

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0333-005

# 掺钇纳米 NiO 的制备及其超大电容性能研究

韩丹丹<sup>1</sup>, 陈野<sup>\*1</sup>, 张密林<sup>1</sup>, 舒畅<sup>1</sup>, 张春霞<sup>1</sup>, 徐鹏程<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工程大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 吉林化工学院, 吉林 吉林 132022)

**摘要:** 应用化学共沉淀法制备掺 Y 的纳米 NiO. XRD 分析表明, Y 的添加不改变 NiO 的晶体结构, 但晶粒尺寸有所减小. 利用恒流充放电、循环伏安和交流阻抗等测试方法对 Y-NiO 电极材料在  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中作电化学性能测试. 结果表明, 化学掺杂提高了电极的比容量, 当 NiO 与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的质量比为 1:0.1 时, 单电极放电比容量可达到  $363 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比纯氧化镍电极提高了 2.02 倍. 交流阻抗测试显示, Y 掺杂降低了电解液在电极中的扩散阻力, 提高了质子扩散能力, 从而表现了更好的电容性能.

**关键词:** 超大电容; 氧化镍; 钇; 掺杂

**中图分类号:** O 646; TM 911

**文献标识码:** A

超级电容器 (Supercapacitor), 又称电化学电容器, 是介于电池和静电电容器之间的一种新型储能元件<sup>[1]</sup>. 它具有比传统电容器更高的比能量, 比电池更高的比功率和更高的循环寿命<sup>[2]</sup>. 近年来, 人们对  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、NiO、CoO、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{SnO}_2$  等氧化物电极材料作了广泛的研究<sup>[3-7]</sup>. 氧化钇是目前研究最多, 性能最好的电化学电容器电极材料, 但其价格昂贵, 大大限制了它的应用, 而镍、锰等氧化物有着和氧化钇电容性能相近的性能, 且价格便宜、资源丰富, 倍受国内外研究人员的关注. 此外, 以 NiO 作正极材料的超级电容器也有报道<sup>[8-9]</sup>, 但氧化镍的品质直接影响电容器的性能, 因而, 目前的研究主要是借助优化制备条件 (如 pH 值、温度、碱度、反应物浓度等) 和改性处理 (如机械球磨、掺杂、表面处理等), 以期提高 NiO 的电化学性能<sup>[10-11]</sup>.

掺杂稀土氧化物已成为改善镍氧化物电化学性能的有效方法之一, 方法有机械混合、电化学共沉积和化学共沉淀法等<sup>[12-14]</sup>, 其中化学共沉淀法应用较广. 本文应用化学共沉淀法制备掺钇的纳米氧化镍, 并对其超大电容性能进行研究.

## 1 实验

### 1.1 试剂

六水合硝酸镍、碳酸钠、氧化钇、硝酸和聚乙二醇 (分子量 6000) 等均为分析纯, 石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 等均为化学纯.

### 1.2 氧化镍的制备

以  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碳酸钠作沉淀剂,  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸镍为镍源, 将氧化钇溶于硝酸中配成  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸钇溶液. 按不同比例各取硝酸镍和硝酸钇溶液置于三口烧瓶中混合均匀, 加入浓度为  $0.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的聚乙二醇水溶液作分散剂,  $50^\circ\text{C}$  水浴恒温, 缓慢滴加一定量的碳酸钠溶液, 滴加完毕后继续反应 3 h, 待陈化 12 h 后将沉淀物过滤洗涤,  $80^\circ\text{C}$  烘干. 研磨得其沉淀前驱体, 于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h 即得纳米氧化镍.

### 1.3 电极材料表征

样品的 XRD 测试使用 D/Max-A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), 铜靶 K 辐射, 波长  $0.15418 \text{ nm}$ , 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $20 \text{ mA}$ , 扫速  $0.1 (^\circ) \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描角度  $10^\circ \sim 85^\circ$ .

