

# Ni(OH)<sub>2</sub>/活性炭复合材料在超级电容器中的应用

黄庆华, 王先友, 李俊, 戴春岭, 李娜

(湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

**摘要:** 用化学沉淀法在活性炭(AC)表面和微孔内掺杂不同量的氢氧化镍, 制备了氢氧化镍-活性炭[Ni(OH)<sub>2</sub>-AC]复合材料. 用 X 射线衍射(XRD)和氮气吸附等温线等对活性炭和复合材料进行表征, 结果表明, 所制材料为 β-Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料. 对不同掺杂量的 β-Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料的电化学性能进行了研究, 循环伏安、恒流充放电实验表明, 少量氢氧化镍掺入活性炭表面和微孔中, 所得材料的比电容较活性炭有所提高, 并具有良好的充放电性能; 当氢氧化镍的掺入量为 6%(ω)时, 所制备的超级电容器单电极表现出优良的电化学性能. 以活性炭电极作负极, 复合材料作正极制成复合型超级电容器, 循环性能测试发现, 掺入 6%(ω)氢氧化镍的复合材料制成的 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器比电容高达 330.7 F/g, 比活性炭(AC/AC)超级电容器比电容(245.6 F/g)提高了 34.6%, 且 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器具有更好的循环充放电性能.

**关键词:** 复合型超级电容器; 复合材料; 氢氧化镍; 活性炭; 比电容

**中图分类号:** TM53      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2007)05-1035-05

## 1 前言

超级电容器也称电化学电容器, 是介于静电电容器和化学电源之间的新兴储能器件, 它具有比普通电容器更高的比能量、比电池更高的比功率和更长的循环寿命<sup>[1]</sup>. 随着环保型电动汽车研究的兴起, 超级电容器应用于电动汽车的电源启动系统, 为加速和爬坡提供能量, 进一步提高了电动汽车的实用性.

据贮能方式不同, 可以将超级电容器分为双电层电容器和法拉第准电容器<sup>[2,3]</sup>. 前者是由高比表面的电极物质和电解液界面上发生的离子电荷及电子的分离提供能量, 目前用于双电层电容器的电极材料主要是各种高比表面积的碳材料, 如活性炭(AC)、碳纳米管、碳气凝胶、玻璃碳、碳纤维等<sup>[4-6]</sup>. 活性炭由于具有原料丰富、价格低廉、成型性好、电化学稳定性高等特点而成为最具产业化前景的电极材料, 但目前用于超级电容器的各种活性炭主要是各种高比表面积的微孔炭. 基于该类活性炭的超级电容器存在电容值较小及内阻较大等问题. 在金属氧化物中, 以 RuO<sub>2</sub> 等贵金属氧化物作为电极材料的法拉第准电容器已经应用于军事、航天等领域, 但昂贵的价格限制了其更加广泛的应用<sup>[7,8]</sup>. 目前的研究主要集中在寻求某些廉价、同时具有一定准法拉第电容的过渡金属来提高活性炭比电容上, 从而为金属利用提供一条新途径, 这些金属氧化物包括 MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 等<sup>[9-12]</sup>, 而镍的化合物如 NiO, Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[13-15]</sup> 等因其成本低、制备方法简单等优点已经受到广大研究者关注. 为进

一步提高超级电容器的比能量, 目前国内外许多科学家正在研究利用具有准法拉第电容的电极活性物质组成复合电极, 如 Ni(OH)<sub>2</sub> 与 AC 复合材料组成对称型和非对称型电化学电容器, 以获得较高的比能量性能<sup>[13-17]</sup>.

本工作以活性炭为基体, 用化学沉淀法掺入不同含量的 Ni(OH)<sub>2</sub> 得到 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料. 以活性炭电极为负极、复合材料电极为正极, 制成 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 非对称型复合超级电容器, 研究了其电化学性能.

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

将 5 g 活性炭(河北滑县活性炭厂提供, 比表面积为 2514 m<sup>2</sup>/g)分别在 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 中浸泡 4 h, 用蒸馏水清洗至 pH 值为 6, 在 120 °C 下干燥 8 h, 待用.

分别配制质量分数为 0, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液各 50 mL, 向其中加入相应质量的活性炭, 在不断搅拌下以 2 滴/min 的速度滴入 2 mol/L NaOH 溶液(过量), 继续搅拌 4 h, 过滤, 用蒸馏水清洗至 pH=8, 再将其分别置于真空干燥箱在 120 °C 下干燥 8 h, 得复合材料样品.

