

RuO₂·xH₂O/MWNTs 纳米复合物的超级电容特性研究

郑言贞 张密林* 陈野

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 本文采用超声波技术合成了水合氧化钌/多壁碳纳米管纳米复合材料(Ru-MWNTs)前驱物, 在 150 °C 下热处理 15 h 后得到 Ru-MWNTs。采用 XRD 及 TEM 对纳米复合材料进行表征, 结果表明, 水合氧化钌以无定型态比较均匀地沉积在 MWNTs 上。在 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解液中对 Ru-MWNTs 复合电极进行了电化学测试, 循环伏安结果表明纳米复合物具有良好的电容性能, 其比容量为 100 F·g⁻¹, 是 MWNTs 的 6 倍(MWNTs 的比容量为 15.5 F·g⁻¹); 本文还采用交流阻抗方法来分析频率与电容的关系, 比较分析了 MWNTs 和复合材料的孔结构, 表明在 MWNTs 中复合少量的水合氧化钌可以提高电极材料的充、放电速度。

关键词: 超级电容器; 水合氧化钌; 多壁碳纳米管; 复合物

中图分类号: O614.82+1; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0630-05

Supercapacitive Properties of Hydrous Ruthenium Oxide/Multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite

ZHENG Yan-Zhen ZHANG Mi-Lin* CHEN Ye

(College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: The ruthenium oxide-multiwalled carbon nanotubes composite (Ru-MWNTs) has been formed by ultrasonic synthesis process. The composite material was obtained by mixing aqueous solution of RuCl₃·3H₂O, active carbon and NaHCO₃ under ultrasonic and heat treatment at 150 °C for 15 h. The Ru-MWNTs was characterized by XRD, TEM, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The results indicate that hydrous ruthenium oxide particles in an amorphous phase were deposited homogeneously on MWNTs. The composite electrode material has good super-capacitive behaviors in 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte. The specific capacitance MWNTs electrode is 15.5 F·g⁻¹. The specific capacitance of the composite is 100 F·g⁻¹, which is four times higher than that of MWNTs. Electrochemical impedance spectroscopy results exhibit that the porous structure of the composite facilitates penetration of electrolyte and the rate capability is enhanced by introduction of hydrous ruthenium oxide.

Key words: supercapacitor; hydrous ruthenium oxide; MWNTs; composite

超级电容器因具有较高的能量密度、较大的功率密度以及超长的寿命, 在混合电动车和脉冲电源等新型能源设备方面具有广泛的应用前景, 引起人们广泛关注。超级电容器按照储能方式的不同可以分为双电层电容器(EDLC)和法拉第准电容器, 电极材料的研究主要有碳基材料^[1-3]、金属氧化物^[4-7]及导

电聚合物^[8]。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)因其独特的纳米中空结构, 良好的导电性, 均匀的孔径分布等优点, 使 CNTs 具有良好的功率特性和频率响应特性以及高比表面积利用率, 可用作超级电容器电极材料。但就目前的研究情况来看, 纯 CNTs 用作超级电

收稿日期: 2006-11-13。收修改稿日期: 2006-12-21。

教育部博士点基金(No.20050217019), 黑龙江省自然科学基金(No.B01)资助项目。

*通讯联系人。E-Mail: zhangmilin@hrbeu.edu.cn

第一作者: 郑言贞, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 金属氧化物电极材料。

容器电极材料相对于其他电极材料而言,容量较低,只有 $10 \sim 30 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9],制约其进一步应用。人们通过对碳纳米管进行活化与表面改性^[23]、在 CNTs 上复合导电聚合物^[10]或金属氧化物^[9,11,12]等方法提高 CNTs 的比容量。 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[13,14]因其较高的比容量($760 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)以及相对较低的电阻,具有良好的电容特性,目前已经被公认为最理想的超级电容器电极材料之一,因此可以通过掺入 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 来提高 CNTs 的比容量。

