

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.11.016

# 基于镍-氢氧化镍超级电容器电极电容性能研究<sup>①</sup>

周亚非, 伏春平, 郑瑞伦

重庆文理学院 电子电气工程学院, 重庆 永川 402160

**摘要:** 用水热法制备了氢氧化镍电极材料, 并对它的超级电容性能进行测试分析. 研究表明: 所制材料具有比较大的电容量, 电容量随电流强度的变化为非线性关系, 随充电电流强度的增大而减小; 等效串联电阻不是常量, 也随充电电流强度的变化而非线性变化, 具体变化关系取决于材料的组成、结构等. 应用电学理论和固体物理理论, 能对实验结果给以解释, 理论与实验结果较一致.

**关键词:** 氢氧化镍电极材料; 电容量; 等效串联电阻; 电流强度; 等效电路模型

**中图分类号:** TM53

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2016)11-0108-05

随着经济的发展和人口的剧增, 能有效利用的资源 and 能源逐渐枯竭, 生态环境不断恶化, 未来洁净和可再生的新能源将占主导作用<sup>[1-4]</sup>. 超级电容器这种新型储能元件, 具有传统电池无法比拟的高功率密度、快速充放电、寿命长、无污染等特性, 已成为研究热点. 目前国内外学者和工程技术人员已对它的原理、制备、性能和应用等进行了一些研究. 文献[5]论述了超级电容器的原理及应用; 文献[6-7]论述了超级电容在微电网、电动汽车中的应用; 文献[8-9]对超级电容器的电容量、老化特征、寿命等性能进行了测试. 在超级电容器的各种特性中, 电容量是最重要的量之一, 如何提高其电容量, 是超级电容器研究的重要问题. 氢氧化镍类电极材料由于在电极/电解液界面产生的电容远大于活性炭材料表面的双电层电容, 已成为重要的超级电容器电极材料, 目前国内外已对它的制备方法和储能机制进行了一些探索. 文献[10]用沉淀法制得 Ni(OH)<sub>2</sub> 的比容达到 110 F/g; 文献[11]将镍盐水解并经热处理后制得 NiO 电极材料, 比容达到 240 F/g; 文献[12]用 Sol-gel 法制得多孔 NiO 电极活性材料, 比容达到 265 F/g; 文献[13]以电化学沉积法得到的多孔氧化镍, 比容达 240 F/g; 文献[14]用电化学阴极沉积法在 Ni 基片上得到的掺钴 NiO 膜, 比容达 280 F/g. 文献[15]用化学共沉淀法制得的纳米氢氧化镍, 比容仅达 130 F/g; 在对电容器的电容性能上, 文献[16]对碳基电化学双电层超级电容器储能特性进行了实验研究, 并用等效电路模型对结果作分析. 该文未考虑温度变化等因素, 模型将等效电阻视为常量, 对实验结果未作出正确解释. 如何制备电容量更高的电极材料, 建立合理的超级电容器等效电路模型, 研究它的电容量随电流的变化规律, 是有待研究的重要问题. 为此, 本研究用水热法制备氢氧化镍超级电容器材料, 并对电容性能进行测试分析. 考虑到温度变化等因素, 运用电学和固体物理理论, 建立等效电路模型, 并用此模型对实验结果给以解释.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

氯化镍(NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)和尿素(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、氯化钴(CoCl · 6H<sub>2</sub>O)、丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 成都市科

① 收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11574253); 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2015jcyjA40054).

作者简介: 周亚飞(1964-), 男, 讲师, 重庆綦江人, 主要从事凝聚态物理及材料的研究.

通信作者: 郑瑞伦, 教授.

龙化 2 试剂 T, 分析纯); 去离子水( $>10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), 无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )(北京化工厂, 分析纯),  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  溶液(成都金山化学试剂), 泡沫镍.

KQ-250DE 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), FA1104 型电子天平(上海舜宇恒平仪器公司), KLJX-8A 均相反应器(烟台科立化工设备有限公司), YLJ-DZF 电热恒温干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司), CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)等.