### 2.2 样品的物性测试

用日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪对样品进行测试, Cu 靶 Kα, 波长 0.154056 nm, 石墨单色器, 管流 100 mA, 管压 50 kV.

收稿日期: 2006-12-05, 修回日期: 2007-02-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20673092; 50472080); 湖南省自然科学基金资助项目(编号: 04JJ3040; 05JJ20013)

作者简介: 黄庆华(1982-), 女, 湖南省株洲县人, 硕士研究生, 主要研究方向为新型化学电源; 王先友, 通讯联系人, E-mail: wxianyou@yahoo.com.

用 Quantachrome Autosorb 自动气体吸附体系在 77 K 时对所得复合材料和原活性炭进行氮气吸附测试。

### 2.3 电化学性能测试

取复合材料、导电石墨和粘结剂(PTFE)按一定比例混合均匀,调成糊状,均匀涂在泡沫镍集电极上,120℃干燥 8 h 后以 16 MPa 的压力压制成极片。

用 Hg/HgO 电极作参比电极,镍片作辅助电极,在 6 mol/L KOH 溶液中,采用经典的三电极体系,用 CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行循环伏安测试,并组装成模拟超级电容器进行恒流充放电测试。

模拟超级电容器的比电容用 BS-9300SM(广州擎天实业有限公司)二次电池性能检测仪测试,交流阻抗测试用 EG-GM273 电化学分析系统(美国普林斯顿公司)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 所示分别为活性炭和化学沉淀法制备的氢氧化镍-活性炭复合材料的 XRD 谱图。从图可清晰地看到,活性炭有 2 个宽峰,  $2\theta$  分别为  $25.6^\circ$  和  $42.6^\circ$ , 类似于石墨的 C(002)和 C(101)峰。复合材料在  $2\theta$  为  $18.8^\circ$ ,  $33.02^\circ$ ,  $38.2^\circ$  和  $59.87^\circ$  时出现较强的  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的(001), (100), (101)和(110)特征衍射峰<sup>[3,14]</sup>。因此,所制材料为  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料。

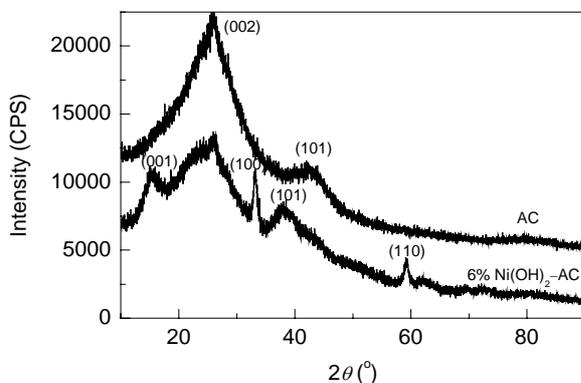


图 1 活性炭和复合材料的 XRD 图  
Fig.1 XRD spectra of AC and Ni(OH)<sub>2</sub>-AC composite samples

表 1 活性炭和复合材料的比表面积

Table 1 BET specific surface area data of AC and Ni(OH)<sub>2</sub>-AC composite

Sample	Multipoint BET (m <sup>2</sup> /g)	Micropore specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Specific pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)
AC	3028	2514	1.3390	2.130
Ni(OH) <sub>2</sub> -AC	2283	1894	0.9904	2.091

### 3.3 电化学性能分析

活性炭具有比表面积大、导电性好、电化学稳定性高、技术成熟等特点,是电化学双电层电容器中使用最多的电极材料。其比电容的测试常采用循环伏安法,所

### 3.2 BET 分析

图 2 为活性炭和复合材料的低温(77 K)氮气吸附等温曲线。从图可以看出,活性炭和复合材料按照 B-D-D-T 法分类均属于 I 型等温线<sup>[1]</sup>。两样品的等温线平台均为水平状,说明样品中都含有大量微孔;此外,两等温线都有一些拖尾现象,说明两样品中均含有少量大中孔,而活性炭的脱附等温线在高压区的重合效果较复合材料差,说明活性炭中的中孔数多于复合材料,其原因是在化学沉淀法制备的 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 材料中,少量氢氧化镍沉积在活性炭表面、部分嵌入活性炭的微孔中阻塞活性炭的部分孔,因而复合材料的比表面积比活性炭有所下降。

