

微型超级电容器 PPy/GO-RuO₂ 复合膜电极的制备与电化学性能

朱平^{1,2}, 蔡婷^{1,2}, 韩高义³, 熊继军^{1,2}

(1. 中北大学 电子测试技术重点实验室, 太原 030051; 2. 中北大学 仪器与电子学院, 太原 030051; 3. 山西大学 分子科学研究所, 太原 030006)

摘要: 为了解决氧化钌(RuO₂)沉积电位过高, 难以在三维微结构金属集流体上直接沉积的问题, 提出采用分步电沉积方法在微三维结构镍(Ni)集流体上制备 RuO₂ 复合膜电极, 即先在三维微结构 Ni 集流体上沉积聚吡咯/氧化石墨烯(PPy/GO)薄膜作为基底, 经热处理后, 在基底上二次沉积出 RuO₂ 颗粒, 最后再对 RuO₂ 复合薄膜进行二次热处理。扫描电子显微镜(SEM)观察显示, 随着热处理温度的升高, 薄膜表面多孔结构增多, 达到了提高膜电极结构孔隙分布的目的。能量分散谱(EDS)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)表明, 薄膜中无定形 RuO₂·xH₂O 的存在保证了膜电极的大比容量。电化学性能测试结果表明, 经 105℃ 处理后的膜电极电化学性能最佳, 比电容为 28.5 mF/cm², 能量密度为 0.04 Wh/m², 功率密度为 14.25 W/m²。采用分步电沉积方法制备出的 RuO₂ 复合薄膜是一种良好的 MEMS 超级电容器电极材料。

关键词: RuO₂ 复合薄膜; 分步电沉积; 热处理; MEMS 超级电容器

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of PPy/GO-RuO₂ Film Electrode for Micro-supercapacitor

ZHU Ping^{1,2}, CAI Ting^{1,2}, HAN Gao-Yi³, XIONG Ji-Jun^{1,2}

(1. Science and Technology on Electronic Test & Measurement Laboratory, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. North University of China, School Instrument and Electronics, Taiyuan 030051, China; 3. Shanxi Laboratory for Molecular Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: To address the issue that RuO₂ was difficult to deposit directly on the micro-3D-structure metal current collector due to its high deposition potential, this study was engaged to prepare RuO₂ composite film by the fractional electro-deposition method. PPy/GO film was firstly deposited on nickel current collector as substrate, then RuO₂ particles were deposited on the substrate after heat-treatment, finally the RuO₂ composite film was carried on a second heat-treatment. By means of scanning electron microscope (SEM), it can be found that the porous structures of RuO₂ composite film multiply with the increase of heat-treatment temperature, so that the pore structure of the membrane electrode is improved. By means of X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the results indicate that there exists amorphous RuO₂·xH₂O in the film, which ensures the great specific capacity of the membrane electrode. The electrochemical testing results indicate that the electrochemical performance of membrane electrode is optimal when heat-treatment temperature reaches 105℃, with specific capacitance of 28.5 mF/cm², energy density of 0.04 Wh/m² and power density of 14.25 W/m². The RuO₂ composite film prepared by

using step-by-step electro-deposition method is a type of excellent electrode material for micro-supercapacitor.

Key words: RuO₂ composite films; step-by-step electro-deposition; heat treatment; micro-supercapacitor

膜电极的电化学性能决定着超级电容器的储能特性,膜电极的材料选用及其可控制备,仍然是MEMS超级电容器研制的关键。相关研究工作主要分为两类^[1-7]:(1)最大程度提高膜材料的比表面积,开发每平方厘米或每克能实现的最大双电层电容;(2)最大程度减小三维微结构所占表面积的同时提高能量密度。研制大功率密度及大能量密度MEMS超级电容器,对高比表面积膜材料的需求很大,但它不是决定电容器特性的唯一因素。其他因素也参与优化电极结构,如:膜材料结构中孔隙尺寸分布。实际的孔隙尺寸分布极大地取决于功能材料的来源及其预处理,如:常规膜材料设计一般选用碳系材料(如CNT)、氧化还原氧化物(如RuO₂),或者活性聚合物(如PPy)等功能材料来实现^[8-11],功能材料预处理一般是对合成聚合物(如丙烯腈C₃H₃N)进行碳化,或者对天然有机物(如椰子壳)进行碳化^[12-14]。

