

微乳法制备无定形 NiO 及其电化学电容行为

段 浩¹ 刘开宇^{*1} 张 莹² 郑 禾¹ 李傲生¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用微乳法合成无定形 Ni(OH)₂ 前驱体, 经煅烧得到 NiO, 通过 TEM、XRD、TG、DSC 对前驱体和产物的形貌、结构和性能进行表征。结果表明, NiO 仍为无定形结构。在煅烧温度低于 600 °C 时, 晶体生长活化能为 10.72 kJ·mol⁻¹, 且晶体生长以界面扩散为主。采用恒流充放电、循环伏安和电化学阻抗方法研究了 AC/NiO 混合电容器的电容行为。结果表明, 在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, 其比电容、比功率和比能量分别为 104.4 F·g⁻¹、75 W·kg⁻¹ 和 65.3 Wh·kg⁻¹, 200 次循环后容量保持率为 87.7%。在 0~1.5 V 电压范围内 AC/NiO 混合电容器具有良好的电容特性。

关键词: NiO; 微乳法; 混合电容器; 电容性能

中图分类号: O614.81·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0243-06

Preparation and Electrochemical Capacitance of Amorphous Nickel Oxide by Micro-emulsion

DUAN Hao¹ LIU Kai-Yu^{*1} ZHANG Ying² ZHENG He¹ LI Ao-Sheng¹

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² State Key Laboratory of Power Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: NiO was obtained by annealing amorphous Ni(OH)₂ precursor that synthesized by micro-emulsion. The morphology, structure and performance of the precursor and product were characterized by TEM, XRD, TG and DSC. The results showed that the morphology of NiO was also amorphous. The activation energy for nanocrystallite growth was 10.72 kJ·mol⁻¹ below 600 °C, indicated that NiO grew primarily by means of interfacial reaction. The capacitance performances of AC/NiO hybrid capacitor were researched by galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammeter and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated that the specific capacitance, power and energy of AC/NiO hybrid capacitor were 104.4 F·g⁻¹, 75 W·kg⁻¹ and 65.3 Wh·kg⁻¹ at the current density of 100 mA·g⁻¹ respectively. The capacity retention was 87.7% after 200 cycles. AC/NiO hybrid capacitor exhibited excellent capacitance performance with the potential range from 0 to 1.5 V.

Key words: nickel oxide; micro-emulsion; hybrid capacitor; capacitance performance

超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件, 与传统电容器相比具有更高的比容量和能量密度, 与电池相比具有更高的功率密度^[1]。根据储能机理不同, 超级电容器可以分为双电层电容器和赝电容器^[2]。赝电容器的电极材料主要是

过渡金属氧化物, 其中研究最为成功的是 RuO₂, 但是 Ru 昂贵的价格限制了其产业化。尽管将其与 CoS 纳米球^[3]和碳纤维^[4]复合来降低成本, 并且比容量也分别达到了 508 和 1017 F·g⁻¹, 但是仍然不能掩饰 RuO₂ 在电极材料方面的成本劣势。目前国内外研究

收稿日期: 2008-08-25。收修改稿日期: 2008-11-07。

国家自然科学基金(No.20376086)和湖南省科技计划重点项目(No.2008GK2008)资助。

*通讯联系人。E-mail: kaiyuliu@263.net

第一作者: 段 浩, 男, 24 岁, 在读硕士; 研究方向: 电池材料。

者正积极寻找廉价氧化物及其它化合物来替代 RuO_2 , 其中研究最多的为 NiO ^[5]、 MnO_2 ^[67]。 NiO 由于具有理论容量大(在 0.5 V 的电化学窗口下为 $2584 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)^[8]的优点而成为了电极材料的研究重点。

NiO 的制备方法以及形貌的不同, 电容性能也有很大差异。Liu 等^[9]采用水热法制备海胆状 NiO , 比电容达到 $290 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Wu 等^[10]采用共沉淀法制备片状 NiO 的比容量仅有 $108 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外, 由金属氧化物和活性炭(AC)组成的混合电容器具有电压范围宽、能量密度高的优点而成为了电容器的研究方向^[11,12]。Yuan 等^[13]以 PVA-KOH- H_2O 为碱性凝胶聚合物电解质, 讨论了温度对 AC/ NiO 混合电容器电化学性能的影响, 发现 40°C 时比电容最高为 $73.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

