

氧化镍/碳纳米管复合型超级电容器的研制

王晓峰* 王大志 梁吉

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

通过电化学阴极还原的方法制备了氧化镍电极材料。经 250℃ 脱水处理后氧化镍材料表现出法拉第赝电容的电化学特性且材料单电极比容量达到 $210\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于普通活性炭材料。本文采用催化裂解法制备了碳纳米管电极材料, 比容量达到了 $42\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。提出了采用电化学法沉积氧化镍和碳纳米管分别作为电容器正负极的新工艺, 该工艺制备的复合型超级电容器的工作电位达到了 1.6V, 且具有良好的大电流放电特性。实验还表明该型氧化镍超级电容器具有极低的自放电率。

关键词: 氧化镍 法拉第赝电容 碳纳米管 复合型超级电容器

分类号: O61481*3 0613.71 TM53

电化学电容器由于具有优良的高功率充放电性能以及传统物理电容所不具有的大容量储能性能已经引起了人们的广泛注意, 自六十年代以来就开始了使用高比表面积活性炭作为电极材料的“双电层”电化学电容器 (double layer capacitor or ultracapacitor) 的广泛研究^[1,2]。近年来, 对借助于活性物质表面法拉第反应而产生的“赝电容” (pseudo-capacitance) 进行能量储存的另一种电化学电容器——“赝电容器” (pseudo-capacitor) 的研究又引起了科研工作者的注意, “赝电容器”电极材料利用锂离子或质子在材料的三维或准二维晶格立体结构中的储留达到储存能量的目的, 虽然其充放电特性与双电层电容极其相似, 但其储能机理与活性炭材料表面的二维吸附有较大的差别, 因此赝电容器在具有大电流连续充放电性能的同时, 还具有普通双电层电容器所不具有的大容量。以 RuO_2 等贵金属氧化物为电极材料的赝电容器已经应用于某些领域^[3,4], 但其昂贵的价格限制了它的更加广泛的应用, Conway 指出其它廉价金属氧化物也具有一定的氧化还原赝电容^[5] (pseudo-capacitance), 这些氧化物包括氧化钴^[6,7]以及聚合物^[8]等, 已经有数篇关于氧化镍赝电容器电极材料的报道^[9], 文献^[10]利用醋酸镍水解法制备的多孔氧化镍电极作为正极, 并首次利用活性炭作为电容器的负极, 将电容器的工作电位提高至

0.8V, 并有效的改善了电容器的大电流充放电性能。本文采用电化学阴极还原法制备电容器正极材料, 采用碳纳米管 (carbon nanotubes 简称为 CNTs) 作为负极材料组装成为“复合型超级电容器” (hybrid supercapacitor), 进一步将电容器的工作电压提高至 1.6V, 实验还表明该型氧化镍/碳纳米管复合型超级电容器具有极低的自放电率。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Arbin 超电容测试系统、Solartron SI1278 Interface/1255B Frequency Response 电化学综合分析仪。

1.2 碳纳米管及其复合型超级电容器负极的制备

催化裂解法制备碳纳米管的原理是在催化剂条件下, 500℃ ~ 1000℃ 高温时裂解烷烃类化合物, 生长出碳纳米管。实验采用本实验室自制的 NiO/硅藻土 (SiO_2 , Al_2O_3) 粉末作为催化剂, 采用丙稀 C_3H_6 为碳源气体, 在图 1 所示的实验装置上制备碳纳米管。瓷舟内放入一定量的催化剂, 首先使用高纯 N_2 排空石英管内的空气, 升温至 500℃ 时, 关闭 N_2 并通入 H_2 , 此时 H_2 还原催化剂, 获得高活性催化剂单质。继续升温至 700℃, 碳源气体在高温和催化剂作用下裂解, 在催化剂表面生长获得碳纳米管。得到的碳纳米管使用 20% 的 HNO_3 浸泡 24h 并用蒸馏水清

