

超级离子电容器 C/NiO 复合气凝胶电极材料的研究

徐榕青¹, 李悦², 陈艾², 吴孟强², 陆海鹏²

(1. 西南电子设备研究所, 四川成都 610036; 2. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川成都 610054)

摘要: 以间苯二酚、甲醛、硝酸镍和无水碳酸钠为原料, 使用溶胶-凝胶法制备碳/氧化镍复合凝胶, 经 CO₂ 超临界干燥及 900 °C 炭化处理, 得到复合碳气凝胶, 电化学方法证明这种材料制备的电极具有典型的电容特性, 采用 1mol/L KOH 电解液构成电容器单元, 比电容量达 263F/g, 等效串联电阻小于 1 Ω。本文还对这种复合材料的结构形貌进行了探讨, 分析了其对电容器性能的影响。

关键词: 复合气凝胶; 超级电容器; 离子电容器; 氧化镍

中图分类号: TN6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2004) 08-1399-03

Research on C/NiO Composite Aerogel Electrode Materials for Super Ionistor

XU Rong-qing¹, LI Yue², CHEN Ai², WU Meng-qiang², LU Hai-peng²

(1. Southwestern Institute of Electronic Equipment, Chengdu, Sichuan 610036, China;

2. School of Micro and Solid-State electronics, University of Electronic Sci. & Tech. of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract: Synthesize the Carbon/nickel oxide compound aerogel with the raw material resorcin, formaldehyde, nickel nitrate and anhydrous sodium carbonate by sol-gel. It becomes aerogel electrode through supercritical drying from carbon dioxide and subsequent pyrolysis in the inert nitrogen atmosphere at 900 °C. This kind of electrode has typical capacitance properties, the specific capacitance is about 263F/g, and the equivalent series Resistance is less than 1 Ω by electrochemical testing. The structure topotaxy of the compound materials and its supercapacitor characters have been researched in this paper also.

Key words: compound aerogel; supercapacitor; ionistor; nickel oxide

1 引言

超级离子电容器(Super ionic capacitor)是一种新型储能器件,利用高比表面积电极材料与液体电解质间形成的双电层获得超比容值(理论值约达 1000 F/g)。国外上世纪 80 年代中期形成研发热潮,我组于 1987 年开始了相关课题的研究^[1]。该器件具有较高的比能量及比功率密度,质量轻,可多次充、放电等特点,因此可以用作计算机等电子系统的备用电源,工业设备中的闪光及点火装置,在高功率微波和激光武器以及电动汽车的混合电源(Battery capacitor hybrid system)等方面也有广泛的应用前景。目前,超级离子电容器电极材料的研究主要集中在活性炭、碳纳米管、过渡金属氧化物及有机导电聚合物等方面。我组在活性炭纤维及碳纳米管复合电极材料方面,曾进行过相关的研究^[2]。近年来,为进一步提高器件的能量密度和功率密度,国外提出在电极表面的二维或准二维空间电活性物质“欠电位沉积”的概念,由于产生高度的化学吸附/脱附或氧化/还原反应,从而得到了和充电电位相关的所谓“赝电容效应”(Pseudocapacitance effect),又使比容量增加 10~100 倍以上^[3]。其中以过渡金属氧化物-水合氧化钨作电极制成的

电容器,最高比容量可达 760F/g,但由于 RuO₂ 存在价格昂贵、等效串联电阻较大等方面问题,因此难以被推广应用^[4]。为了解决这难题,近年来过渡贱金属氧化物电极材料的研究,越来越受到国内外研究者的重视。

本文首次采用了贱金属 NiO 为原料,通过 sol-gel 法,并利用自制超临界干燥设备,获得复合碳气凝胶材料。该复合材料一方面以碳气凝胶作为电荷储存材料及镍离子载体,利用其超大比表面积使镍离子被更好地分散,赝电容效应得到充分发挥,从而使比电容值进一步提高;另一方面利用碳骨架自身的高电导率,使器件等效串联电阻大大降低。

2 试验

将 Ni(NO₃)₂·10H₂O 与间苯二酚,甲醛溶于乙二醇溶液中,用 Na₂CO₃ 为催化剂在 85 ±5 °C 的条件下进行恒温反应较长时间,生成复合湿凝胶。通过一定浓度三氟醋酸乙二醇溶液在 45 °C 进行交联老化反应,生成棕黄色不透明凝胶,然后与一定量的丙酮溶剂在室温下进行多次溶剂置换处理,之后在超临界干燥装置中用 CO₂ 进行超临界干燥处理制得复合气凝胶。将复合气凝胶置于管式炉中,在氮气保护下进行炭化处

理,制的复合碳气凝胶.