尽管 NiO 的制备方法很多^[14,15], 但是采用微乳法制备 NiO , 并用于混合电容器的研究很少。Han 等^[16]采用微乳法制备了 NiO , 并且考察了热处理温度对 NiO 颗粒形貌、粒径分布影响, 但是没有研究其作为混合电容器的电容行为。本文采用 TX-100/正己醇/正庚烷/水微乳体系合成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体, 在不同温度下煅烧得到 NiO , 同时研究了 AC/ NiO 混合电容器的电容行为以及 NiO 的形貌、结构对电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 TX-100、正己醇、正庚烷、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 按照体积比 18:12:20:5 在 35°C 下搅拌 30 min, 使微乳液混合均匀; 另外, 配制含有相同体积 NaOH ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的微乳液, 在相同条件下将 2 个微乳液混合, 然后继续反应 2 h。反应完毕后对溶液进行离心、超声洗涤, 依次用去离子水、乙醇洗涤 3 次后, 在 60°C 真空干燥 3 h, 得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体。取适量上述 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体于管式电阻炉中, 以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升至一定温度, 保温 4 h 后再以相同的速度降至室温, 取出并于玛瑙研钵中研磨 30 min 后得到所需要的 NiO 。

1.2 材料的物相表征

采用日本理学 D/max 2550 的 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 40 kV , 300 mA , 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 对样品进行物相表征。采用瑞士 METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851^e 型热分析仪(升温速度 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 对前驱体进行热重、差热测试。采用 FEI Tecnai G² 20 ST 型透

射电镜(管电压 200 kV)对样品进行形貌表征。

1.3 电极的制备

将活性物质(NiO 或 AC)、乙炔黑、PTFE(5wt%) 按质量比 85:10:5 均匀混合, 以泡沫镍为集流体, 采用辊压法将其压成 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 的电极, 并于 120°C 下干燥至恒重。

1.4 电化学性能测试

电化学阻抗测试采用三电极体系, NiO 电极为工作电极, Hg/HgO ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$) 电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 频率范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 振幅为 5 mV 。循环伏安测试采用 2 电极体系, NiO 为工作电极, AC 电极为参比和辅助电极, 扫描范围为 $0 \sim 1.5 \text{ V}$, 扫描速度为 $5 \sim 25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。恒流充放电测试也采用两电极体系, NiO (或 AC)电极为正极, AC 电极为负极。其中两电极体系均为未使用隔膜模拟电容器。采用 PARSTAT 2273 电化学工作站对体系进行电化学阻抗和循环伏安测试; 采用 CT2001A 电池测试系统对 AC/AC、AC/ NiO 电容器进行恒流充放电测试。所有测试均在室温 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理表征

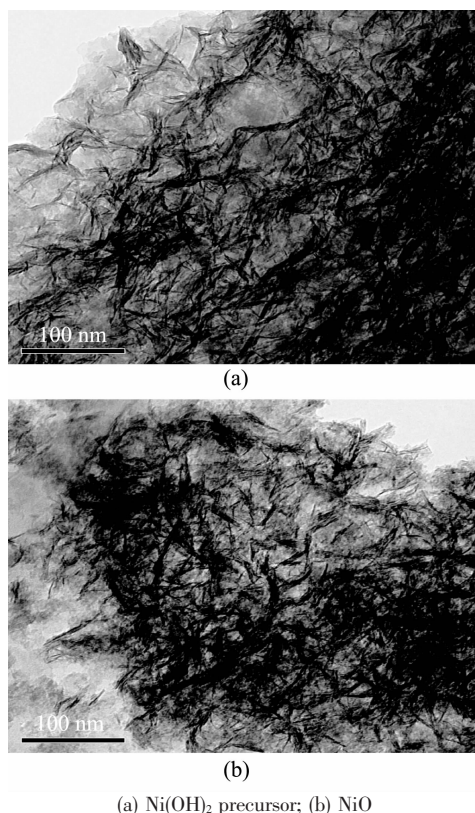
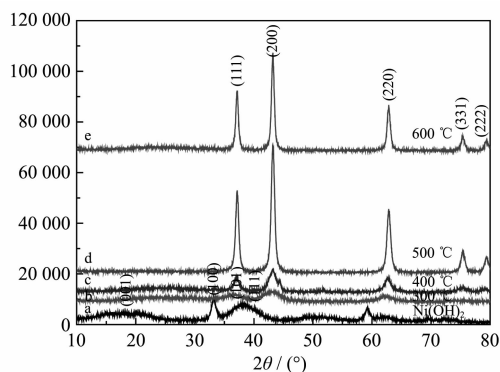
2.1.1 材料的形貌分析