本文利用超声波技术在多壁碳纳米管(MWNTs)中复合少量的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 经过低温热处理得到 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /MWNTs 复合物电极材料, 利用循环伏安、交流阻抗方法研究 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /MWNTs 复合物电极材料的超级电容性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本实验采用超声波清洗器(KQ-500E 型,工作频率为 40 kHz ,功率为 500 W ,昆明)制备 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /MWNTs 前驱体。日本理学(Rigaku)D/Max-A 型 X 射线衍射仪对复合材料进行结构表征,测试条件:辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.1506 \text{ nm}$, $2\theta = 15^\circ \sim 65^\circ$,扫描速度为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。在扫描电子显微镜(JSM-648A,日本)利用 EDX 测试 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /MWNTs 复合材料中 Ru 的质量分数。采用透射电镜(FEI Tecnai G2S-Twin)观察样品的形貌和粒径。透射电镜观察样品前,用无水乙醇作分散剂,超声波分散 20 min 。电化学测试系统采用德国(ZHNER Elektrik 公司)生产的 IM6ex 电化学工作站。

实验所用的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 和无水乙醇均为分析纯试剂。碳纳米管样品来自深圳纳米港,由化学气相沉积法制得。本文实验所用的水为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水(MILLI-Q SP,日本)。

1.2 水合氧化钌/碳纳米管复合物的制备

实验所用的 MWNTs 使用前用质量分数为 20% 的稀硝酸浸泡 24 h 以去除 MWCNTs 中的催化剂粒子,然后用超纯水反复冲洗、过滤、最后用醇洗,烘干待用。

将 0.3896 g 的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于水/乙醇(体积比为 1:1)混合溶剂中,配制成 $6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液,溶液呈深褐色。将 2.0 g 的 MWNTs(MWNTs:Ru 质量比为 93:7)加入到 50 mL 的无水乙醇中,室温下搅拌 15 min ,加入到配好的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,超声搅拌均匀。向混合液中缓慢滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$

水溶液直至 $\text{pH}=7$,继续反应 1 h 后,将产物减压抽滤,并使用超纯水反复洗涤,最后用无水乙醇洗净,在常温空气中干燥得到复合材料的前驱体。将上方法制备的复合材料在空气中于 150°C 下加热脱水处理 15 h ,在玛瑙研钵中研磨,即得到水合氧化钌/碳纳米管纳米复合材料(Ru-MWCNTs)。

1.3 样品的电化学性能测试

将上述制得的 Ru-MWCNTs 及 MWNTs 分别与 PTFE 按质量比为 95:5 相混合,加入适量的乙醇,水浴加热使乙醇微沸破乳,将电极物质搅成糊状,涂到已处理过的泡沫镍上,常温干燥后在压力为 12 MPa 下压成面积为 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 的电极片,在空白处封蜡得到的即为工作电极。以铂片($2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$)为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液,形成三电极体系。其中参比池内为饱和 KCl 溶液,测量池与参比池之间用琼脂-饱和 KCl 盐桥连接。系统在 IM6ex 电化学工作站作循环伏安和交流阻抗性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 是 Ru-MWCNTs 纳米复合物的 XRD 图。实验结果表明:在 26° 有 1 个强衍射峰,对应于 MWNTs 的衍射峰;在 43° 附近有 1 个很宽的衍射峰,其他衍射峰强度较弱,衍射峰有很明显的宽化,表明其结晶化程度小,制备的复合材料中氧化钌为一种结晶性较差的无定型态,这与文献^[15]报道相吻合。无定型结构材料比较适合作超级电容器的电极材料,原因是无定型结构有利于质子快速嵌入和脱嵌,在电极表面或者体相范围内产生快速可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应,从而产生赝电容,而

