

Impact of Hydrothermal Conditions on Copper-Nickel-Micron Composite Ultra Capacitor Specific Capacity

Chaohui Li¹, Xiuxia Zhang^{2,3*}, Qianyu Ji², Ron Fang^{2,3}

¹School of Material Science and Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan Ningxia

²School of Electrical and Information Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan Ningxia

³School of Optoelectronic Information Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: *xxuazh@126.com

Received: Jan. 6th, 2017; accepted: Jan. 22nd, 2017; published: Jan. 25th, 2017

Abstract

Nickel oxide/copper oxide composites are prepared by using cupric chloride and nickel chloride as raw material by chemical reaction with sodium hydroxide to prepare copper hydroxide and nickel hydroxide precipitation which then transferred into autoclave, and calcined. The as-prepared composites were well analyzed by XRD and SEM and the electrochemical performance was investigated by cyclic voltametry, AC impedance and galvanostatic charge-discharge. The results show that under the condition of 150°C 30 h, the electrochemical performance is the best. The specific capacitance was 200 F·g⁻¹ at the charge-discharge current of 1 A·g⁻¹.

Keywords

Hydrothermal Method, Nickel Oxide, Copper Oxide, Specific Capacity

水热条件对铜镍微米复合材料超级电容比容量的影响

李超辉¹, 张秀霞^{2,3*}, 冀千瑜², 樊荣^{2,3}

¹北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川

²北方民族大学电气信息工程学院, 宁夏 银川

³合肥工业大学光电信息工程学院, 安徽 合肥

Email: *xxuazh@126.com

*通讯作者。

文章引用: 李超辉, 张秀霞, 冀千瑜, 樊荣. 水热条件对铜镍微米复合材料超级电容比容量的影响[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(1): 11-24. <http://dx.doi.org/10.12677/amc.2017.51002>

收稿日期：2017年1月6日；录用日期：2017年1月22日；发布日期：2017年1月25日

摘要

本文以氯化铜和氯化镍为原料，通过与氢氧化钠化学反应制备出氢氧化铜和氢氧化镍的混合沉淀，然后转入高压反应釜，最后再高温煅烧制备出氧化镍/氧化铜复合材料，通过XRD、SEM对复合材料的物相进行分析，并用循环伏安、交流阻抗和恒流充放电对制备的复合材料进行电化学性能分析。结果表明：150℃ 30 h的水热条件下，氧化镍/氧化铜复合材料的电化学性能最佳，1 F·g⁻¹电流密度下的比容量达到200 F·g⁻¹。

关键词

水热法，氧化镍，氧化铜，比容量

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着地球上不可再生能源的日益枯竭，人类越来越重视低碳环保，努力尝试寻求传统不可再生能源的替代品。太阳能、风能、地热能、核能等新兴能源成为研究的重点，但如何实现电能快速存储，成为一个迫切需要解决的问题。能量的存储分为物理存储、电磁储能、电化学储能。物理存储广泛应用在一些大型水利发电站中，电磁储能由于成本高和技术尚不成熟，在我国还处于科研阶段。电化学储能由于原理简单、操作方便、适合工业化生产，是目前主流的储能方法。

电容器是一种储存能量的元件，最开始的电容器储存的能量较小，但是随着现代工业的发展，超级电容器出现了。超级电容器是一种介于电池与传统电容器之间的新型储能器件，与电池相比它具有更高的功率密度，与传统电容器相比则具有更高的比容量和能量密度[1] [2]。超级电容器目前主要应用在航空航天、计算机、电动玩具等领域[3] [4] [5] [6]。现在制作超级电容器的材料主要有碳材料、金属氧化物、导电聚合物等材料。碳材料包括活性炭、碳气凝胶、碳纳米管、石墨烯等。金属氧化物包括氧化钨、氧化镍、氧化锰、钴氧化物(氢氧化物) [7] [8]。门传林等[9]利用 Hummers 制备出氧化石墨，再用溶剂热法合成石墨烯-氧化锌，在 6 mol/L KOH 电解液中，在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下比容量仅为 9 F·g⁻¹，并且工艺流程复杂，要求比较高。本文中利用水热法制作了铜镍氧化物，在 6 mol/L KOH 电解液中，在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下比容量达到 200 F·g⁻¹ 且感应电荷转移阻抗(R_{ct})和扩散阻抗(Warburg 阻抗) [10] [11] 都比较小。

