

# Cu 掺杂的 NiO 的制备及其超级电容器性能

俞燕青<sup>1</sup>, 周益明<sup>1</sup>, 戴跃华<sup>1</sup>, 张黎<sup>1</sup>, 吴悦<sup>1</sup>, 唐亚文<sup>1</sup>, 陆天虹<sup>1, 2</sup>, 沈涛<sup>3</sup>

(1 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

(3 江苏海四达集团有限公司, 江苏 启东 226200)

[摘要] 采用低热固相反应法合成掺杂 Cu 的 Ni(OH)<sub>2</sub>, 将其在 300℃ 下热处理得到相应的 NiO. 电化学测试表明: 掺杂量为 n(Ni): n(Cu) = 100: 0.25 时, NiO 电极的比容量最高, 为 99~120 F/g. 具有良好的充放电性能, 而不掺杂的只有 83~111 F/g. 因此掺杂 Cu 有利于提高 NiO 的电化学性能.

[关键词] NiO, 铜掺杂, 超级电容器, 低热固相反应

[中图分类号] O614.81+3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)01-0057-04

## Preparation and its Supercapacitor Performance of Nickel Oxide Doped With Copper

Yu Yanqing<sup>1</sup>, Zhou Yiming<sup>1</sup>, Dai Yuehua<sup>1</sup>, Zhang Li<sup>1</sup>, Wu Yue<sup>1</sup>,  
Tang Yawen<sup>1</sup>, Lu Tianhong<sup>1, 2</sup>, Shen Tao<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(3. Jiangsu Hightstar Group Company, Qidong 226200, China)

**Abstract** Nickel hydroxide doped with and without Cu were synthesized by solid-state reaction at low-heating temperature. Then they were annealed in air at 300℃ to obtain nickel oxide. The electrochemical measurements showed that the better discharge capacity of NiO could be obtained when the mole ratio of Ni to Cu was 100: 0.25, with the specific capacitance around 99~120 F/g, and that of the undoped sample around only 83~111 F/g.

**Key words** nickel oxide, copper doped, supercapacitor, solid-state reaction at low-heating temperature

## 0 引言

超级电容器 (Electrochemical Capacitors) 是一种介于静电电容器和电池之间的新型储能元件<sup>[1]</sup>. 与传统的电容器相比, 超级电容器具有更高的比电容量, 可存储的比电容量为静电电容器的 10 倍以上; 与电池相比, 具有更高的比功率. 它在移动通讯、信息技术、工业领域、电动汽车、航空航天和国防科技等方面具有极其重要和广阔的应用前景<sup>[2-4]</sup>, 已成为人们竞相研究的热点.

超级电容器的电极材料包括碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物<sup>[5]</sup>. 金属氧化物基电容器目前研究最为成功的主要是 RuO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液体系, 但是, RuO<sub>2</sub> 价格昂贵, 不宜实现商品化. Conway 指出<sup>[11]</sup>, 一些廉价的金属氧化物如 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO 等有着与 RuO<sub>2</sub> 相似的功能, 而且它们的价格便宜, 所以近年来很受人们的关注. 本文通过低热固相反应分别合成了 Ni(OH)<sub>2</sub> 及掺杂 Cu 的 Ni(OH)<sub>2</sub>, 通过热处理得到 NiO 及掺杂 Cu 的 NiO, 并研究了它们的超级电容器性能.

收稿日期: 2005-09-28 修回日期: 2005-12-03

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (03KJB150056)、南京师范大学科研基金 (2005103XYY 1809) 资助项目.

作者简介: 俞燕青 (1981-), 硕士研究生, 主要从事过渡金属氧化物超级电容器的学习与研究. E-mail: sunhualin021@126.com

通讯联系人: 周益明 (1964-), 教授, 博士. 主要从事固相合成化学和化学电源的教学与研究. E-mail: zhou810@263.net

# 1 实验部分

## 1.1 试剂及仪器

硫酸镍 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯), 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ , 分析纯), 硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯), 活性炭, 聚四氟乙烯乳液 (10% PTFE).

