DOI: 10.13718/j. cnki. xdzk. 2018.03.024

# 氢氧化镍超级电容器电极材料储能性能研究<sup>®</sup>

张浩波<sup>1</sup>, 任晓霞<sup>2</sup>, 林歆悠<sup>3</sup>

重庆广播电视大学 智能制造与汽车学院,重庆 400052; 2. 重庆文理学院 电子电气工程学院,重庆 永川 402160;
 福州大学 机械工程及其自动化学院,福州 350116

摘要:用水热法制备了氢氧化镍超级电容器电极材料,在对它的形貌、充放电电流等进行测试分析的基础上,应用 速度反应理论,得到材料的充电电流强度和储能量与材料性质和充电时间等的关系.结果表明:材料的充电电流强 度和储能量均随充电时间的增长而非线性地增大,其变化情况与反应物和生成物的化学势以及温度有关.理论与实 验结果基本符合.

关键 词:氢氧化镍电极材料;充电电流强度;衰减常数;储能性能;半衰期

**中图分类号: TM912** 文献标志码: A 文章编号: 1673 - 9868(2018)03 - 0168 - 06

氢氧化镍材料由于在碱性电解质中具有特定容量高、稳定性好的特点<sup>[1-3]</sup>,已成为重要的碱性超级电容器电极材料,它的制备和性能已成为当今研究热点之一.文献[4-5]用重复性浸没法制备了氢氧化镍材料并对其结构、比电容等性能进行了测量;文献[6]研究了掺杂Co(OH)。对氢氧化镍电极材料电学性能的影响;文献[7-9]对泡沫镍上生长的三维氢氧化镍纳米片或氢氧化镍/石墨烯层状纳米复合物的电化学性能进行实验研究.这些研究主要集中在氢氧化镍材料的比电容、比能量等的电化学性能方面,而对它的充放电电流强度随时间的变化规律则研究较少,而且仅是定性描述.有文献[10-11]对超级电容器的充放电电流强度随时间的具体变化关系,文献[12]用水热法制备了氢氧化镍超级电容器电板材料,在对它的形貌、充放电进行测试分析的基础上,应用速度反应理论,探讨了它放电电流强度随放电时间的变化规律, 文献[13]还从微观上研究了氢氧化镍等效串联电阻.这些研究都未研究材料充电电流强度随充电时间的变化规律, 文献[13]还从微观上研究了氢氧化镍等效串联电阻.这些研究都未研究材料充电电流强度随充电时间的变化规律, 文献[13]还从微观上研究了氢氧化镍等效串联电阻.这些研究都未研究材料充电电流强度随充电时间的变化规律, 方献]和价格能性能、效率这些在应用上尤为重要的性质的变化规律.作为新型储能器件的超级电容器,在应用上最关心的问题之一是充电电流强度和储能量大小随充电时间的变化.从实验和理论上探讨氢氧化镍材料的充电电流强度和储能量随充电时间的变化规律及其影响因素,是有待解决的重要问题.为此,本研究拟用水热法制备氢氧化镍电极材料,在对实验测试分析的基础上,利用速度反应理论,确定它的充电电流流和储能量随充电时间的变化规律的解析式和影响因素,并与实验结果相比较.

### 1 实 验

#### 1.1 氢氧化镍材料的制备

本研究所用的 Ni(OH)<sub>2</sub> 材料是利用水热法,在反应温度为 200 ℃的条件下,将泡沫镍放入氯化镍和 尿素按质量比为 1:3 的比例所配置溶液中,均相反应 4 h 生成.所用的泡沫镍面积 A = 0.03 m×0.033 m,

作者简介:张浩波(1965-),男,四川南部人,副教授,主要从事电子及电磁场研究.

① 收稿日期: 2017-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51505086);重庆市教委科技项目(KJ1601118);重庆文理学院校级项目(Y2015DQ34).

通信作者:任晓霞,讲师.

反应前的质量  $M_0 = 2.756 \times 10^{-4}$  kg. 反应后的镍片, 经清洗、干燥后, 其质量  $M = 6.116 \times 10^{-4}$  kg. 由此得 到单位面积上生成材料的质量  $\sigma = 3.3994 \times 10^{-5}$  kg.