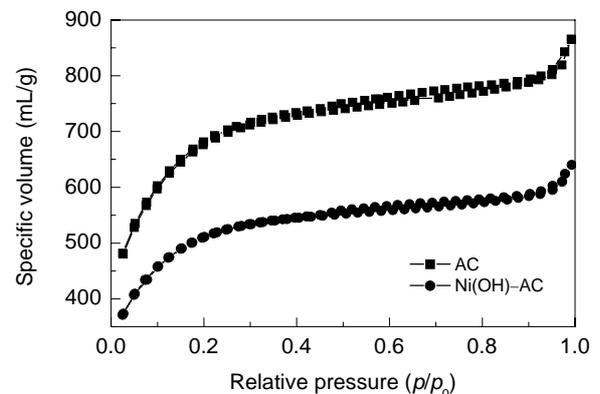


图 2 活性炭和复合材料的氮气吸附等温线  
Fig.2 The isotherms of AC and Ni(OH)<sub>2</sub>-AC composite samples

表 1 列出了活性炭和复合材料的 BET 测试数据。活性炭掺入少量的氢氧化镍后,比表面积从  $2514 \text{ m}^2/\text{g}$  下降到  $1894 \text{ m}^2/\text{g}$ ,其原因可能主要是沉积的氢氧化镍对活性炭的微孔影响较大。氢氧化镍在活性炭表面和微孔中的沉积会堵塞活性炭的部分孔,使复合材料的孔容也从  $1.339 \text{ cm}^3/\text{g}$  降低到  $0.9904 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。当然,由于只有少量的氢氧化镍沉积在活性炭表面,复合材料与活性炭的平均孔径变化并不大。而适量氢氧化镍的存在将使复合材料既具有双电层电容又具有准法拉第电容,从而可以进一步提高复合材料的比电容值<sup>[10,12]</sup>。

制单电极比电容( $C_{s,t}$ )可由下式<sup>[12,18]</sup>计算:

$$C_{s,t} = (I_a + |I_c|) / [2W(dV/dt)], \quad (1)$$

式中,  $I_a$ ,  $I_c$  为循环伏安图中阳、阴极的中点电流(A),  $W$

为电极上活性物质的质量(g),  $dV/dt$  为电位扫描速度 (mV/s).

超级电容器的单电极比电容可由下式<sup>[12]</sup>计算:

$$C_p = 2Q/(mV) = 2 \times 3600 \times 0.001 C_m / (mV) = 7.2 C_m / (mV), \quad (2)$$

式中,  $C_p$  为电容器单电极活性物质比电容值(F/g),  $Q$  为电容存储的电量(C),  $C_m$  为通过电池测试系统所测得的容量值(mA·h);  $m$  为单电极质量(不计集流体质量, g),  $V$  为充放电电压区间(V).

### 3.3.1 氢氧化镍掺入量对比电容的影响

当活性炭与电解液接触时, 在界面形成双电层, 从而构成电荷存储场所, 但由于活性炭电极以双电层电容为主, 其比电容不大. 为了进一步增加活性炭的比电容, 发挥金属氧化物的准法拉第电容效应, 用化学掺杂法在活性炭表面和孔中掺入少量氢氧化镍. 图 3 是掺入不同量氢氧化镍的复合电极在 6 mol/L KOH 溶液中以 2 mV/s 的速度进行扫描的循环伏安图. 由图可以看出, 活性炭电极的可逆性良好, 图形接近矩形, 表现出理想的电化学性能; 复合材料电极在 6 mol/L KOH 溶液中同样表现出较好的电容行为, 没有明显的氧化还原峰, 循环伏安曲线呈现较规则的四边形, 具有类似电容器的典型特征<sup>[7,18]</sup>, 且掺入少量氢氧化镍后, 复合材料比活性炭电极的比电容均有一定程度的提高.

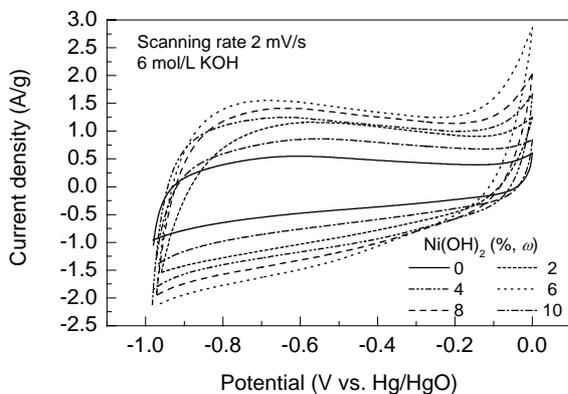


图 3 不同氢氧化镍掺入量的复合电极的循环伏安图  
Fig.3 Cyclic voltammograms of Ni(OH)<sub>2</sub>-AC electrodes with different Ni(OH)<sub>2</sub> contents

