

载镍活性炭材料及复合型超级电容器

袁国辉^{1,2}, 王福平¹, 姜兆华²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001, ygh@hit.edu.cn; 2. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 为提高碳基电化学电容器的比电容和能量密度, 采用化学沉积法将少量镍氧化物沉积在活性炭上, 得到沉积镍氧化物的活性炭材料并以此材料做成复合电极用于混合型电化学电容器的正极. 研究显示, 沉积镍氧化物后, 碳材料的比表面积略有减小, 但孔径分布没有明显变化. 复合电极作为混合型电容器的正极时, 比电容达到 194.01 F/g, 比纯活性炭正极的 175 F/g 提高了 10.84%; 复合电极在 6 mol/L 的电解液中析氧电势为 0.296 V, 比纯活性炭电极的 0.220 V 高出 0.076 V, 因此, 具有较高的能量密度. 不同放电电流密度下的恒电流测试结果显示, 沉积镍氧化物活性炭复合电极的比电容值没有明显变化, 与纯活性炭电极一样表现出良好的功率特性. 采用沉积镍氧化物活性炭作为正极材料的复合型电容器, 在 6 mol/L 的 KOH 水溶液作为电解液时, 单体电容器的工作电压可以达到 1.2 V, 高于纯活性炭制备的双层型电容器 0.2 V. 充放电循环 10 000 次时, 复合型电容器的电容仅降低到初始电容的 90%. 上述结果表明, 在活性炭上沉积少量镍氧化物颗粒可以提高碳基电化学电容器的比电容和能量密度.

关键词: 电化学电容器; 活性炭; 镍氧化物; 复合电极材料

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)02-0254-05

Activated carbon capacitor materials loaded with nickel oxide and the hybrid capacitor

YUAN Guo-hui^{1,2}, WANG Fu-ping¹, JIANG Zhao-hua²

(1. Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellow, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, ygh@hit.edu.cn; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In order to enhance the specific capacitance and energy density of carbon-based supercapacitor, some particles of nickel oxide were loaded into activated carbon. A hybrid type electrochemical capacitor was made and tested, in which the activated-carbon loaded with nickel oxide was used as anode material and activated-carbon was used as cathode material. Results show that the BET surface area of the activated-carbon decreases due to the deposition of nickel oxide, but no obvious change is found in the pore size distribution. The specific capacitance of the capacitor is increased from 175.40 F/g to 194.01 F/g. The potential of oxygen evolution on the composite material electrode reaches 0.296 V, and it is 0.076 V higher than that on the pure activated-carbon electrode, which indicates that the hybrid capacitor has high energy density. Similar to the pure activated-carbon electrode, no obvious change appears on the specific capacitances of the composite material electrode at various discharge currents and the composite material electrode exhibits good power characteristics. The operation voltage of the hybrid capacitor is 1.2 V in the electrolyte of 6 mol/L KOH solution, which is 0.2 V higher than that of double-layer capacitor made of activated carbon. It is concluded that the specific capacitance and energy density of carbon-based supercapacitor can be enhanced by loading some nanometer-scale particles of nickel oxide into activated carbon.

Key words: electrochemical capacitor; activated carbon; nickel oxide; composite electrode material

收稿日期: 2009-12-16.

基金项目: 黑龙江省攻关项目 (GC05A208).

作者简介: 袁国辉 (1962—), 男, 博士, 副教授;

王福平 (1954—), 男, 教授, 博士生导师;

姜兆华 (1956—), 男, 教授, 博士生导师.