#### 1.2 性能测试

利用 Quanta 250 扫描电镜对其进行 SEM 测试,以确定其形貌. 材料的充放电 CP 曲线的测试是在室 温(27 ℃)条件下,采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 型电化学工作站通过三电极测试系统完成 的. 将反应所得的以镍片为衬底的氢氧化镍样品剪成 0.01 m×0.01 m 的镍片作为测试电极,铂片电极 (0.01 m×0.01 m)为对电极,Hg/HgO 电极为参比电极,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液,用此测定样 品的恒电位测试充放电过程电流-时间(i - t)和不同充放电时间下的 CP 曲线.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 样品表征

样品的 SEM 图见图 1,图 1(a)为泡沫镍网,图 1(b)为低倍率下的生长形貌,图 1(c)为高倍率下反应 得到的氢氧化镍材料形貌.通过 SEM 图,可知道合成的氢氧化镍均匀性较好,颗粒为片形.



(a) 泡沫镍网

(b) 低倍率生长形貌

#### (c) 高倍率生长形貌

#### 图 1 泡沫镍和氢氧化镍材料 SEM 图

#### 2.2 性能测试与分析

2.2.1 比电容和等效串联电阻R。

图 2 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),其中图 2(a)电流为 0.1 A,图 2(b) 电流为 0.11 A,图 2(c)电流为 0.12 A,图 2(d)电流为 0.14 A.

将由 CP 曲线得到的不同充放电电流 I 情况下的放电时间  $\Delta t$ 、电位窗口  $\Delta U$ 、瞬间电位变化差  $\Delta \phi$  的数据以及单位面积样品质量  $\sigma$  代入公式:

$$C = \frac{I\Delta t}{\sigma\Delta U} \qquad R_s = \frac{\Delta\phi}{2I} \tag{1}$$

求出比电容 C 和等效串联电阻  $R_s$ ,其结果见表 1.由表 1 的数据得到材料的比电容 C 和等效串联电阻  $R_s$ , 进而求得它们的平均值  $\overline{C}$ =364.290 F/g,  $\overline{R_s}$ =0.64 87 Ω 以及相对误差  $\delta(C)$ =7.01%,  $\delta(R)$ =3.92%.

I/A	$\Delta t / s$	$\Delta U/\mathrm{V}$	$C/(\mathbf{F} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	$\Delta \phi / \mathrm{V}$	$R_{ m  s}/\Omega$
0.10	87.5	0.6	393.622	0.130 0	0.650 0
0.11	78.0	0.6	385.974	0.139 9	0.636 9
0.12	70.0	0.6	350.464	0.157 9	0.657 9
0.14	56	0.6	327.100	0.182 0	0.650 0

表 1 不同电流下的  $\Delta t$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta \phi$  和 C 以及 R<sub>s</sub>

由此看出:本研究所制得的氢氧化镍电极材料的比容量平均值为 364.290 F/g,比文献[11]用电化学 阴极沉积法得到的比容量 240 F/g 和文献[14]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 110~133 F/g 都大得多,它的等效串联电阻随充电电流的变化很小.



图 2 不同充放电电流情况下材料的 CP 曲线

2.2.2 充电电流强度随充电时间的变化

图 3 给出的面积为 0.01 m×0.01 m 的附着氢氧 化镍的反应极的充电电流强度随充电时间  $K_2$  的变化 表明:开始充电时,电流强度随充电时间的增长而迅 速增大,当充电一段时间(如  $t_1 = 23$  s)后,电流强度 趋于最大值(即充满电时的电流值) $I_0$ .由实验曲线, 得到最大电流  $I_0 = 5.89 \times 10^{-6}$  A.