目前,MEMS超级电容器膜电极材料主要包括:碳系列材料、金属氧化物和导电聚合物^[15]。在各种膜电极材料中,无定形水合氧化钌(RuO₂·xH₂O)不仅具有较大的理论比容量(>1000 F/g),而且具有较高的电导率(>100 S/cm)和良好的循环稳定性^[16],适合用于超级电容器。制备RuO₂膜电极材料的常规方法主要有:热分解氧化法、溶胶-凝胶法和电沉积法,前两种制备方法不适用于三维微结构金属集流体表面沉积,而采用电沉积法不仅可以沉积RuO₂,而且还能避免添加粘结剂与导电剂导致的电化学性能降低等问题。然而,采用电沉积法在微米级的集流体三维结构上沉积RuO₂却有两个难点:(1)由于RuO₂沉积电位较高,难以在金属集流体表面直接沉积^[17-18];(2)由于Ru是一种贵金属,需要在RuO₂中掺杂其他材料来降低成本。通常的解决方法是在RuO₂中掺杂石墨等材料来减少RuO₂用量,从而提高Ru的利用率和膜材料比容量^[19-20]。如,Hu等^[20]通过电化学剥离法先在石墨棒表面构筑有序的二维石墨纳米片阵列,再采用阴极还原法在阵列表面均匀包覆一层RuO₂薄膜形成的复合膜电极效果最佳,比容量高达4226 F/m²。然而在MEMS超级电容器微米级的集流体三维结构上构筑以有序石墨纳米片阵列为基底的RuO₂复合膜电极,却特别容易出现阴阳极黏连和接触等失效现象。因此,Hu等^[20]的制备方法不适用于MEMS超级电容器。为此,

本研究采用分步电沉积方法,在三维微结构Ni集流体上,制备以聚吡咯/氧化石墨烯(PPy/GO)薄膜为基底的RuO₂复合膜电极,即先在三维微结构上沉积PPy/GO薄膜作为基底,分别经25、65和105℃热处理后,在基底上再沉积RuO₂·xH₂O,最后在对应温度下二次热处理得到RuO₂复合薄膜,实现适用于MEMS超级电容器的膜电极可控制备。

1 实验方法

1.1 试剂

水合三氯化钌(RuCl₃·xH₂O), aladdin牌,质量含量为38%~42%;氧化石墨烯水溶液(GO),中国科学院山西煤炭化学研究所,质量浓度为2 mg/mL;吡咯(Py)、苯磺酸钠(BSNa)、硝酸钠(NaNO₃)和氯化钠(NaCl)均为Aladdin牌,分析纯(AR)。

1.2 分步沉积RuO₂复合膜电极

采用循环伏安法分步沉积RuO₂复合膜电极。

第一步,制备PPy/GO薄膜,制备过程为:用电子天平称取BSNa粉末0.43 g,加入到83 μL的Py单体中,然后加入GO水溶液0.5 mL和去离子水定容至10 mL,超声分散15 min,溶液为浅褐色透明。在室温条件下,采用循环伏安法以三电极体系在三维微结构Ni集流体表面沉积PPy/GO薄膜,在-0.4~1.0 V扫描电压范围内以100 mV/s扫描速率,循环伏安扫描56圈,制备3个PPy/GO薄膜样品,然后分别在25、65和105℃空气气氛中干燥处理1 h,留待备用。

第二步,取NaNO₃固体分别配置1.0和0.5 mol/L的水溶液,再量取RuCl₃水溶液200 μL和NaNO₃水溶液100 μL,加去离子水定容至10 mL,超声分散15 min,溶液呈深褐色。在室温条件下,采用循环伏安法和三电极体系,在3个PPy/GO薄膜样品表面沉积RuO₂颗粒,在-0.7~0.7 V扫描电位范围内以100 mV/s扫描速率,循环伏安扫描56圈。最后,将前述3个样品分别置入与第一步对应温度的空气气氛中再次干燥处理1 h,得到RuO₂复合膜电极样品,并编号为PGR25、PGR65和PGR105。

1.3 RuO₂复合膜电极测试设备

采用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌(SEM),并进行能谱分析(EDS)。采用AXIS

ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面组成和化学状态。采用 CHI660E 型电化学工作站,以三电极体系在 0.5 mol/L NaCl 电解液中测试样品的循环伏安特性和交流阻抗特性。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 给出 PGR25、PGR65 和 PGR105 样品的 SEM 图谱和 EDS 分析结果。从图 1 中可看出,不同温度处理后的 RuO₂ 复合薄膜表面形貌发生了明显变化。经 25℃ 处理的 PGR25 样品表面的球形晶核直径相对较大,约为 600 nm; 经 65℃ 处理的 PGR65 样品表面的球形晶核直径有所减小,约为 400 nm; 经 105℃ 处理的 PGR105 样品表面的球形晶核直径进一步缩小,约为 200 nm。这是由于随着热处理温度的升高, RuO₂·xH₂O 部分失水,使得团聚在一起的 RuO₂·xH₂O 逐步分散而单独成核造成。而随着成核数目增多, RuO₂·xH₂O 颗粒均匀地包覆在 PPy/GO 表面,并且薄膜表面的多孔结构也随之增多。可以看出,热处理不仅使 RuO₂ 颗粒均匀分散,而且有效增大膜结构中的孔隙尺寸分布,提高电解质进入膜结构孔隙区域的实际分布面积,从而降低膜材料间的转移电阻。EDS 结果显示,3 种样品中均含有 C、O 和 Ru 等元素,表明分步电沉积 RuO₂ 的方法是可行的。

图 2(a)、(b)为一次、二次沉积后样品的 XPS 全扫描谱图。从图 2(a)可以看出,沉积物表层存在 C、O、N, 不含 Ni 元素,说明样品覆盖较完全。从图 2(b)可以看出,沉积物表层存在 C、O、N、Ru, 不含 Ni 元素,与 EDS 测试结果一致,说明样品覆盖较完全。由于 Ru 的 XPS 强峰 Ru3d 与 C1s 强峰有重叠,故在 270~295 eV 内小范围扫描得到 Ru3d 图谱(图 2(c))。从图 2(c)可以看出, Ru3d 图谱显示的特征形状为两个相对独立的峰,分别对应着整合的 5/2、3/2 自旋轨道成分; Ru3d_{5/2} 强峰呈宽峰型,强度最大值出现在结合能 282 eV 处,与 Ru⁴⁺ 的结合能对应,但其结合能略高于无水 RuO₂ (280.7~281.0 eV)^[21],可以认为电沉积法获得的是由多氧化态 Ru 组成的混合羟基氧化物。因图 2(b)中的 O1s 峰强度明显高于图 2(a),故对 O1s 峰解叠后得到图谱(图 2(d))。从图 2(d)可以看出, O1s 峰分解为结合能 530.2、531.5 和 532.8 eV 三个峰,其中,两个低结合能位置的峰(530.2、532.8 eV)分别对应于 Ru-O-Ru 键和 H-O-H 键,531.5 eV 处的强峰对应于 Ru-OH 键^[22]。可以认为随着二次沉积的进行, RuCl₃·xH₂O 发生了还原氧化反应,生成了 RuO₂·xH₂O,使得 O1s 峰强度增加。薄膜中无定形 RuO₂·xH₂O 的存在有助于提高比表面积和缩短电子、离子的扩散路径,使得膜电极的比容量和充放电性能提高。