电化学电容器 (简称“ECs”) 因其高功率密度和长寿命越来越受到关注^[1-2]. 但与传统的电池相比, 其能量密度较低. 目前, 已有许多提高电化

学电容器能量和功率密度的方法^[3-4]. 已经发现非晶态氧化钨是高功率和高能量密度电化学电容器有希望的材料^[5-6]. 尽管非晶态氧化钨具有高比电容、高电导率和良好的电化学可逆性的优点,但成本问题限制了这种电容器的广泛应用^[7]. Be-liakov 等^[8]引入了双层电容-准电容的复合电容器以提高能量密度. 与纯双层电容相比,该混合电容器的功率性能比较低,因为在正极一侧发生了氧化还原反应. Park^[9]等报告了采用 Ni(OH)₂/活性炭复合物作为正极材料代替碳材料制备 EDLC-准电容混合的电容器以提高比能量. 在他们的研究中,尽管该复合电极的比电容在低电流密度下达到 530 F/g,但随着放电电流密度的增加,其比电容却显著减小.

目前,对复合电极材料的研究多集中在电极的性能方面^[10-12],缺少对复合型电容器整体性能的研究和寿命评价. 本文采用沉积了少量镍氧化物的活性炭(简称“复合电极材料”)作为电容器的正极材料以提高比容量,探讨该材料制备的复合电极作为正极所制电容器的能量密度和功率性能.

1 实 验

本实验使用的活性炭(简称 AC)比表面积为 1 332 m²/g,在进行后续实验前,用 98% 的浓硫酸和 10% 的稀硝酸依次将活性炭在沸水浴中分别处理 1 h 和 4 h,在 120 ℃ 下烘干后装瓶待用.

1.1 镍氧化物在活性炭上的沉积

称取 3 g 按上述过程处理后的活性炭,悬浮到 30 mL 质量浓度为 2% 的 Ni(NO₃)₂ 溶液中,超声震荡 4 h. 将过滤后的活性炭置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,用超声波搅拌 30 min 以使镍离子转化为氢氧化物. 用水清洗后过滤,使滤液的 pH 值达到 8. 将得到的复合电极材料在 120 ℃ 下干燥.

1.2 研究电极的制备

将碳材料(纯活性炭或复合电极材料)单独与胶体石墨混合均匀,加入 CMC 水溶液和 PTFE 乳液作为胶粘剂制成膏,再涂在发泡镍集流体内. 120 ℃ 下干燥后,在压延机上压成 20 mm × 15 mm × 0.8 mm 的电极片. 电极的组成(质量分数)为碳材料 80%、石墨 10%、CMC2.5% 和 PTFE7.5%.

1.3 电解液、参比电极和辅助电极

所有实验采用的电解液都是 6 mol/L 的 KOH 水溶液,实验温度为 (298 ± 1) K. 所有的电势值都是相对于采用同浓度 KOH 溶液的 HgO/Hg 参比

电极. 纯活性炭粉作为辅助电极的电极材料.

1.4 测试装置和测试仪器

循环伏安(简称 CV)测试使用计算机控制的恒电势仪(EG&G273A)在三电极密封电解池中进行测量. 恒电流充放电测试采用新威 BTS 电池性能测试仪,电机性能在单体模拟电容器中进行,该单体电容器的构造为充满电解液的聚丙烯膜夹在阴极和阳极之间. 复合电容器采用沉积镍氧化物的活性炭粉为正极材料,纯活性炭作为负极材料,正负极容量比为 1:1.1,正极限容. BET 比表面积采用美国麦克仪器(micromeritics)公司生产的 2010 型全自动快速比表面积及孔径体积分析仪,镍沉积量采用美国 PE 公司生产的 AAanalyst 100 型原子吸收光谱仪测定. SEM 测试在日本 HITA-CHI 产 S-570 型扫描电子显微镜上进行.