2. 实验部分

2.1. 复合活性材料制备

量取 0.5 mol/L 的 CuCl₂ 溶液 5 mL 和 0.5 mol/L 的 NiCl₂ 溶液 15 mL，在烧杯中混合均匀，量取 1 mol/L 的 NaOH 溶液 20 mL，在 60℃ 的恒温水浴磁力搅拌锅中，滴定 40 分钟，将滴定后的沉淀转移到反应釜中，填充度 80%，在 150℃ 的条件下分别反应 10 h、20 h、30 h；在 120℃，135℃ 的条件下反应 30 h。具体所用主要实验药品见表 1。

Table 1. The main experimental drugs.**表 1.** 主要实验药品

名称	分子式	规格	生产厂家
泡沫镍	Ni	电池级	太原市迎泽区力之源电池销售部
乙炔黑	C	电池级	太原市迎泽区力之源电池销售部
聚偏氟乙烯	PVDF	电池级	太原市迎泽区力之源电池销售部
N-甲基吡咯烷酮	NMP	电池级	太原市迎泽区力之源电池销售部
氯化铜	CuCl ₂	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司
氯化镍	NiCl ₂	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市光复科技发展有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	分析纯	天津市北联精细化学品开发有限公司

将水热好的样品用蒸馏水和无水乙醇清洗 6 次，然后放在鼓风干燥箱中 90℃干燥 6 个小时，将干燥后的样品放入马弗炉中 300℃煅烧 3 h；最后得到复合材料活性物质。

2.2. 电极的制备

将制备的活性物质、乙炔黑(AB)、聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比 80:15:5 置于烧杯中，研磨均匀，再加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，搅拌成浆糊状。将搅拌均匀的混合物均匀涂布在泡沫镍上，涂布面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。然后放入鼓风干燥箱中 90℃条件下干燥 12 小时，干燥完成后，称取其质量，减去之前未涂布的泡沫镍的质量，即可计算活性物质的质量，将干燥称量后的泡沫镍在 10 Mpa 的压力下压片，然后放在 6 mol/L 氢氧化钾溶液中浸泡 24 小时。

2.3. 性能测试

本实验中，XRD 物相分析采用的是日本岛津 SHIMADZU 公司的 XRD-6000；测试条件：CuK α 靶作为辐射源，管压 10 kV，管流 50 mA，扫描速度 4°/min，扫描范围(2 θ)10°~80°。并采用日本岛津 SHIMADZU 公司的 SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)来观测样品的表面形貌，观测倍速为 5000 倍。

电化学分析测试采用上海辰华公司产的 CHI600A 型电化学工作站。实验采用三电极体系，工作电极为制备的电极活性物质材料，对电极为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 铂电极，参比电极为饱和甘汞电极，测试所用的电极液体系为 6 mol/L KOH 溶液。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 形貌表征

图 1 至图 5 为 NiO/CuO 复合材料在不同水热条件样品在 5000X 下的 SEM 图。

从图中可以看出，样品均出现不同程度的团聚，图 3 中所示 150℃下水热 10 h 的样品团聚最为明显，并且表面光滑，没有形成孔隙和沟壑，表明该样品的比表面积相对较低，进而影响电解液中的离子在电极材料的嵌入和抽出，最终导致电化学性能较差。120℃下水热 30 h 以及 150℃下水热 20 h 的表面相对 150℃下水热 10 h 的样品，已形成相应的孔隙，而 135℃和 150℃下水热 30 h 的样品出现明显的孔隙和沟壑，并且 150℃下水热 30 h 样品的孔隙更深，表面更加粗糙，结晶程度相对较低，从图 5 中可以看出，150℃下水热 30 h 的样品应该具备相对其他样品更加良好的电容性能。