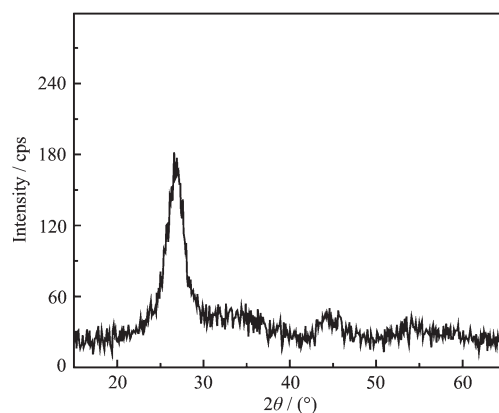


图 1 Ru-MWCNTs 复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Ru-MWCNTs

不会引起电极材料结构的严重形变,从而不会影响电极的性能。通过 TG-DSC 测试,计算出无定型 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 $x=0.95$ 。

2.2 TEM 形貌分析

图 2a、2b 分别为 MWCNTs 和 Ru-MWCNTs 复合物的透射电子显微镜照片(TEM)。从图 2a 分别可以看出,碳纳米管的管径为 20~30 nm,碳纳米管的管径粗细均匀且管壁光滑,经过稀硝酸浸泡后,外层管壁没有粘附催化剂颗粒。图 2b 中的黑点代表氧化钌颗粒,颗粒呈现比较规则的球形,比较均匀地沉积在碳纳米管上,粒径大约为 20~30 nm。氧化钌颗粒

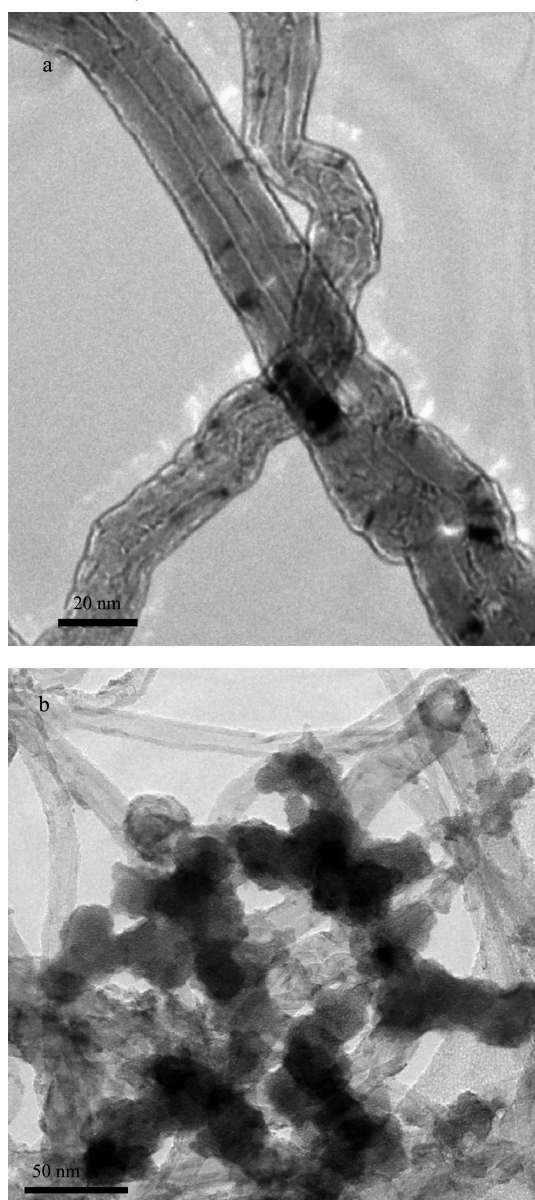


图 2 MWNTs(a)和 Ru-MWNTs 复合物(b)的 TEM 图

Fig.2 TEM images of the MWNTs (a) and the Ru-MWNTs composite material (b)

均匀的分布使碳纳米管之间、碳纳米管与氧化钌之间、氧化钌颗粒之间存在很好的连接,有利于提高 Ru-MWCNTs 复合物的导电性。对复合电极材料进行 EDX 测试来检测 Ru 的质量分数。由 EDX 测试结果发现在 2.558 keV 附近出现 1 个峰,证实了 Ru 存在于复合物中,且质量分数为 6.7%,结合 TG-DSC 结果计算出 $\text{RuO}_2 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ 在复合物中的质量分数为 10%。