2 结果与讨论

2.1 沉积镍氧化物对活性炭材料比表面积和孔径分布的影响

图 1 为纯活性炭和沉积镍氧化物活性炭材料的 H-K 微孔孔径分布和 BJH 介孔孔径分布与孔体积的关系,其中复合电极材料中镍的沉积量为 4.3% (质量分数). 可以看出,随着镍氧化物的载入,微孔的孔径分布曲线轮廓并没有发生明显的

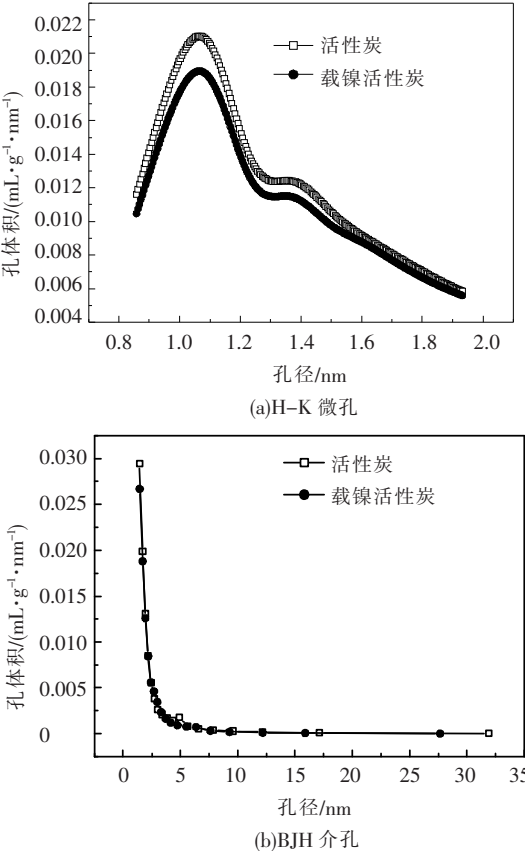


图 1 孔径分布与孔体积关系

变化,但孔体积却变小了;而介孔孔径分布则没有明显的变化,表明镍氧化物的载入仅对微孔有影响.总体上与表 1 中比表面积、孔径分布和孔容量的减小是一致的.

2.2 沉积镍氧化物对活性炭材料电化学性能的影响

图 2 为复合电极材料所制电极与纯活性炭电极的循环伏安曲线.在进行循环伏安测试之前,实验电极分别用恒电流充放电的方法进行了活化.图中的实线为复合材料电极的循环伏安结果.可以看出,复合电极的曲线轮廓类似于纯活性炭电

极,没有见到 Park 等^[8]在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /活性炭复合物正极上观察到的氧化还原峰,说明该电极还是以双层电容为主,这可能与活性炭中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 较小的沉积量有关.由图 2 还可以看出,复合电极的析氧电势为 0.296 V,比纯活性炭电极的 0.220 V 高出 0.076 V.通过将 CV 曲线积分,可以得到两种电极的比电容,见表 1.可以看出,沉积少量镍后,材料比表面积从 $1\,332.1\text{ m}^2/\text{g}$ 减小到 $1\,232.4\text{ m}^2/\text{g}$,而比电容则从 175 F/g 增加到 194.01 F/g ,增加了 10.84%.尽管碳材料的比表面积减小,比电容却有提高,这可以归因于镍氧化物的载入.

表 1 沉积镍前后活性炭材料的比电容和 BET 比表面积

试样	载镍量 %	BET 比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 nm	孔体积 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	比电容 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	比电容增量 %
活性炭	0	1 332.1	2.24	0.559 4	175.40	—
载镍活性炭	4.3	1 232.4	2.20	0.508 3	194.01	10.84