为了避免自然干燥过程中凝胶孔隙内表面张力所引起收缩和开裂,保留凝胶的纳米网络结构,采用超临界干燥工艺干燥试样.将凝胶放入超临界干燥器高压釜内,通入液态二氧化碳置换溶剂,数小时后再将超临界釜内的温度升高至设定温度,达到二氧化碳的超临界条件,最后缓慢放掉二氧化碳气体,获得具有连续网络结构的土黄色气凝胶.对气凝胶碳化时,以氩气作为保护气体,以 85 /h 速率升温到 900 ,保温 2 小时,缓慢降至室温后得到黑色粉末复合碳气凝胶.

采用 SEM 和 XRD 观察复合材料的型貌和结构,用红外光谱仪进行红外分析.

3 结果与讨论

3.1 复合碳气凝胶形貌分析

按本文方法制得的复合气凝胶的典型外观为土黄色轻质块状物,类腐木,机械强度差,易碎,体密度为 $126\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,比表面积为 $475\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.样品扫描电镜图(图 1)说明制得的复合气凝胶是一种由纳米级微粒组成的均匀低密度多孔固态网络结构.由于设备分辨率的限制,其微细颗粒表面纳米级微孔形貌未能被展现,但经中科院成都分院有机所通过液氮法所得到的孔径分布曲线(见图 2)分析证明,网孔主要($>90\%$)集中在 $2\sim 17\text{nm}$ 之间.

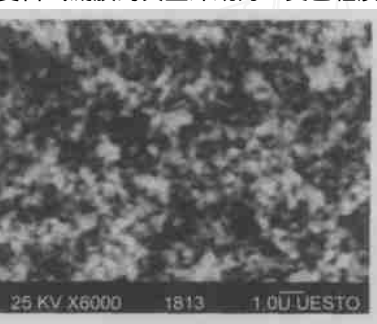


图 1 复合气凝胶扫描电镜图

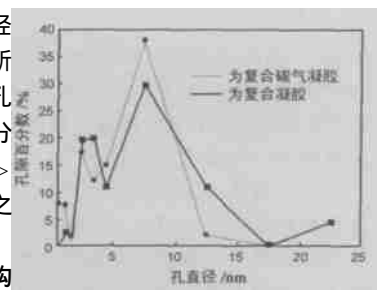


图 2 复合气凝胶碳化前后孔径分布曲线

3.2 复合碳气凝胶结构分析

经 900 炭化后所得的复合碳气凝胶的 X-ray 衍射谱如图 3 所示.从图中所见的两个峰位 ($25.42^\circ, 44.6^\circ$),正好对应石墨晶面间距值,说明有石墨相生成.石墨是一种良好的导电物质,从而有效降低等效串联电阻值.

由复合气凝胶红外谱(图 4)发现,图中 3444.67cm^{-1} 处的宽峰为样品吸附的水和苯环上的酚羟基, 2926.60cm^{-1} 和 2853.91cm^{-1} 为 CH_3 —和 CH_2 —的吸收峰, 3421.95cm^{-1} 出现的强峰为 HO—键伸展振动吸收产生的. 1611.16cm^{-1} 及 1475.79cm^{-1} 两处的明显峰值,为芳环 $\text{C}=\text{C}$ —键振动产生. $1020\sim 1310\text{cm}^{-1}$ 区间存在的多个峰值 ($1309.71, 1229.90, 1096.12$),为醚键的特征谱线,说明结构中存在 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 结构. 1384.39cm^{-1} 点的尖锐强峰表明聚合物中

有亚甲基存在. $884.57\text{cm}^{-1}, 675.96\text{cm}^{-1}$ 的两个较强峰,为芳烃的 1,2,4,5 位有取代基.由此表明该复合材料结构具有空间网络结构.除了羟基、苯环等有机键的特征峰外,并没有镍的有机键合峰值,说明其中镍元素主要是以无机产物存在.