### 1.4 电化学性能测试

将 NiO、石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 乳

液按给定的质量比 (70 15 10 5)混合,加入适量乙醇,水浴加热使乙醇微沸破乳,搅拌均匀后,在泡沫镍上涂布成研究电极 (面积 1 cm<sup>2</sup>),以铂电极 (面积 4 cm<sup>2</sup>)为辅助电极,饱和甘汞电极 (SCE)为参比电极,5 mol · L<sup>-1</sup> KOH溶液为电解液,连接电解池和参比池的盐桥为饱和 KCl溶液,使用 In6eX 电化学工作站 (德国 ZAHNER Elektrik 公司)作循环伏安、交流阻抗和恒流充放电测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X射线衍射分析

图 1 为不同掺 Y 量 NiO 的 XRD 谱图。图中显示掺 Y 后的样品,其诸衍射峰位置 (37.3°、43.3° 和 62.9°)皆与纯氧化镍 (a) 的相同,表明该掺杂并不引起氧化镍晶型结构的改变,对比标准图谱 JCPDS (73-1523) 可知,该掺 Y 样品仍为 NiO 的立方相,但各衍射峰有所变宽,且晶粒尺寸随掺 Y 量的增加而减小,这是因为 Y 的加入会使沉淀物形成之始晶核数目增多,从而容易形成小晶粒的沉淀,随着掺 Y 量的增多,晶核数增加,晶粒尺寸进一步减小。从图 1 还可看出,衍射峰的强度随掺杂量的增加而下降,这意味着氧化镍的晶格产生了较多畸变,从而出现了更多的缺陷,也因此而有利于电解液离子进入活性物质的内部<sup>[15]</sup>,并提高氧化镍的导电性。

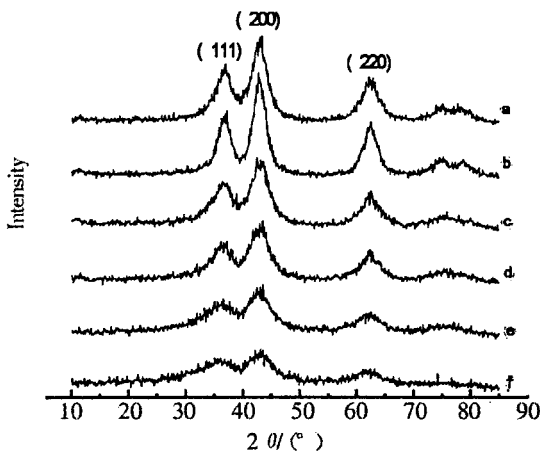


图 1 不同掺 Y 量 NiO 的 XRD 图谱  
 Fig 1 XRD patterns of the NiO with different yttrium-doped contents  
 Y/Nic ratio: a) 0, b) 0.01, c) 0.05, d) 0.1, e) 0.15, f) 0.2

### 2.2 电化学性能测试

#### 1) 循环伏安

图 2 示出含不同掺 Y 量的 NiO 在 5 mol · L<sup>-1</sup> KOH 电解液中的循环伏安曲线,扫速 10 mV · s<sup>-1</sup>。如图可见,在 0.05 ~ 0.4 V 电位区间内,各 I ~ E 曲线均出现成对的氧化还原峰,但峰的电位随掺杂量的不同而有所差别。

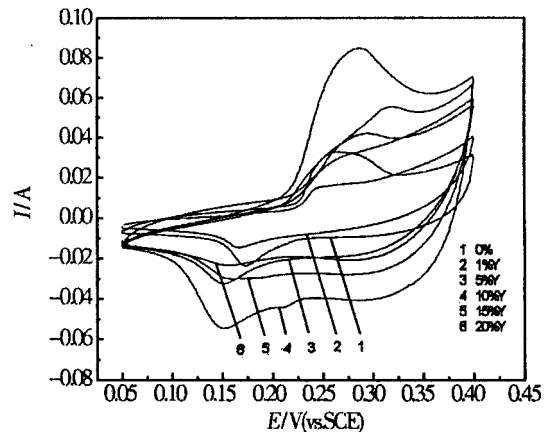
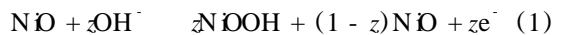


图 2 掺钇 NiO 电极的循环伏安曲线  
 Fig 2 Cyclic voltammograms of the Y-doped NiO electrode scan rate: 10 mV · s<sup>-1</sup>

Venkat<sup>[16]</sup>指出,碱性介质中氧化镍的电极反应可以用下式表示:



