

文章编号: 1003-7837(2006)01-0062-05

超级电容器氧化物电极材料的研究进展

黎小辉¹, 黎运宇², 甘卫平¹, 欧定斌¹

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南慈利职业中专, 湖南 张家界 427200)

摘要:对不同电极材料的储能机理和性能特点进行了简要的阐述,并详细综述了氧化钨、氧化镍、氧化钴等超级电容器电极材料的研究进展和现状,并探讨了其发展方向和研究重点。

关键词:超级电容器; 双电层电容器; 法拉第准电容器; 氧化物电极材料

中图分类号: TM53

文献标识码: A

超大容量电容器(super capacitor)又称电化学电容器、超级电容器和超高电容器等。电化学电容器包括双电层电容器和超级电容器,是建立在电化学原理基础上的新型大容量储能器件。作为储能装置,其能量的储存是通过采用大比表面积多孔电极以及将能量储存在扩散双层之间来实现的。电化学电容器是一种介于普通静电电容器与二次电池之间的新型储能元件。由于它具有比功率高、比容量大、成本低、循环寿命长、充放电效率高及不需要维护和保养等优点,因此在移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。各国给予了高度重视,并将其作为重点开发项目和战略研究进行研发。

随着高性能电化学电容器在移动通讯、信息技术、航空航天和国防科技等领域中的应用,特别是环保型电动汽车的兴起,大功率的超级电容器显示了前所未有的应用前景。自20世纪60年代以来,人们就开始对使用活性炭作为电极材料的双电层电化学电容器进行了广泛研究。近年来,对借助于活性物质表面法拉第反应产生的“准电容”而进行能量存储的超级电容的研究已成为科技工作者的研究热点。电极材料是决定电化学超级电容器性能的两大关键因素(电极材料与电解液)之一,对电极材料的研究主要集中在各种活性炭材料^[4]、导电聚合物材料^[5-6]

及金属氧化物材料等。过渡金属氧化物因其本身的赝电容现象而有望用作超级电容器的电极材料。1975年Conway^[7]首次研究法拉第准电容储能原理,随后经研究者的不断探索,先后发现了 RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , NiO_x , CoO_x , V_2O_5 ^[8-9]和 SnO_2 ^[10]等氧化物电极材料,本文将详细介绍上述氧化物电极材料的研究现状及进展。

1 RuO_2 基电极活性材料的研究

超细微 RuO_2 电极活性物质以其优异的催化活性已经在卤碱工业中得到了广泛的应用,但利用其不同寻常的比容量作为电化学电容的活性物质仅仅是近几年的事情。Zheng J P^[1,11]对这一活性物质进行了系统的研究,他们采用溶胶凝胶法制备超细微 RuO_2 颗粒,在175℃下加热,制备成电极,进行测试。此种 RuO_2 电极活性物质具有优异的大电流充放电性能,其单电极比容量高达760 F/g,是晶体结构,当被用作电极材料时,电解液不易进入电极材料内部,反应仅仅发生在氧化物电极表层;而 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的法拉第理论容量为900 F/g,其结构为无定型态,当 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 被用作电极时,电解液易进入电极材料内部,这样是整体材料参加反应,材料的利用率可达100%。Zheng J P^[11]认为制备含水的无定型

收稿日期: 2005-12-02

作者简介: 黎小辉(1982-),男,湖南慈利人,硕士。

RuO_2 氧化物是提高材料电容量的关键.在活性材料中加入大量的导电性碳黑后,使材料的大电流放电性能有所改善,功率密度达到 $100 \text{ kW/kg}^{[12]}$. Zheng J P 制备的活性电极可在 $-52 \sim 73^\circ\text{C}$ 的范围内连续充放电 60000 次以上.虽然 RuO_2 的比表面积大,但实际比容量却比 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 小得多.由此可见,无定型态结构比晶体结构更适合用作超级电容器电极材料. RuO_2 电极活性物质在电容量方面的性能是其他物质所不能比拟的,但由于该种活性物质高昂的价格,大规模的工业化生产尚不现实,因此,人们在寻找各种方法减少 RuO_2 的用量.

纳米 RuO_2 电极活性材料以其不同寻常的比容量而成为研究的热点,研究工作主要集中在运用不同的方法制备活性极高的电极材料.目前,制备超细微 RuO_2 电极活性材料的主要方法是热分解氧化法,即在 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 下热分解氧化 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液或乙醇溶液^[13-17].用热分解氧化法制得的无水 RuO_2 薄膜作电容电极材料,比表面积约为 $120 \text{ m}^2/\text{g}$,比容量最大可达 380 F/g ,最大工作电压 1.4 V 左右.由于不含结晶水,属于晶体结构,仅颗粒外层的 Ru^{4+} 和 H^+ 发生作用,所得的电极比容量比理论值小得多,因此电极比表面积的大小对电极材料的比容量影响较大^[11].