粉末 X 射线衍射测量在日本生产的 Rigaku D MAX - rC 型衍射仪上进行, 测试条件为: Cu 靶、管压 40 kV、管流 100mA、狭缝  $1^\circ$ 、扫速  $5^\circ/\text{min}$ 、石墨单色器滤波、 $2\theta$  角度扫描范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ .

使用德国耐弛仪器制造有限公司 ZRY - 1 型综合热分析仪进行样品的热稳定性测试, 测试氛围为静态空气,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作参比, 升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 1.2 样品的合成

在室温下, 用  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  通过固相反应制备  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体. 按  $n(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2$  称取一定量的两种固体, 在研钵中充分混合研磨, 混合物颜色由淡绿色变为深绿色, 移入试管中, 在  $60^\circ\text{C}$  下油浴加热反应 10 h, 再用蒸馏水、二次水反复洗涤, 样品干燥 12 h 得到  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粉体. 将制得的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  置于马弗炉中  $300^\circ\text{C}$  恒温灼烧 3 h 得到的 ND 记为 1# 样品.

按相同的方法, 在室温下, 通过固相反应, 用  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  反应制备掺杂 Cu 的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  前驱体, 其中  $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu}) = 100 : 0.1, 100 : 0.25, 100 : 0.5, 100 : 1$ , 分别记为 2#、3#、4#、5# 样品.

此外, 我们还采用低热固相反应法, 用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NaOH}$  反应一步合成了  $\text{CuO}$ <sup>[6]</sup>.

## 1.3 电化学性能测试

### 1.3.1 电极的制备

将制得的样品 (包括纯  $\text{CuO}$ )、活性炭、PTFE 按质量比为 75 : 20 : 5 的比例混合, 加入适量乙醇, 混合均匀, 涂于多孔泡沫镍基底上,  $60^\circ\text{C}$  烘干. 电极在  $85^\circ\text{C}$ 、20 MPa 的压力下压成薄片, 作为研究电极.

### 1.3.2 循环伏安与恒流充放电测试

将上面制得的电极作为研究电极, 泡沫镍为辅助电极,  $\text{HgO}/\text{Hg}$  (6 mol/L KOH) 为参比电极, 以 6 mol/L KOH 为电解液, 平衡 20 h.

循环伏安测试及恒流充放电测试均采用上海辰华仪器公司 CH 1660b 电化学工作站, 在  $-0.2 \sim 0.4\text{ V}$  电位范围内, 以  $5\text{ mV}/\text{s}$  的扫描速度对电极作循环伏安测试; 在  $-0.2 \sim 0.4\text{ V}$  电位范围内, 采用恒电流 200 mA/g 充放电.

# 2 结果与讨论

## 2.1 前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 TG 分析及热处理温度的选择

图 1 是前驱体  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的 TG 曲线. 由图可以看出,  $30^\circ\text{C}$  到  $200^\circ\text{C}$  为第 1 个失重台阶, 样品质量减少了 11.8%, 这是失去结晶水和吸附水的过程. 第 2 个失重台阶为  $250^\circ\text{C}$  到  $470^\circ\text{C}$ , 样品质量又减少了 14%, 是  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  分解并生成 ND 的过程.

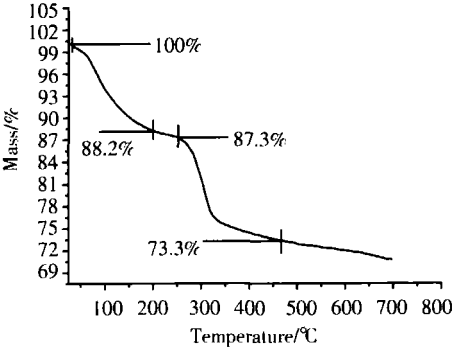


图 1  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的 TG 曲线  
Fig.1 TG curve of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