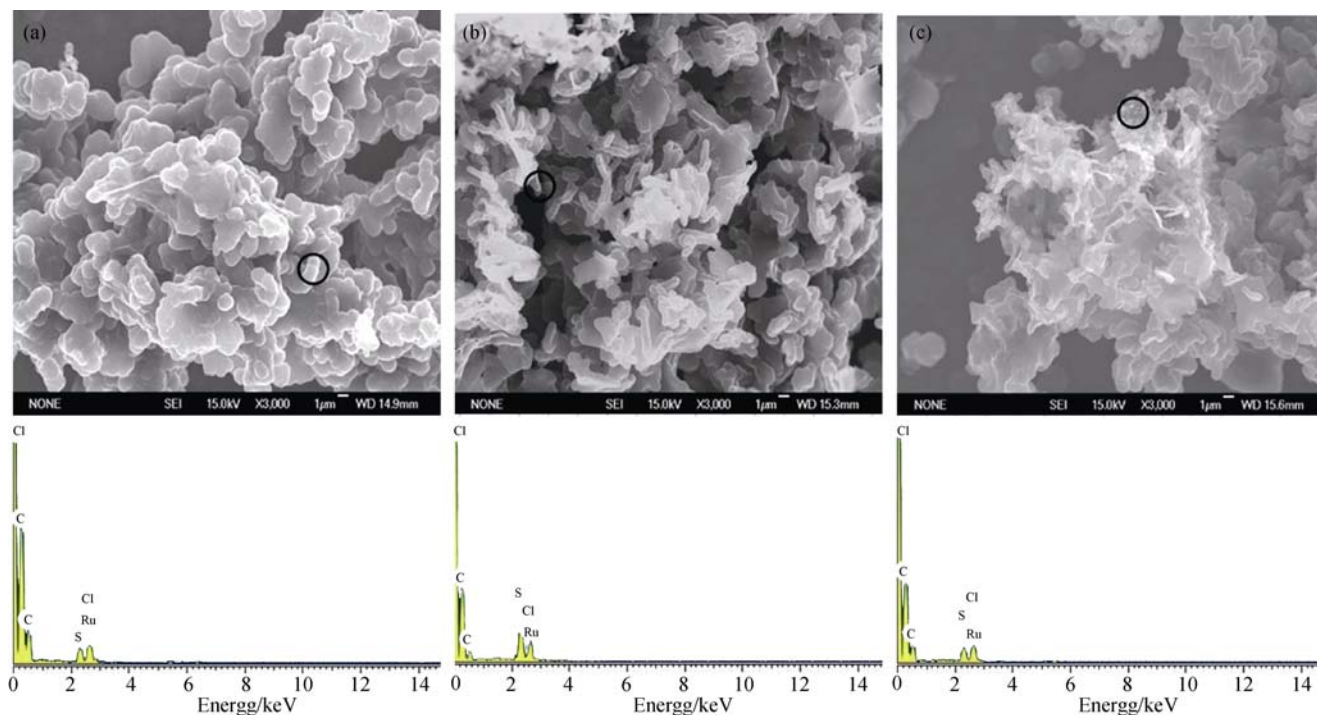


图 1 RuO₂ 复合薄膜 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig. 1 SEM images and EDS analyses of RuO₂ composite films after heat-treatment at different temperatures
(a) 25℃; (b) 65℃; (c) 105℃