收稿日期: 2002-09-10。收修改稿日期: 2002-11-21。

* 通讯联系人。E-mail: electrowang@netease.com

第一作者: 王晓峰, 男, 28 岁, 博士后, 助理研究员, 研究方向: 超级电容器等储能器件。

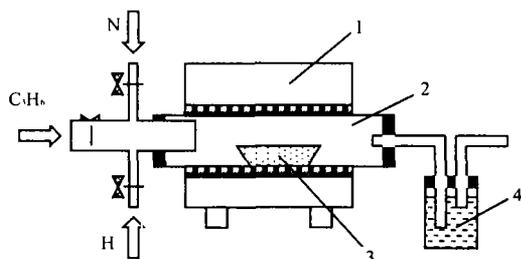


图 1 碳纳米管制备装置示意图

Fig. 1 Schematic of apparatus for synthesis of CNTs

1: furnace, 2: quartz tube reactor,

3: porcelain boat, 4: gas collector

洗后干燥以除去碳纳米管表面附着的催化剂颗粒。

称取适量的碳纳米管, 加入少量的去离子水将其润湿, 随后加入适量聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液并充分搅拌 1h, 碳纳米管和 PTFE 质量比为 95:5。将浆料在 60℃ 烘至半干态状后在对辊机上压成厚度为 0.2mm 左右的薄膜并在其上裁切得到直径为 2cm 电极片。将电极片碾压到泡沫镍集流体上, 压力控制在 12 ~ 15MPa。

1.3 氧化镍材料及其复合型超级电容器正极的制备

本文采用电化学阴极恒流电解还原的方法制备氧化镍正极材料。电解池中阳极为镍片, 阴极基体为多孔发泡镍。电解液为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 以及 NaNO_3 ($0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶于乙醇和水的混合液中配制而成, 其中无水乙醇和去离子水的体积比为 1:1。在电解反应之前首先将多孔发泡镍基体在电解液中真空浸渍 20min 以上, 电解反应过程中控制恒定电流强度为 10mA, 电解沉积时间为 4h。电解反应完成后取出沉积有氢氧化镍的阴极, 用去离子水反复洗涤并进一步于空气气氛、不同温度条件下脱水 4h, 最终将电极用油压机压实 (压力控制在 12MPa) 后作为电容器的正极。文中制备的正极材料为电化学沉积氢氧化镍的脱水产物, 全文以 NiO_x 统一表征不同温度条件处理后的正极材料。

1.4 电容器的组装

采用无纺布作为隔膜材料, 将上述正负电极片和隔膜分别放入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中充分浸泡并真空脱气 20min 以确保电极和电解液中溶解的氧气被排除掉, 将电极片和隔膜组分别组装成为 $\text{CNTs}/\text{KOH}/\text{CNTs}$, $\text{NiO}_x/\text{KOH}/\text{NiO}_x$, $\text{NiO}_x/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 三种类型电容器并对其电化学特性进行测试

和对比。

1.5 电化学性能测试

1.5.1 三电极系统实验

将实验工作电极, Ag/AgCl 参比电极, 以及大面积的惰性辅助电极如铂网浸泡在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中形成三电极测试系统, 使用 Solartron 电化学分析仪在 $-0.2 \sim 0.7 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) 的电位范围内对 NiO_x 工作电极进行循环伏安法测试。

1.5.2 双电极系统实验

将 NiO_x , 碳纳米管电极等分别作为正极或负极, 充分浸渍了 KOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电解质的无纺布作为隔膜组装成为模拟电容器, 使用 ARBIN 测试系统测试模拟电容器的电化学性能并根据直流充放电曲线 (discharge and charge curve, 下文中简称为 DC curve) 以及公式 $C = dQ/dV$ 计算电极活性物质的比容量 (式中 C 为电容, Q 为放电电量, V 为电容器电压)。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管双电层电化学电容器的电化学特性探讨

使用 10mA 电流将 $\text{CNTs}/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 双电层型电化学电容器充电至 1.0V, 然后以同样电流放电至 0V。图 2 为电容器的恒流充放电曲线 ($I = 10 \text{ mA}$)。根据公式 $C = dQ/dV$ 计算, 纯碳纳米管在 10mA 电流强度下单电极比容量为 $42 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该型双电层电化学电容器的充放电曲线具有明显地近似于等边三角形的对称性分布, 表明电极反应的可逆性很好。在恒流充放电条件下, 电压随时间变化具有明显的线性关系, 说明电极反应主要为双层电容上的电荷转移反应。从图 7 中 $\text{CNTs}/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 双电层型电化