我们课题组采用电沉积技术在钽基体上制备 RuO_2 薄膜,其比电容量可达到 800 F/g .由于用此方法制备的 RuO_2 薄膜含结晶水,属于无定型结构,电极表面和体相内均能发生氧化还原反应,使 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的全部体积均能用于电荷存储,大大提高了电极的比容量.此外,在粗糙的基体材料或大比表面积的材料上沉积 RuO_2 可获得高比表面积的涂层或粉体材料,氧化钌被认为是实现这个目标的重要候选材料.但将氧化钌用作超级电容器材料有一个致命的弱点,那就是材料的成本太高,约达 1 美元/克,而相应的碳材料约 0.02 美元/克;且金属钌对环境也有污染,所以它的使用,受到了很大的限制^[18-20].

2 其他过渡金属氧化物电极材料的制备与研究

由于 RuO_2 等活性物质在电极/溶液界面法拉第反应所产生的“准电容”要远大于活性炭材料表面的双层电容,所以有着广阔的研究前景,并已引起不少

研究者的重视.近几年,工作主要围绕以下几个方面:使用各种方法制备大面积的 RuO_2 活性物质;将 RuO_2 电极活性物质与其他的金属氧化物混合,以达到减少 RuO_2 的用量并同时提高电极材料的比容量;寻找代替 RuO_2 的其他廉价的材料,以降低成本^[21-22].

2.1 MnO_2 基电极材料

氧化锰资源广泛、价格低廉、对环境无污染及具有多种氧化价态,广泛地应用于电池电极材料和氧化催化剂材料方面.将氧化锰用作超级电容器的电极主要可归为两类,一类为制备氧化锰粉末电极,另一类为制备氧化锰薄膜电极.

高比表面积二氧化锰是由 Arbizzani C^[23] 等人发现的一种价格低廉且效果良好的新型电容器材料.他们分别用溶胶凝胶法和电化学沉积法来制备 MnO_2 ,通过比较发现,用溶胶凝胶法制备的 MnO_2 的比容量比电沉积法制备的 MnO_2 的比容量高出 $1/3$,达到 698 F/g ,且循环 1500 次后,电容量衰减不到 10%.基于法拉第准电容储能原理, MnO_2 在充放电过程中发生了可逆的法拉第反应.溶胶凝胶法制备的纳米级 MnO_2 具有高的比表面积,同时无定型的结构使 MnO_2 晶格扩张,质子很容易存留在里面,而沉淀法制得的晶体结构的微米级 MnO_2 不具有这些特点.

中国科学院江奇^[24]等人用湿法合成了具有尖晶石结构的纳米级 LiMn_2O_4 电极材料,其比容量可达 860 F/g ,充放电电压为 $0.7 \sim 1.25 \text{ V}$. LiMn_2O_4 电极能够得到如此高的比容量得益于材料本身在充放电过程中发生了法拉第氧化还原反应,即 Li^+ 吸附的法拉第反应. LiMn_2O_4 的 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 框架对于锂的脱出和迁入是一个很好的宿主,因为它为锂离子的扩散提供了一个有共面的四面体和八面体框架构成的三维网络结构,且 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 框架为立方对称,在锂的脱嵌过程中各向同性地膨胀和收缩.

张治安^[25]等人利用液相共沉淀法制备了纳米氧化锰,其结构为无定型的 $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,粒径为 $40 \sim 50 \text{ nm}$.在 $0.5 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 溶液中,电位窗口在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$ 内,其比容量达 143.7 F/g .通过循环伏安法(CV),当电压扫描速率为 50 mV/s 时,快速、可逆的氧化/还原反应或化学吸/脱附反应不仅发生在电极表面,而且发生在体相中,活性物质的利用率增大,比容量较高;随着扫描速率的

增加,质子或者离子进入体相中的数量减少,活性物质的利用率降低,比容量也降低;但随着扫描速率的进一步增加,质子或者离子来不及进入体相,只能在电极表面发生反应,从而使比容量快速下降。

