

基于氧化钌微电极的 MEMS 微型超级电容器的设计与制作^①

周 扬^{②*} 王晓峰^{③**}

(*精密测试技术与仪器国家重点实验室 北京 100084)

(**清华大学精密仪器与机械学系 北京 100084)

摘 要 基于感应耦合等离子刻蚀等工艺设计制作了一种具有双腔室结构的微型氧化钌超级电容器,在其腔室微结构中基于电化学沉积方法制备了氧化钌微电极功能薄膜。直流充放电测试结果表明,该微型超级电容器的比容量达到 $0.012\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,储能密度达到 $0.006\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。进行了氧化钌/碳纳米管复合功能薄膜微电极的性能研究,阻抗谱测试与伏安测试曲线表明,与氧化钌微电极功能薄膜相比,氧化钌/碳纳米管复合功能薄膜阻抗显著降低,容量明显提高,基于该复合功能薄膜的微型超级电容器的储能密度等关键性能指标可得到显著提高。

关键词 微电子机械系统(MEMS), 微型超级电容器, RuO_2 , 碳纳米管, 复合功能薄膜

0 引 言

在微电子机械系统(micro electro mechanical systems, MEMS)技术的带动下,微传感器、微驱动器微器件的应用日益广泛。高性能微器件需要稳定可靠的电源来驱动其正常工作,然而现有的常规电源已经无法满足 MEMS 微型化的迫切需求,微能源在这种情况下应运而生^[1,2]。MEMS 微能源是指采用 MEMS 微纳加工技术制作的能够实现能量的获取与转换、存储与释放的微纳器件与系统,而微型超级电容器则是一种基于电化学电容实现储能的微型能量存储器件,在 MEMS 中有广泛应用。微型超级电容器作为一种新型储能元件具有体积小、储能密度大、放电功率高等优势,构成了微能源技术发展的重要组成部分,具有广阔的应用前景。

目前国内外有关 MEMS 微型超级电容器的研究报道相对较少。2008 年韩国浦项大学成功研制出 MEMS 柔性超级电容器,它由聚合物基底表面的聚吡咯(polypyrrole, PPY)电极阵列构成,阻抗较大,最大放电电流只能达到 $0.5\mu\text{A}$ ^[3,4]。国内厦门大学 MEMS 研究中心 2009 年研制的一种基于二维梳齿结构的聚吡咯微型超级电容器其比容量能达到

$0.02\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,但是在电流放电条件下,容量衰减现象较为严重^[5]。上述研究仅局限于微电极的制备及性能表征,缺乏相应的周边密封微结构,因而还不是完整意义的微型超级电容器。在已有文献报道中,微电极功能薄膜材料大都选用聚吡咯,其内阻大,容量低,大电流放电性能差,制约了微型超级电容器性能的进一步提高。本研究以硅作为结构材料,采用 MEMS 技术制作了一种由腔室微结构、腔室中的金属集流体及集流体表面的功能薄膜构成的双腔室结构的微型超级电容器。它是将阳极集流体与阴极集流体分别置于阳极腔室和阴极腔室中央,中间由一隔墙将两者隔开以防止阴阳两极短路,然后采用电沉积工艺在集流体表面分别沉积氧化钌功能薄膜,灌注电解液后而形成。本研究综合采用直流充放电等多种电化学方法,对其电性能进行了测试。同时针对微电极功能薄膜内阻大、容量低等不足,研究制备了氧化钌/碳纳米管复合功能薄膜,其中的碳纳米管网络结构有效改善了薄膜的容量、阻抗等多方面性能。该微电极功能薄膜的多种性能用电化学方法和扫描电子显微镜等实验手段进行了综合表征,验证了制备复合功能薄膜是提高微型超级电容器电学性能的有效技术手段。

① 国家自然科学基金(50905096)资助项目。

② 男,1989 年生,硕士;研究方向:MEMS 微能源;E-mail: yangzh87@gmail.com

③ 通讯作者, E-mail: xfw@mail. tsinghua. edu. cn

(收稿日期:2010-09-21)