设任一时刻 t 的电流为 I(t),则  $\Delta I = I_0 - I(t)$ 为未充满的电流值.由实验曲线可将充电电流用下式 模拟:

$$I(t) = \begin{cases} I_0 (1 - e^{-\lambda t}) & t < t_1 \\ 0 & t > t_1 \end{cases}$$
(2)



式中的 $\lambda$ 称为衰减常数,它与 $t_m$ 的关系为 $t_m = \ln\left(\frac{2}{\lambda}\right)$ .由实验曲线得到的 $t_m$ 值,求得 $\lambda = 0.221$  s<sup>-1</sup>· $\lambda$ 和 $t_m$ 与材料的组成等有关,可从理论上求得.

(2)式的宏观理论解释可从能量守恒予以说明,具体见文献[12].下面从物理化学角度,用速度反应理 论探讨衰减常数 λ 与材料等的关系<sup>[15]</sup>.在材料充电或放电过程中,组成材料的粒子发生化学反应,粒子数 的变化速度决定了电流的变化.将氯化镍为反应物(记为 S),以尿素为诱导物(记为 E),两者结合,生成诱 导物一反应物复合体(ES);反应后转变为生成物氢氧化镍(记为 P),反应过程为 S+E 到 ES 到 P.设单位 体积中反应物、生成物、诱导物一反应物复合体的分子数分别为  $X_s, X_P, X_{ES}$ ,诱导物的供给速度为  $\beta_E$ , 生成物的排出速度为  $\beta_P$ ,第一阶段反应的逆向和正向反应常数分别为  $K_{-1}, K^1$ ,第二阶段反应的正向反应 常数为  $K_2$ ,则在充电过程中,各分子数随充电时间的变化满足方程组<sup>[14]</sup>:

$$\frac{dX_{E}}{dt} = \beta_{E} + K_{-1}X_{ES} - K_{-1}X_{E}X_{S}$$

$$\frac{dX_{P}}{dt} = -\beta_{P} + K_{2}X_{ES}$$
(3)
$$\frac{dX_{ES}}{dt} = K_{1}X_{E}X_{S} - K_{-1}X_{ES} + K_{2}X_{ES}$$

由粒子数守恒和热力学第一定律,利用平衡态时能量耗散极小的条件,并注意到浓度不可能随时间增长而无限增大,可得到<sup>[12]</sup>:

$$X_{ES} = (X_{ES})_0 \exp\{-\left[K_2(K_{-1} + K_1)(\eta_P - \eta_S - RT\ln(X_E/X_P)\right]^{1/2}t\}$$
(4)

电流强度 I 与 X ES 成正比, 所以, 由于化学反应使电能转化为化学能造成电流强度的减小量为

$$\Delta I(t) = I_0 \exp\{-\left[K_2(K_{-1} + K_1)(\eta_P - \eta_S - RT \ln(X_E/X_P)\right]^{1/2}t\}$$
(5)

将(2)和(5)式比较,求得衰减常数  $\lambda$  和半衰期  $t_m = \ln\left(\frac{2}{\lambda}\right)$ 分别为:

$$\lambda = \{K_2(K_{-1} + K_1) [\eta_P - \eta_S - RT \ln(X_E / X_P] \}^{1/2}$$
(6)

$$t_m = \ln 2 \{ K_2 (K_{-1} + K_1) [\eta_P - \eta_S - RT \ln(X_E / X_P] \}^{1/2}$$
(7)

式中: R 为气体常数; 而  $\eta_P$  和  $\eta_s$  为生成物、诱导物的化学势. 它们与温度的关系为<sup>[14]</sup>

$$\eta_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i \tag{8}$$

这里  $g_i(T, p)$ 是在温度 T 和压强 p 不变条件下,增加1 mol 物质吉布斯函数的增加(近似等于焓的增加);  $x_i$  是物质的摩尔分数.反应常数  $K_i$  与温度 T 的关系遵从阿累乌斯(Arrhenius)方程<sup>[14]</sup>:

$$K_i = K_0 \exp(-E_{ai}/RT) \tag{9}$$

这里的  $K_0$  为常数,  $E_a$  为激活能. 由(2)-(9)式看出: 充电电流强度随充电时间的变化, 其半衰期、衰减常数与组成材料的化学势和温度有关: 衰减常数  $\lambda$  随着反应物和诱导物的化学势的差 $\Delta \eta$  的增大而增大, 几 乎与  $\Delta \eta$  的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比; 而半衰期  $t_m$  随着反应物和诱导物的化学势的差 $\Delta \eta$  的增大而减小, 几乎与  $\ln \Delta \eta$ 的负值成正比; 衰减常数  $\lambda$  随着温度升高而非线性增大, 但变化不大.

