

氧化钌/纳米石墨复合电极材料的制备及电学性能研究

石瑞瑞, 王耐艳, 张梦菲, 沈国锋, 周 园, 张嘉楠

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 以纳米石墨为基体,通过乙醇钌水解、过饱和非均相沉淀获得纳米级 RuO_2 ,并包覆沉积于石墨表面,制备新型纳米 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合电极材料。X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和能谱(EDS)分析表明:乙醇钌盐水解后生成的氧化钌主要是以非晶态 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式包覆在纳米石墨上。循环伏安曲线测试表明:复合电极材料在充放电过程中包含了碳双电层的储电机理和氧化钌氧化还原反应的储电机理,乙醇钌浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的比容量为 $314 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 氧化钌; 纳米石墨; 超级电容器; 电学性能

中图分类号: TM53 **文献标志码:** A

0 引 言

超级电容器是一种新型电化学高能储能装置,其电极材料一般有碳、过渡金属氧化物和导电聚合物三大类^[1]。多年来,以碳材料为电极的双电层电容器的电容量一直局限于 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下,始终没有明显提高^[2]。以 RuO_2 为电极材料的法拉第电容器因具有比容量高、电阻率低等优良特性受到极大的关注^[3]。Zheng 等^[4] 使用凝胶-溶胶法制备的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 电极材料,其电容器的比容量可高达 $750 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。但由于 RuO_2 电极材料的成本比较高,限制了它的应用^[5]。

由于纳米石墨具有小尺寸效应、比表面积大、吸附性高等优点,因此,以纳米石墨为基体,将纳米级的 RuO_2 沉积于石墨表面,制备新型纳米 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合电极材料,有可能在减少氧化钌用量的同时,提高其电学性能。

醇盐水解法是合成超微粉体材料的一种行之有效的方法,该方法反应条件温和、操作简单,制备的材料不但纯度较高、活性较大,而且粒子通常呈单分散状态^[6]。与多次过滤、烧结、压膜的制备工艺^[7-9]

相比,该方法操作简单,生产周期短。因此,通过乙醇钌盐水解法制备 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 的复合电极材料,对于改善单一电极材料的电学性能具有重要的意义。

1 试 验

1.1 乙醇钌制备

称取适量的 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,硅研铂业有限公司)和 NaOH (分析纯,天津烧碱化工厂)分别溶解于无水乙醇中,形成饱和溶液。将这两种溶液按一定比例混合,制备乙醇钌溶液, NaCl 沉淀析出除去。

1.2 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合材料制备

将称量好的纳米石墨(有机物气相分解)与无水乙醇混合,充分搅拌 0.5 h,形成悬浮液。然后取适量不同浓度的乙醇钌溶液缓慢滴入到石墨乙醇悬浮液中,搅拌 1 h。按体积比 9:1 量取无水乙醇和去离子水溶液以 2 滴/s 的速度缓慢滴入到上述混合悬浮液中,同时加入氨水调节溶液的 $\text{pH}=9\sim 10$,搅拌 3 h 后停止 20 min,再搅拌 8 h 后静置,最后将产物离心分离,放入 180°C 的恒温烘箱,烘焙 5 h,得到 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合材料。

收稿日期: 2014-05-23

基金项目: 浙江省新苗人才计划(2013R406051)

作者简介: 石瑞瑞(1989-),男,山东东营人,硕士研究生,主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

通信作者: 王耐艳, E-mail: wangnaiyan@zstu.edu.cn

1.3 RuO₂/nano-C 复合材料电极制备

将泡沫镍裁成 1 cm×1 cm 大小,分别用丙酮、NaOH 溶液超声清洗,以清除表面油污。然后将泡沫镍放入 1 mol·L⁻¹的稀 HCl 溶液中 60℃超声清洗 1 h,最后用去离子水冲洗除去表面氯离子,放入 80℃烘箱干燥待用。称取适量的 RuO₂/nano-C 复合材料,加入 20%乙炔黑导电剂和 5%聚四氟乙烯粘合剂并混合均匀,附在预处理好的泡沫镍上,在一定压力下,用压片机将混合材料与泡沫镍压合在一起,然后将制作的电极放进 180℃的恒温烘箱烘干,制得 RuO₂/nano-C 复合材料电极。