2.3 电化学性能测试

通过循环伏安和交流阻抗测试考察 MWCNTs 电极和 Ru-MWCNTs 纳米复合物电极的电容性能。图 3 为 MWCNTs 电极与 Ru-MWCNTs 电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的循环伏安曲线,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,工作电位区间是从 -0.3 V 到 1.0 V。从图 3 可以看出,MWCNTs 具有良好的电容特性,在工作电位范围内没有明显的氧化还原峰,是典型的矩形,电极的容量几乎由双电层静电容提供。Ru-MWCNTs 复合电极的伏安特性曲线在 0.3~0.5 V 之间观察到 1 对较宽的氧化还原峰,对应 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 H_2SO_4 电解液中进行以下的氧化还原反应^[16]:

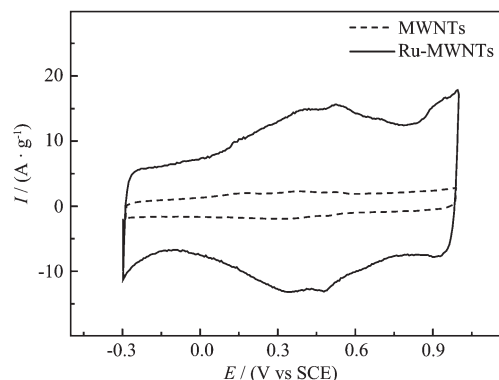
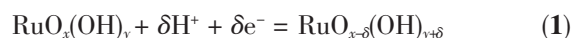


图 3 MWNTs 电极与 Ru-MWNTs 电极的 CV 曲线

Fig.3 CV curves of MWNTs and Ru-MWNTs electrodes

复合电极 CV 曲线中的氧化还原峰证实了 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉积在 MWNTs 上;另外,Ru-MWCNTs 电极的 CV 曲线基本上与 0 轴对称,镜像特征比较明显,说明复合的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 发生完全可逆的氧化还原反应。Ru-MWCNTs 电极的 CV 曲线的电流响应值高于 MWCNTs 电极的电流响应值,原因有以下两点:其一,低温下掺入的无定型态 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在快速充放电过程中,为质子和电子的迁移提供畅通无阻的通道;其二,中孔结构的 MWNTs 交互缠绕的网状结构及 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 所带的高结晶水有利于电解

液渗透到复合物电极材料内部, 不仅降低了电解液的扩散距离, 也便于快速可逆氧化/还原反应过程中离子的迁移。根据公式^[17]:

$$C = \frac{i}{m \cdot dv/dt} \quad (2)$$

公式(2)中 i 表示循环伏安曲线中 0 轴以下的电流平均值, dv/dt 和 m 分别表示循环伏安曲线的扫速和活性物质的质量。从 CV 曲线, 可以计算出 MWNTs 电极在工作电位区间(-0.3~1.0 V)的比容量为 $15.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, Ru-MWNTs 复合电极在工作电位区间(-0.3~1.0 V)的比容量为 $100.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据式(3)计算 Ru-MWNTs 复合材料中氧化钌的比容量:

$$C_{\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{ST}} - (1-m)C_{\text{MWNTs}}}{w} \quad (3)$$

公式(3)中 C_{ST} 表示为 Ru-MWNTs 复合材料的比容量 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$); $C_{\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ 表示为复合物电极材料中 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的比容量 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$); C_{MWNTs} 表示为复合材料中 MWNTs 的比容量 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$); w 表示为 $C_{\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ 在复合材料中的质量分数(%). 复合材料的比容量 C_{ST} 包括 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 MWNTs 的比容量, 按照 CV 曲线得到 C_{MWNTs} 和 C_{ST} 的值分别为 $15.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $100.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 计算得到复合材料中 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的比容量($C_{\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$)为 $865 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而复合材料中 MWNTs 的比容量实际值低于 C_{MWNTs} , 其原因是: 复合材料制备过程中 MWNTs 的表面被 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 所覆盖而使 MWNTs 的比表面积减小。所以复合材料中 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的实际比容量($C_{\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$)应该大于 $865 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 4 为 MWNTs 电极和 Ru-MWNTs 电极的 EIS 曲线, 工作电压为 0.5 V(vs SCE)。MWNTs 电极的 Nyquist 曲线是由高频区的半圆及低频率区垂直于 Z' 轴的直线组成, 是典型的纯电容特征; 而由 Ru-

