

超细氢氧化亚镍的溶胶凝胶法制备及其准电容特性

王晓峰 王大志 梁吉

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要 以聚乙二醇为抑制剂, 采用溶胶凝胶法制备了粒径小于 200 nm 且具有链珠状特殊形态的超细氢氧化亚镍电极材料. 伏安特性测试和电化学阻抗测试表明在氢氧化亚镍中掺加适量碳纳米管可以显著改善电极材料的容量特性和阻抗特性, 其中碳纳米管质量分数为 20% 的复合电极其比电容量可以达到 $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 采用复合电极作为正极, 活性炭电极作为负极组成的复合型电化学电容器最大工作电压可以达到 1.6 V, 具有良好的容量特性和大电流放电特性. 恒流充放电测试证明复合型电化学电容器具有高能量密度及高功率放电特性, 电容器的峰值功率密度为 $8.6 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. 当以 $0.88 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 功率放电时, 电容器能量密度可达 $20.11 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 当采用 $3.46 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高功率进行放电时, 复合型电容器的能量密度仍然能够达到 $11.11 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$.

关键词: 复合型电化学电容器, 氢氧化亚镍, 碳纳米管, 活性炭

中图分类号: O614.82, O646, TM53

由于电化学电容器具有储能量大、质量轻和充放电寿命长等优点, 自上世纪六十年代以来就开始了使用各种活性炭(AC)电极材料的“双电层”电化学电容器(double layer capacitors)的广泛研究. 近几年来, 对借助于活性物质表面法拉第反应而产生的“准电容”进行能量储存的另一种电化学电容——“超电容器”(supercapacitor)^[1]的研究又引起了科研工作者的注意. “超电容器”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, 因此超电容器不但具有大电流连续充放电性能, 而且具有普通双电层电容所不具备的大容量. Jow 等^[2-4]使用溶胶凝胶法制备的含水无定型氧化钨比电容量高达 $760 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比活性炭材料比电容量(一般在 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下)高出数倍, 但昂贵的价格使其目前不可能得到广泛的应用. Liu 等人^[5]采用醋酸盐水解制备的纳米氧化镍电容器的比电容量达到 $260 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Srinivasan 等人^[6]采用电化学阴极沉积法制备的氧化镍比电容量也达到了 $236 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 但是上述工作仅限于电极材料本身特性的探讨而未组装兼具良好能量特性和功率特性的实用型电子器件, 例如两

电极都由氧化镍材料组成的电化学电容器最大电压不足 0.5 V, 且大电流放电特性较差^[7].

复合型电容器由于兼具良好的能量密度和高功率放电特性而倍受关注. Yamada 等人^[8]报道了采用磷钼杂多酸和氧化钨组成的复合型电容器的电化学性能. Brousse 等人^[9]采用氧化锰作为正极, 氧化铁作为负极组成的复合型电容器最大工作电压达到 1.8 V, 能量密度达到 $7 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 功率密度达到 $820 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$. Laforgue 等人^[10]使用聚噻吩作为正极, 活性炭作为负极组装的聚合物电容器最大工作电压达到 3 V, 容量达到 1500 F, 可实现 2 kW 放电. 俄罗斯 ESMA 公司开发的大容量电容器就是采用球形氢氧化亚镍作为正极材料, 活性炭作为负极材料并在多个领域实现了应用^[11]. 本文采用溶胶凝胶方法制备了具有链珠状特殊形貌的超细氢氧化亚镍电极材料, 考察了碳纳米管对其电化学特性的影响, 并测试了其能量密度和高功率放电特性.

1 实验部分

1.1 超细氢氧化亚镍的制备

采用溶胶凝胶法制备超细多孔氢氧化亚镍电极材料. 具体方法是将 0.5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 以及适

量 KOH 分别溶解于 25 mL 去离子水中并使之充分溶解. 同时在氢氧化钾溶液中加入适量的聚乙二醇并使其充分溶解. 在不断搅拌的同时将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液逐滴加入 KOH 溶液中并持续搅拌 12 h. 反应完成后经过滤将翠绿色氢氧化亚镍溶胶与溶剂水分离, 并将其反复洗涤至产物中无残余聚乙二醇. 将得到的氢氧化亚镍胶状物在 80 °C 烘干并于玛瑙研钵中仔细研磨 30 min (实验中所用试剂皆为分析纯).