图 1 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体和 300°C 下煅烧后 NiO 的 TEM 图。由图 1a 可见, 微乳法制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体为无定形结构, 经 300°C 煅烧之后, NiO (图 1b) 的结构基本没有变化, 仍为无定形结构。

2.1.2 材料的 XRD 分析

图 2 为微乳法得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体和 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 煅烧处理得到的 NiO 的 XRD 谱图。由图 2a 中衍射峰的位置和强度可知, 前驱体为六方 β 型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PDF 卡片 No.01-1047, 晶胞参数 $a=0.3137 \text{ nm}$, $c=0.4679 \text{ nm}$), 且衍射峰强度较弱, 半峰宽较宽, 部分衍射峰(例如(001)、(102))不明显, 说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体为无定形结构。由图 2 中 NiO 的衍射峰的位置可知, NiO 为立方结构(PDF 卡片 No.22-1189)。 300°C 煅烧之后 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体的衍射峰消失, 说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体已全部转变为 NiO , 但是衍射峰强度不强, 由图 1b 的结果可知, 此时 NiO 仍为无定形结构。

当煅烧温度较低时, NiO 处于分散状态, 晶格缺陷较多, 粒径较小。随着煅烧温度的升高, NiO 衍射

图1 Ni(OH)₂前驱体和NiO的TEM图Fig.1 TEM images of Ni(OH)₂ precursor and NiO图2 Ni(OH)₂前驱体和NiO的XRD谱图Fig.2 XRD patterns of Ni(OH)₂ precursor and NiO

峰的半峰宽逐渐减小,说明颗粒不断凝结生长。根据 Scherrer 公式:

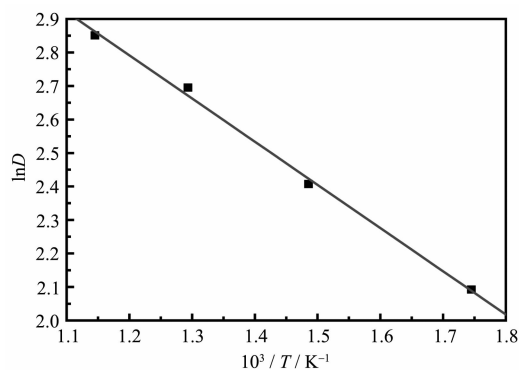
$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中, D 为晶粒大小(nm); λ 为衍射峰波长(nm); B 为半峰宽, θ 为衍射角。半峰宽越小,晶体粒径越大。通过 (111) 晶面衍射峰的半峰宽计算可知,300、400、500 和 600 °C 煅烧处理得到的 NiO 的平均粒径分别为 8.1、11.1、14.8 和 17.3 nm,说明 NiO 的粒径尺寸容易受到煅烧温度的影响。

图3为不同煅烧温度下得到的NiO的 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系曲线。Yang等^[17]认为纳米颗粒在煅烧过程中晶体生长的活化能可以由下式表示:

$$D = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, D 为由 Scherrer 公式得到的平均粒径(nm), C 为常数, E 为晶体生长的活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K)。

图3 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系曲线Fig.3 Plot of $\ln D$ against $1/T$

由图可见,在煅烧温度低于 600 °C 时, $\ln D$ 与 $1/T$ 呈现良好的线性关系,通过计算得到 NiO 的生长活化能为 $10.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远低于 Lai 等^[18]报道的实验结果($23.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这说明得到的 NiO 的表面活性较高,煅烧过程中晶体生长主要以界面扩散为主,容易生成无定形结构。研究表明^[9],由于无定形结构在和电解液接触过程中, H^+ 或 OH^- 容易在材料表面和体相内部发生反应,因此比晶态结构更适用于电容器材料。