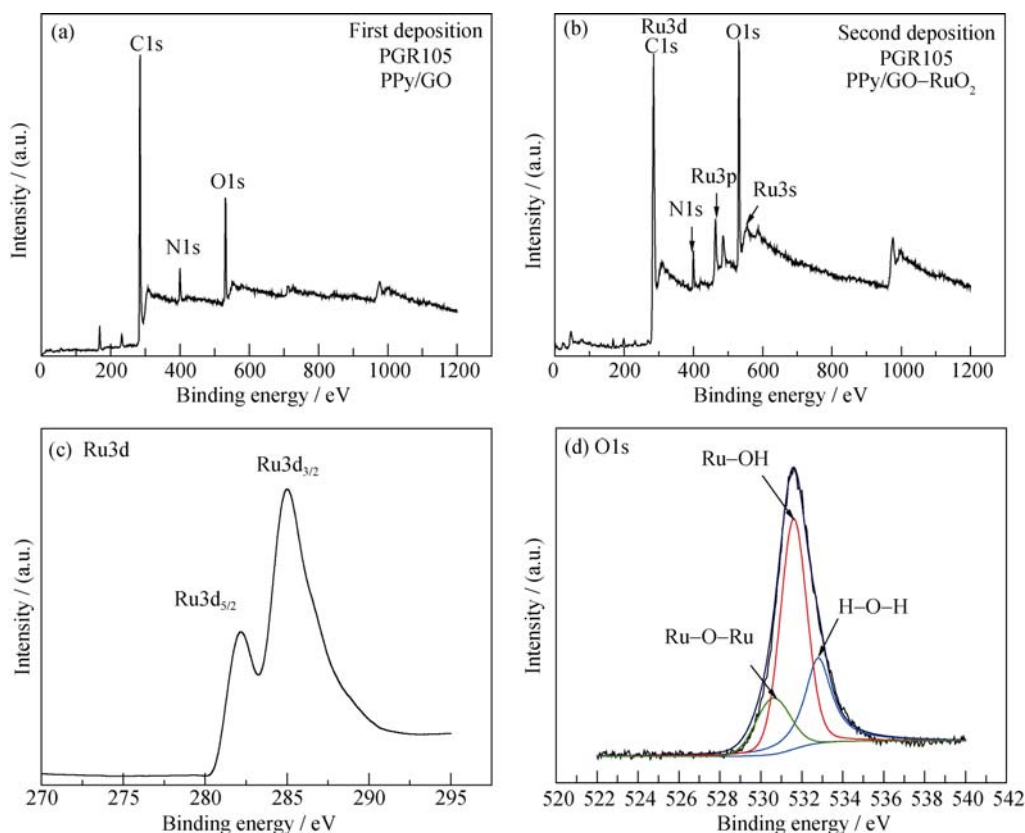


图 2 一次沉积(a)和二次沉积(b)样品及其 Ru3d(c)和 O1s (d)的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of samples after first electrodeposition(a), second electrodeposition (b), Ru3d (c) and O1s (d)

2.2 电化学性能测试

2.2.1 循环伏安测试

循环伏安测试(CV 测试)是一种快速定量的测试方法,可以考察较宽电极范围内电极的反应过程、可逆性、扩散系数以及电极表面的吸/脱附特征,比较直观地反映电极表面电化学行为。在 CV 测试中,可根据 CV 曲线按下式求出膜电极比容量:

$$C = \frac{\iint dv di}{2\Delta V v S} \quad (1)$$

式中, $C(\text{F}/\text{m}^2)$ 为电极比容量, $\iint dv di$ 表示 CV 曲线所包围的面积, $\Delta V(\text{V})$ 为扫描电压范围, $v(\text{V}/\text{s})$ 为扫描速度, $S(\text{m}^2)$ 为有效面积。在 CV 曲线中则直观表现为曲线所包围的面积越大, 电容量越大。图 3 为扫描速率为 $100 \text{ mV}/\text{s}$ 时样品的 CV 曲线, 可以看出, 3 个样品的 CV 曲线均具有较好的对称性, 说明样品在 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ NaCl 电解液中氧化还原的可逆性较好, 且无明显的氧化还原峰, 表明样品具有明显的电容特性和较好的法拉第反应特性。随着热处理温度的升高, 样品 CV 曲线所包围的面积随之增大, 根据公式(1), 计算得出 PGR25、PGR65 和 PGR105 的比电容分别为 17.5 、 28.0 和 $28.5 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。当热处理温度从 25°C 升高

到 65°C 时, PGR65 样品的比电容值比 PGR25 明显提高; 当热处理温度继续升高到 105°C 时, PGR105 样品的比电容小幅提高, 说明在一定温度范围内, 提高样品的热处理温度有助于提高电化学性能。

2.2.2 交流阻抗测试

采用交流阻抗方法测量对样品施加小幅度微扰时发生的电化学响应, 据此研究样品的阻抗以及电极反应机理等, 可以全面评价样品的大电流充放电性能和高功率输出的能力。实验过程中在样品上施

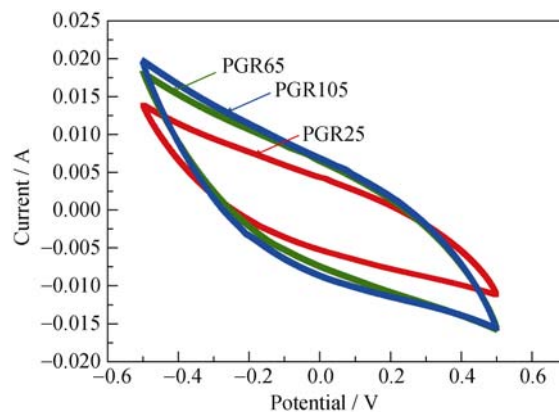


图 3 不同温度处理后 RuO_2 复合薄膜 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of RuO_2 composite film after heat-treatment at different temperatures

加一个 5 mV 的小幅正弦交流信号, 信号的频率范围为 0.1 Hz~100 kHz, 测试结果如图 4 所示。从图 4 中可看出, 3 个样品的交流阻抗谱曲线在高频区均有一段圆弧, 说明有法拉第阻抗存在; 在低频区均为直线, 说明均存在双电层电容, 因此 3 个样品的电容值均是法拉第效应与双电层效应协同作用的结果。比较高频区圆弧的直径, 可以得到 PGR25、PGR65 和 PGR105 样品的转移电阻(R_{ct})分别为 9.6、4.2 和 2.6 Ω , 表明电解质中的粒子在 PGR105 样品内部迁移更容易, 使得 PGR105 样品的电极反应更迅速。可以认为随着热处理温度的升高, 膜材料间的孔隙尺寸增大, 为电解质中的粒子在膜电极内部迁移提供更加通畅的通道, 使得电解质进入膜结构孔隙区域的能力得到提高。