表 2 给出了本实验反应物(S),生成物(P)、诱导物(E)的质量  $m_i$ 、单位体积(1 m<sup>3</sup>)的分子数  $X_i$ 、摩尔分数  $x_i$ ,这里 i 分别代表 S, P 和 E;由文献[14]已知的数据可求得  $K_0 = 2.657.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ;由文献[15] 可得相应的激活能  $E_{ai}$ 和吉布斯函数增量  $g_i$ ;由(9)式得到反应常数  $K_j$ ,将它和反应温度 T = 300 K、气体常数 R = 8.31 J/(mol·K)一起代入(8)式求得化学势  $\eta_i$ .结果见表 2.

化合物	$m_i$ /	$X_i$	$x_i$	$E_{\it ai}$ /	$K_i$	$g_{i}/$	$oldsymbol{\eta}_i$ /
	g	(10 <sup>20</sup> )	$(10^{-2})$	eV	$(10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$(KJ \cdot mol^{-1})$	$(KJ \cdot mol^{-1})$
S	1.200	26.41 2	1.727	0.121 1	0.473 646	936 925.88	
P	0.049	3.183 7	0.181	0.112 7	6.827 8	964 941.93	
E	17.210	1 727.4	98.092	0.108 3	28.021		

表 2 反应物(S)、生成物(P)和诱导物(E)的有关数据

将表 2 中数据代入(6)、(7)式,求得衰减常数理论值  $\lambda'=0.262 \text{ s}^{-1}$ ,半衰期理论值  $t'_m=2.033 \text{ s}$ ,与 实测值误差为  $\delta\lambda=15.3\%$ ,  $\delta t'_m=32.3\%$ .

将理论得到的 λ'以及实测曲线模拟值分别代入(2)式,得到充电电流 *I*(*t*)随充电时间的变化(图 4), 图 4 中曲线 1 是理论结果,曲线 2 是模拟曲线,曲线 3 是实验曲线.由图 4 看出,理论曲线与实验曲线总体趋势一致. 按照电学理论,储存能量与任一时刻 t 的电压值 U<sub>t</sub> 的关系为<sup>[17]</sup>:

I

$$W = \frac{CU_t^2}{2}$$

而 $U_t$ 为:

$$U_t = U_0 + I\left(R_s + \frac{t}{C}\right) \tag{10}$$

式中: t 为充电时间;  $U_0$  为电容器充电时电压最小值(可取为零);  $R_s$  为纯电阻, 近似等于等效串联电阻的 平均值  $\overline{R_s}$ ; C 为材料的电容, 近似等于  $\overline{C}$ ; I 为充电电流强度.

将(2)式代入(10)式后,再代入W= $\frac{CU_t^2}{2}$ ,得到储存能量与充电时间和衰减常的关系为:

$$W = \frac{1}{2} C I_0^2 (1 - e^{-\lambda t})^2 \left( R_s + \frac{t}{C} \right)^2$$
(11)

将前面计算的 $\overline{C}$ , $\overline{R}_s$ , $I_0$ 以及实验值 $\lambda$ 和理论值 $\lambda'$ ,代入(11)式,得到面积为 0.01 m×0.01 m,质量为 3.399 4×10<sup>-2</sup> g的氢氧化镍,储存能量随充电时间变化的实验模拟曲线 1(图 5 中实线)和理论曲线 2 (图 5 中虚线).



由图 5 看出:氢氧化镍电极材料的储存能量随充电时间的增长而非线性地增大,开始变化较慢,当充电到 5 s 后则迅速增大,当充电到 25 s 后即达到极大值.