图 4 是不同扫描速度下所得循环伏安曲线由式(1)计算所得的比电容的比较. 由图可知, 各复合材料电极比电容较活性炭电极均有一定提高, 当氢氧化镍掺入量为 6% ( $\omega$ ) 时, 所得复合材料的比电容高达 314.5 F/g, 比活性炭比电容(255.1 F/g)提高了 23.3%. 而当氢氧化镍的掺入量继续增加时, 比电容增加率却降低, 这可能是由于氢氧化镍的掺入在一定程度上堵塞了活性炭的孔, 减少了电极的有效比表面积, 使活性炭的孔利用率下

降, 导致双电层电容的损失, 使复合材料比电容呈减小趋势<sup>[10,12,15]</sup>.

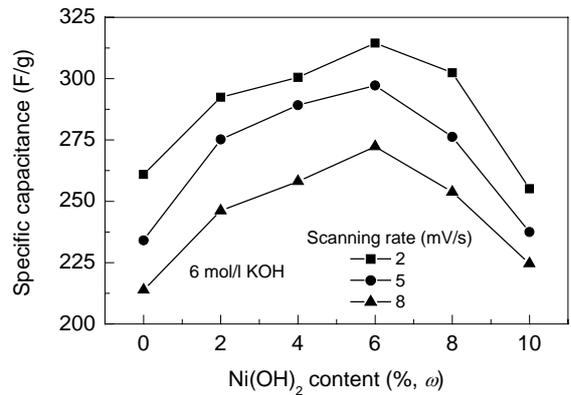


图 4 不同氢氧化镍掺入量复合电极的比电容比较  
Fig.4 Specific capacitances of electrodes with different Ni(OH)<sub>2</sub> contents

### 3.3.2 恒流充放电测试

将活性炭和氢氧化镍掺入量为 6% ( $\omega$ ) 的复合材料分别做成 AC/AC 超级电容器和以活性炭电极为负极、复合材料为正极的 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 不对称型复合型超级电容器, 在 6 mol/L KOH 溶液中以 10 mA/g 进行恒流充放电, 结果如图 5 所示. 从图可以看出, AC/AC 超级电容器充放电曲线具有典型的三角形对称分布, 表明它具有很好的可逆性. 而 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器的充放电曲线具有近似三角形的对称分布, 具有较好的可逆性, 原因是该电极的比电容既包括了双电层电容, 也包括了准法拉第电容. 在恒流充放电条件下, 复合型超级电容器的充放电曲线中电压随时间变化具有明显的线性关系, 表现出典型的电容器特征<sup>[1,4]</sup>. 由恒流充放电测试结果按式(2)计算得出该电流强度下复合型超级电容器的比电容为 330.7 F/g, 比活性炭电容器比电容(245.6 F/g)提高了 34.6%, 而 Yuan 等<sup>[4]</sup>的研究结果

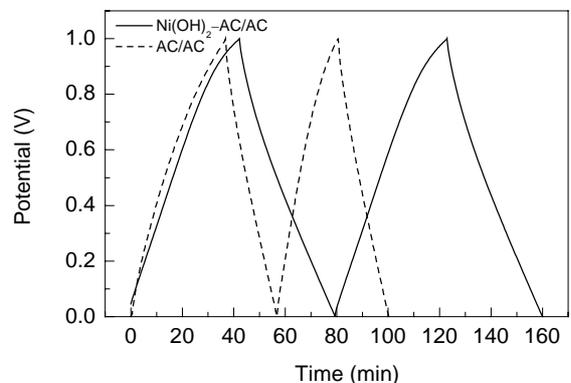


图 5 AC/AC 和复合型超级电容器的恒流充放电比较  
Fig.5 Charge-discharge curves of the two supercapacitors

表明,在活性炭中掺入少量的氧化镍后比电容从 175.40 F/g 提高到 194.01 F/g,仅提高 10.84%。

将 AC/AC 超级电容器和 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器在 6 mol/L KOH 溶液中 0~1 V 恒流(20 mA/g)充放电,其放电容量曲线如图 6 所示。由图可知,复合型超级电容器的循环性能明显优于活性炭超级电容器。