1 微型超级电容器设计与加工

1.1 微结构设计及加工

微型超级电容器的双腔室微结构是通过典型的 MEMS 微加工工艺制备而成。如图 1 所示,其微电极布局采用两腔室并排结构,其两腔中间底部分别为阴阳两极的金属集流体,此结构具有电极容量大,储液空间足,微加工易实现,阴、阳两极不易短路,方便密封等优点^[6]。

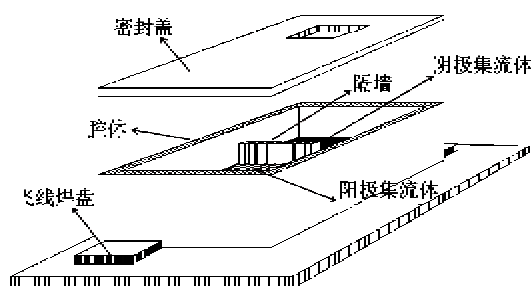


图1 微型超级电容器结构图

该微型超级电容器的微结构加工工艺过程如下:第一步,制作器件腔体结构。本实验采用晶面厚度为 $500\mu\text{m}$ 的硅片 (4cm^2) 作为结构材料,先双面氧化(图 2(a)),然后在硅片一面甩光刻胶,第一次光刻,刻蚀 SiO_2 ,形成面积分别为 $1900\mu\text{m} \times 1600\mu\text{m}$ 与 $1600\mu\text{m} \times 1600\mu\text{m}$ 的两槽窗口(图 2(b)),接下来用感应耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)刻蚀出两槽,槽深约 $300\mu\text{m}$ (图 2(c),图 2(d))。

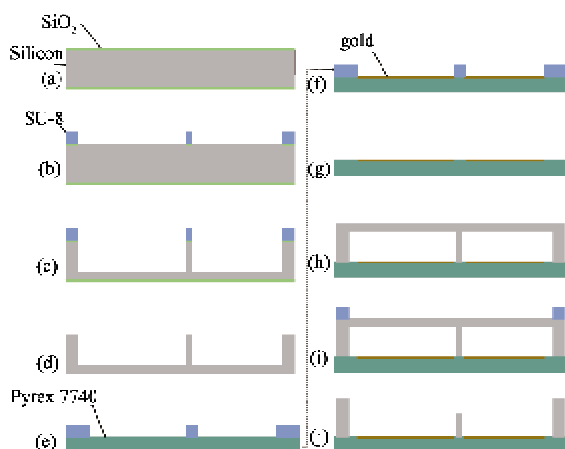


图2 微型超级电容器 MEMS 工艺流程图

第二步,制作两腔金属集流体。采用厚度为

$100\mu\text{m}$ 的 Pyrex 7740 玻璃作为基片材料,先在玻璃表面甩光刻胶,进行第二次光刻,刻蚀形成两电极图案(图 2(e)),然后依次溅射钛($300\text{\AA}$)、铂($400\text{\AA}$)、金($2000\text{\AA}$),最后进行剥离,得到玻璃上淀积的电极(图 2(f))。

第三步,制作完整微结构。将第一步刻好硅杯腔体的硅片倒置,与第二步溅射金属集流体后的玻璃基片进行 Glass Frit 键合(对准,即将硅片 $1900\mu\text{m} \times 1600\mu\text{m}$ 的空腔对准玻璃板 $1700\mu\text{m} \times 1400\mu\text{m}$ 的电极,将硅片 $1600\mu\text{m} \times 1600\mu\text{m}$ 的空腔对准玻璃板上 $1400\mu\text{m} \times 1400\mu\text{m}$ 的电极,如图 2(h)),然后将键合后的晶片的硅面上甩光刻胶,进行第三次光刻(图 2(i)),ICP 刻蚀深度约 $200\mu\text{m}$,形成最终结构(图 2(j))。