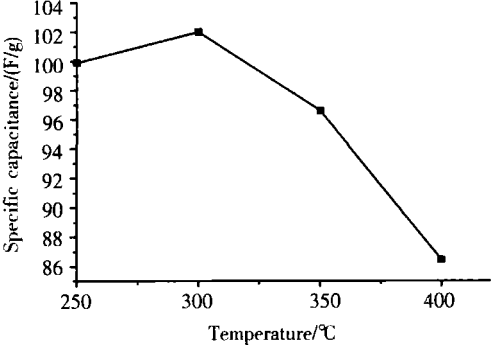


图 2 热处理温度对比容量的影响  
Fig.2 Effect of annealing temperature on the specific capacitance

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  经不同温度热处理后所得的比容量 (充放 200 次的平均值) 曲线如图 2 所示. 当热处理温度在  $250^\circ\text{C}$  时, 由于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  分解不完全, 没有完全转化为  $\text{NiO}$ . 当处理温度高于  $300^\circ\text{C}$  时, 已完全转化为  $\text{NiO}$ , 但随着温度的升高,  $\text{NiO}$  烧结成块的程度增加, 比表面积减小, 因而比容量降低. 所以选择  $300^\circ\text{C}$  作为热处理温度是最佳的.

## 2.2 XRD 分析

图 3 为所合成的样品的 XRD 图. 由 XRD 图可知, 两样品在  $2\theta$  分别为  $37^\circ$ 、 $43^\circ$ 、 $63^\circ$  处出现清晰的  $\text{NiO}$  相的特征衍射峰, 对照标准谱图 JCPDS (4-0835) 可知制得的  $\text{NiO}$  为立方相. 另外, 对比两样品的 XRD 图, 峰的位置相同, 只是峰强度稍有变化, 说明 Cu 的掺入并没有改变  $\text{NiO}$  的晶型.

## 2.3 电化学测试分析

### 2.3.1 CuO 的电化学测试

图 4 图 5 分别为  $\text{CuO}$  电极的循环伏安图和充放电测试结果. 由图可知, 纯的  $\text{CuO}$  也具有电容特性, 但其比容量很小, 大约为  $12\text{F/g}$  而且其循环伏安曲线方型特征差, 充放电曲线电压与时间的线性关系也较差. 这样的话, 我们有理由认为, 即使由于在  $\text{NiO}$  中掺杂  $\text{CuO}$  的量很少, 可能有未被 XRD 检测到的  $\text{CuO}$  独立晶相的存在, 但对比容量几乎没有影响.

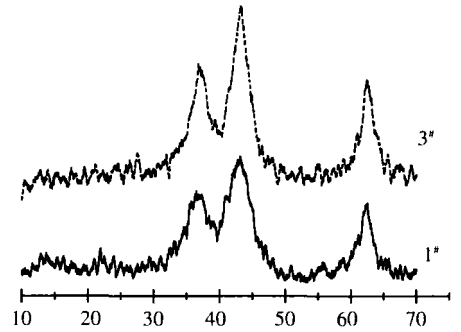


图 3  $\text{NiO}$  的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of sample 1# and 3#

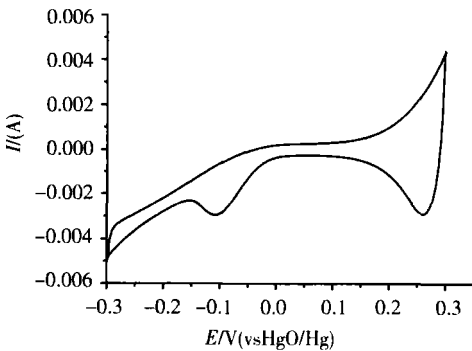


图 4  $\text{CuO}$  的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammogram of  $\text{CuO}$