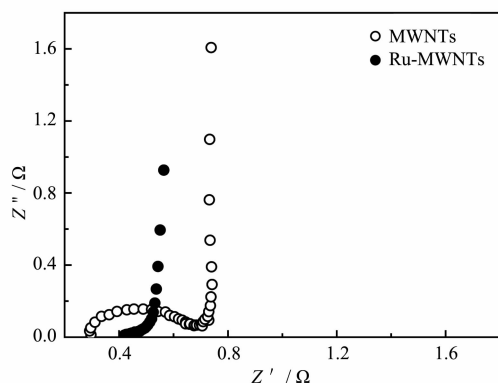


图 4 MWNTs 电极与 Ru-MWNTs 电极的交流阻抗图

Fig.4 Nyquist plots of MWNTs and Ru-MWNTs electrodes

MWNTs 电极的 Nyquist 曲线可以看出 Ru-MWNTs 电极在高频率范围内有一个很小的半圆, 主要由于 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 颗粒之间或 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 颗粒与 MWNTs 之间的接触电阻引起的; 而在低频率范围内, 直线的倾斜角从 45° 转化为 90° , 这是典型的电化学电容器的电容特征。从 MWNTs 电极和 Ru-MWNTs 电极的实验阻抗值 $Z(f)$, 根据式(4)可以计算复合物比容量值 $C^*(f)$ ^[18]:

$$C^*(f) = C_{\text{re}}(f) + jC_{\text{im}}(f) = 1/(j2\pi f Z(f)) \quad (4)$$

$C_{\text{re}}(f)$ 和 $C_{\text{im}}(f)$ 分别表示复合物电容的实部与虚部。

图 5(a) 与图 5(b) 分别表示 MWNTs 和 Ru-MWNTs 电极 $C_{\text{re}}(f)$ 和 $C_{\text{im}}(f)$ 与频率的关系。从图 5(a) 可以看出: 随着频率的减小, C_{re} 值是从 0 增加到最大值, 这说明电极存在多孔结构或受固相扩散过程控制^[17]。MWNTs 和 Ru-MWNTs 电极 $C_{\text{re}}(f)$ 和 $C_{\text{im}}(f)$ 与频率的关系。从图 5(a) 可以看出: 随着频率的减小, C_{re} 值是从 0 增加到最大值, 这说明电极存在多孔结构或受固相扩散过程控制^[17]。MWNTs 电极与 Ru-MWNTs 电极的 C_{re} 值在 5 mHz 处分别为 $15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 这与 CV 曲线计算结果相吻合。从图 5(b) 可以看出随着频率的降低, C_{im} 值增加到最大峰

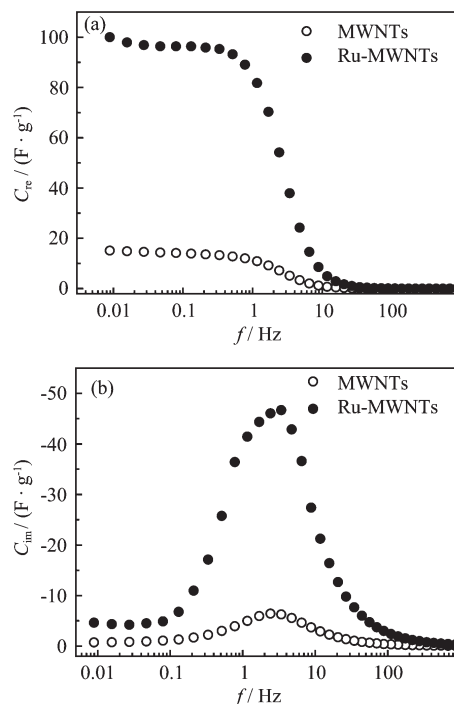


图 5 MWNTs 电极和 Ru-MWNTs 电极的 $C_{\text{re}}(f)$ (a) 和 $C_{\text{im}}(f)$ (b) 与频率的关系