图 3 为所加工微结构的扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)细节图,其中包括围墙整体微结构(图 3(a)),隔墙结构(图 3(b))。将双腔室 MEMS 微结构采用粘结等方式固定于加工好焊盘与引线焊孔的聚氯乙烯(polyvinylchloride, PVC)电路板上,采用金丝焊方式将阴阳腔室中的集流体与 PVC 板上的焊盘连接,如图 3(c)及图 3(d)。

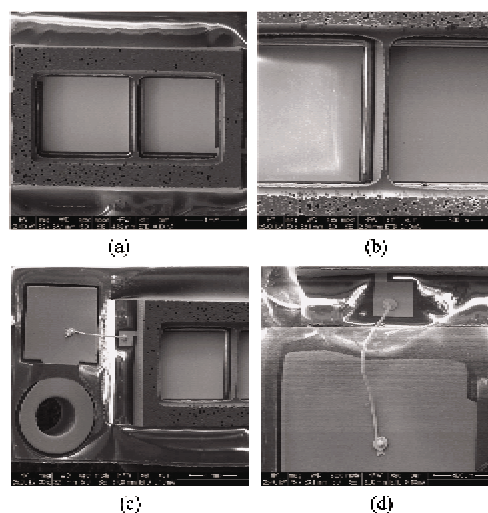


图3 微结构 SEM 照片

1.2 微电极功能薄膜的制备

微电极功能薄膜是指微型电化学储能器件阴、阳两电极具备储能特性的化学活性物质,它是决定微电极储能特性的关键因素。电极功能薄膜制备方法多种多样,电化学沉积工艺具有简便易控,工艺兼容性好等特点。本文采用电化学沉积方法在微结构两腔中的金属集流体表面沉积氧化钌(ruthenium

oxide, RuO_2) 功能薄膜。电沉积反应液由 4.82mmol/L RuCl_3 , 1mmol/L SnCl_2 与 200mmol/L NaNO_3 组成。电沉积工艺采用恒电流沉积与脉冲电沉积工艺相结合。相比于恒电流沉积,混合沉积工艺由于间歇时间内阴极界面处的金属离子得以迅速补充,降低浓差极化而能达到细化晶粒、提高沉积层致密度等效果^[7]。具体沉积参数为 0.01A 恒流沉积 0.5h ,然后采用 0.01A — 0.012A 脉冲沉积 1h (脉冲周期为 100ms ,其中 0.012A 脉冲时间为 30ms),沉积时间与两腔中间隔墙高度密切相关,时间过长会出现两极短路现象,反之则沉积活性物质过少,会降低超级电容器的容量,故选择合适的电化学沉积时间参数对其性能有较大的影响。图 4 为该工艺制备的氧化钌功能薄膜的 SEM 照片,从图中可看出上述方法可以沉积出均匀的纳米氧化钌颗粒。

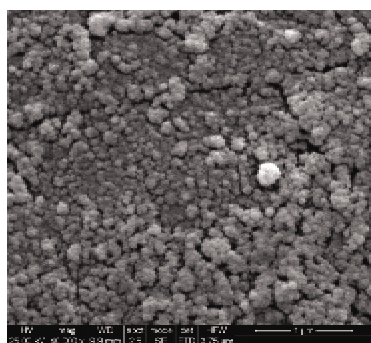


图 4 氧化钌功能薄膜 SEM 照片

1.3 微型超级电容器电解液灌注、密封

通过上述电沉积工艺完成氧化钌微型超级电容器微电极功能薄膜制备后,接下来灌注 H_3PO_4 电解液并进行电化学特性测试。图 5(a) 为该微器件完成电沉积后的电镜照片,图 5(b) 为 MEMS 微型超级电容器外形结构图。为能直观观察器件内部结构,上述两图中的超级电容器均处于敞开状态。