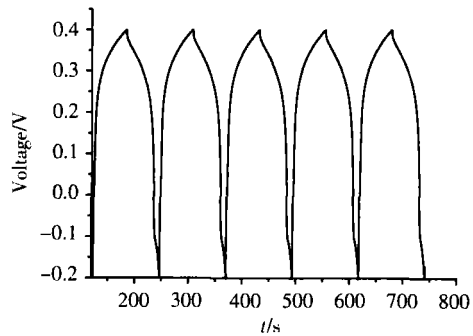


图 5  $\text{CuO}$  的充放电曲线

Fig.5 Charge-discharge curves of  $\text{CuO}$

### 2.3.2 $\text{NiO}$ 电极的循环伏安测试和恒电流充放电测试

图 6 所示为掺杂不同比例 Cu 的  $\text{NiO}$  在  $6\text{mol/L KOH}$  溶液中, 在  $-0.2 \sim 0.4\text{V}$  的电位范围内,  $5\text{mV/s}$  扫速下的循环伏安曲线. 可以看出, 未掺杂 Cu 和掺杂了一定比例的 Cu 后的  $\text{NiO}$  电极的循环伏安曲线形状相似, 其中曲线 3 掺杂比例为  $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu}) = 100 : 0.25$  的  $\text{NiO}$  电极的循环伏安曲线所围面积最大, 即氧化电流与还原电流的范围最大, 所以电极的电流响应值最大, 为  $-21.29\text{mA} \sim 23.65\text{mA}$ , 不掺的为  $-15.92\text{mA} \sim 18.71\text{mA}$  (曲线 1), 可推测此掺杂比例的  $\text{NiO}$  电极的比容量最高, 比不掺 Cu 的  $\text{NiO}$  高, 掺杂量为  $100 : 0.1$  的电极比容量与不掺的相差不大, 而掺杂量为  $100 : 0.5$   $100 : 1$  的电极比容量较不掺的下降了, 这与后面恒电流充放电测试得到的比容量大小是一致的. 同时, 循环伏安曲线也表明, 电流响应值与电位有关, 电位越高其响应值越大, 如果以循环伏安曲线来估算其比容, 即电位越高其比容也越大.

图 7 为  $3^\# \text{NiO}$  电极的充放电曲线. 充放电曲线的对称性分布说明电极反应具有良好的可逆性, 而电压与时间较好的线性关系说明电极材料具有典型的电容性能.

根据充放电曲线由公式 (1) 可以知道比容量的大小:

$$C_s = (I \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V) \quad (1)$$

其中:  $C_s$  为电极的比容量;  $m$  为电极上活性物质的质量;  $\Delta V$  为充放电电压范围值;  $I$  为充放电电流;  $\Delta t$  为充放电时间.

图 8 为掺杂不同比例 Cu 的  $\text{NiO}$ , 在  $-0.2 \sim 0.4\text{V}$  ( $\text{vs HgO/Hg}$ ) 电位范围内,  $200\text{mA/g}$  恒电流充放电下, 充放 200 次的放电比容量的比较. 由图可知,  $3^\#$  样品在循环 140 次后, 比容量明显比其他样品高; 200

