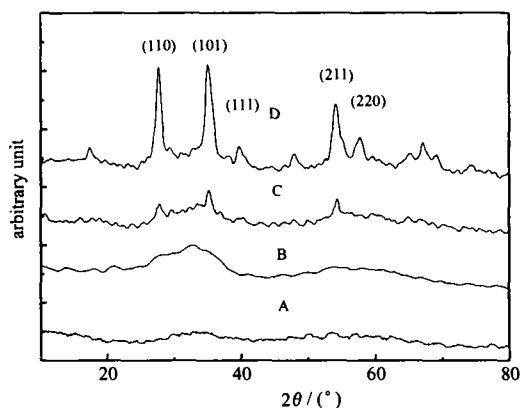


图 6 不同温度处理 RuO₂ 材料的 X- 射线衍射图谱

Fig. 6 X-diffraction diagrams for RuO₂ materials
A: heated at 80℃; B: heated at 170℃
C: heated at 250℃; D: heated at 300℃

2. 4 碳纳米管对 RuO₂ 功率特性对影响

图 7 为含有不同量碳纳米管的 RuO₂ 材料的功率特性曲线。从图中可以看出, 增大碳纳米管的含量可以明显的改善 RuO₂ 材料的功率特性。从图 7 中可以看出, 当电极中碳纳米管含量为 20% 时, 虽然在 1mA 放电条件下, 材料的比容量达到 362F · g⁻¹, 但是当电流强度达到 9mA 时, 复合材料迅速衰减至低于 190F · g⁻¹, 因此材料功率特性较差。当碳纳米管含量达到 50% 时, 虽然材料容量在较宽的电流强度范围内仍然衰减近 50F · g⁻¹, 但 9mA 放电条件下的电极材料比容量仍然可以保持在 190F · g⁻¹ 以上。当材料中碳纳米管含量高达 70% 时, 材料比容量相对较低, 但是在大电流放电条件下材料比容量

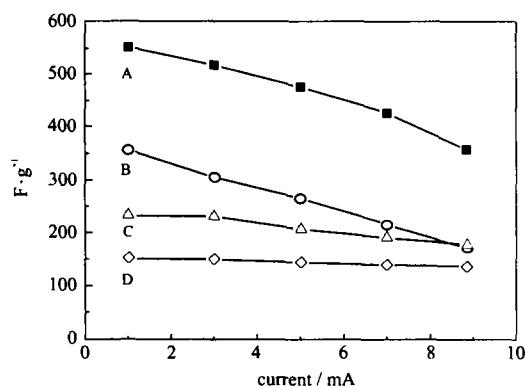


图 7 RuO₂/CNTs 复合电极材料的功率特性曲线

Fig. 7 Variations of total capacitance with increase in current densities for the RuO₂-nanotubes composite
A: 100% wt RuO₂; B: 80% wt RuO₂
C: 50% wt RuO₂; D: 30% wt RuO₂

几乎没有衰减, 始终保持在 150F · g⁻¹ 以上, 电极材料表现了优良的高功率放电特性, 上述现象是与碳纳米管材料特殊的表面特征和良好的导电性密切相关的。

3 结 论

本文采用溶胶凝胶方法制备的超细氧化钌超级电容器材料具有 570F · g⁻¹ 比容量, 并考察了脱水温度对材料电化学特性、粒径及表面积等表现特征的影响。电化学测试证明掺加碳纳米管可以明显的改善氧化钌电极材料的高功率放电特性。

参 考 文 献

[1] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(6), 1539.
[2] Rudge A., Davey J., Raistrick I. *J. Power Souces*, **1994**, **47**(2), 89.
[3] Trasatti S., Lodi G. in "Electrodes of Conductive Metallic Oxides" Part A, Trasatti S., Editor, p301, Elsevier Publishing Company: Amsterdam, **1980**.
[4] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, **125**(9), 1472.
[5] Zheng J. P., Jow T. R. *J. Electrochem Soc.*, **1995**, **142**(1), L6.
[6] Hu C. C., Hung Y. H. *J. Power Souces*, **2002**, **108**(2), 117.
[7] Takasu Y., Nakamura T., Murakami Y. *Chem. Letters*, **1998**, **12**, 1215.
[8] Takasu Y., Nakamura T., Ohkawauchi H., Murakami Y. *J.*

- Electrochem Soc.*, **1997**, **144**(8), 2601.
- [9] Kameyama K., Shohji S., Onoue S., Nishiura K., Yahikoza-wa K., Takasu Y. *J. Electrochem Soc.*, **1993**, **140**(4), 966.
- [10] Lto M., Murakami Y., Kaji H., Yahikozawa K., Takasu Y. *J. Electrochem Soc.*, **1996**, **143**(1), 32.
- [11] Wu Nae-lih, Kuo Shin-Liang, Lee Ming-Hsueh *Journal of Power Sources*, **2002**, **104**(1), 62.
- [12] Nam K. W., Yoon W. S., Kim K. B. *Electrochimica Acta*, **2002**, **47**, 3201.
- [13] Lin Chuan, Ritter J. A., Popov B. N. *J. Electrochemical Soc.*, **1998**, **145**(12), 4097.
- [14] Yamada A., Goodenough J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(3), 737.
- [15] Deng C. Z., Pynenburg A. J., Tsai K. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(4), L61.
- [16] Kim H. S., Popov B. N. *Journal of Power Sources*, **2002**, **104**(1), 52.
- [17] Zheng J. P., Jow T. R. *Journal of Power Sources*, **1996**, **62**(1), 155.
- [13] Lin Chuan, Ritter J. A., Popov B. N. *J. Electrochemical*

Preparation of Ultra-Fine Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors

WANG Xiao-Feng* WANG Da-Zhi LIANG Ji

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

The ruthenium oxide has been formed by a sol-gel process. The active electrode material was obtained by mixing aqueous solution of $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and NH_4HCO_3 . The fine hydrous ruthenium oxide powder with satisfactory electrochemical characteristic was obtained by annealing the powder at 250°C . The crystalline structure and the electrochemical properties of the powder have been studied as a function of the annealing temperature. At lower annealing temperatures, the powder is in an amorphous phase with a lower active surface area and poor electrochemical capacitance. When the ruthenium oxide was annealed at 250°C , the active surface area of the material is improved and the capacitance is calculated to be $570\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$. when the annealing temperature exceeded 300°C , the typical crystalline phase was formed, and the specific capacitance dropped rapidly. The resistivity and the faradic impedance of the pellet made from RuO_2 powder have also been studied. The lowest resistance was attained when the annealing temperature is 250°C . A capacitor was made with electrodes comprised of ruthenium oxide and $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte. It was also found that the addition of carbon nanotubes in ruthenium oxide can improve the power characteristics of electrode materials.

Keywords: supercapacitor electrochemical capacitor pseudo-capacitance ruthenium oxide
carbon nanotubes