## 1.2 材料的制备

用水热法制备氢氧化镍超级电容器材料: 将  $48 \text{ mg}$  的氯化镍和  $75 \text{ mg}$  的尿素一起放入  $30 \text{ mL}$  去离子水中, 使其完全溶解, 制成氯化镍-尿素溶液. 将泡沫镍剪成  $3.8 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$  的矩形方块放入量杯, 将无水乙醇倒入杯中, 超声清洗  $10 \text{ min}$ , 再用去离子水清洗后, 倒入稀盐酸, 超声清洗  $10 \text{ min}$  后倒掉稀盐酸清洗液, 用去离子水清洗后放入烘干箱中烘  $30 \text{ min}$ , 称质量( $M_0$ )后, 放入烧杯, 将配置好的氯化镍-尿素溶液倒入, 并使镍片淹没, 置于均相反应器, 待温度达到设置温度  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  时保温  $4 \text{ h}$ , 自然冷却到室温. 清洗、干燥, 称反应后质量( $M$ ), 计算单位面积上生成材料的质量  $\sigma = (M - M_0)/A$ , 重复 2 次.

## 1.3 材料电学性能的测试

电学性能采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 型电化学工作站测试, 以镍片为测试电极, 以铂片电极( $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ )为对电极, 选用三电极测试系统, 电解液为  $6 \text{ mol/L}$  的  $\text{KOH}$  溶液, 以  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极为参比电极. 循环伏安(CV)和恒电流充放电(CP)的测试电位范围均为  $-1 \sim 0 \text{ V}$ , CV 扫描速率为  $5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mV/s}$ , 电流密度为  $0.5 \sim 30 \text{ A/g}$ .

## 2 结果与讨论

图 1 给出在不同充放电电流条件下, 材料的恒电流充放电曲线(CP).

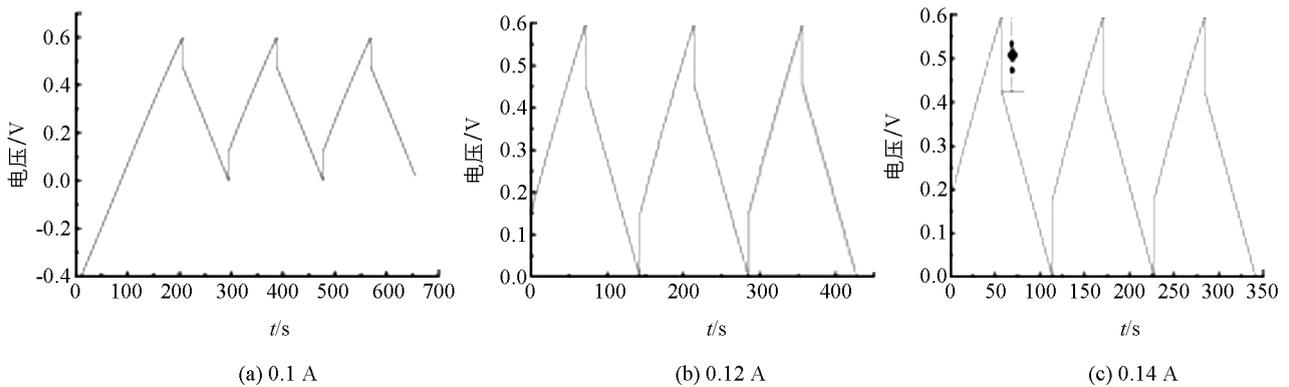


图 1 不同充放电电流情况下材料的 CP 曲线

由 CP 曲线, 得到不同充放电电流  $I$  情况下的放电时间  $\Delta t$ 、电位窗口  $\Delta V$  的数据(表 1). 根据公式

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

求出比电容  $C$ . (1)式中的  $\sigma$  为样品单位面积的质量, 本实验中,  $\sigma = 3.9947 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 计算结果见表 1.

表 1 不同充放电电流下的  $\Delta t$ ,  $\Delta V$  和  $C$

材料参数	$I/\text{A}$						
	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16
$\Delta t/\text{s}$	103.5	78.0	70.0	62	56	65	60
$\Delta V/\text{V}$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
$C/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ (实验)	431.822 2	385.974	350.464	336.464	327.100	406.792	400.530
$C/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ (理论)	360.0	348.7	328.8	323.5	319.6	316.7	313.4
$R_s/\Omega$ (实验)	0.650	0.636	0.658	0.646	0.650	0.233	0.228
$R_s/\Omega$ (理论)	0.654 8	0.655 2	0.656 2	0.655 9	0.656 3	0.656 6	0.657 1

由表 1 的数据得到材料的比电容  $C$  随充放电电流  $I$  的变化如图 2 中的实线所示. 由图 2 看出: 本研究所制得的氢氧化镍电极材料的比容量达到  $320 \sim 400 \text{ F/g}$ , 比文献[11]用电化学阴极沉积法得到的比容量  $240 \text{ F/g}$  要高出 30% 以上, 比文献[15]采用超声混合技术制备的活性炭/炭黑复合电极材料的比容量  $110 \sim 133 \text{ F/g}$  大得多. 所制材料的比容量随充放电电流增大而减小, 电流较小时变化较快, 而电流较大时变化较慢, 如: 电流由  $0.10 \text{ A}$  到  $0.11 \text{ A}$  范围,  $C$  减小 17.%; 而由  $0.13 \text{ A}$  到  $0.14 \text{ A}$  范围,  $C$  减小 2.7%.