1.2 多壁碳纳米管的制备

催化裂解法制备碳纳米管的原理是在催化剂作用下, 500 ~ 1 000 °C 高温裂解烷烃类化合物, 生长出纳米碳管. 实验用的催化剂为 $\text{NiO}/(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 粉末, 采用 C_3H_6 为碳源气体. 于瓷舟中放入适量催化剂, 首先使用高纯 N_2 排空石英管内的空气, 升温至 500 °C 时, 关闭 N_2 并通入高纯 H_2 , 此时 H_2 还原催化剂, 获得高活性催化剂 Ni 单质, 继续升温至 700 °C, 碳源气体在高温和催化剂作用下裂解, 在催化剂表面生长出碳纳米管. 得到的碳纳米管用 20% 的 HNO_3 浸泡 24 h, 用蒸馏水清洗后干燥并经 30 min 的球磨处理得到多壁碳纳米管 (CNTs).

1.3 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$ 复合电极的制备

称取适量氢氧化亚镍与适量的碳纳米管混合后采用球磨的方法充分混合均匀. 在混合好的电极材料中加入 5% (*w*) 聚四氟乙烯 (PTFE) 作为黏合剂并加入乙醇水溶液将其混合均匀. 将得到的粘稠状浆料于 60 °C 干燥 1 h 后用对辊机压制成厚度为 0.3 mm 的薄膜, 从薄膜上裁切出面积为 1 cm^2 的圆形电极片, 将电极片烘干至恒重并使用油压机将其压到泡沫镍集流体上制备成电极. 文中使用的活性炭材料 (YP-15, 由日本 Kolodi 公司提供) 同样采用上述方法制备成为电极, 用于电容器的组装和测试.

1.4 实验电容器的组装和性能的测试

采用无纺布作为隔膜, 将电极片和隔膜放入 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中浸泡并真空脱气以排除电极吸附和电解液中溶解的氧气. 将电极片和隔膜组装成模拟电容器进行恒流充放电测试和电化学阻抗谱实验. 另将研究电极、参比电极 (饱和甘汞电极, SCE), 铂黑辅助电极放置在浓度为 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中形成三电极体系用于循环伏安特性测试, 在一定电位范围内对工作电极进行循环伏安法测试并根据循环伏安曲线的积分面积比较电极活性物质的比容量. 文中电位皆相对于 SCE.

建立在双电层电容基础上的活性炭电极材料以

及建立在法拉第准电容基础上的氧化钨电极材料的有效容量电位范围都在 1.0 V 以上, 且都具有近似于平行四边形的伏安特性曲线, 表现了极佳的电化学可逆性. 因此可以采用相同的两电极组成双电层电容型电容器或准电容型电容器^[12]. 双电层电容器比电容量偏低 (本文所用活性炭比电容量为 184 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), 但是具有优良的高功率放电特性. 准电容型电容器虽然具有较大的法拉第准电容, 但其法拉第电极反应的本质造成其高功率放电特性较差. 氢氧化亚镍电极放电电位局限在有限的电位范围之内, 且其 CV 曲线与理想的平行四边形有较大差距, 显然氧化镍/KOH/氧化镍准电容型电化学“超电容器”无法兼具优良的容量特性、高功率放电特性以及较高的工作电压, 这在文献[7, 11]中都进行了详细的描述. 本文采用 1.3 节制备的氢氧化亚镍/碳纳米管复合电极作为正极, 活性炭材料作为负极, 采用 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 作为电解液组装成为复合型电化学电容器, 实验型电容器中正极和负极的质量分别为 12 mg 和 25 mg.

使用 CHI608A 电化学分析仪, 对电容器进行不同电流条件下的恒流充放电实验, 主要测定电容器在不同电流下的电容量. 电极材料的电容量 C 计算公式为

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U} \quad (1)$$

式中, C 为电容器的电容 (单位为 F), I 为放电电流 (单位为 A), Δt 、 ΔU 分别表示充电过程中时间差和电位差 (单位分别为 s 和 V).

实验电容器的真实放电功率密度 P_{real} 可根据公式(2)计算

$$P_{\text{real}} = IU/m \quad (2)$$

式中 U 为 $(U_{\text{start}} + U_{\text{end}})/2$, U_{start} 和 U_{end} 分别为放电开始和结束时的电容器电压 (单位都为 V), m 为电容器两电极质量之和 (单位为 kg).