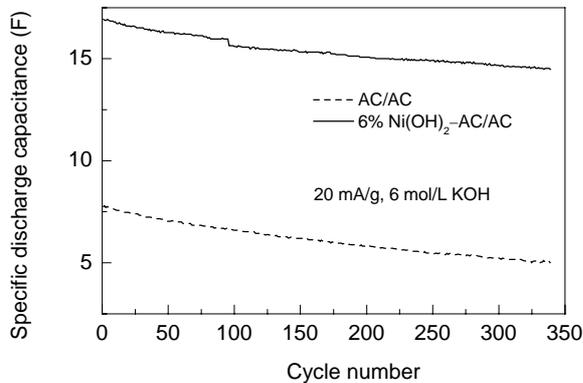


图 6 AC/AC 超级电容器和 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器的放电容量曲线

Fig.6 The changes of capacitances of two supercapacitors with cycle number

### 3.3.3 交流阻抗比较

图 7 为活性炭电极和 Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料电极的交流阻抗谱。从图可以看出,活性炭电极的 Nyquist 图在高频区是代表电化学反应电阻的容抗弧,在低频区是一条斜率明显大于 45° 的直线,根据研究 Boukamp 的 EQIV 软件进行等效电路分析,其特征是明显的电容行为<sup>[19]</sup>;而掺入了 6%(ω)氢氧化镍的复合电极在高频区是一个代表电化学反应电阻的容抗弧,在低频区是一条斜率接近 45° 的直线,表明在该电极上不但有双电层电容,而且有电化学电容<sup>[4,7]</sup>。因此,在活性炭材料中掺入适量的氢氧化镍能较好地结合双电层电容和法拉第电容,从而进一步提高复合材料的容量性能。

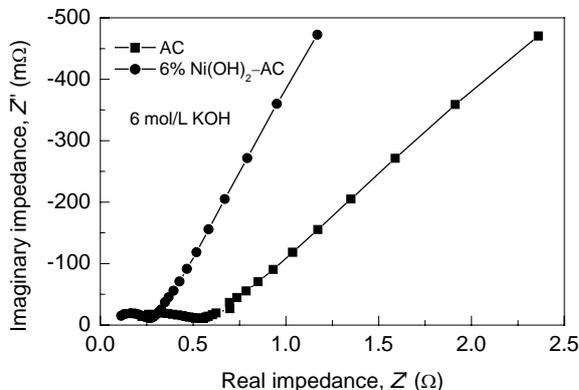


图 7 活性炭和复合材料的交流阻抗图

Fig.7 The impedance curves of AC and composite electrodes

## 4 结论

本实验通过化学沉淀掺杂法制得 β-Ni(OH)<sub>2</sub>-AC 复合材料,并对其性能进行了研究,结果表明:

(1) 复合材料比表面积和孔容较原活性炭材料均有一定程度的减小,但仍具有较高的比表面积和孔容。

(2) 当氢氧化镍掺入量为 6%(ω)时,所得复合材料的单电极比电容最高,表现出良好的电化学性能。

(3) Ni(OH)<sub>2</sub>-AC/AC 复合型超级电容器具有较好的循环充放电性能,比电容高达 330.7 F/g,相对 AC/AC 超级电容器(245.6 F/g)提高了 34.6%;交流阻抗测试曲线证明复合材料电极具有优良的阻抗特性。