由图 1 计算等效串联电阻  $R_s$  的公式为

$$R_s = \frac{\Delta\varphi}{2I} \quad (2)$$

式中:  $\Delta\varphi$  是瞬间电位变化差(图 1),  $I$  为充放电电流. 由图 1 计算所得的  $R_s$  的数据见表 1.  $R_s$  随电流  $I$  的变化如图 3 的实线所示. 由图 3 看出: 材料的等效串联电阻不是常量, 它随充放电电流的变化而非线性地变化.

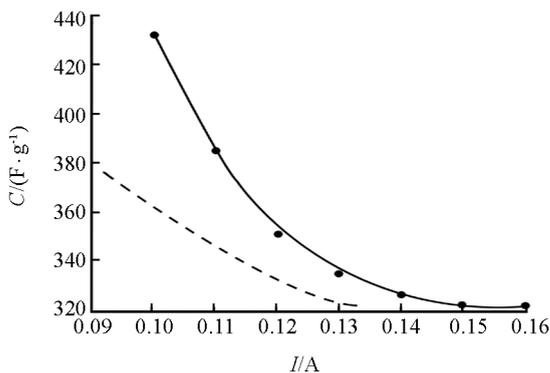


图 2 比电容随充电电流  $I$  的变化

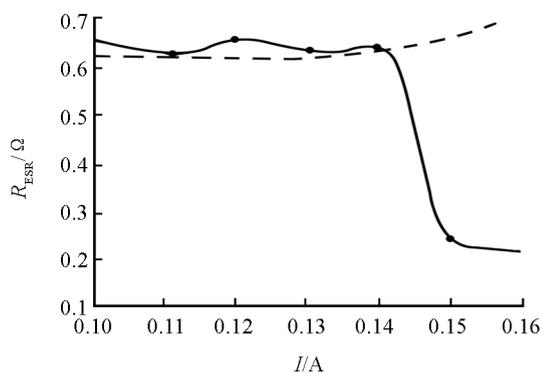


图 3 等效串联电阻随充放电电流的变化

图 4 给出了氢氧化镍超级电容器材料在扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$  条件下的循环伏安(CV)曲线.

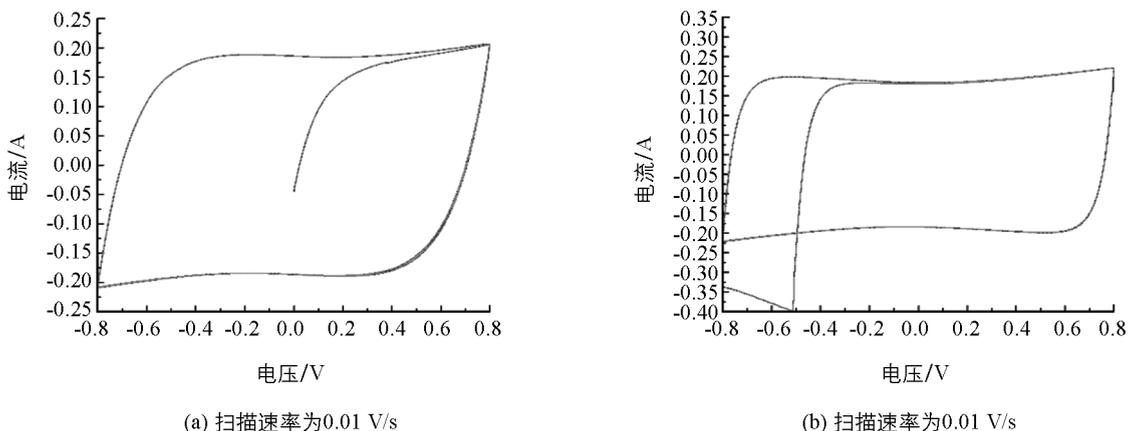


图 4 循环伏安(CV)曲线

由图 4 看出: 循环伏安(CV)曲线不存在还原峰, 近矩形形状, 这说明电极的容量没有赝电容的贡献, 基本上是由双电层电容提供. 在正向和反向扫描过程中, 曲线具有显著的对称性, 显示材料有很好的可逆性. 在低扫描速率下(如  $0.01 \text{ V/s}$ ), 电流基本不变, 表明材料的容量在此范围保持恒定; 而在较高扫描速率下(如  $0.1 \text{ V/s}$ ), CV 曲线矩形形状减弱, 且电流变化较大, 说明材料的容量有赝电容的贡献, 恒定性减弱.