2.2.3 能量密度与功率密度

图 5 是电位窗口为 1 V, 扫描速度为 100 mV/s 时, 不同温度热处理后的 RuO₂ 复合薄膜的能量密度与功率密度 Ragone 曲线。Ragone 曲线中能量密度

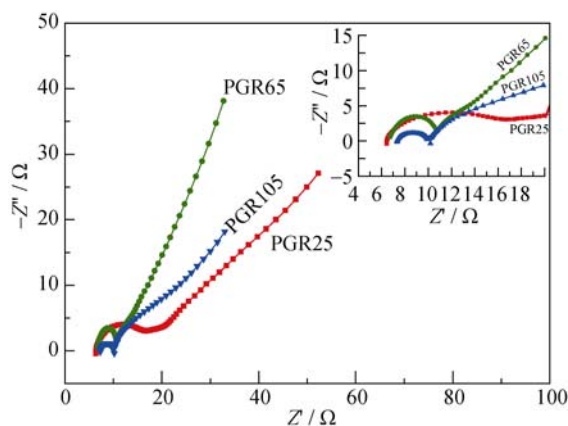


图 4 不同温度处理后 RuO₂ 复合薄膜的 Nyquist 图谱
Fig. 4 Nyquist plots of RuO₂ composite films after heat-treatment at different temperatures

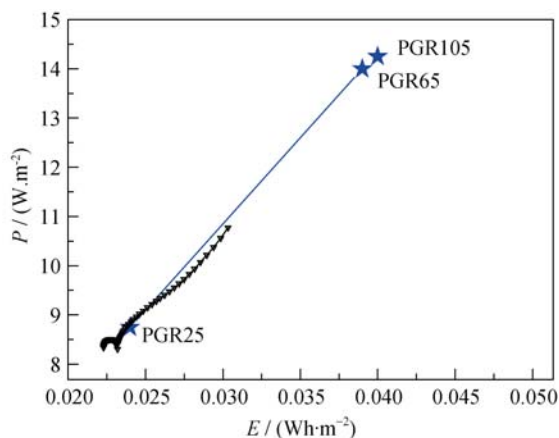


图 5 不同温度处理后 RuO₂ 复合薄膜的 Ragone 曲线图
Fig. 5 Ragone plot of RuO₂ composite films after heat-treatment

ment at different temperatures

参数表征电极储能多少, 功率密度参数表征电极大电流快速充放电能力, 分别可由公式(2)和(3)计算:

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 \quad (2)$$

$$P = E / \Delta t = \frac{1}{2} C \Delta V v \quad (3)$$

其中, Δt (s) 为放电时间。根据公式(2)、(3)计算出 PGR25、PGR65 和 PGR105 样品的能量密度分别为 0.024、0.039 和 0.04 Wh/m², 功率密度分别为 8.75、14 和 14.25 W/m²。从图 5 中可以看出, 当热处理温度从 25℃ 升高到 65℃ 时, PGR65 样品的能量密度与功率密度比 PGR25 样品均有大幅度提高, 当热处理温度继续升高到 105℃ 时, PGR105 样品的能量密度与功率密度增幅较小, 说明在一定温度范围内, 提高处理温度有助于提高膜电极的能量存储及释放性能。

3 结论

采用分步电沉积方法在三维微结构 Ni 集流体上制备出以 PPy/GO 薄膜为基底的 RuO₂ 复合膜电极。结果表明: 经两次 25、65 和 105℃ 热处理后的 PGR25、PGR65 和 PGR105 样品比电容依次为 17.5、28.0 和 28.5 mF/cm², 能量密度依次为 0.024、0.039 和 0.04 Wh/m², 功率密度依次为 8.75、14 和 14.25 W/m²。这说明在一定温度范围内, 对分步电沉积法制备的 RuO₂ 复合膜电极进行热处理, 有助于提高膜电极的能量存储及释放性能。该方法在成功避免因 RuO₂ 沉积电位过高而无法直接在三维微结构金属集流体表面沉积问题, 还降低了贵金属 Ru 使用量, 因此在 MEMS 超级电容器电极材料制备方面有着广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] YULIA M, ARTEM U, ALEXANDER S, *et al.* Nanoporous carbon-based electrode materials for supercapacitors. *Solid State Ionics*, 2013, **251(11)**: 59–61.
- [2] HUO X T, ZHU P, HAN G Y. Preparation and performance of carbon/polypyrrole membranes as an electrode in supercapacitors. *New Carbon Materials*, 2013, **8(6)**: 414–420.
- [3] MAJID B, WANG C L. Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(10)**: 9508–9514.
- [4] SAADON S, SIDEK O. A review of vibration-based MEMS piezoelectric energy harvesters. *Energy Conversion and Management*, 2011, **52(1)**: 500–504.