式中, NiO 的法拉第准电容特性是由 Ni<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup> ↔ Ni<sup>3+</sup> 之间的可逆氧化还原反应来实现的,即如图 2 可见,其中 0.30 V 左右出现的氧化峰和 0.15 V 左右出现的还原峰,分别对应于上述的氧化还原反应。此外掺 Y 后的氧化镍电极材料还在 0.21 V 附近出现一个很弱还原峰,这可能是由于该电极过程同时伴随 Y 的变价还原。

根据公式  $C = I/v$ , 将伏安电流除以扫速,即得对应的 C ~ E 曲线。图 3 示出掺 Y 量为 10% 的 NiO 电极的 C ~ E 变化曲线,如图可见,扫速越慢电极容量越大,这是因为法拉第氧化还原反应主要局限在晶格和晶界的边缘处,在慢扫速下,因离子的运动减慢,可使电极上的活性物质得以充分利用,从而表现出较好的电容性能。

#### 2) 交流阻抗

图 4 示出不同掺 Y 量的氧化镍电极的电化学阻抗谱,其高频区圆弧当代表镍电极电化学反应的

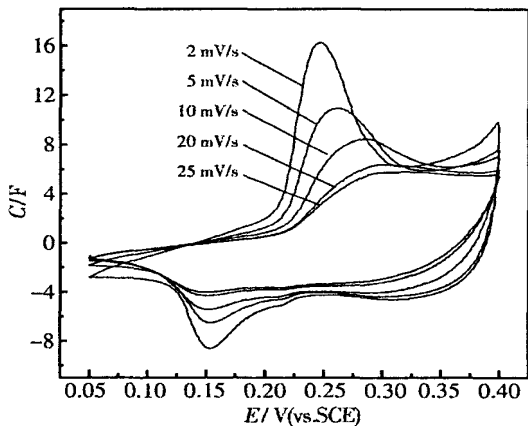


图 3 Y 含量为 10% 的 NiO 电极在不同扫描速率下的比电容变化曲线

Fig 3 C ~ E curves of the Y=NiO (10%) composite electrode with different scan rate

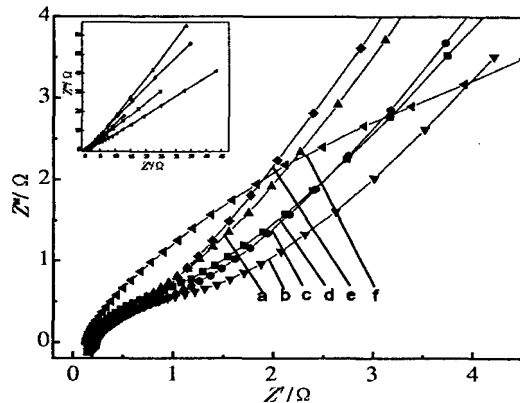


图 4 不同掺 Y 量的 NiO 交流阻抗曲线

Fig 4 The impedance curves of Y doped NiO  
Yttrium-doped content/% a) 20, b) 1, c) 5, d) 10, e) 15, f) 0

电容阻抗弧,而低频区的直线则对应于由质子扩散引起的 Warburg 阻抗.图中,掺 Y 后高频区阻抗圆弧弧度有所减小,表明掺 Y 有利于提高电极电荷传递速率,降低传荷电阻.在低频区,由电极的斜率可推知,斜率越大越接近纯电容,而掺 Y 后的电极,其斜率明显增大,这是因为 Y 进入到 NiO 的晶体结构,导致晶格常数变大,晶体中的通道扩张,从而增强了质子在晶体内部的扩散能力<sup>[17]</sup>.

### 3) 恒流充放电

图 5 是掺 Y 量为 10% 的 NiO 电极在不同电流下的充放电曲线.图中示出,工作电流越大,充放电速率越快.当恒流充放电电流从 5mA 升至 20mA 时

电极放电比容量由  $361.09 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  减至  $266.67 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这是由于大电流充放电时,电极上会因大量电解液离子的吸附而造成电极溶液界面处出现浓差极化,极化随充放电电流而增大,当液相离子的扩散成为控制步骤时,必然引起电极比容量的损失<sup>[18]</sup>.实验表明,在  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下,掺 Y 量为 10% 的氧化镍,其放电比容量是未掺杂时的 2.02 倍,原因即在掺 Y 之后的氧化镍电极,扩大了赝电容电化学反应的准二维区域,增加了  $\text{OH}^-$  进出 NiO 体相的自由度,提高了电化学反应速率和可逆性,从而提高了该电极的比容量<sup>[19]</sup>.