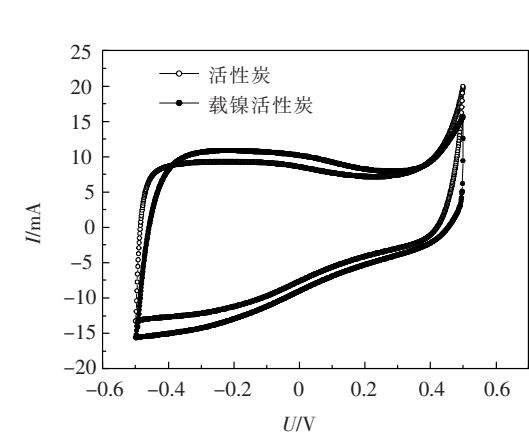


图 2 恒电流充放电活化后电极的循环伏安曲线

图 3 为单体模拟电容器正极在 20 mA 的恒电流时的充放电曲线.其中模拟电容器的正极分别采用载镍活性炭和纯活性炭,负极均为活性炭,正极限容.可以看出,载镍活性炭制备的正极放电曲线基本上是线性变化的.与图中的活性炭正极相比,放电曲线并未呈现完美的线性.这可能是因为沉积镍氧化物的活性炭电极上发生了非线性的氧化还原过程.

图 3 中的复合电极工作电势已达到 0.3 V,没有见到电极有明显的析气现象和损坏,比图中活性炭电极的 0.25 V(已弯曲,有气体析出)高 0.05 V.这表明,作为电容器的正极材料,采用载镍活性炭的复合电极的工作电势高于活性炭电极,相应的电容器也将会有较高的工作电压.根据公式 $E = 0.5 CV^2$,沉积镍氧化物活性炭复合电极/活性炭电容器的能量密度将高于活性炭/活性炭电容器.

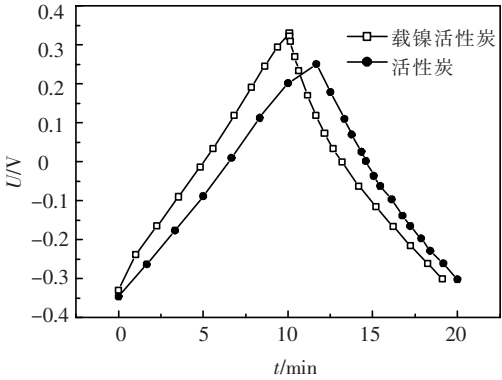


图 3 模拟电容器正极恒电流充放电曲线

表 2 的数据为复合电极与活性炭电极作为正极的电容值比较.电容通过恒电流充放电测试,并从等式 $C = I\Delta t/\Delta V$ 计算得到.可以看出,复合电极作为正极时比电容高于活性炭电极,这与表 1 的结果一致.当放电电流增大时,复合电极的比电容值没有明显减小,类似于活性炭电极.该混合型电容器与纯活性炭制备的电容器一样表现出良好的功率特性.上述结果不同于 Park 等^[8]在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /活性炭复合物电极得到的结果.

表 2 放电电流密度对沉积镍前后活性炭

试样	正极材料比电容的影响 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$			
	放电电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$			
	10	20	40	80
活性炭	185.55	184.66	183.97	182.62
载镍活性炭	196.71	194.02	191.87	191.34

2.3 复合型电化学电容器性能

图 4 所示为电容器的恒电流充放电曲线,其中正极材料分别为载镍活性炭和活性炭,负极均为活性炭,正负极容量比为 1:1.1,正极限容.可

以看出,载镍活性炭为正极制备的复合型电容器的充放电性能呈现出比较好的线性. 当充电电压接近和达到 1.2 V 时,没有观察到因析气而可能导致的弯曲现象. 而正负极均采用纯活性炭的双层型电容器的充电部分在电压接近 1.0 V 时出现了弯曲的现象,表明已经发生了析气. 由于上述电容器均为正极限容,因此,该析气现象应该发生在正极. 这与图 3 所示的正极恒电流充放电研究结果一致. 说明复合材料作为电容器的正极提高了电容器的工作电压. 根据公式 $E = 0.5 CV^2$,在同样的放电电容下,采用复合正极材料可以有效提高超级电容器的能量密度.