图 5 微型超级电容器 SEM 照片与实物照片

1.4 电化学测试

电化学测试主要包括恒流充放电测试,循环伏安测试(cyclic voltammetry, CV)与交流阻抗谱测试

(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。其中恒流充放电测试可直观表征储能器件的比容量、充放电效率、大功率放电等关键指标。循环伏安测试则是通过对目标电极进行三角波电压循环扫描,观察电流随时间的变化情况,从而得到响应电流与电压的关系曲线,根据该曲线可考察电极的容量、可逆性等关键特性。而交流阻抗谱则是测量对体系施加小幅度微扰时的电化学响应,在对阻抗性和电容性单元组成的被测体系施加交流信号(电压或者电流)后进行测定,从而研究电极阻抗、反应机理等现象。

本文测试设备采用 CHI660B 电化学工作站,进行 CV 曲线测试时采用标准的三电极测试系统,工作电极为微型超级电容器中的微电极,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。而进行恒流充放电与交流阻抗谱测试时采用简单的两电极系统,两电极分别为阳极和阴极,在室温下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 电容器恒流充放电测试

使用 CHI660B 电化学工作站对该微型超大电容进行恒流充放电测试,图 6 为微器件的充放电曲线。从图中可以看出,在不同充放电电流下,充放电

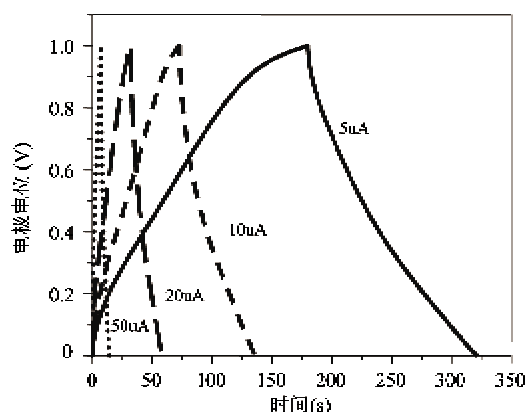


图 6 微型超级电容器的恒流充放电曲线

曲线都接近线性,且有很好的对称性,这表明该器件有较高的充放电效率及良好的储能特性。该器件的电容量可以根据其放电曲线进行计算,其电容量计算公式为

$$C = (i \times dt) / dU \quad (1)$$

式中, C 是该微型超级电容器的电容,单位为 F , dt 、 dU 分别为放电过程中的时间差与电位差。相应的

单位面积比容量计算公式为

$$C_q = (i \times dt) / (dU \times S) \quad (2)$$

式中, C_q 为超级电容的单位面积比容量, 单位为 $F \cdot cm^{-2}$, S 为其比表面积, 单位为 cm^2 。

根据测得的比容量, 可以依据公式

$$E = \frac{1}{2} C_q V^2 \quad (3)$$

计算微型超级电容器的储能密度。式中 E 为微型超级电容器的储能密度, 单位为 $J \cdot cm^{-2}$, C_q 为微型超级电容器的比容量, V 为电容器的额定工作电压, 本文中为 1V。

根据式(1) - (3), 在 $20\mu A$ 的放电电流下, MEMS 微型超级电容器的比容量为 $0.012F \cdot cm^{-2}$, 储能密度为 $0.006J \cdot cm^{-2}$, 功率密度达到 $0.23mW \cdot cm^{-2}$, 但其存在的一个缺陷是随着放电电流增大, 其比容量衰减较快, $50\mu A$ 与 $5\mu A$ 放电条件相比容量衰减近 50%, 这与 MEMS 微型超级电容器中电极面积过小等限制因素直接相关。

2.2 复合功能薄膜性能

器件充放电性能测试结果表明, 微型超级电容器采用纯氧化钌功能薄膜时, 其比容量偏小, 在大功率放电情况下容量衰减比较快, 其原因之一在于薄膜阻抗太大。为改善其充放电性能, 必须有效降低其阻抗。一种行之有效的方法是制备氧化钌/碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)复合功能薄膜, 原因是掺杂的碳纳米管具备独特的中空结构和纳米尺寸, 其具有较高的比表面积和良好的导电性, 而以该碳纳米管为基体生长的氧化钌功能薄膜则与电解液的接触面积大增, 导电性能大幅提升, 因此能有效降低其阻抗^[8]。