### 3 超级电容器的等效电路模型

按照文献[16], 可将超级电容器的电路等效为一般的 RC 电路(图 5), 其中,  $C, L, R_s, R_p$  分别为等效的电容、电感、串联内阻和并联电阻. 文献[16]将等效串联内阻作为常量, 显然与实际测量不符. 为了解释

实验,应考虑充放电时温度会变化等因素. 超级电容器充电时要放出热量,使材料的温度升高,改变材料的电阻,应用热力学理论<sup>[17]</sup>和固体物理学理论<sup>[18]</sup>,得到电阻与电流的关系为

$$R_s = R_0 + aI + bI^2 + cI^3 + dI^4 + eI^5 \quad (3)$$

其中,

$$R_{s0} = \frac{74\pi\hbar^3 k_F q_m^3 T_0^5 L}{9ne^2 M k_B \theta_D^6 S}$$

$$a = R_0 \frac{5T_0^3 V \Delta t}{C_V}$$

$$b = R_0 \frac{5T_0^2 V^2 (\Delta t)^2}{C_V^2}$$

$$c = R_0 \frac{10T_0 V^3 (\Delta t)^3}{C_V^3}$$

$$d = R_0 \frac{5V^4 (\Delta t)^4}{C_V^4}$$

$$e = R_0 \frac{V^5 (\Delta t)^5}{T_0 C_V^5}$$

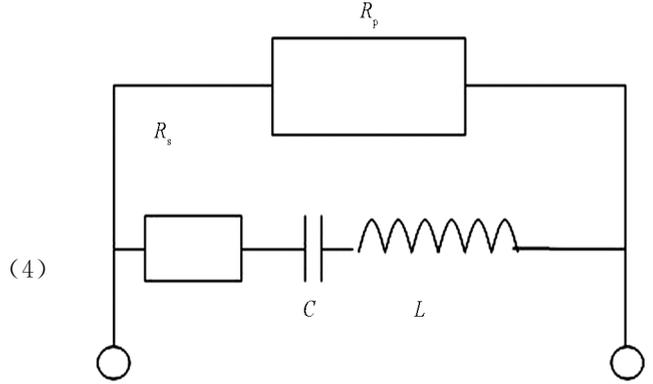


图 5 超级电容器的等效电路模型

式中:  $m, M, \theta_D, k_B, \hbar$  分别为电子质量、离子质量、德拜温度、玻尔兹曼常量和普朗克常数;  $k_F$  为费米波矢;  $C_V$  为定容热容量;  $n$  为单位体积电子数;  $L, S$  分别为电流通过材料的长度和面积;  $T_0$  为初始温度;  $\Delta t, V$  分别是充放电时间和电压. 根据材料的结构、组成等,可求出  $R_0, a, b, c, d, e$  等参量. 再由等效电路模型,用电学理论<sup>[19]</sup>求得电容为

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta U + I(R_0 + aI + bI^2 + cI^3 + dI^4 + eI^5)} \quad (5)$$

由实验和文献<sup>[20-21]</sup>,得到  $L = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$ ,  $S = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ,  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $M = 114.43 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $k_F = 1.54 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $\theta_D = 450 \text{ K}$ ,  $n = 1.7 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ,  $q_m = 1.7154 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . 取  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $C_V = 1.192 2 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,  $\Delta t = 1 800 \text{ s}$ ,  $V = 2.0 \text{ V}$ , 经计算得到:  $R_{s0} = 0.651 6 \Omega$ ,  $a = 0.032 8 \Omega/\text{A}$ ,  $b = 6.603 6 \times 10^{-4} \Omega/\text{A}^2$ ,  $c = 6.647 8 \times 10^{-6} \Omega/\text{A}^3$ ,  $d = 3.346 2 \times 10^{-8} \Omega/\text{A}^4$ ,  $e = 0.673 3 \times 10^{-10} \Omega/\text{A}^5$ . 由(3)式和(6)式得到等效电阻和电容量随电流强度的变化分别如图 3、图 2 中的虚线所示,由图 2 和图 3 看出:理论计算与实验结果基本一致;由图 3 看出,本文理论上得的等效电阻随电流变化较小,理论与实际有一定的差距,原因是未考虑化学反应等其他原因.