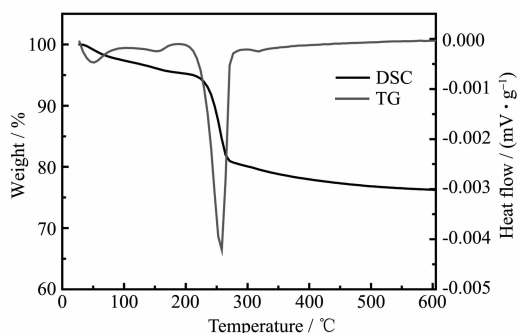
2.1.3 材料的热分析

图4为微乳法合成的Ni(OH)₂前驱体的TG和DSC曲线。由图可见,TG曲线可分为3部分:前2部分为25~200 °C的过程,可以归因于Ni(OH)₂前驱体中的吸附水以及残余表面活性剂的失去,此区间的重量损失约为4.63%;第3部分出现在200~600 °C,可以归因为Ni(OH)₂分解成NiO,反应式可表示为:



与Ni(OH)₂前驱体的理论失水重量19.42%相比,该过程的失水重量较理论值偏大,约为19.65%。这可能由于微乳法制备的Ni(OH)₂前驱体为无定形结构,晶格畸变导致晶面之间嵌入了部分的水分子,使得前驱体的含水量较高^[20]。

与TG曲线对应,DSC曲线上呈现3个吸热峰,前2个较弱的峰在51、154 °C附近,对应着体系失

图 4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体的 TG 和 DSC 曲线Fig.4 TG and DSC curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precursor

水和表面活性剂的挥发;而第 3 个强且尖锐的峰出现在 258 °C 左右,对应着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体分解。一般认为, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体的热分解温度越低,表明其分子中粒子间的作用力越弱,产物的活性越高。

2.2 电化学性能表征

2.2.1 恒流充放电测试

图 5 为煅烧温度对 AC/NiO 电容器比电容的影响曲线,其中,正负极质量比为 1:1,放电电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图可见,当煅烧温度为 300 °C 时,AC/NiO 电容器的比电容达到最大值 $104.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着煅烧温度的增加,AC/NiO 电容器的比电容逐渐减小,在 600 °C 时仅为 $10.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于 AC/NiO 电容器的电容主要来自于 NiO 电极,而 NiO 电极的电容则由大部分的赝电容和少量的双电层电容组成。其中,形成赝电容的反应由下式表示:



当煅烧温度较低时,NiO 的粒径较小,其无定形结构为 NiO 和 OH^- 的反应提供了较多的晶格缺陷,反应速度较快,因此赝电容较高;随着煅烧温度的增加,NiO 的粒径尺寸增大,使得晶格缺陷减少,利用率降低,从而导致 AC/NiO 电容器的比电容减小。

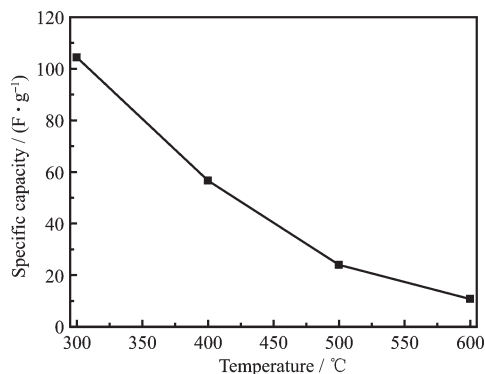


图 5 煅烧温度对 AC/NiO 电容器比电容的影响

Fig.5 Effect of annealing temperature on the specific capacity of AC/NiO capacitor