- [5] BEIDAGHI M, WANG C L. On-chip Micro-power: Three Di-mensional Structures for Micro-batteries and Micro-supercapacitors. Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering, Orlando, 2010, **371(24)**: 7679–7691.
- [6] CHEAH S K, PERRE E, ROTH M, *et al.* Self-supported three-dimensional nanoelectrodes for microbattery applications. *Nano Letters*, 2009, **9(9)**: 3230–3233.
- [7] ZHU P, HAN G Y. Performance of MEMS microcapacitor based on polypyrrole/graphene oxide electrodes. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44(19)**: 2768–2772.
- [8] DEEPAK P D, GIRISH S. G, RUDOLF H, *et al.* Solution-based binder-free synthetic approach of RuO₂ thin films for all solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2013, **103(7)**: 103–109.
- [9] SHOYEBMOHAMAD F, SHAIKH J, YEON L, *et al.* Electrochemical supercapacitors of electrodeposited PANIH-RuO₂ hybrid nanostructure. *Current Applied Physics*, 2013, **13(4)**: 758–761.
- [10] JIN Y, CHEN H Y, CHEN M H, *et al.* Carbon nanotubepolyaniline grapheme composite paper and its electrochemical capacitance behaviors. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28(3)**: 609–614.
- [11] LI B S, QI H X, ZHAI W T, *et al.* Electrosynthesis of large polypyrrole films by multi-potential steps method. *Science China Technology Science*, 2011, **54(7)**: 1697–1702.
- [12] WANG X Y, HENG L P, YANG N L, *et al.* Preparation of polypyrrole/polyvinylalcohol (PPy/PVA) composite foam electrode material. *Chinese Chemical Letters*, 2010, **21(7)**: 884–887.
- [13] ZHANG Q W, ZHOU X, YANG H S. Carbon foam materials prepared from polyacrylonitrile and their application in electrochemical capacitors. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, **12(5)**: 749–753.
- [14] LIU Y F, HU Z H, REN L W. High-performance activated carbons for use in the electrodes of electric double-layer capacitors. *New Carbon Materials*, 2007, **24(4)**: 354–360.
- [15] LU Y, YUAN J, HU Y D, *et al.* Preparation and performances of RuO₂/CuO composite electrode materials. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44(19)**: 2836–2839.
- [16] SELLAM, HASHMI S A. High rate performance of flexible pseudocapacitors fabricated using ionic-liquid-based proton conducting polymer electrolyte with poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) and its hydrous ruthenium oxide composite electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(9)**: 3875–3883.
- [17] WANG J, XU Y L, MA J H, *et al.* Supercapacitor electrode materials of nanostructured hydrous ruthenium oxide deposited by cyclic voltammetry method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41(8)**: 1467–1471.
- [18] WEN C M, WEN Z Y, YOU Z, *et al.* Preparation and characterization of manganese oxide microelectrodes for microelectromechanical system supercapacitors. *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 2014, **228(2)**: 77–81.
- [19] HUANG X Q, GAN W P, YANG J, *et al.* Preparation and characteristic of Co-doped (RuO₂/Co₃O₄)·nH₂O composite film electrode. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2013, **18(1)**: 107–112.
- [20] HU A Z, ZHANG Y J, NU A L, *et al.* Synthesis and electrochemical characterization of RuO₂·xH₂O/graphite nano sheet composite array electrodes for supercapacitors. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, **29(2)**: 305–310.
- [21] WU Z S, WANG D W, REN J, *et al.* Anchoring hydrous RuO₂ on grapheme sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(1)**: 3595–3602.
- [22] CHASTAIN J. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corp., Minnesota, 1992.