同时由于经过高温烧结,镍将氧化生成氧化镍.从 X-ray 衍射图中也可看出,并没有氧化镍晶相的对应峰值出现,所以氧化镍是以非晶态形式吸附于凝胶网络表面上.这种结构将有效地改善以往在镍基板上沉积氧化镍所造成的结晶状况,提高了镍离子嵌入/脱出速度;通过成分分析发现,氧化镍的含量为 10% 左右时比容量即可达到 260F/g ,这相当于以往用纯氧化镍得到的结果;同时由于其良好的分散性及碳的优良导电性,解决了使用纯氧化镍作为电极造成等效串联电阻增大的缺陷,而碳也不仅作为一种载体,还可作为反应物,利用其高比表面积进行能量存储,最终大大提高活性物质的利用率和体积比电容量值^[5].

3.3 复合碳气凝胶电极电学性能测试

3.3.1 电容量测试 采用恒流充电法,对由复合气凝胶电极及 1mol/L KOH 电介质组装的超级电容器进行电容量测试,以确定该电极材料的电学特性.试验采用 DJS-292 型函数记录仪记录测试曲线,根据公式(1)计算电容器电容量

$$C = Q/V_c \quad (1)$$

$$C = It/V_c dt$$

当充电电流 I 为一定值,电容器电压由 $0 \sim V_c$ 时

$$C = It/V_c \quad (2)$$

式(2)中: I 为充电电流, V_c 为电容器两端电压, t 为电容器两端电压由 $0 \sim V_c$ 时所用时间.

用该法测得的比电容量 ($C_d = 263\text{F/g}$),与用 LCM-1 型超大容量测试仪(西安交大制作)测试结果 ($C_d = 270\text{F/g}$) 基本相符.采用高频 ($f = 1\text{kHz}$) 交流电流法进行等效串联电阻(ESR)测试, $\text{ESR} < 1$.

3.3.2 器件电容特性评估 将试验工作电极、甘汞电极、以及大面积的惰性辅助电极浸泡在 1mol/L NaOH 溶液中,形成三电极测试系统,所得循环伏安曲线如图 5 所示.从图中可以看出曲线具有较好的对称性,没有明显的氧化还原峰,表明复合碳气凝胶电极器件具有良好的电容特性.

用复合碳气凝胶作为电极,在电解池中进行恒电流充放电测试,由图 6 测量曲线可以看出,在充放电过程中,测试单元的电势基本随时间线性变化,进一步说明此种电极材料器

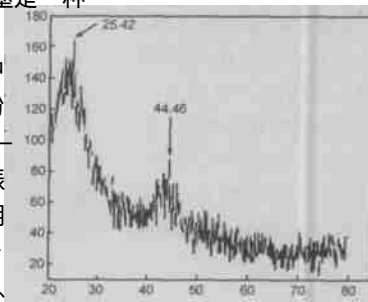


图 3 复合碳气凝胶 X-ray 衍射图谱

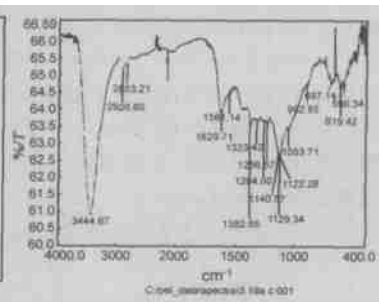


图 4 炭化后的复合碳气凝胶红外谱图

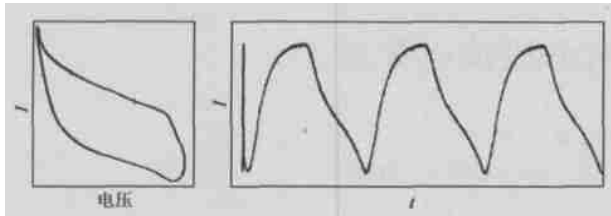


图 5 样品的循环伏安测试曲线

横轴为电压 (-0.23V ~ +0.426V)、纵轴为电流 (10mA/cm)