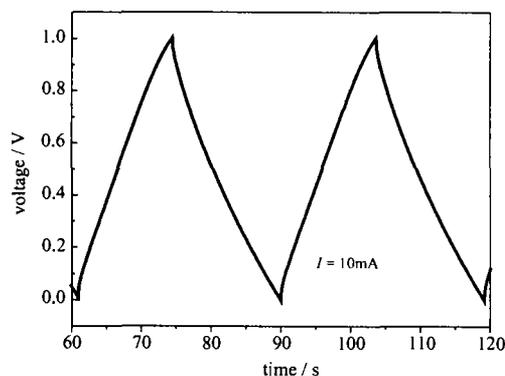


图 2 碳纳米管双电层电化学电容器的充放电曲线

Fig. 2 DC curve for the CNTs ultracapacitor

学电容器的自放电曲线可以看出, 该型电化学电容器的自放电现象比较严重, 自放电测试 50h 后电压已经下降到 0.3V。该型双电层电化学电容器由于受电解液分解电压的原因, 电容器充电电压最高只能达到 1.2V, 较低的工作电压限制了电容器的能量密度。

2.2 氧化镍复合型超级电容器的电化学特性探讨

2.2.1 脱水温度对氧化镍材料电容特性的影响

如图 3(A), (B) 所示, 脱水温度对材料的容量和电化学反应可逆性有明显的影 响。经过 80℃ 脱水处理的氢氧化镍材料虽然具有较高的容量, 但是该材料电化学反应可逆性很差, 还原峰位于 0V (vs Ag/AgCl), 而氧化峰位于 0.5V 附近, 电位差近 0.5V 以上, 因此该条件制备的材料不适合用于赝电容器材料。随着脱水温度的不断提高, 电极材料还原峰逐渐向正电位方向偏移, 氧化峰逐渐向负电位方向移动, 250℃ 脱水处理后的氧化镍材料氧化峰和还原峰之间电位相差仅有 0.3V 左右, 在 -0.2V 到 0.2V 电位范围内电容明显高于 200℃ 脱水处理的氢氧化

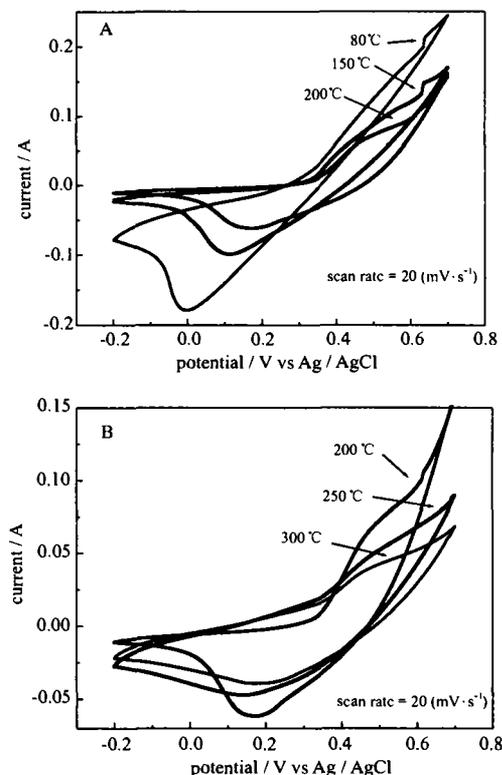


图 3 不同温度处理后的氧化镍电极的伏安特性曲线

Fig. 3 CVs of electrodeposited nickel oxide annealed at different temperatures A(80℃ ~ 200℃) m B(200℃ ~ 300℃)

镍材料, 而且从图中可以看出该条件处理后的材料电化学可逆性明显优于 80℃ 脱水处理的氢氧化镍材料。更高温 度(300℃)处理后的材料电化学可逆性并没有明显的改善, 但是容量却有一定程度的降低, 因此, 我们认为 250℃ 脱水处理后的氧化镍材料最适于作为赝电容器的电极材料。

2.2.2 NiO_x/KOH/CNTs 复合型超级电容器的充放电特性

将 2.2.1 节所制备的氧化镍材料组装成的 NiO_x/KOH/NiO_x 型赝电容器并进行恒流充放电实验, 充放电曲线如图 4 所示, 电化学方法制备的氧化镍材料在 $I = 10\text{mA}$ 电流强度下平均单电极比容量为 $210\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于普通活性炭材料的比容量, 但是从图 4 中也可以看出, 两个电极完全由氧化镍材料组成的电容器可逆性依然较差, 最高工作电位仅有 0.5V 且氧化镍材料平均比容量在 $I = 20\text{mA}$ 放电强度下衰减至 $152\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此实用意义不大。从图 5 中可以看出, 氧化镍材料在 -0.2 ~ 0.6V (vs Ag/AgCl) 有限电位范围内具有较高的容量, 碳纳米管电极则在 -1.1V ~ 0.5V (vs Ag/AgCl) 较宽电位具有容量, 因此本文首次尝试了采用碳纳米管电极代替其中一个氧化镍电极作为负极, 另一个氧化镍电极作为正极, 制备成为 NiO_x/KOH/CNTs 复合型超级电容器并对其恒流充放电测试, 其中碳纳米管负极相比氧化镍正极过量。图 6 为 NiO_x/KOH/CNTs 复合型超级电容器的直流充放电曲线, 从图中可以看出, 采用不同材料作为电容器的正负极, 可以将电容器的工作电压提高至 1.6V, 而且电容器容量集中在 0.6V 电压以上。从图 6 中也可以计算出, 在 20mA 的放电电流下, 电容器中氧化镍正极材料的