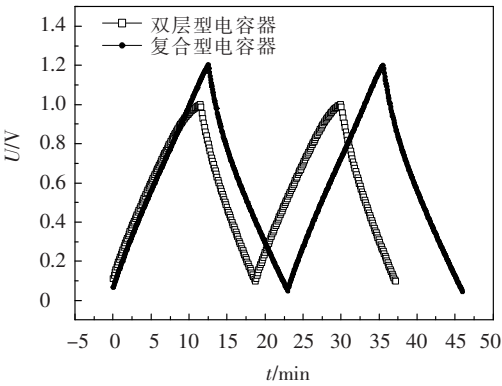


图 4 超级电容器充放电曲线

在图 5 所示的循环寿命测试中,随着循环次数的增加,复合型电容器的电容呈稳定降低的趋势,当循环到 10 000 次时,电容器的电容降低到初始电容的 90%. 说明镍氧化物的加入并没有显著降低复合型电容器的循环寿命.

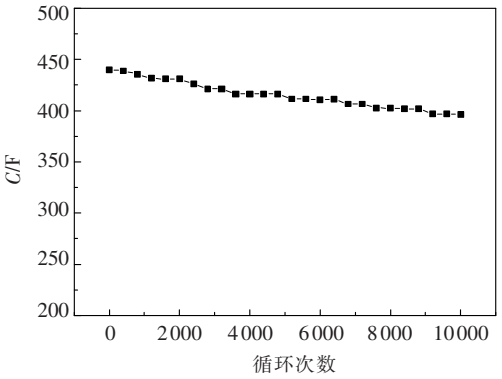


图 5 混合型电容器的电容随循环次数的变化

2.4 电极表面的 SEM 测试

图 6 为活性炭电极和复合电极表面放大倍率为 25 的 SEM 照片. 可以看出,经过 20 个周期的恒电流充放电循环后,图 6(a)中的活性炭电极表面出现了许多裂纹. 出现这种情况的原因是,一方面电极浸入电解液后可能会出现一定程度的膨胀,另一方面可能是电极充电到较高的电势时,出

现少量析气而扩大裂纹. 与活性炭电极类似,图 6 (b)中的载镍活性炭复合电极也出现了裂纹的现象,但比活性炭电极严重. 除裂纹外,电极表面还出现了多处缺损的现象. 产生这种现象的原因可能是充放电循环时,伴随镍氧化物发生法拉第反应时的相变会引起电极的膨胀,加剧掉粉现象. 除掉粉导致的容量损失外,还可能会降低电极的寿命.

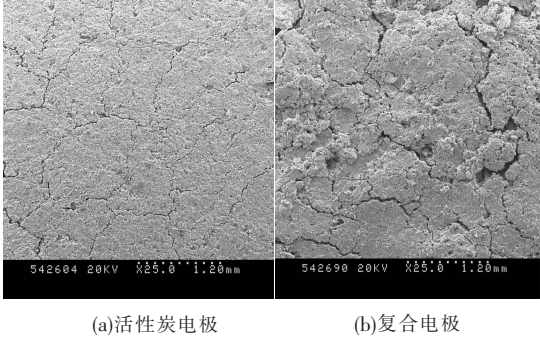


图 6 恒电流活化前后活性炭电极表面的 SEM 图

3 结 论

1) 采用化学沉积法将少量镍氧化物沉积在活性炭上后,碳材料的比表面积略有减小,但孔径分布没有明显变化. 以此复合电极作为电化学电容器的正极,比电容则从 175 F/g 增加到 194.01 F/g,增加了 10.84%,析氧电势从 0.220 V 增大到 0.296 V.

2) 复合电极的工作电压高于活性炭电极,因此,其具有较高的能量密度.

3) 不同放电电流密度下电极的恒电流测试结果显示,沉积镍氧化物活性炭复合电极的比电容值没有明显变化,类似于活性炭电极. 说明该复合电极与活性炭电极一样表现出良好的功率特性.