电容器的峰值功率密度 P_{max} 可根据公式(3)进行计算

$$P_{\text{max}} = (U_{\text{max}})^2/4Rm \quad (3)$$

式中 U_{max} 为电容器最大工作电压 (单位为 V), R 为电容器电阻 (单位为 Ω).

电容器的储能密度 E 可根据公式(4)计算

$$E = \frac{C_s(U_{\text{max}})^2}{2} \quad (4)$$

C_s 为电容器质量比电容量 (单位为 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 聚乙二醇对氢氧化亚镍形貌的影响

图 1 为反应过程中加入聚乙二醇和未加入聚乙二醇所制备的氢氧化亚镍电极材料的扫描电子显微镜照片(SEM). 从图 1(a)可以看出,采用聚乙二醇作为反应抑制剂得到的氢氧化亚镍具有独特的链珠状结构,由大量直径在 100~200 nm 之间的均匀珠状颗粒构成,颗粒与颗粒之间相互连接,电极呈现一种多孔特征,电极的上述特性有助于产生较大的法拉第准电容并在一定程度上有助于降低电极的电阻. 图 1(b)为未使用聚乙二醇抑制剂反应制备的氢氧化亚镍的 SEM 图,从图中可以看出颗粒具有较大的粒径,颗粒大小分布不均且出现严重的团聚现象,颗粒之间不存在多孔特征,从上述实验可以看出,聚乙二醇抑制剂在制备超细多孔氢氧化亚镍电极材料的过程中起到关键性的作用. 制备氢氧化亚镍过程中加入的聚乙二醇在溶胶凝胶反应过程中起到抑制剂的作用,聚乙二醇同时还可以防止形成的超细氢氧化亚镍颗粒重新团聚.

2.2 碳纳米管对氢氧化亚镍准电容特性的影响

将制备的氢氧化亚镍按照上述的方法制备成为电极并进行循环伏安(CV)特性测试,图 2 中曲线 A

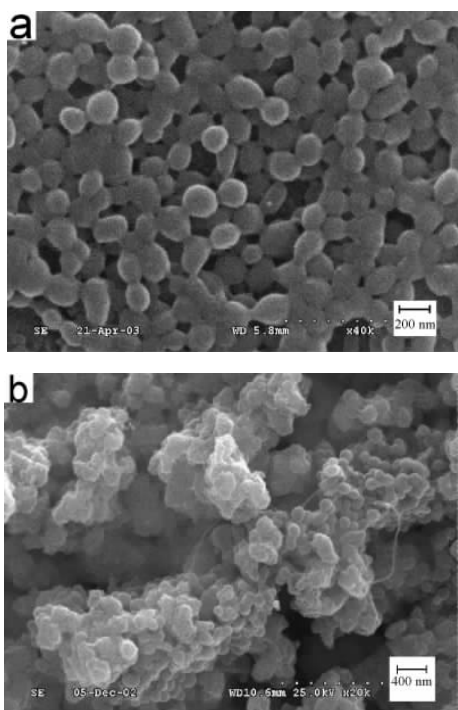


图 1 反应过程中加入(a)与不加(b)抑制剂聚乙二醇制备的氢氧化亚镍电极材料的扫描电镜照片

Fig. 1 The SEM pictures of nickel hydroxide prepared with(a)or without (b)polyethylene glycol as controller