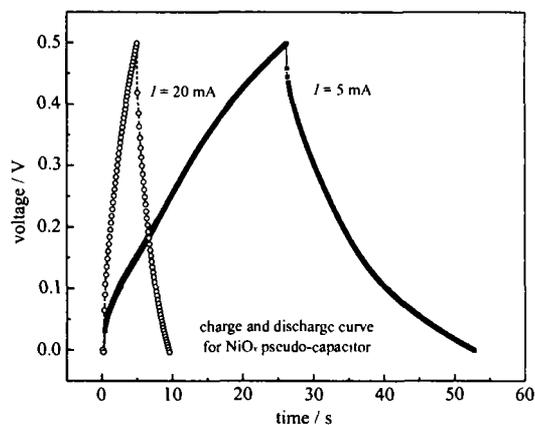


图 4 NiO_x/KOH/NiO_x 型赝电容器的充放电曲线

Fig. 4 DC curve of nickel oxide pseudo-capacitor

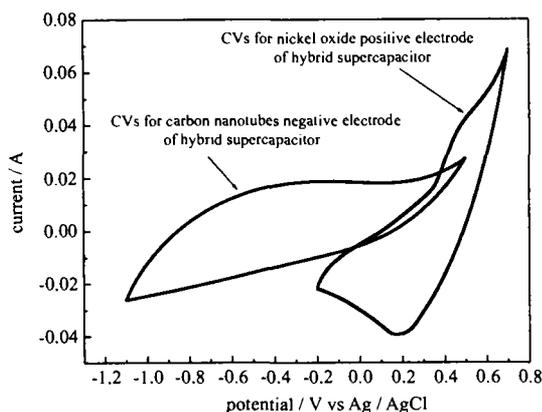


图 5 复合型超级电容器正负电极的伏安曲线
Fig. 5 CVs for the electrodes of hybrid supercapacitor

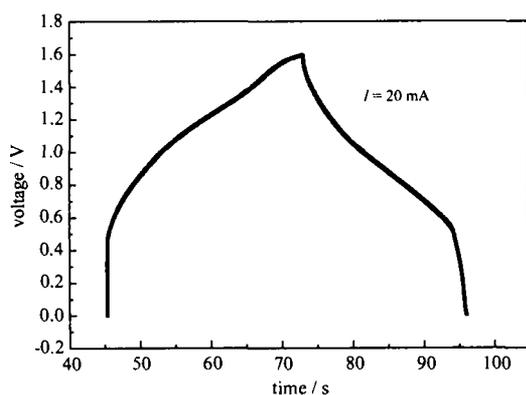


图 6 复合型超级电容器的充放电曲线
Fig. 6 DC curve for the hybrid supercapacitor

比容量仍然可以保持在 $200\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右 (在 $0.6\text{V} \sim 1.6\text{V}$ 电压范围内的平均容量), 因此采用碳纳米管电极作为负极可以有效的改善电容器的功率特性。

2.2.3 $\text{NiO}_x/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 复合型超级电容器的自放电测试

将 $\text{NiO}_x/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 复合型超级电容器充电至 1.6V , 恒压 30min , 然后进行自放电测试, 从图 7 中该复合型超级电容器的自放电曲线可以看出, 该电容器在 30h 之内电压从 1.6V 降至 1.0V , 在此之后电容器的电压一直恒定在 1.0V 处, 表现了极低的自放电率, 该性能是由于电容器正极为法拉第氧化还原电容而非双电层电容起主要作用造成的。与之相对比, 对采用碳纳米管作为电极材料, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 作为电解液制备成的 $\text{CNTs}/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 型双电层电容器进行同样过程的自放电实验, 结果该型电容器电压在测试过程中不断降低, 到 50h 时已经衰减至 0.2V 。极低的自放电率使 $\text{NiO}_x/\text{KOH}/$