## 3 结 论

应用化学共沉淀法制备的掺钇纳米氧化镍,不

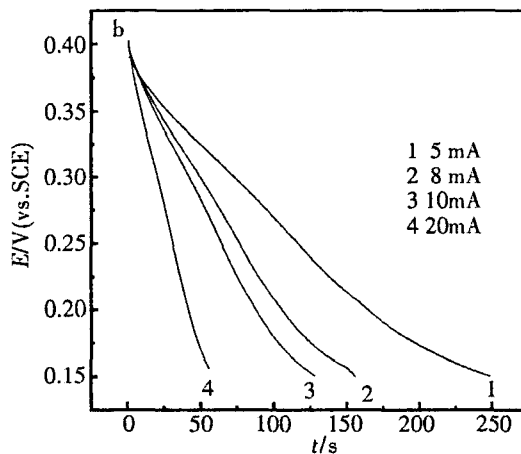
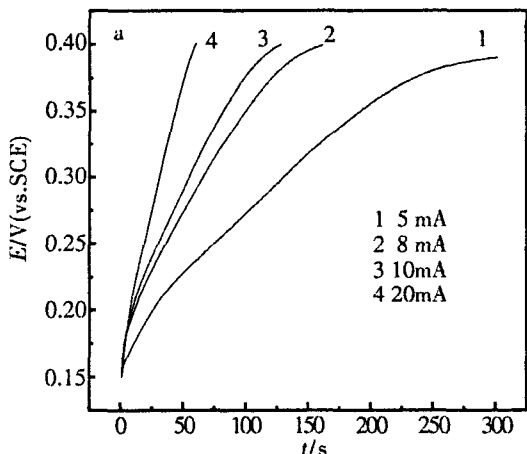


图 5 不同工作电流下 Y-NiO (0.1) 电极的充电 (a) 和放电 (b) 曲线

Fig 5 Charge (a) and discharge (b) curves of the Y-NiO (10%) composite electrode under different working currents