即为纯氢氧化亚镍电极的伏安特性曲线. 从曲线形状可以看出,纯氢氧化亚镍表现为典型的法拉第氧化还原特性,从曲线中可以较明显地辨别出还原电流峰以及氧化电流峰. 从图 2 中还可以看出,由于纯氢氧化亚镍仅在峰电位 0.1 V 附近较窄的电位范围内具有明显的放电容量,因此其缺乏作为电化学电容器电极材料所需要的准电容特性. 本文探讨了在电极材料中掺适量碳纳米管以改善其准电容特性的新方法. 图 2 中曲线 B、C 分别为掺入 10% 以及 20% (质量分数)碳纳米管后形成的复合电极的 CV 曲线. 从图中可以看出,掺杂适量碳纳米管后,电极具有有效容量的电位范围明显拓宽,同时电极的放电容量随碳纳米管含量的增加逐步加大. 含 10% 碳纳米管复合电极在 -0.15 V (如箭头所示)电位处仍具有较大法拉第准电容,而含 20% 碳纳米管复合电极此电位则延伸致 -0.22 V (如箭头所示). 对电极材料的 CV 曲线进行积分可以比较精确地计算电极材料的单电极比电容量. 经积分计算,含 20% 碳纳米管的复合电极的单电极比电容量达到 $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,含 10% 碳纳米管复合电极的比电容量为 $175 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而不含碳纳米管的纯氢氧化亚镍电极比电容量不超过 $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 实验证明,加入更多的碳纳米管虽然能够进一步提高氢氧化亚镍材料本身的电化学活性,但是提高的程度非常有限,而且由于引入过多的碳纳米管会造成复合电极总质量比电容量的下降,因此我们认为碳纳米管的最佳加入量为 20%,下文中有有关电化学阻抗和直流充放电特性的研究都是在此基础上进行的.

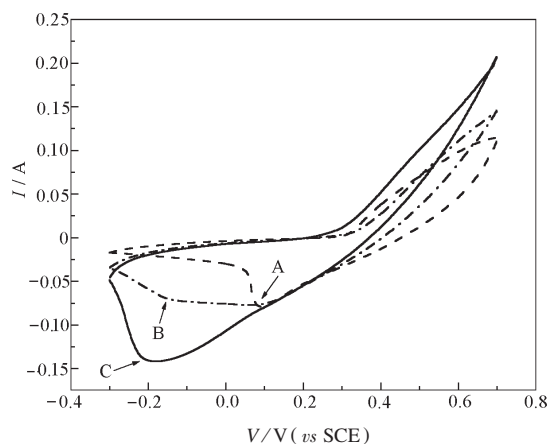


图 2 不同含量碳纳米管复合电极的循环伏安曲线

Fig. 2 The CV curve for electrode with different CNT content

mass fraction of CNTs in electrode: A) 0, B) 10%, C) 20%

2.3 碳纳米管对氢氧化亚镍电极阻抗特性的影响

图 3(a、b) 分别为对纯氢氧化亚镍以及掺有 20% 碳纳米管的复合电极进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试得到的图谱。从图 3(a) 可以看出, 纯氢氧化亚镍在 0 V 状态下即具有极大的法拉第阻抗, 当电极处于 0.6 V 极化条件下法拉第阻抗则进一步显著提高。较高的法拉第阻抗是制约电极高功率放电特性的主要因素, 与伏安特性测试得到的结论相符, 未掺杂任何导电物质的纯氢氧化亚镍不适合作为超级电容器的电极材料。图 3(b) 为含 20% 碳纳米管复合电极的阻抗曲线, 从曲线中可以看出, 掺入适量碳纳米管后, 复合电极的法拉第阻抗显著降低。即使在 0.6 V 极化条件下, 复合电极的阻抗特性也仅是有一定程度的提高。显然具有良好导电特性以及独特三维结构的碳纳米管在此发挥了载体和导电网络的作用。均匀分散在碳纳米管网络中的氢氧化亚镍颗粒电化学活性得到明显改善的同时法拉第阻抗明显降低, 碳纳米管则充当了电子导电的桥梁并大大缩短了带电离子迁移的距离。由于碳纳米管具有多孔及高比表面的特性, 本身还可以提供部分双电层电容并储存少量电解液。显然, 复合电极兼具良好的容量特性及阻抗特性, 适合用作超级电容器电极材料以实现高功率放电。

与纯氢氧化亚镍阻抗曲线不同的是, 复合电极的阻抗曲线由两个弧线组成, 这是在以往有关文献中未见报道的现象。纯氢氧化亚镍的阻抗特性非常典型, 可以用经典的法拉第反应等效电路来描述, 如图 3(a) 中插图所示, 纯氢氧化亚镍的等效模拟电路由溶液等效串联电阻 (R_{sol})、双电层电容 (C_{dl})、法拉第准电容 (C_p)、法拉第反应阻抗 (R_F) 构成。复合电