### 参考文献:

- [1] 孟庆函,刘玲,宋怀河,等.超级电容器用复合炭极板电极的电化学性能[J].电源技术,2004,28(7):405-407.
- [2] 邓梅根,张治安,胡永达,等.双电层电容器电极材料最新研究进展[J].炭素技术,2003,127(4):25-30.
- [3] 王晓峰,孔祥华.新型氧化镍超电容器电极材料的研究[J].无机材料学报,2001,16(5):815-820.
- [4] 杨娇萍,田艳红.化学物理混合活化法改性活性炭电化学性能[J].电源技术,2005,29(6):372-375.
- [5] 张宝宏,殷金玲,田娟,等.Co修饰活性炭作为超级电容器的电极材料[J].应用科技,2005,32(1):53-55.
- [6] 庄新国,程杰,杨冬平,等.沉淀转化法制备的纳米 Ni(OH)<sub>2</sub>-C 复合材料的结构和电化学性能[J].无机材料学报,2005,20(2):337-344.
- [7] 王晓峰,王大志,梁吉.氧化钨/活性炭超级电容器电极材料的研制[J].稀有金属材料与工程,2003,32(6):424-427.
- [8] Wang C C, Hu C C. The Capacitive Performance of Activated Carbon-Ruthenium Oxide Composites for Supercapacitors: Effects of Ultrasonic Treatment in NaOH and Annealing in Air[J]. Mater. Chem. Phys., 2004, 83: 289-297.
- [9] Khomeiko V, Raymundo P E, Beguin F. Optimisation of an Asymmetric Manganese Oxide/Activated Carbon Capacitor Working at 2 V in Aqueous Medium[J]. J. Power Sources, 2006, 153: 183-190.
- [10] Li J, Wang X Y, Huang Q H, et al. A New Type of MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O/CRF Composite Electrode for Supercapacitors[J]. J. Power Sources, 2006, 160(2): 1501-1505.
- [11] Brousse T, Marchand R, Taberna P L, et al. TiO<sub>2</sub>(B)/Activated Carbon Non-aqueous Hybrid System for Energy Storage[J]. J. Power Sources, 2006, 158: 571-577.
- [12] Sugimoto W, Ohnuma T, Murakami Y, et al. Molybdenum Oxide/Carbon Composite Electrodes as Electrochemical Supercapacitors[J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2001, 4(9): A145-A147.
- [13] Park J H, OK P O, Shin K H, et al. An Electrochemical Capacitor Based on a Ni(OH)<sub>2</sub>/Activated Carbon Composite Electrode[J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2002, 5(2): H7-H10.
- [14] Yuan G H, Jiang Z H, Aramata A, et al. Electrochemical Behavior of Activated Carbon Capacitor Material Loaded with Nickel Oxide[J]. Carbon, 2005, 43(14): 2913-2917.
- [15] Tai Y L, Teng H S. Modification of Porous Carbon with Nickel Oxide Impregnation to Enhance the Electrochemical Capacitance and

- Conductivity [J]. *Carbon*, 2004, 42: 2329–2366.
- [16] 王文帝, 刘金华, 王大志, 等. 氢氧化镍纳米晶的水热合成和结构表征 [J]. *过程工程学报*, 2006, 6(1): 128–131.
- [17] 胡军, 梁逵, 李兵红, 等. 氢氧化镍掺杂活性炭复合电化学电容器的研究 [J]. *西华大学学报*, 2006, 25(3): 35–40.
- [18] 黄庆华, 王先友, 汪彤艳, 等. 超级电容器电极材料—MnO<sub>2</sub> 的电化学制备及其性能 [J]. *电源技术*, 2005, 29(7): 470–473.
- [19] Wang X Y, Yan J, Yuan H T, et al. Impedance Studies of Nickel Hydroxide Microencapsulated by Cobalt [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, 24: 973–980.

## Application of Ni(OH)<sub>2</sub>-Activated Carbon Composite in the Hybrid Supercapacitors

HUANG Qing-hua, WANG Xian-you, LI Jun, DAI Chun-ling, LI Na

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

**Abstract:** Nickel hydroxide/activated carbon (AC) composite was prepared by a chemical precipitation method. The structure and morphology of nickel hydroxide-AC composite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the measurements of nitrogen gas adsorption isotherm (BET). The results showed that  $\beta$ -nickel hydroxide was loaded into the activated carbon. Electrochemical performance of the composite electrodes with different loadings was studied by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge measurement. It was demonstrated that the introduction of small amount of nickel hydroxide could promote the specific capacitance of composite. The composite electrode had good electrochemical performance and high charge-discharge properties. Moreover, when the optimal loading nickel hydroxide was 6% ( $\omega$ ), the electrode showed better electrochemical behavior. A hybrid supercapacitor was fabricated using an Ni(OH)<sub>2</sub>-AC composite as positive electrode and an activated carbon as negative electrode. The electrochemical properties of the electrodes and the capacitive behavior of the resulting supercapacitor were studied by cyclic voltammetry and constant current charge-discharge tests. The specific capacitance of activated carbon supercapacitor was 245.6 F/g, while the hybrid supercapacitor had a higher specific capacitance of 330.7 F/g, which was increased by 34.6%. Moreover, the hybrid supercapacitor had better charge-discharge and cycling performance in 6 mol/L KOH electrolyte.

**Key words:** hybrid supercapacitor; composite; nickel hydroxide; activated carbon; specific capacitance