图 6 为 AC/AC 和 AC/NiO 电容器比电容与电流密度的关系曲线。由图可见,AC/AC 和 AC/NiO 电容器的比电容随电流密度的增大逐渐减小。与 AC/AC 电容器相比,AC/NiO 电容器的比电容随电流密度的增大衰减较快。当电流密度由 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容从 $104.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $84.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。之后比电容随电流密度的增大,衰减速度减缓,当电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比电容仅为 $51.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,但是其比电容仍远远高于 AC/AC 电容器。对于 AC/AC 电容器,当电流密度由 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容由 $47.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $40.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,仅衰减 16.5%。这是由于,AC/NiO 电容器的比电容很大程度上依赖 NiO 与 NiOOH 之间的氧化还原反应。电流密度增大,NiO 电极来不及与 OH^- 发生快速的电化学反应,使得 NiO 电极的极化程度增大,比电容减小。而 AC/AC 电容器的比电容主要依靠离子在电极材料空隙之间的嵌入/脱出,其反应如式(5)所示:



式中, E_s 表示电极表面, // 表示双电层。由于没有涉及电化学反应,所以电流密度增大时,电极响应较快,比电容减少缓慢。但是,无定形 NiO 参与反应产生的赝电容,使得 AC/NiO 较 AC/AC 电容器整体比电容高。

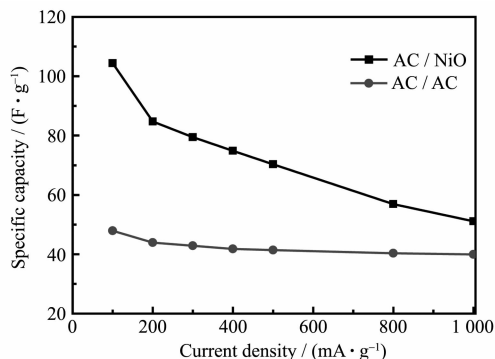


图 6 AC/AC 和 AC/NiO 电容器比电容和电流密度的关系

Fig.6 Relationship between the current density and the specific capacity of the AC/AC and AC/NiO capacitor

电容器的比功率和比能量可由以下两式求得:

$$P = \frac{1000 \Delta V I}{m} \quad (6)$$

$$E = \frac{\Delta V I \Delta t}{3.6m} \quad (7)$$

式中, ΔV 为电压范围(V), I 为电流(A), m 为正负极

活性物质质量之和(g), Δt 为放电时间(s)。由上述两式求得的 AC/AC 和 AC/NiO 电容器比功率和比能量的关系曲线如图 7 所示。由图可见, AC/NiO 和 AC/AC 电容器的比能量均随着比功率的增大而减小, 但是前者比后者拥有更好的功率和能量性能。由于电流密度增大时, AC/NiO 电容器的容量随之下降, 并且放电时初始电压降增大, 使得储存和放出的能量降低。在比功率为 $75 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, AC/NiO 电容器的比能量有 $65.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 AC/AC 电容器仅为其 30.1% ($19.71 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)。即使在比功率为 $750 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, AC/AC 电容器的比能量也仅为 AC/NiO 电容器的 51.6%, 功率和能量性能远低于 AC/NiO 电容器。这可能一方面是由于 AC/NiO 电容器的电位窗口 (0~1.5 V) 比 AC/AC 电容器 (0~1.0 V) 大, 另一方面是由于 NiO 比 AC 的比电容高, 由式(6,7)可知, 在相同的条件下, 前者即可拥有几倍于后者的比功率和比能量。

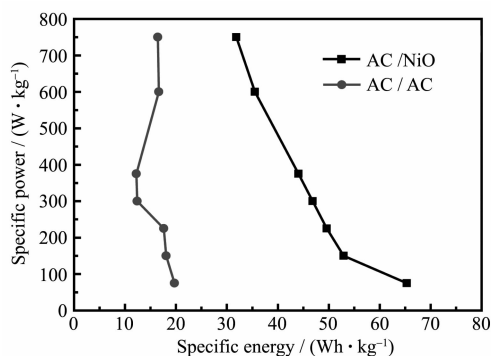


图7 AC/AC 和 AC/NiO 电容器的 Ragone 图

Fig.7 Ragone plot of the AC/AC and AC/NiO capacitor

2.2.2 循环伏安测试

图 8 为 AC/NiO 电容器在 0~1.5 V 电压范围内不同扫速 (5~25 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的循环伏安图。由图可见, 循环伏安曲线没有呈现规则的矩形特征, 且高电位范围内曲线所围成的面积明显增大, 表明 AC/NiO 电容器产生的电容主要为 NiO 的赝电容。AC/NiO 电容器在循环伏安过程中所发生的反应如式(4,5)所示。随着扫描速度的增加, 在 0.9~1.4 V 之间的氧化还原峰电流增大, 这是由于无定形 NiO 电极表面的晶格缺陷有利于 OH^- 的嵌入/脱出, 使之发生快速的氧化还原反应。