极独特的阻抗曲线显然无法用如此简单的等效模拟电路来表征。结合上文的探讨, 我们认为碳纳米管显然对复合电极的阻抗特性具有显著的影响, 复合电极独特的双弧形阻抗曲线可以用快速反应 - 慢速反应模型来解释, 如图 3(b) 中所示, 当提高复合电极的极化电压时, 高频范围内和低频范围内的两个弧形都发生了变化, 电极阻抗都有不同程度的提高, 两个弧形都是由于法拉第反应所导致的。电极反应中的双电层电容以及与碳纳米管相接触的氢氧化亚镍的法拉第反应构成了快速反应, 而电极中远离碳纳米管的氢氧化亚镍所发生的法拉第反应则为慢速反应。正是由于碳纳米管本身独特的多孔结构使其能够吸附足量的电解液以使质子在其附近保持了较高的浓度以及较高的扩散系数。碳纳米管良好的导电性则大大降低了与之密切接触的氢氧化亚镍颗粒的氧化还原反应阻抗, 显然碳纳米管周围的氢氧化亚镍的充放电反应速率是很高的。与之相对比, 远离碳纳米管的氢氧化亚镍由于质子扩散以及电子传导都受到限制, 法拉第氧化还原反应速率明显降低。综上所述, 正是由于电极中快速反应和慢速反应并存, 才使电极的阻抗曲线呈现了独特的双弧形特征。该快速反应 - 慢速反应模型的等效模拟电路的表征较为复杂, 我们在图 3(b) 的插图中对其进行了简要的描述, 等效模拟电路由溶液串联电阻, 快速反应准电容 (C_{fast}), 以及慢速反应复数阻抗 (Z_T) 组成。由于氢氧化亚镍电极材料呈现了一种多孔的特征, 慢速反应阻抗不能用法拉第阻抗和准电容简单串联来表征, 我们认为该复数阻抗的模拟电路应该是一种类似于 “transmission line” 的模型^[13]。

2.4 复合型实验电容器的性能

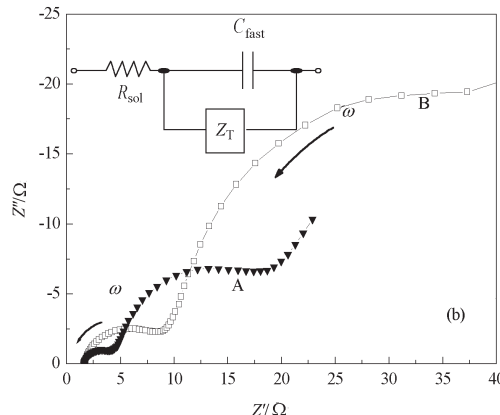
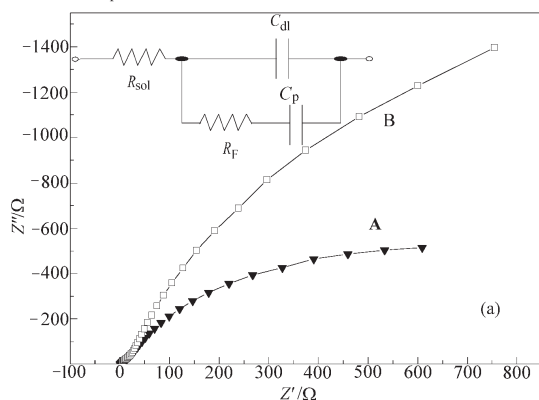


图 3 氢氧化亚镍电极 (a) 和含 20% 碳纳米管复合电极 (b) 的 EIS 曲线

Fig. 3 EIS curves for pure nickel hydroxide (a) and for composite with 20% CNTs (b)

A) at 0 V bias, B) at 0.6 V bias; C_{dl} : double layer capacitance; C_p : pseudo-capacitance; R_F : faradaic resistance; R_{sol} : equivalent series resistance; C_{fast} : pseudo-capacitance of the fast process; Z_T : complex impedance of the slow process