## 4 结 论

采用水热法制备了氢氧化镍超级电容器电极材料,结果表明:所制材料比电容量可达到  $400 \text{ F/g}$ ,电极容量中没有赝电容的贡献,容量恒定性好.电容量随电流强度的变化为非线性关系,等效串联电阻不是常量,要随充放电电流的变化而非线性地变化,其具体变化关系,取决于材料的组成、结构等性质等.采用本文的等效电路模型,其理论计算与实验基本一致.

## 参考文献:

- [1] CONWAY B E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1548.
- [2] FUTABA D N, HATA K, YAMADA T, et al. Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Supercapacitor Electrodes [J]. Nature Materials, 2006, 5(12): 987-994.
- [3] LEE H Y, GOOD ENOUGH J B. Super-Capacitor Behavior with KCl Electrolyte [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 144(1): 220-223.
- [4] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for Electrochemical Capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [5] 陈英放,李媛媛,邓梅根.超级电容器的原理及应用 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(4): 6-9.

- [6] 王 鑫, 郭佳欢, 谢清华, 等. 超级电容在微电网中的应用 [J]. 电网与清洁能源, 2009, 25(6): 18—22.
- [7] 许检红, 王 然, 陈经坤, 等. 超级电容器在电动汽车上的研究进展 [J]. 电池工业, 2008, 13(5): 344—348.
- [8] 李忠学, 陈 杰. 超级电容器容量特性的试验研究 [J]. 电子元器件与材料, 2006, 25(7): 9—11.
- [9] 顾 帅, 韦 莉, 张逸成, 等. 超级电容器老化特征与寿命测试研究展望 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(21): 145—153.
- [10] 闪 星, 张密林. 纳米氧化镍在超大容量电容器中的应用 [J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(1): 35—39.
- [11] 王晓峰, 孔祥华, 刘庆国, 等. 氧化镍超电容器的研究 [J]. 电子元件与材料, 2000, 19(5): 26—28.
- [12] LIU K C, ANDERSON M A. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors [J]. J Electrochemist Soc, 1996, 143(1): 124—130.
- [13] 梁 逵, 陈 艾, 吴孟强. 热处理温度及掺杂对氧化镍电极赝电容器特性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 1—4.
- [14] 张密林, 杨 晨. 纳米氧化镍的制备及其电容性能的研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(3): 283—286.
- [15] NAM K W, KIM K B. A Study of the Preparation of NiO<sub>x</sub> Electrode Via Electrochemical Route for Supercapacitor Application and Their Charge Storage Mechanism [J]. J Electrochemist Soc, 2002, 149(3): A346—A354.
- [16] 蔡国营, 王亚军, 谢 晶, 等. 超级电容器储能特性研究 [J]. 电源世界, 2009, 25(1): 33—38, 25.
- [17] 汪志诚. 热力学统计物理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 1—22.
- [18] 郑瑞伦, 胡先权, 杨国祥. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 321—325.
- [19] 唐 南, 王佳眉. 大学物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 82—83.
- [20] 《实用化学手册》编写组. 实用化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 1—3.
- [21] 基特尔 C. 固体物理导论 [M]. 项金钟, 吴兴惠, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 19—20.

## Study on the Nickel Hydroxide Electrode Properties of Supercapacitor

ZHOU Ya-fei, FU Chun-ping, ZHENG Rui-lun

*Department of Physics, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan Chongqing 402160, China*

**Abstract:** We prepare supercapacitor materials of nickel hydroxide by using the hydrothermal method and test and analyze its properties of supercapacitor. The results show that the material has a large capacitance, and the capacitance of the super capacitor decreases with the increase of the charge current; the nonlinear relationship between the capacitance and current intensity is changed. Equivalent series resistance is not constant, which changed with the change of the intensity of the charge current that is not a nonlinear change; its specific change is related to the composition, structure and atoms properties of the electrode materials. In view of electrical theory and solid state theory can give a correct explanation to the experimental results.

**Key words:** nickel hydroxide; capacitance; equivalent series resistance; current intensity; equivalent circuit model

责任编辑 潘春燕