#### 3 结 论

本研究表明:氢氧化镍电极材料有较大的比容量,它的充电电流强度和储存能量均随充电时间的增长 而非线性增大,具体变化可分别用(2)式和(11)式表示.其充放电电流强度的衰减常数  $\lambda$  随着反应物和诱导 物的化学势的差  $\Delta \eta$  的增大而增大,几乎与  $\Delta \eta$  的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比;而半衰期  $t_m$  随着反应物和诱导物的化学 势的差的增大而减小,几乎与  $\ln \Delta \eta$  的负值成正比;衰减常数  $\lambda$  随着温度升高而非线性增大,但变化不大. 它们与组成材料的化学势和温度的具体关系由(6)、(7)式表式.理论与实验结果基本符合.

#### 参考文献:

- [1] YANG Jian-feng, ZHOU Zhen-tao. Charge-Discharge Performance of Zn-Ni Cell with Ni-Al Layered Double Hydroxides Cathode [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(2): 189-191.
- [2] JAYALAKSHMI M, M MOHAN RAO, KWANG-BUM KIM. Effect of Particle Size on the Electrochemical Capacitance of Ni(OH)<sub>2</sub> in Alkali Solutions [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2006, 1(6): 27-42.
- [3] LIU Xiao-hong, YU Lan. Preparation and Discharge Property of Nano-Scale Nickelhydroxide [J]. Chinese Battery Indus-

try, 2004, 6(3): 145-146.

- [4] WANG K, LI Li-wei, HAN M J. Repeated Immersion Method for Nickel Hydroxide and Electrochemical Performance
   [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2014, 38(3): 484-487.
- [5] CHEN Fei-biao, JIANG Wen-quan. Preparation and Characterization of New Type Nickel Hydroxide Cathode Material
   [J]. Journal of Analytical Science, 2009, 2(25): 148-152.
- [6] HU Bing-ling, QIN Xiao-yun. Fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoflakes Array on Ni Foam as a Binder-Free Electrode Material for High Performance Super-Capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2013, 107(10): 339-342.
- [7] YANG Yi-ming, YU Wei-ping. Effect of Cobalt Hydroxide Addition on Performance of Nickel Hydroxide as a Positive Material for Supercapacitor [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(5): 11-16.
- [8] 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, S18.
- [9] 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): 33-39.
- [10] СОЛДАТОВА Е Д. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТРИКРИТИЧЕСКИЁ ТОЧКИ ЖУРНАЛ [J]. ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1989, 63(2): 314-319.
- [11] 任晓霞,高君华,郑瑞伦. 氢氧化镍超级电容器电极材料电流变化规律研究 [J]. 人工晶体学报,2016,45(8): 2141-2146.
- [12] 周亚非, 伏春平, 郑瑞伦. 基于镍-氢氧化镍超级电容器电极电容性能研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(11): 108-112.
- [13] 汪志诚. 热力学·统计物理 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2013: 133-134.
- [14] 阚 伟,刘宇辉,朱明远.物理化学理论与应用研究 [M].北京:中国水利水电出版社,2014:75-79.
- [15]《实用化学手册》编写组.实用化学手册 [M].北京:科学出版社,2001:1-3.

# Study on the Storage Performance of a Super-Capacitor Ni(OH)<sub>2</sub> Electrode Material

## ZHANG Hao-bo<sup>1</sup>, REN Xiao-xia<sup>2</sup>, LIN Xin-you<sup>3</sup>

- 1. The Institute of Intelligent Manufacturing and Automobile, Chongqing Radio and TV University, Chongqing 400052, China;
- 2. School of Electrical and Electronic Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan Chongqing 402160, China;
- 3. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou Fujian 350116, China

**Abstract**: A nickel hydroxide electrode material for super-capacitors was prepared by the hydrothermal method. Based on the tests of its morphology and charge and discharge current, the authors of this paper analyzed the relationship of charging current strength and storage energy with the properties of the material and charging time according to the velocity response theory. The results showed that the charge current intensity and energy storage of the material increased nonlinearly with the increase of charging time and that the change was related to the chemical potentials of the reactant and the product and temperature. The theoretical results were proved to be consistent with the experimental results.

Key words: Ni(OH)<sub>2</sub> electrode material; charging current intensity; attenuation constant; storage performance; half-life