RuO_2/CNT 复合功能薄膜的具体制备方法是在氧化钌电沉积反应液中添加适量的碳纳米管, 并在 40° 恒温水浴中进行超声震荡 4h, 然后再采用与氧化钌体系相同电沉积工艺参数制备而成。图 7 是该

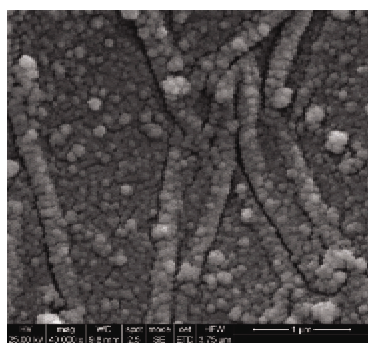


图 7 制备氧化钌/CNT 复合功能薄膜

复合薄膜的 SEM 图, 从图中可以看出, 复合功能薄膜中有很多细长的排列方向一致的碳纳米管, 氧化钌纳米颗粒在其表面形成一种类似于“刀鞘”一样的复合结构, 这样一方面可以增大氧化钌纳米颗粒的活性反应面积, 另一方面, 纳米管网络结构可以有效降低薄膜的阻抗, 提升其储能性能。

通过对比两种功能薄膜微电极的 CV 曲线来验证碳纳米管对复合功能薄膜性能改善的显著影响。如图 8 所示, CV 曲线的扫描电压范围为 $-0.4 \sim 0.8V$, 扫描速率为 $5m \cdot Vs^{-1}$, 测试电极为微型超级电容的阳极。从图中可以很明显看出, RuO_2/CNT 复合薄膜电极的氧化还原峰值电流都要显著大于氧化钌薄膜电极, 且复合薄膜电极的 CV 曲线面积更大, 显然其电容量要大于氧化钌薄膜电极。通过对 CV 曲线求积分, 求得两者的电极比容量分别为 $0.054F \cdot cm^{-2}$ 与 $0.025F \cdot cm^{-2}$, 显然加入 CNT 后微型超级电容器微电极功能薄膜的储能特性显著改善, 以上数据进一步印证了前面 SEM 形貌表征分析结果。

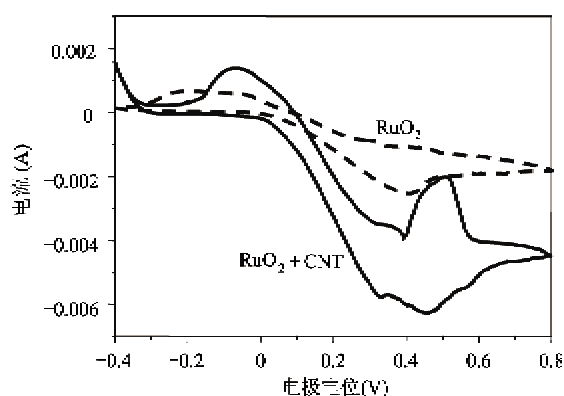


图 8 氧化钌与氧化钌/CNT 复合功能薄膜的 CV 曲线对比图

对基于上述两种功能薄膜的微型超级电容器分别在相同实验环境下进行交流阻抗谱测试, 测试频率范围为 $5mHz \sim 100kHz$ 。图 9 为 EIS 数据的对比图, 从图中可以明显看出基于氧化钌薄膜微电极的阻抗谱由两个显著的圆弧组成, 可见其微电极充放电过程中发生的氧化还原电化学反应分为两个阶段。从其圆弧直径远大于氧化钌/CNT 复合薄膜微电极阻抗曲线的圆弧直径可以判断, 复合薄膜法拉第阻抗要显著低于单纯的氧化钌功能薄膜, 原因是复合薄膜中的纳米管可以有效增加氧化钌活性物质的反应活性面积, 另一方面复合薄膜中的纳米管结构都能有效降低微电极的反应阻抗。这与功能薄