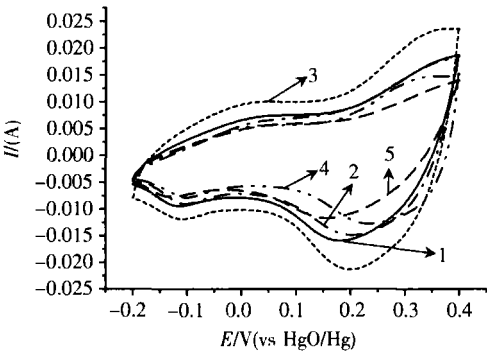


图 6 掺 Cu 的 NiO 的循环伏安曲线

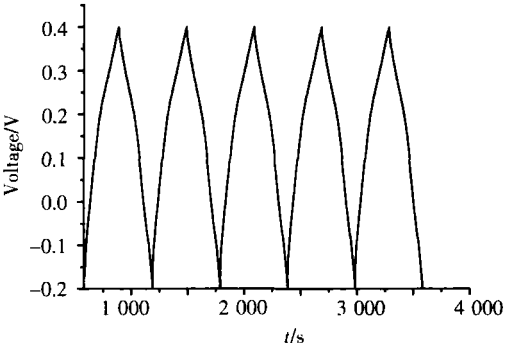


图 7 3# NiO 的充放电曲线

**Fig.6** Cyclic voltammograms of NiO doped with Cu

次循环中, 1#样品的比容量范围在 83~ 111 F/g 2#为 89 ~ 107 F/g 3#为 99~ 120 F/g 4#和 5#的比容量都低于 1#.说明掺杂量为 100: 0.25时, 能够提高比容量; 而再增加 Cu掺入量, 则比容量降低. 由于 CuO 自身的比容量很小, 且掺杂很少, 所以 CuO 作为活性物质对比容量的贡献可以不计. 其原因可能是由于部分杂质铜进入到 NiO 晶格中, 部分铜占据了镍的位置, 在 NiO 晶格中形成晶体缺陷, 扩大了赝电容电化学反应的准二维区域<sup>[7]</sup>, 使得电化学可逆性和电极材料的导电性增加, 提高了电极材料的电化学活性<sup>[8]</sup>, 从而使比容量得到提高; 也有可能 CuO 起到了催化作用. 但是, 过多的掺杂不仅减少了电极活性材料 NiO 的比例, 而且对电极活性材料起了包覆作用, 使活性物质减少, 从而影响电极的放电容量.

3 结论

- (1) 通过固相反应合成 Ni(OH)<sub>2</sub> 前躯体, 此方法合成的 Ni(OH)<sub>2</sub> 在热处理温度为 300℃时, 得到的 NiO 电极的比容量较高.
- (2) CuO 的掺入不影响样品的结构, CuO 虽具有电容特性, 但其比容量很小.
- (3) 当 Ni 与 Cu 的摩尔比为 100: 0.25 时, NiO 有较好的放电性能, 比容量范围在 99 F/g~ 120 F/g 而不掺的为 83 F/g~ 111 F/g

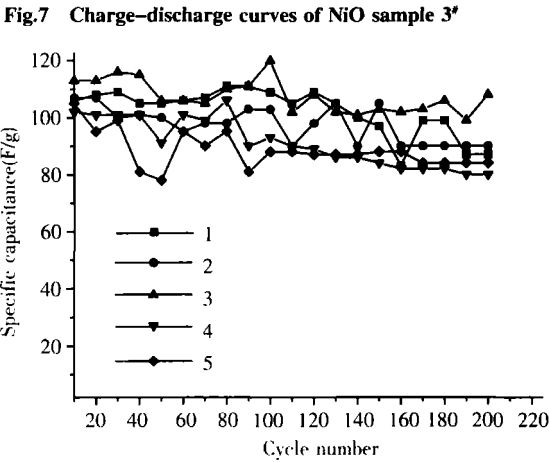


图 8 掺杂不同比例 Cu 的 NiO 的放电比容量曲线

**Fig.8** The curves of specific capacitance of Cu doped NiO in different ratio

[参考文献]

[1] Conway B E. Transition from supercapacitors to battery behavior in electrochemical energy storage[ J]. J Electrochemical Society, 1991, 138( 6): 1 539-1 548.

[2] Conway B E. Electrochemical Supercapacitors[M]. New York: Plenum Publishers, 1999: 40-43.

[3] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[ J]. Electrochim Acta, 2000, 45: 2 483-2 498.

[4] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology[ J]. J Power Sources, 2000, 91: 37-50.

[5] Takasu Y, Murakami Y. Design of oxide electrodes with large surface area[ J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 4 135-4 141.

[6] 贾殿赠, 俞建群, 夏熙. 一步室温固相化学反应法合成 CuO 纳米粉体[ J]. 科学通报, 1998, 43( 2): 172-174.

[7] 梁逵, 陈艾, 何莉. 热处理气氛及掺钴对 NiO 电极赝电容性能的影响[ J]. 电子元件与材料, 2001, 20( 1): 1-2.

[8] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, et al. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries[ J]. J Electrochem Soc, 1999, 146( 10): 3 606-3 612.

[责任编辑: 顾晓天]