2.2 NiO_x基电极材料

除了氧化锰外,氧化镍也是科技人员研究的重点。Chuan L^[26]等人采用液相法合成了NiO超微粒子,在300℃下焙烧制成NiO电极,单电极比容量达到256 F/g,双电极比容量也达到了65 F/g,比能量和比功率分别达到40 J/g和17 W/g。Zheng J P^[13]等人采用电化学沉积法先制得Ni(OH)₂薄膜,经热处理后得到多孔NiO_x膜,将其制成电极,比容量可达277 F/g。同时发现,NiO_x基电极材料在发生氧化还原反应时,并不仅仅是OH⁻的吸附与解吸反应,在氧化反应的开始阶段主要是H⁺的解吸反应,随后才是OH⁻的吸附反应,还原反应则以相反方向进行。这可能与200℃以下所沉积的层状α-Ni(OH)₂,当温度升高到250℃时,转变为具有NiO晶体结构的多孔NiO_x的结构有关。

王晓峰^[27]等人利用醋酸镍水解来制备电极材料。在100℃条件下将醋酸镍粉末恒温干燥6 h以上,在烧杯中按1:10的比例将脱水粉末溶于蒸馏水中。首先在25℃水解36 h以上,然后将翠绿色的水解液离心处理,移去上层清液,在下层胶状沉积物中按1:1加入蒸馏水,搅拌,干燥后制得氧化镍粉末,最后再通过压型制成电极材料。测得其比电容量达到240 F/g,利用该种材料制备的氧化镍电容器具有良好的大电流充放电性能,其循环寿命达1000次以上。

2.3 其他电极材料

Chuan L^[26]等通过醇盐水解溶胶凝胶法制得了Co₃O₄超细微粒,将其作为化学电容器的电极活性材料,测得其比电容为291 F/g。汪形艳^[28]等人用一定量的CoSO₄·7H₂O及聚丙烯酰胺溶于一定量的蒸馏水中,在强烈搅拌下将配制的0.1 mol/L NaOH溶液缓慢滴加至上述溶液中,调至溶液的pH为8.5左右,此时,整个溶液体系呈溶胶状,再将溶胶溶液加热至出现絮状物后,维持体系至70℃,在搅拌下缓慢滴加一定量的30% H₂O₂,待絮状物转变完全后,过滤固体样品,最后用蒸馏水离心洗涤数遍,在150℃干燥处理3 h。处理后的样品与乙炔黑、PTFE以质量比为7.4:1.5:1.1混

合,在10 MPa的压力下将其压在泡沫镍上制成电极。其电化学性能十分优越,单电极比容量最高达到401 F/g,显示出诱人的应用前景。

在RuO₂中掺加其他惰性金属氧化物以提高活性电极的电容量,在利用RuO₂活性的同时利用其他过渡金属化合物的惰性。在使用RuO₂活性电极作为氯碱工业的催化电极时,就涉及到在RuO₂活性物质中掺加惰性的金属氧化物。以意大利的Arbizzani C^[23]为代表的研究者,利用RuCl₃溶液在高温条件下热分解,生成的RuO₂为活性物质晶体膜,从活性物质的容量来看,显然不能满足超电容电极活性物质的需要。近年来,日本新宿大学以Yoshio Takasu^[8~9]为首的工作者在这方面做了大量的工作,他们使用Sol-gel方法先后成功地制备出RuO₂活性物质与MoO_x^[26],VO_x^[25],TiO₂^[29]及SnO₂^[10]的混合物等活性物质。另外,在这方面做了相应工作的还有汪形艳^[28]等人,制备了RuO₂+TaO_x, RuO₂+La₂O₃电极活性物质。大量的研究工作证明,在RuO₂中掺加其他惰性金属氧化物,不但可以减少RuO₂的用量,同时可以加大活性物质的比容量。

3 结 语

兼具优异的连续充放电性能和储能性能的电化学电容早已引起了我国科研工作者的重视,对使用各种活性碳作为电极活性材料的电化学双层电容器已经进行了广泛的研究。但是,对使用金属氧化物、氮化物及聚合物作为电极活性物质,借助法拉第“准电容”进行充放电反应的“超电容”器的研究在世界范围内是一个新课题,在我国尚没有人着手进行这方面的研究工作。尽管对氧化物电极的研究已经取得了很大进展,找到了一些储存能量大和循环性能好的氧化物材料,但除了无定形氧化钽以外,没有找到综合性能更好的材料,而氧化钽价格昂贵,不可能实现规模生产。因而,必须加强材料制备方法、工艺与微观结构和电化学性能之间关系的研究,找出相关规律,以满足飞速发展的移动电源技术的要求。

参考文献:

- [1] Zheng J P, Huang J, Jow T R. The limitations of energy density of electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): 2026-2031.
- [2] Becker H I. Electric double layer capacitor; USA, 2800616[P]. 1957-02-23.