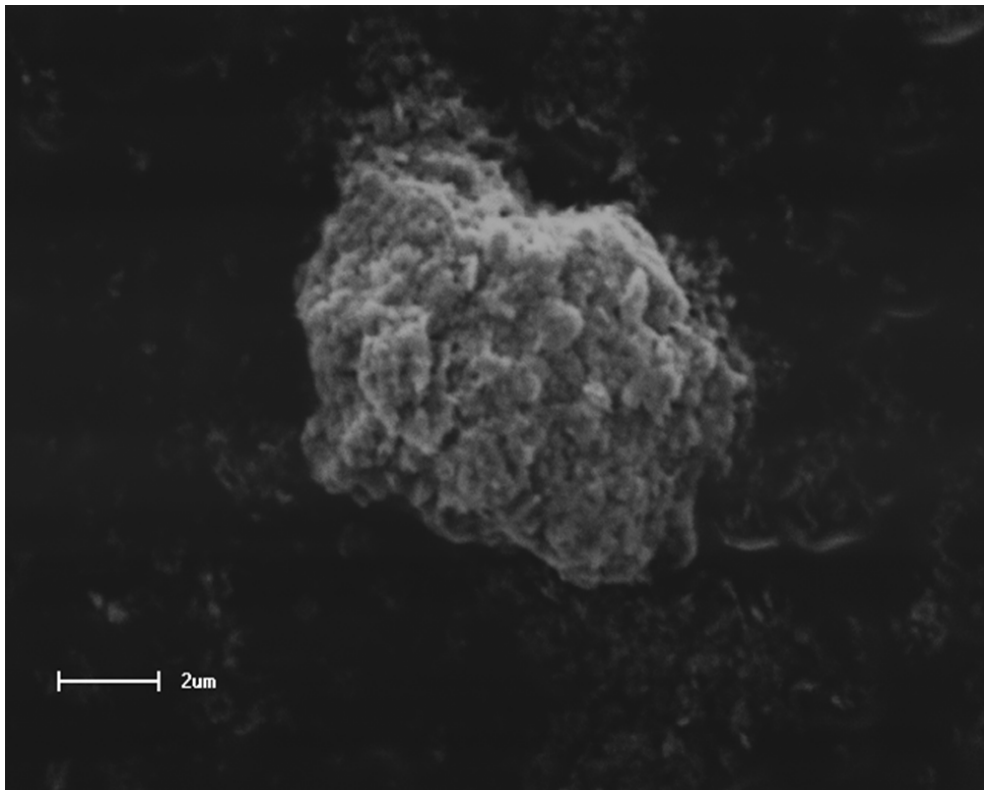


Figure 1. SEM image of NiO/CuO composites at 120°C 30 h
图 1. NiO/CuO 复合材料在 120°C 下水热 30 h 的 SEM 图

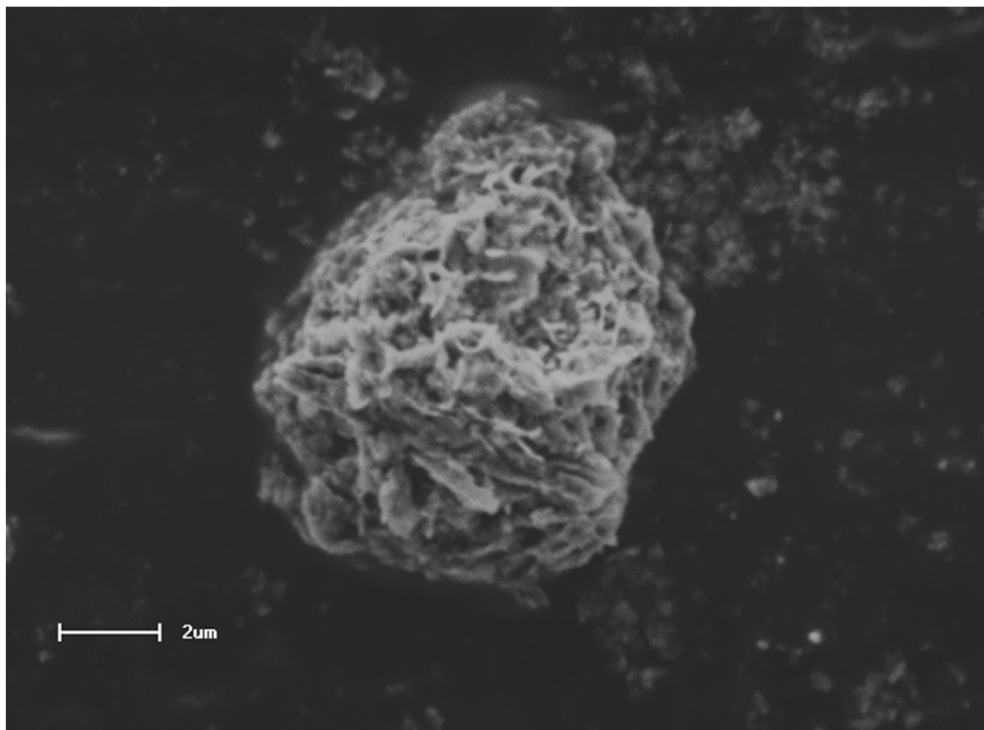


Figure 2. SEM image of NiO/CuO composites at 135°C 30 h
图 2. NiO/CuO 复合材料在 135°C 下水热 30 h 的 SEM 图