但是, 0.9~1.2 V 之间的还原峰随扫描速度的增大而逐渐滞后, 这是由于扫描速度低时, 电极表面的极化作用对 NiO 电极的影响较小, NiO/NiOOH 的利用率高, 能够发生较为完全的氧化还原反应; 而

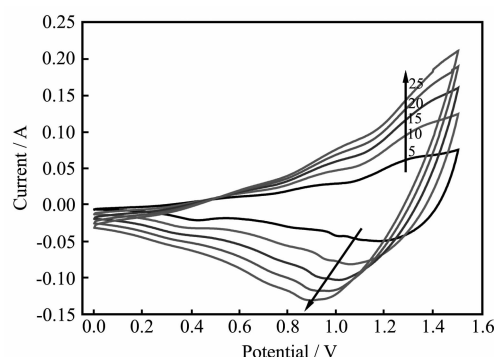


图8 AC/NiO 电容器不同扫速的循环伏安图

Fig.8 CV curves of the AC/NiO capacitor at different sweep rates

在高扫描速度下极化作用对 NiO 电极的影响较大, NiO/NiOOH 来不及发生完全的氧化还原反应, 使得峰电位差增大。

2.2.3 循环寿命测试

图 9 为 AC/AC 和 AC/NiO 电容器在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环曲线。由图可见, AC/NiO 电容器在前 80 次的充放电过程中, 比电容从 $54.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 不断增大到最大值 $104.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 之后比电容缓慢衰减, 200 次后降到 $91.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 87.7%, 显示出 AC/NiO 电容器良好的电化学稳定性。由于 NiO 与 NiOOH 之间的氧化还原反应不仅发生在电极表面, 而且也发生在体相内部, 随着循环次数的增加, OH^- 不断进入 NiO 电极内部, 增大了电极材料的利用率, 比电容达到最大值。之后由于无定形 NiO 的表面活性较高, 在循环过程中容易发生团聚, 粒径增大, 电极材料的利用率逐渐降低, 比电容缓慢衰减。

与 AC/NiO 电容器不同, AC/AC 电容器在第 1 次即达到最大比电容 $47.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 AC 表面所含官能团存在不可逆电化学反应, 所以前 4 次充放电

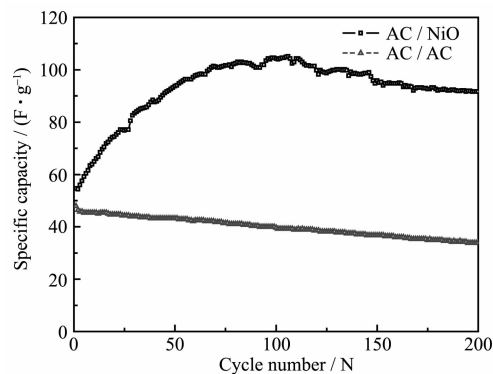


图9 AC/AC 和 AC/NiO 电容器的循环曲线

Fig.9 Cycle plots of the AC/AC and AC/NiO capacitor

过程中比电容下降很快。之后比电容缓慢衰减,在 200 次以后比电容仅为 $33.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比电容远低于 AC/NiO 电容器,说明无定形 NiO 替换正极 AC,可以从整体上提高电容器的电容性能。

2.2.4 电化学阻抗测试

图 10 为 AC/NiO 电容器中 NiO 电极循环前后的电化学阻抗谱图。由图看见,NiO 电极的电化学阻抗图由高频区的半圆和低频区的斜线两部分组成。其中,高频区半圆与实轴的交点表示接触电阻;高频区的半圆由电极/电解质界面的电荷转移电阻和容抗产生;低频区的斜线表示与电化学电容有关的充电机理。如果低频区的斜线与实轴成 45° ,则表示电极固相中 H^+ 扩散的 Warburg 阻抗;如果成 90° 则表示纯电容。对于实际的电容器,其低频区斜线的斜率一般介于两者之间^[21]。