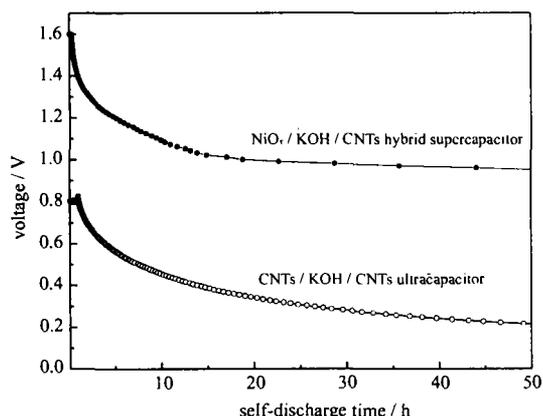


图 7 不同电容器的自放电曲线对比

Fig. 7 Self-discharge curve for the CNTs ultracapacitor and hybrid supercapacitor

CNTs 复合型超级电容器非常适合应用在计算机通讯等领域作为信息储存的不间断电源。

3 结论

使用催化裂解方法制备了碳纳米管材料, 其比容量达到 $42\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。首次采用电化学阴极电解还原的方法制备了氧化镍材料, 使材料的比容量提高至 $210\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别采用氧化镍材料和碳纳米管作为电容器正负电极的复合型超级电容器最大工作电压达到 1.6V , 电化学特性测试表明 $\text{NiO}_x/\text{KOH}/\text{CNTs}$ 复合型超级电容器具有良好的功率特性和极低的自放电率。

参 考 文 献

- [1] WANG Xiao-Feng (王晓峰), WANG Da-Zhi (王大志), LIANG Ji (梁吉) *Dianzi Xuebao (Acta Electronica Sinica)*, **2002**, **30**(5), 8.
- [2] Ma R. Z., Liang J., Wei B. Q. *J. Power Source*, **1999**, **84**, 664.
- [3] Zheng J. P., Jow. T. R. *J. Electrochem Soc.*, **1995**, **142**, L6.
- [4] WANG Xiao-Feng (王晓峰), WANG Da-Zhi (王大志), LIANG Ji (梁吉) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2002**, **18**(8), 750.
- [5] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 1539.
- [6] Lin Chuan *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**, 4097.
- [7] ZHANG Mi-Lin (张密林), LIU Zhi-Xiang (刘志祥) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorganic Chemistry)*, **2002**,

- 18(5), 513. 1996, 143, 124.
- [8] Rudge A., Davey J., Raistrick I. *J. Power Sources*, **1994**, [10] WANG Xiao-Feng(王晓峰), KONG Xiang-Hua(孔祥华)
47, 89. *Wuji Cailiao Xuebao* (Chinese J. of Inorganic Materials),
- [9] Liu Kuo-Chuan, Marc Anderson A. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 16(5), 815.

Research on the Hybrid Supercapacitor with Nickel Oxide and Carbon Nanotube Electrodes

WANG Xiao-Feng* WANG Da-Zhi LIANG Ji

(Department of Mechanical Engineering Tsinghua University, Beijing 100084)

Carbon nanotube prepared by catalytic pyrolysis method have been considered as active electrode materials for the storage of energy in super capacitors. The value of capacitance obtained from nanotubes reaches $42\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$. The electrochemical performance of double layer capacitors based on two identical carbon nanotube electrodes have been discussed in this paper. The nickel hydroxide films were prepared through the electro-deposition. A cyclic voltammetric (CV) technique was used to study the effect of the annealing temperature on pseudo-capacitance of thermal annealing treated nickel hydroxide. The nickel oxide thermally treated in air at 250°C behaves as an electrode of super capacitor with a specific capacitance ($210\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$) superior to most active carbon electrodes. The fabrication and characterization of nickel oxide/KOH/ carbon nanotubes hybrid supercapacitor have been described. Nickel oxide and carbon nanotubes prepared were applied to the positive and negative electrodes respectively. The maximum operational voltage of the capacitor was improved to 1.6V and excellent characteristic of high power discharge was attained in this way. This type of hybrid supercapacitor exhibited much lower self-discharge rate than ultra capacitor composed of two identical carbon nanotube electrodes.

Keywords: nickel oxide pseudo-capacitance carbon nanotubes hybrid supercapacitor