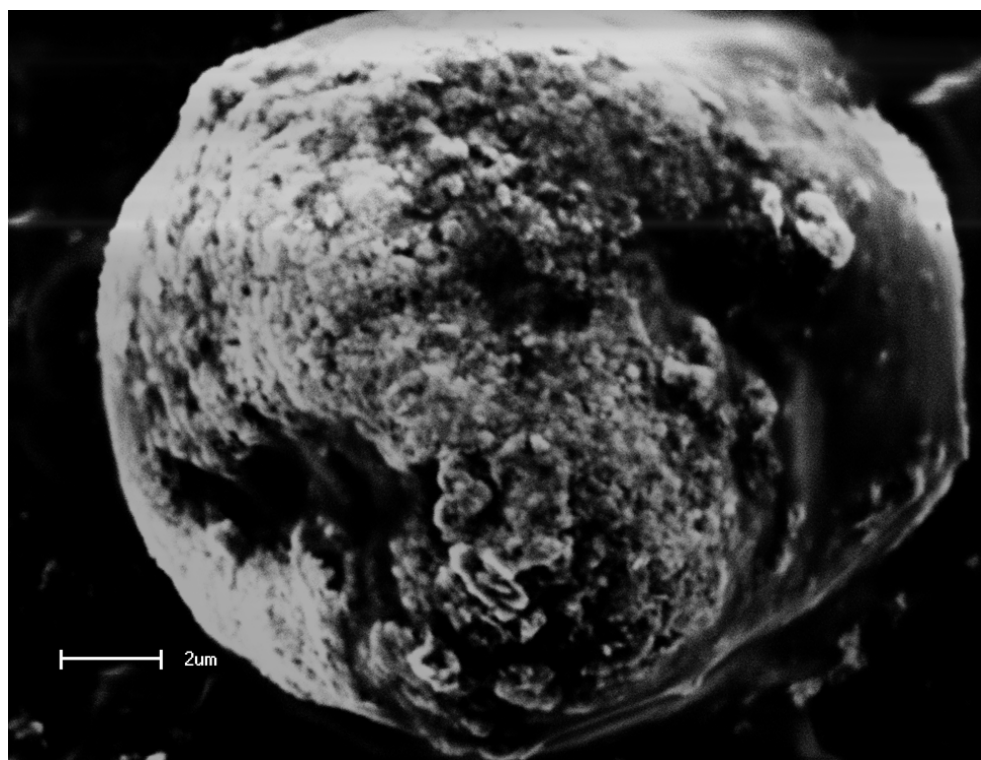


Figure 3. SEM image of NiO/CuO composites at 150°C 10 h
图 3. NiO/CuO 复合材料在 150°C 下水热 10 h 的 SEM 图

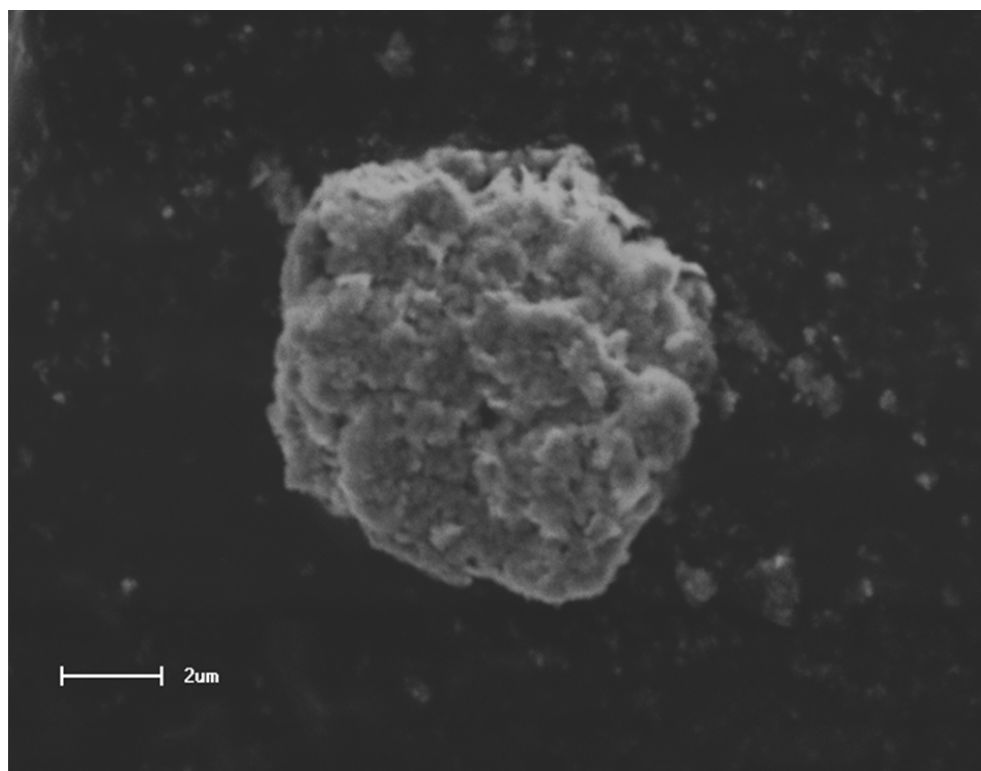


Figure 4. SEM image of NiO/CuO composites at 150°C 20 h
图 4. NiO/CuO 复合材料在 150°C 下水热 20 h 的 SEM 图