4) 电容器的测试结果表明,采用沉积镍氧化物活性炭作为正极材料的复合型电容器,在 6 mol/L 的 KOH 水溶液作为电解液时,单体电容器的工作电压可以达到 1.2 V,高于纯活性炭制备的双层型电容器 0.2 V. 充放电循环 10 000 次时,电容器的电容仅降低到初始电容的 90%. 尽管 SEM 结果显示沉积镍氧化物可能加剧复合电极的膨胀.

参考文献:

[1] CONWAY B E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical energy storage [J]. J Electrochem So, 1991, 138(6): 1539 – 1548.

- [2] 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.
- [3] WANG Jun, YOU Jia, LI Zhanshuang, *et al.* Capacitance performance of porous nickel electrode modified with Co/Al hydrotalcite [J]. *J Electroanalytical Chemistry*, 2008, 624: 241 – 244.
- [4] PATAKE V D, JOSHI S S, LOKHANDE C D, *et al.* Electrodeposited porous and amorphous copper oxide film for application in supercapacitor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114: 6 – 9.
- [5] ZHENG J P, CYGAN P J, JOW T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142 (8): 2699 – 2703.
- [6] KIM H S, POPOV B N. Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method [J]. *J Power Sources*, 1994, 47: 89 – 107.
- [7] ZHANG Y, FENG H, WU X B, *et al.* Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4889 – 4899.
- [8] BELIAKOV A I, BRINTSEV A M. Development and application of combined capacitors: Double electric layer – pseudocapacity [C]//*Proceedings of the 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Devices*. Deerfield Beach, FL, 1997.
- [9] PARK J H, PARK O O, SHIN K H, *et al.* An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated – carbon composite electrode [J]. *Electrochemical and Solid – State Letters*, 2002, 5 (2): H7 – H10.
- [10] 陈野, 舒畅, 张春霞, 等. 氧化镍的合成及其超级电容性能 [J]. *应用化学*, 2007, 24 (8): 873 – 877.
- [11] FAN Z, CHEN J, CUI K. Preparation and capacitive properties of cobalt – nickel oxides/carbon nanotube composites [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2959 – 2965.
- [12] 曾俊, 刘亚菲, 胡中华, 等. NiO – 改性活性炭电极电化学电容器研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38 (1): 105 – 108.

(编辑 刘 彤)

(上接第 222 页)

- [6] KAYA D, YAGMUR E A, YIGIT K S, *et al.* Energy efficiency in pumps [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49 (1): 1662 – 1673.
- [7] WANG Z J, DONG L H, JIANG Y C, *et al.* Operation characteristics of variable speed circulation pumps in variable flow heat – supply systems [J]. *Proceedings of the Sixth International Conference on Cold Climate – Heating, Ventilating and Air – Conditioning (Cold Climate HVAC 2009)*. Sisimiut, Greenland, 2009.
- [8] RISHEL J B. Control of variable speed pumps for HVAC water systems [J]. *ASHRAE Transactions*, 2003, 109 (1): 380 – 389.
- [9] TILLACK L, RISHEL J B. Proper control of HVAC variable speed pumps [J]. *ASHRAE Journal*, 1998, 40 (11): 41 – 47.
- [10] HEGBERG R A. Converting constant speed by dronic pumping systems to variable speed pumping [J]. *ASHRAE Transaction*, 1991, 97 (1): 739 – 745.
- [11] 李苏泷. 一次泵系统冷水变流量节能控制研究 [J]. *暖通空调*, 2006, 36 (7): 72 – 75.
- [12] 周国兵, 张于峰, 王艳, 等. 供暖变流量水系统的调速水泵能耗分析 [J]. *流体机械*, 2003, 31 (9): 22 – 25.
- [13] 刘雄, 唐涤, 王珽. 压差控制阀在分户计量双管供热系统中的应用 [J]. *建筑热能通风空调*, 2003, 22 (2): 50 – 51.
- [14] 付祥钊. 流体输配管网 [M]. 2 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.
- [15] 董立华. 变流量供热系统运行调节研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.

(编辑 刘 彤)