1.4 材料表征及电学性能测试

采用 Thermal ARL X'TRA 型 X-射线粉末衍射仪(XRD,Cu K_α 靶,λ=0.154 06 nm)表征样品结构,详细参数如下:扫描方式 θ~2θ,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速率 0.02°/s,扫描范围 5~90°;采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构和表面形貌;采用 chi660c 型电化学工作站测量样品的循环伏安特性曲线,测试采用三电极体系:饱和 AgCl 电极做参比电极,铂电极做辅助电极,复合材料电极做工作电极(电极面积为 1 cm²)电解质溶液为 0.5 mol·L⁻¹的 H₂SO₄ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 RuO₂/nano-C 复合材料结构分析

图 1 中,A 为未经包覆沉积处理的纳米石墨,B、C、D 为经包覆沉积处理的 RuO₂/nano-C 复合材料,其中包覆沉积过程中采用的乙醇钌浓度分别为 0.06、0.09、0.12 mol·L⁻¹。图中最强峰位于 26.357°,对比石墨标准 PDF 卡片(JCPDSNo. 41-1487)^[10],对应

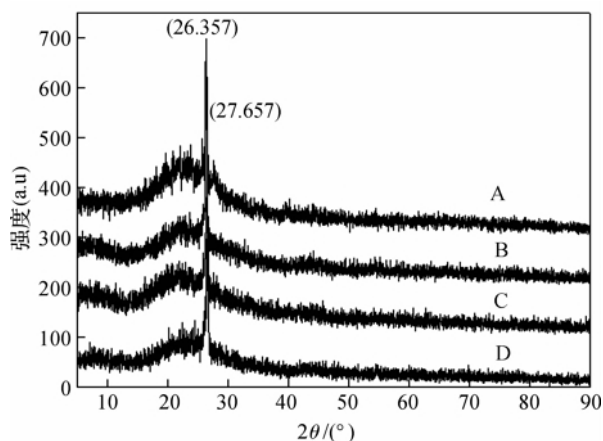


图 1 纳米石墨和 RuO₂/nano-C 复合材料的 XRD 图

注:A. 未经包覆沉积处理;B. 乙醇钌浓度 0.06 mol·L⁻¹;
C. 浓度 0.09 mol·L⁻¹;D. 浓度 0.12 mol·L⁻¹。

于 Graphite 2H 晶型(002)晶面衍射峰;纳米石墨包括结晶部分和非晶部分,对比发现包覆沉积前后最强衍射峰的位置和形状没有明显差异,但是纳米石墨的(002)晶面衍射峰的强度随着乙醇钌浓度的增加而下降,说明包覆沉积处理后石墨表面有物质沉积,且可能是以非晶态 RuO₂·xH₂O 的形式存在。

2.2 RuO₂/nano-C 复合材料微观结构和形貌分析

为进一步了解 RuO₂ 在 nano-C 上包覆沉积情况,进行了 TEM 形貌、SAED 和 EDS 分析,结果如图 2 所示。在图 2(a)中,整体相位衬度的变化可以看出纳米石墨表面有包覆沉积层存在,选区电子衍射花样表明:复合材料以环状非晶衍射为主,并带有部分衍射斑点。分析表明衍射斑点是 Graphite 2H 晶型(002)的晶面衍射引起^[11];结合图 2(d)能谱图中 Ru:O 之比为 1:2 左右,表明钌原子与氧原子的作用价态为+4。由此可以得出非晶衍射环则是由表面包覆沉积的非晶态的 RuO₂·xH₂O 和无定形纳米石墨共同引起,这与 XRD 的分析结果相一致。图 4(b)~(c)中的 TEM 图像可以看出,随着乙醇钌浓度的增加,氧化钌在纳米石墨表面上的分散量逐渐增多。而加入 0.12 mol·L⁻¹乙醇钌的纳米石墨表面上大量的氧化钌均匀沉积在纳米石墨的表面上,在选区电子衍射图像中只有非晶衍射环,再次表明氧化钌是非晶态 RuO₂·xH₂O。