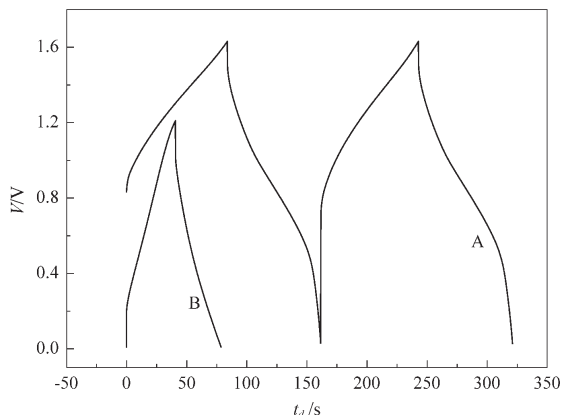


图 4 复合型电容器和双电层电容器的恒流充放电曲线
Fig. 4 Voltage profile of a charge/discharge cycle of the combined capacitor and active carbon based EDLC at $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

A) combined capacitor, B) electric double layer capacitor (EDLC)

图 4 为复合型电容器和双电层电容器的直流充放电曲线. 复合型电容器的充电过程为正极中氢氧化亚镍晶体的氧化过程和负极上的双电层形成过程, 而放电过程则是正极材料的还原过程以及负极碳材料表面双电层的破坏过程. 活性炭负极和氢氧化亚镍正极分别在不同的电位范围具有其电化学活性^[13], 正是由于采用不同物质作为电容器的正负极才使电容器的最大工作电压 U_{max} 达到 1.6 V, 氢氧化亚镍电极具有的大容量特性及较高的工作电压使复合型电容器比普通双电层电容器具有更高的能量密度, 同时活性炭负极材料可以保证复合型电容

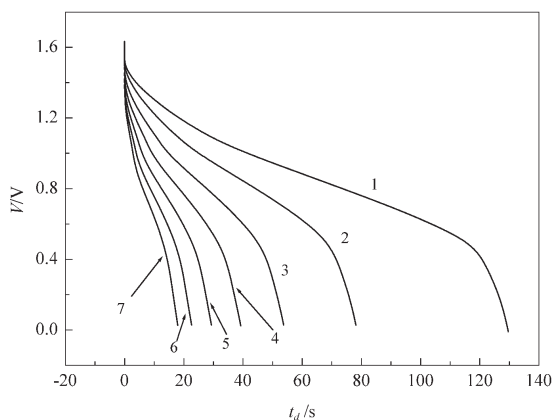


图 5 复合型电化学电容器不同电流强度下的放电曲线
Fig. 5 Voltage profile of discharge cycle of the combined capacitor at different current densities in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution
 $I/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$: 1)40, 2)60, 3)80, 4)100, 5)120, 6) 140, 7)160

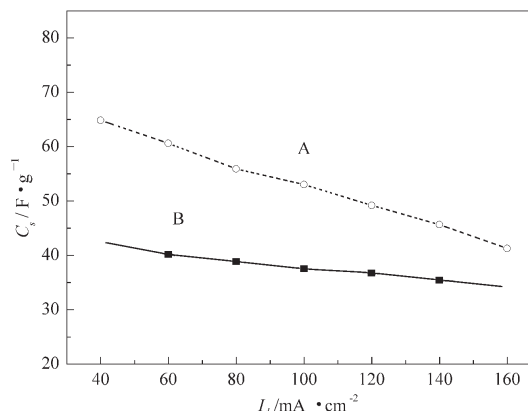


图 6 复合型电容器和双电层电容器在不同电流下的容量
Fig. 6 Specific capacitances of combined capacitor and active carbon-based EDLC capacitor as a function of current density

A) combined capacitor, B) electric double layer capacitor (EDLC)

器具有优于镍氢及镍镉电池的高功率放电特性. 从图 4 中还可以看出复合型电容器在 1.6 V 至 0.4 V 具有较大电化学容量且其放电曲线近似呈现线性. 放电曲线仅近似呈现线性与氢氧化亚镍正极材料的准电容伏安特性及其电极上发生的法拉第氧化还原密切相关. 图 5 为复合型电容器在不同放电电流强度条件下的放电曲线. 图 6 为复合型电容器及双电层型电容器在不同放电电流强度条件下的容量特性. 从图 6 中可以看出, 复合型电容器表现了优良的容量特性和高功率放电特性. 电容器比电容量在 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电时达到 $65 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (仅考虑电极活性物质和黏合剂的质量), 是同样条件下的双电层电容器比电容量 $42.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 1.5 倍, 且复合型电容器在 $160 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电条件下仍然达到 $44 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于双电层电容器的放电容量, 显示了良好的功率特性和容量特性. 我们还需指出, 双电层电容器虽然容量较小, 但其在较宽放电电流范围内容量衰减的趋势要小于复合型电容器, 既高功率放电特性相对占优, 这是与其双电层电容的储能特性密切相关的. 结合图 5、图 6 并根据公式 (2) ~ (4) 计算复合型电容器真实功率密度 P_{real} 、峰值功率密度 P_{max} 和能量密度 E . 经计算复合型电容器的峰值功率密度 P_{max} 达到 $8.6 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$. 当复合型电容器以较低 P_{real} ($0.88 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$) 进行放电时, 其能量密度 E 高达 $20.11 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即使采用 $3.46 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高功率进行放电, 复合型电容器的能量密度仍然能够保持在 $11.11 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表现了优异的高能量特性和高功率特性.