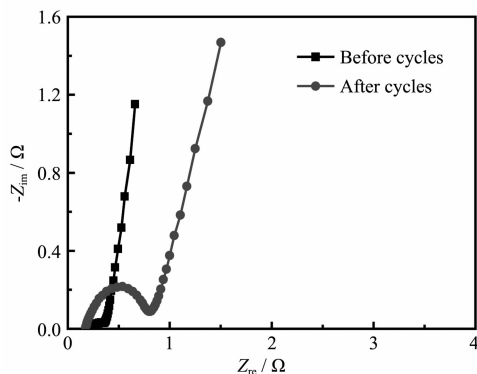


图 10 NiO 电极循环前后的电化学阻抗谱图

Fig.10 EIS of the NiO electrode before and after cycles

如图 10 所示,NiO 电极在高频区的半圆直径较小,且低频区的斜线基本与实轴垂直,说明 NiO 电极具有较低的电化学转移电阻和良好的电化学电容行为。在 200 次循环之后,NiO 电极的接触电阻基本不变,说明充放电前后活性物质与集流体的接触良好,并没有因充放电导致活性物质脱离。但是,电荷转移电阻由 0.13Ω 增大至 0.64Ω ,且低频区斜线斜率减小,说明 NiO 的电化学活性降低, H^+ 在电极中的扩散电阻增大,反应速率降低。

3 结 论

采用微乳法制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体为无定形结构,经 300°C 煅烧后得到的 NiO 的形貌基本不变。煅烧温度低于 600°C 时晶体生长的活化能为 $10.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。恒流充放电、循环伏安结果表明,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,AC/NiO 电容器的比电容、比功率和比能量分别为 $104.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $75 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 65.3

$\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,200 次循环后比电容保持率为 87.7%。当电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时比电容仍为 $51.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,电容性能明显优于 AC/AC 电容器。在 $0 \sim 1.5 \text{ V}$ 电压范围内具有良好的电容特性。此外,电化学阻抗结果表明,NiO 电极具有较低的电荷转移电阻和良好的电化学电容行为。

参考文献:

- [1] Kotz R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:2483~2498
- [2] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:L6~L8
- [3] Bao S J, Li C M, Guo C X, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**180**: 676~681
- [4] Lee B J, Sivakkumar S R, Ko J M, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**168**:546~552
- [5] Xing W, Li F, Yan Z F, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**134**: 324~330
- [6] Xue Y, Chen Y, Zhang M L, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**: 3884~3886
- [7] Xu C J, Li B H, Du H D, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **180**:664~670
- [8] WANG Xing-Lei(王兴磊), HE Kuan-Xin(何宽新), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1533~1537.
- [9] Liu X M, Zhang X G, Fu S Y. *Mater. Res. Bull.*, **2006**,**41**: 620~627
- [10] Wu M S, Hsieh H H. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**:3427~3435
- [11] Nohara S, Asahina T, Wada H, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**157**:605~609
- [12] Khomenko V, Raymundo-Pinero E, Beguin F. *J. Power Sources*, **2006**,**153**:183~190
- [13] Yuan C Z, Zhang X G, Wu Q F, et al. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:1237~1242
- [14] Wang Y G, Xia Y Y. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:3223~3227
- [15] Zheng Y Z, Zhang M L. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:3967~3969
- [16] HAN Dong-Yun(韩冬云), YANG Huai-Yu(杨怀玉), WANG Fu-Hui(王福会). *Inorg. Chem. Ind.(Wujiyan Gongye)*, **2006**, **38**(12):32~33
- [17] Yang H M, Hu Y H, Tang A D, et al. *J. Alloys Compd.*, **2004**,**363**:271~274
- [18] Lai T L, Shu Y Y, Huang G L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**450**:318~322
- [19] Xu C J, Li B H, Du H D, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**184**: 691~694
- [20] Jayashree R S, Kamath P V, Subbanna G N. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(6):2029~2032
- [21] CHEN Jie(陈洁), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):621~626