2.3 RuO₂/nano-C 复合材料电学性能测试

图 3 给出了乙醇钌浓度分别为 0.06、0.09、0.12 mol·L⁻¹(扫描速率为 0.1 V·s⁻¹)的 RuO₂/nano-C 复合材料的循环伏安特性曲线。从图 3 可以看出,循环伏安曲线电流绝对值范围较大,该 RuO₂/nano-C 复合材料有较好的电容性能。但其并非完全可逆电极的四边形状,在正扫方向上出现了一个较大的还原峰,而负扫方向上 0.3 V 电位的氧化峰很小,即存在一个不可逆的氧化反应,因此在电极的循环伏安过程中的曲线就难以与充电过程的曲线形成对称的关系。根据文献^[12]报道,此不可逆情况主要是因为发生了氧化反应或者生成了不溶性 Ru 的离子(如 RuO₄²⁻)所致。随着乙醇钌浓度的增加,电极材料的循环伏安曲线峰面积增大,即电容量增大,当加入浓度为 0.12 mol·L⁻¹的乙醇钌时,还原峰发生突变,即电容量从 214 F·g⁻¹增大到 314 F·g⁻¹。该突变是由大量的氧化钌的包覆引起大电容量,表明电极材料工作原理包括了碳双电层的储电机理和氧化钌氧化还原反应的储电机理两种。

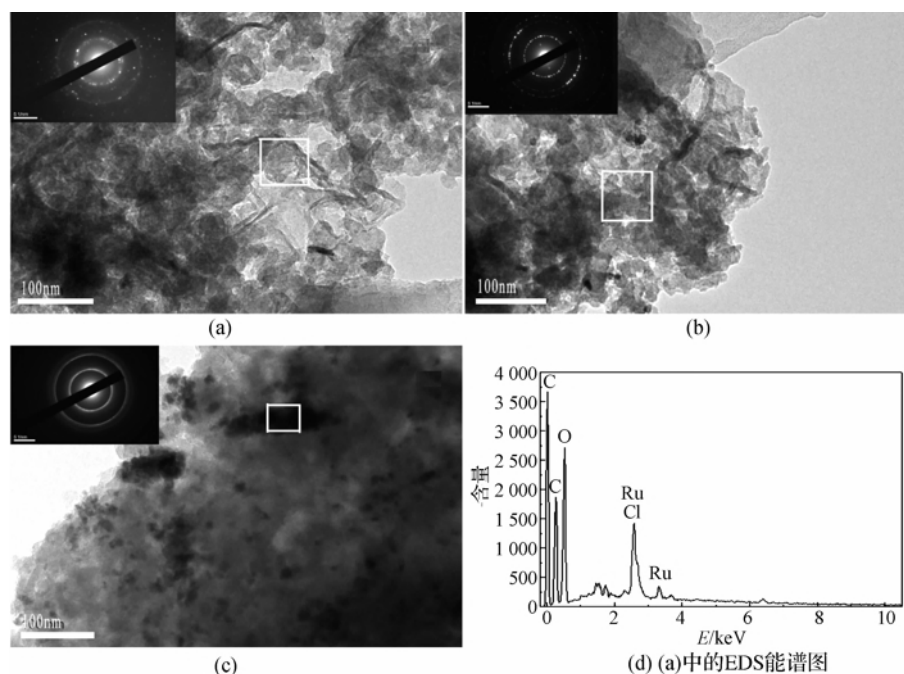


图2 加入不同浓度乙醇钌的复合材料的 TEM 图、SEAD 图和 EDS 图

注: a、b、c 加入乙醇钌的浓度依次为 0.06 、 0.09 、 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