图 6 复合碳气凝胶电极恒流充放电曲线

横轴为时间 (0.25S/cm)、纵轴为电流 (0.25V/cm)

件具有电容特性。

3.3.3 器件泄漏电流及分解电压 超级电容的泄漏电流随电容量值增加而增大,此外主要取决于液体电解质和隔膜材料的电绝缘特性。由于其电容量值特别大,因此需在充电较长时间后读取漏电流值。本文参考美国军标《(Military specification)DDD-C29501》进行测试,即:

(1) 测试电压为工作电压 ($V = 2.0V$),电源波动 $< \pm 0.01V$;

(2) 充电时间: $t_1 = 30\text{min}$ (当 $C < 1.0F$ 时), $t_2 = 60\text{min}$ (当 $C > 1.0F$ 时)。

漏电流平均值: $I_{av} < 5\text{mA}$ 。

超级电容的分解电压值主要取决双电层耐压及电解质的分解特性,可从如图 7 所示曲线拐点所对应的电压值获得。测试结果为 $V_{dis} > 2.6V$,该值目前难于大幅度提高,进一步增大工作电压可通过串联解决。

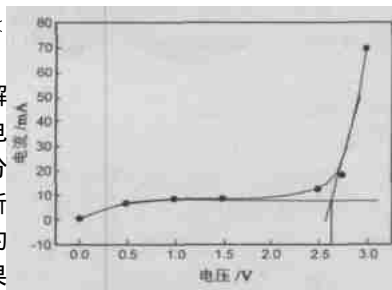


图 7 测定分解电压的伏安特性曲线

4 结论

(1) NiO 中 Ni^{2+} 离子的可变价特性,使电解质中活性离子的嵌/脱效应增强。但 NiO 含量多少并不是增大比容量的唯一因素;而增大的 NiO 有效反应比表面积,从而增加活性表面可利用率则尤为重要。本文采用超临界干燥法制得的复合碳气

凝胶,能有效消除聚集粒子的表面张力效应,保留均匀的纳米网络结构,因此质量轻 ($126\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),比表面积大 ($475\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),是一种十分理想的超级电容器电极材料。

(2) XRD 分析表明,经高温炭化所得的碳气凝胶具有石墨结构,而 NiO 以非晶态形式吸附在碳气凝胶网孔表面。该复合结构在增加活性物质的利用率,增大赝电容效应,提高充放电速度的同时,还减小了等效串联电阻。

(3) 采用此复合材料 (NiO 约占 10%) 为正电极制作的超级离子电容器样品 (1mol/L KOH 为电解液),比容量可达 $263F/g$ (以活性物质计),等效串联电阻小于 1Ω ,分解电压 $< 2.6V$,并具有良好的电容特性。

(4) 实验首次成功采用非水体系材料制备有机碳气凝胶。

参考文献:

- [1] 梁逵,吴孟强,陈艾,等. 电池型电容器 超大容量离子电容器[J]. 电子元件与材料,2001,8:24-49.
- [2] Kui Liang, Ai Chen, Li He, et al. Nickel oxide as an electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Sci. & tech. . 2002,4(18):383-400.
- [3] Ashley S. Surging ahead with ultracapacitor[J]. J of mechanical Engineering, 1995,2:76-79.
- [4] Manikandan R, Bala S H, Ralph, E W, et al. Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors[J]. J of The Electrochem. Soc. 2001,148(4):A374-A380.
- [5] 王晓峰,解晶莹,孔祥华,等. 超电容电化学电容器研究进展[J]. 电源技术,2001,25(5):166-170.

作者简介:



徐榕青 男,1977年5月7日出生于黑龙江,2003年于电子科技大学获得硕士,目前工作于西南电子设备研究所,主要研究方向为:微电子工艺,储能器件。

李悦 女,1976年出生于四川,硕士,主要研究方向为:储能器件。