- [3] 王建立,刘文华. 碳基电化学电容器及其研究进展[J]. 电源技术, 2000, 24(1): 57-60.
- [4] Reichenauer L W, Fricke G H. Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde or supercapacitors [J]. Carbon, 2002, 40(15): 2955-2959.
- [5] Hunter T B, Tylerps J K, Smyrl W H, et al. Impedance analysis of poly vinylferrocene films. The dependence of diffusional charge transport and exchange current density on polymer oxidation state [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(9): 2198-2203.
- [6] Naoi K, Suematsu S J. Electrochemical supercapacitors using conducting polymers[J]. Electrochem Soc, 2000, 147(2): 420-426.
- [7] Conway B. E. Transition from super capacitor to battery behavior in electrochemical energy storage[J]. Electrochem Soc, 1991, 138: 1539.
- [8] Yoshio T, Takashin Y. Dip-coated Ru/MoO Ti electrodes for electrodes for electrochemical capacitors [J]. Chemistry Letters, 1998, 78(4): 1215-1216.
- [9] Yoshio T, Takashin Y, Hiroyu K, et al. Dip-coated Ru/V oxide electrodes for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (8): 2601-2606.
- [10] Minoru I, Yasushii M, Hayto K, et al. Surface characterization of RuO₂-SnO₂ coated titanium electrodes[J]. Electrochem Soc, 1996, 143(1): 32-36.
- [11] Zheng J P, Jow T R. High energy and high power density electrochemical capacitors [J]. Power Sources, 1996, 62(1): 155-159.
- [12] Jiang Q, Qu M Z, Zhou G M, et al. A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials[J]. Mater Lett, 2002, 57(4): 988-991.
- [13] Zheng J P, Jow T R J. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitor [J]. Electrochem Soc, 1995, 142(1): L6-L8.
- [14] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. Electrochem Soc, 1995, 142 (8): 2699-2703.
- [15] Mastragostino M, Arbizzani C J. Photoelectrochromic Cell and Photovoltaic Self-charging Battery[J]. Electrochem Soc, 2000, 147(2): 407-412.
- [16] Rudge A, Davey J, Raistrick I, et al. Intramolecular nitron cycloaddition[J]. Power Sources, 1994, 47: 89-107.
- [17] Florence Fusalba, Pascal Gouerec. The 194th Electrochemical Society Fall Meeting—the Symposium on Selected Batterytopics[C]. London: Oxford University Press, 1998.
- [18] 王晓峰,孔祥华. 第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文集[C]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 393-394.
- [19] 唐致远,庄新国. 第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文集[C]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 397.
- [20] 张娜,张宝宏. 电化学超级电容器研究进展[J]. 电池, 2003, 33(5): 330-332.
- [21] 张治安,邓梅根,汪斌华,等. 电化学混合电容器[J]. 电池, 2004, 34(4): 295-297.
- [22] Fang Q L. Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperature for electrochemical capacitors [J]. Electrochem Acta, 2001, 148(8): A833-A838.
- [23] Arbizzani C, Mastragostino N M, Meneghell O L. Characterization by impedance spectroscopy of a polymer based supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 1995, 40 (13-14): 2223-2228.
- [24] 江奇,瞿美臻,张伯兰,等. 电化学超级电容器电极材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 649-656.
- [25] 张治安,杨邦朝,邓梅根,等. 超级电容器氧化锰纳米电极材料的合成与表征[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1617-1720.
- [26] Chuan L, James A, Branko N. Characterization of sol-gel devived cobalt oxide xergels as electrochemical capacitors [J]. Electrochemical Soc, 1998, 145 (12): 4097-4101.
- [27] 王晓峰. 电化学超电容器的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
- [28] 汪形艳,王先友,黄伟国. 超级电容器电极材料研究[J]. 电池, 2004, 34(3): 192-193.
- [29] Kohichi K, Shigeru S, Satoshi O, et al. Preparation al-
trafine RuO₂-TiO₂ binary oxide particles by a sol-gel process[J]. Electrochem Soc, 1993, 140 (4): 966-969.

Recent advances of oxide electrode materials of supercapacitor

LI Xiao-hui¹, LI Yun-yu², GAN Wei-ping¹, OU Ding-bin¹

(1. *School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;*

2. *Technical secondary school of Cili, Zhangjiajie 427200, China*)

Abstract: The storage principles and characteristics of different electrode materials for super capacitors are introduced in this paper. The recent progress and status in quo of ruthenium oxide, nickel oxide, cobalt oxide electrode materials for super capacitor were illustrated in detail, and discussed of the development and emphases.

Key words: super capacitor; double layer capacitor; Faradic pseudo-capacitor; oxide electrode materials