膜的微观形貌电镜照片表征及循环伏安测试所得到的结论相一致,进一步印证了复合功能薄膜可有效改善 MEMS 微型超级电容器的储能特性。

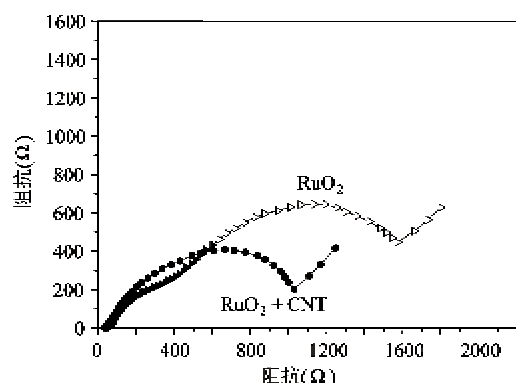


图9 氧化钌与氧化钌/CNT 复合功能薄膜的 EIS 曲线对比图

3 结 论

本文运用 MEMS 工艺设计制作了一种基于氧化钌功能薄膜体系的微型超级电容器,其比容量达到 $0.012 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 储能密度达到 $0.006 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。为改善其充放电性能,本文考察了加入碳纳米管后制作生成的复合功能薄膜对其电化学储能特性的影响,测试结果表明与纯氧化钌膜相比,氧化钌/碳纳米管复合功能薄膜阻抗显著降低,容量明显提高,基于上述复合功能薄膜的微型超级电容器其储能特性可得到显著改善。

参考文献

- [1] Bennett D M, Selfridge R, Humble P, et al. Hybrid power systems for autonomous MEMS. In: Proceedings of SPIE Smart Structures and Materials 2001—Smart Electronics and MEMS, Newport Beach, USA, 2001, 4334: 354-362
- [2] Lafollette R M, Harb J N, Humble P. Microfabricated secondary batteries for remote autonomous electronic devices. In: Proceedings of the 16th Annual Battery Conference on Applications and Advances, Long Beach, USA, 2001. 349-354
- [3] Sung J H, Kim S J, Jeong S H, et al. Flexible micro-supercapacitors. *Journal of Power Source*, 2006, 162: 1467-1470
- [4] Sung J H, Kim S J. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes. *Journal of Power Source*, 2003, 124: 343-350
- [5] Sun W, Chen X Y. Fabrication and tests of a novel three dimensional micro supercapacitor. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86: 1307-1310
- [6] Humble P, Lafollette R M, Harb H N. Microscopic nickel-zinc batteries for use in autonomous microsystems. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (12): A1357-A1361
- [7] Palumbo G, Gonzalez F, Aust K T, et al. Nanotechnology opportunities for electroplating industries. *Plating and Surface Finishing*, 2003, 90 (2): 36-45
- [8] Wang X F, Wang D Z, Liang J. Preparation of ultra-fine ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(4): 371-376

Design and fabrication of a RuO_2 microelectrode-based micro-supercapacitor

Zhou Yang*, Wang Xiaofeng**

(* State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Beijing 100084)

(** Department of Precision Instrument & Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

A RuO_2 micro-supercapacitor with a side-by-side electrode configuration structure was designed and fabricated. It was composed of the micro-structure, the micro-electrode, and the functional RuO_2 film on the electrode. The micro-structure was made by the MEMS technology, while the micro-electrode was made by electroplating the functional RuO_2 film on the surface of the current collector. The electrochemical test results showed that the micro-supercapacitor had the specific capacity of $0.012 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the energy density of $0.006 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. The performance of the RuO_2 -CNT (carbon nanotube) composite functional film was studied. The cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves showed that compared with the RuO_2 film, the RuO_2 -CNT composite film greatly decreased the internal resistance, and improved the energy-storage density and the charge-discharge quality of the micro-capacitor. Anyway, the micro-capacitor can satisfy the energy requirements of a lot of microsystems for its great stability and discharge power.

Key words: micro electro mechanical systems (MEMS), micro-supercapacitor, RuO_2 , carbon nanotubes, functional nanocomposite films