3 结 论

采用溶胶凝胶法制备了具有链珠状特殊形态的超细氢氧化亚镍电极材料,考察了聚乙二醇抑制剂对反应产品形态的影响.在氢氧化亚镍电极材料中掺杂 20% 碳纳米管制备的复合电极比电容量高达 $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有独特的阻抗性能.采用复合电极作为正极,活性炭材料作为负极组成的复合型电化学电容器具有 1.6 V 的工作电压及良好的容量特性和功率特性.经计算复合型电容器的峰值功率密度达到 $8.6 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$.当复合型电容器真实放电功率为 $0.88 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其能量密度可达到 $20.11 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以 $3.46 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高功率进行放电时电容器能量密度仍能保持在 $11.11 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上.建立在碳纳米管复合电极基础上的复合型电化学电容器可望在多个领域获得广泛的应用.

References

- Kotz, R.; Carlen, M. *Electrochimical Acta*, **2000**, *45*(15-16): 2483
- Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*(8): 2699
- Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **1996**, *62*(1): 155
- Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*(1): 49
- Liu, K. C.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*(1): 124
- Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(8): L210
- Wang, X. F.; Kong, X. H. *J. Inorganic Materials*, **2001**, *16*(5): 815 [王晓峰, 孔祥华. 无机材料学报 (*Wuji Cailiao Xuebao*), **2001**, *16*(5): 815]
- Yamada, A.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*(3): 737
- Brousse, T.; Belanger, D. *Electrochemical and Solid State Letters*, **2003**, *6*(11): A244
- Laforge, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; Sarrau, J. F.; Lallier, P.; Conte, M.; Rossi, E.; Saguatti, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*(5): A645
- Beliakov, A. I.; Brintsev, A. M. Application of ultracapacitors as traction energy sources. In: Wolsky, S. P. Ed. *Proceedings of the 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Dec 8-10, 1997, Deerfield Beach, FL, Florida USA: Florida Educational Seminar, Inc: 1997: 742-749
- Wang, X. F.; Wang, D. Z.; Liang, J.; Liu, Q. G. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2002**, *18*(8): 750 [王晓峰, 王大志, 梁吉, 刘庆国. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, *18*(8): 750]
- Rishpon, J.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *131*(8): 1960

Pseudo-capacitance of Ultrafine Nickel Hydroxide Prepared by Sol-gel Method

WANG, Xiao-Feng WANG, Da-Zhi LIANG, Ji

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new sol-gel process for the preparation of ultrafine nickel hydroxide electrode materials was developed. The particle size and configuration of the nickel hydroxide product can be controlled with polyethylene glycol. The hydroxide particles have a diameter range of 100 ~ 200 nm and take on an unique chain-bead like configuration. The composite electrodes consisting of carbon nanotubes and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ were developed by mixing the hydroxide and carbon nanotubes together in various ratios. A maximum capacitance of $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained for the composite electrode containing 20% carbon nanotubes compared with that of activated carbon ($184 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). The performance of a newly designed combined electrochemical capacitor was evaluated. The capacitor was prepared by using nickel hydroxide/carbon nanotubes composite as a positive electrode and activated carbon as a negative electrode. Values for the specific energy and maximum specific power of $20.11 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $8.6 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, were demonstrated for a cell voltage between 0 and 1.6 V. By using the modified anode of a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /carbon nanotubes composite electrode, the combined supercapacitor exhibited high energy density and stable power characteristics.

Keywords: Combined supercapacitor, Nickel hydroxide, Carbon nanotubes, Activated carbon