改变 NiO 的晶型,但在晶格中出现了缺陷,当掺 Y 量为 10% 时,放电比容量是纯氧化镍电极的 2.02 倍,表明掺 Y 有利于提高超大容量电容器性能。

## 参考文献 (References):

- [1] Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138 (6): 1539 ~ 1548
- [2] Sarangpani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 1996, 143 (11): 3791 ~ 3796
- [3] Zhang Li (张莉), Song Jin-yan (宋金岩), Zou Ji-yan (邹积岩). RuO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O /AC composite electrode and properties of supercapacitors [J]. Journal of Inorganic Materials (in Chinese), 2005, 20 (3): 745 ~ 749
- [4] Winny Dong, Jeffrey S, Sakamoto Bruce Dumm. Electrochemical properties of vanadium oxide aerogels [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4 (1): 3 ~ 11.
- [5] Yoshikazu Kuzuoka, Wen Ching-ju, Junichiro Ootomo, et al. Characteristics of MnO<sub>x</sub> electrochemical capacitors with solid electrolyte (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>) operated at elevated temperature [J]. Solid State Ionics, 2004, 175 (4): 507 ~ 510
- [6] Anne C Co1, Liu Jing-bo, Irina Serebrennikova, et al. Structural and electrochemical studies of Co oxide films formed by the sol-gel technique [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40 (15): 4039 ~ 4052
- [7] Wang Chen-ching, Hu Chi-chang. Electrochemical and texture characterization of binary Ru-Sn oxides synthesized under mild hydrothermal conditions for supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (13): 2573 ~ 2581.
- [8] Zhang Fei-bao, Zhou Ying-ke, Li Hu-lin. Nanocrystalline NiO as an electrode material for electrochemical capacitor [J]. Material Chemistry and Physics 2004, 83 (2): 260 ~ 264.
- [9] Xing Wei, Li Feng, Yan Zi-feng, et al. Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide [J]. Journal of Power Sources, 2004, 134 (2): 324 ~ 330
- [10] Liu Sheng-feng (刘胜峰), Wu Chun-Yan (吴春艳), Han Xiao-Zhao (韩效钊). Preparation of nanoscale NiO powders by polymer-network gel process [J]. Journal of Inorganic Chemistry (in Chinese), 2003, 19 (6): 624 ~ 626
- [11] Li Xiang, Yu Deng, Yu Jin. Experimental study on synthesis of NiO nano particles [J]. Scripta Materialia, 2002, 47 (4): 219 ~ 224
- [12] Wang Xiao-feng (王晓峰), Ruan Dian-bo (阮殿波), Liang Ji (梁吉). Pseudocapacitive behavior of nickel oxide/carbon nanotubes composite prepared by cathodic deposition [J]. Journal of chemical Physics (in Chinese) 2005, 18 (3): 421 ~ 427.
- [13] Liu Xian-ming, Zhang Xing-guo. NiO-based composite electrode with Ru-O<sub>2</sub> for electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (2): 229 ~ 232
- [14] Zhang Chuan-fu, Zhan Jing, Wu Jian-jun, et al. Preparation of fibrous nickel oxide particles [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13 (6): 1440 ~ 1445.
- [15] Yu Dan-mei (余丹梅), Chen Chuang-guo (陈昌国), Zhou Shang-qi (周上祺). Modification study of nano-Ni(OH)<sub>2</sub> doped copper [J]. Battery (in Chinese), 2005, 35 (2): 102 ~ 104.
- [16] Venkat S, John W. Studies on the capacitance of nickel oxide film: effect of heating temperature and electrolyte concentration [J]. Journal of Electrochemical Society, 2000, 147 (3): 880 ~ 885.
- [17] Liu Xian-ming (刘献明), Zhang Xiao-gang (张校刚), Bao Shu-juan (包淑娟). Study on capacitance performance of MnO<sub>2</sub> electrodes chemically doped with Co<sup>3+</sup> [J]. Journal of Functional Materials and Devices (in Chinese), 2003, 9 (3): 267 ~ 271.
- [18] Chen Ye (陈野), Zhang Mi-lin (张密林), Han Ying (韩莹). Research on Supercapacitors with Lanthanum oxide-doping MnO<sub>2</sub> electrode [J]. Journal of Rare Metals (in Chinese), 2005, 29 (1): 30 ~ 33.
- [19] Zhang Xiao-gang (张校刚), Liu Xian-ming (刘献明), Bao Shu-juan (包淑娟). Doping of Ni ions on the electrochemical capacitance of CoAl layered double hydroxides [J]. Journal of Inorganic Chemistry (in Chinese), 2004, 20 (1): 94 ~ 99.

## Preparation and Supercapacitor Properties of Yttrium Doped NiO

HAN Dan-dan<sup>1</sup>, CHEN Ye<sup>\*1</sup>, ZHANG Mi-lin<sup>1</sup>,  
SHU Chang<sup>1</sup>, ZHANG Chun-xia<sup>1</sup>, XU Peng-cheng<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China,

2. Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China)

**Abstract:** Yttrium doped Nano-NiO were synthesized by chemical precipitation method. Characterization and performance of the samples were studied by X-ray diffraction, the results showed that the doping Yttrium did not change the crystal structure of NiO, but the size of crystalline grain was reduced. The electrochemical properties of the electrode materials were measured in the three electrode system. Electrochemical properties of NiO were researched by cyclic voltammetry, constant current charge/discharge and AC impedance methods. It could be seen that the chemical doping improved the specific capacitance and the utilization of active materials. When the weight ratio of NiO with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 1:0.1, the composite material had the best properties. The maximum discharge specific capacitance was 363 F g<sup>-1</sup> in the 5 mol · L<sup>-1</sup> KOH solution. The result of AC impedance showed that the doping could improve the electrochemical reversibility, reduce the resistance of cations transferred between the electrode and electrolyte which made the electrodes show the better capacitive behavior.

**Key words:** Supercapacitor, Nickel oxide, Yttrium, Doping