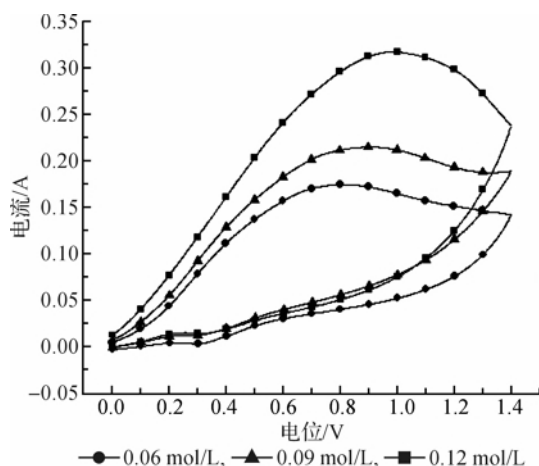


图3 加入不同浓度乙醇钌的复合材料电极的循环伏安特性曲线

3 结 论

通过乙醇钌水解生成非晶氧化钌对纳米石墨进行包覆沉淀处理,制备纳米 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合电极材料,得到以下结论:

a) 乙醇钌水解主要得到了非晶态 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 包覆沉积在纳米石墨上形成 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合电极材料;

b) 在乙醇钌水解过程中,随着乙醇钌浓度的增加,氧化钌在纳米石墨表面的分散量逐渐增多, $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 复合电极材料的循环伏安曲线峰面积增大,即电容量增大;

c) 复合电极材料在充放电过程中包含了碳双电层的储电机理和氧化钌氧化还原反应的储电机理,乙醇钌浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所得 $\text{RuO}_2/\text{nano-C}$ 电极材料的比容量可达到 $314 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 邵 强,林正峰,刘庆琪,等. 二氧化钌/石墨烯复合材料超级电容器的性能[J]. 微纳电子技术, 2013, 50(6): 347-359.
- [2] 王晓峰,孔祥华,刘庆国,等. 氧化钌/活性炭超级电容器电极材料电化学特性[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(3): 1-4.
- [3] Naoi K, Ishimoto S, Ogihara N, et al. Encapsulation of nanodot ruthenium oxide into KB for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(1): A52-A59.
- [4] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2699-2703.
- [5] 刘 泓,甘卫平,郑 峰,等. 超级电容器用羧基氧化钌薄膜的充放电性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(3): 431-436.
- [6] Cheng G H, Yang H, Liang H D, et al. Preparation of nanopowders TiO_2 by hydrolysis-precipitation of Titanium alkoxide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(2): 69-72.
- [7] He X J, Geng Y J, Oke S, et al. Electrochemical performance of $\text{RuO}_x/\text{activated carbon black composite}$

- for supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159: 7-12.
- [8] Mitra S, Lokesh K S, Sampath S. Exfoliated graphite-ruthenium oxide composite electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185: 1544-1549.
- [9] Kim H, Branko P N. Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104: 52-61.
- [10] 周 颖, 姜 磊, 阎景旺, 等. 石墨烯纸的制备及电容特性[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35 (3): 619-625.
- [11] 孙旭东, 周 明, 秦禄昌. 石墨烯结构与德拜温度因子的电子衍射分析[J]. *电子显微学报*, 2013, 32(3): 206-210.
- [12] Liu, X M, Zhang X G. NiO-based composite electrode with RuO_2 for electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(2): 229-232.

Preparation of RuO_2 /nano-C Composite Electrode Material and Study on Its Electrical Properties

SHI Rui-rui, WANG Nai-yan, ZHANG Meng-fei, SHEN Guo-feng, ZHOU Yuan, ZHANG Jia-nan

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With Nano-C as the matrix, nanoscale RuO_2 was gained through hydrolysis of alcohol ruthenium, supersaturation and heterogeneous precipitation and deposited on the surface of graphite. In this way, New RuO_2 /nano-C composite electrode material was prepared. XRD, TEM and EDS analyses show that after hydrolysis of alcohol ruthenium, RuO_2 is mainly coated on nano-C in the form of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cyclic voltammetry curve test indicates that in the process of electric charge and discharge, composite electrode material contains electricity storage mechanism of carbon dual electrode layer and electricity storage mechanism of RuO_2 redox reaction. The specific capacity is $314 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ when the concentration of alcohol ruthenium is $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: RuO_2 ; nano-C; supercapacitor; electric properties

(责任编辑: 张祖尧)