Fig.5 Real part (C_{re}) (a) and the imaginary part (C_{im}) (b) of the MWNTs electrode and Ru-MWNTs electrode as a function of ac frequency (f)

值,继而降低,峰值频率计为 f_p 。MWCNTs 电极和 Ru-MWCNTs 复合电极的 f_p 值分别为 2.42 Hz 和 3.41 Hz,时间常数 τ_0 值可以根据下面的关系式计算:

$$\tau_0 = 1 / f_p \quad (5)$$

计算得出 τ_0 值为 0.41 和 0.29。 τ_0 值可以解释电极材料的孔结构,也可以表征电极充、放电反应的速度。由于 Ru-MWNTs 电极的 τ_0 值比 MWNTs 电极小,说明复合物电极材料的孔结构比 MWNTs 更有利于电解液渗透到电极材料表面及内部,快速形成双电层,降低时间常数,提高了电极材料的充、放电速度,改善其高倍率充、放电性能。

3 结 论

本文以 NaHCO_3 为沉淀剂,采用超声波技术将水合氧化钨纳米粒子沉积在碳纳米管表面,经过 150 °C 热处理,形成无定型态的 Ru-MWNTs 纳米复合物,水合氧化钨颗粒呈规则的球形,粒径为 20 nm 左右,均匀地分散沉积在 MWNTs 表面上。所得的复合物比容量为 $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,是 MWNTs 的 5 倍。交流阻抗测试分析水合氧化钨的掺入改善了 MWNTs 的充、放电速率。

参考文献:

- [1] ZHUANG Xin-Guo(庄新国), YANG Yu-Sheng(杨裕生), JI You-Ju(嵇友菊), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2003**,**19**(8):689~694
- [2] DENG Mei-Gen(邓梅根), ZHANG Zhi-An(张治安), HU Yong-Da(胡永达), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(4):432~435
- [3] JIANG Qi(江奇), LU Xiao-Ying(卢晓英), ZHAO Yong(赵勇), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(5):546~549
- [4] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(8):2699~2703
- [5] Srinivasan V, Weidner J W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(3):880~885
- [6] Prasad K R, Miura N. *J. Power Sources*, **2004**,**135**:354~360
- [7] Srinivasan V, Weidner J W. *J. Power Sources*, **2002**,**108**:15~20
- [8] YANG Hong-Sheng(杨红生), ZHOU Xiao(周啸), ZHANG Qing-Wu(张庆武). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(4):414~418
- [9] Arabale G, Wagh D, Kulkarni M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **376**:207~213
- [10] Hughes M, Chen G Z, Shaffer M S P, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:1610~1613
- [11] DENG Mei-Gen(邓梅根), ZHANG Zhi-An(张治安), HU Yong-Da(胡永达), et al. *Guisuanyan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2004**,**32**(4):411~415
- [12] LIANG Kui(梁逵), CHEN Ai(陈艾), LI Yue(李悦), *Guisuanyan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2002**,**30**(4):528~531
- [13] McKeown D A, Hagans P L, Carette L P L, et al. *J. Phys. Chem.*, **1999**,**103**:4825~4832
- [14] Dmowski W, Egami T, Swider-Lyons K E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:12677~12683
- [15] Yan X P, Liu H F, Liew K Y. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:3387~3391
- [16] Liu T C, Pell W G, Conway B E. *Electrochim. Acta*, **1997**,**42**:3541~3552
- [17] Hu C-C, Tsou T-W. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**4**:105~109
- [18] Taberna P L, Simon P, Fauvarque J F. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:A292~A300