3.2. XRD 物相分析

图 6 所示为铜镍复合材料在 150°C 下不同水热时间的 XRD 衍射图, 图 7 为铜镍复合材料在 30 h 下不

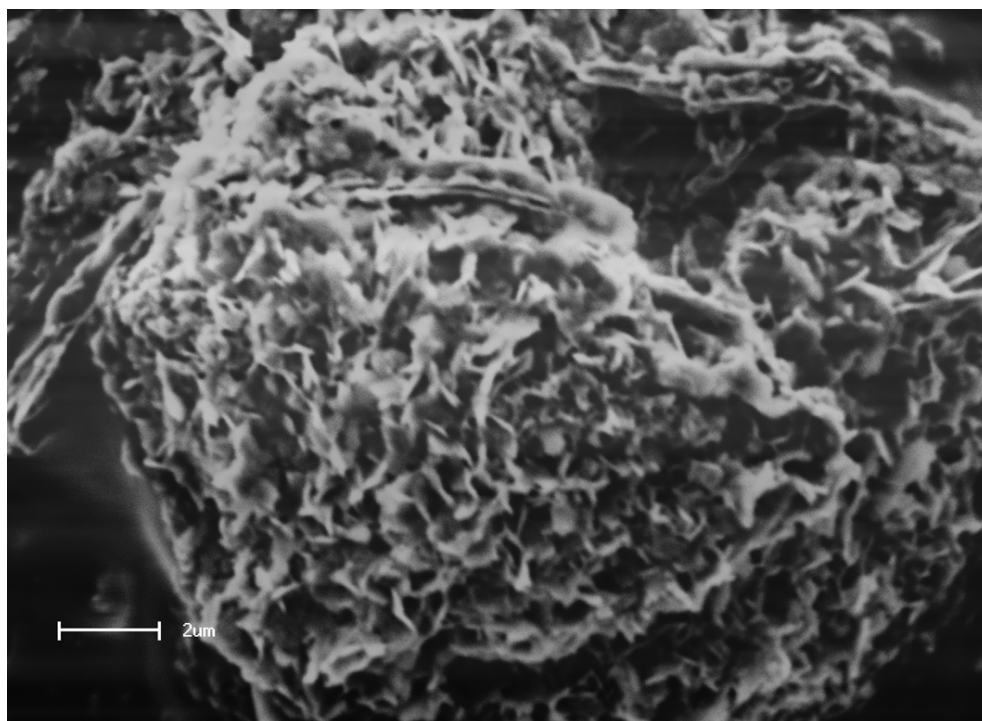


Figure 5. SEM image of NiO/CuO composites at 150°C 30 h
图 5. NiO/CuO 复合材料在 150°C 下水热 30 h 的 SEM 图

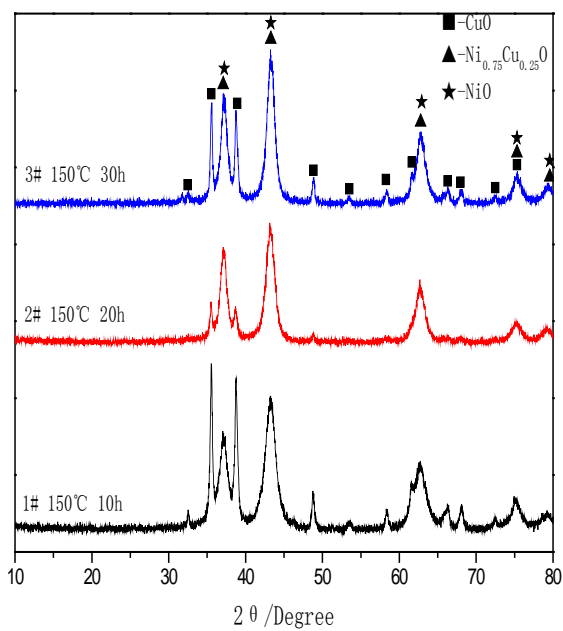


Figure 6. XRD patterns of Copper-nickel composite at different hydrothermal time under 150°C
图 6. 铜镍复合材料在 150°C 下不同水热时间的 XRD 衍射图

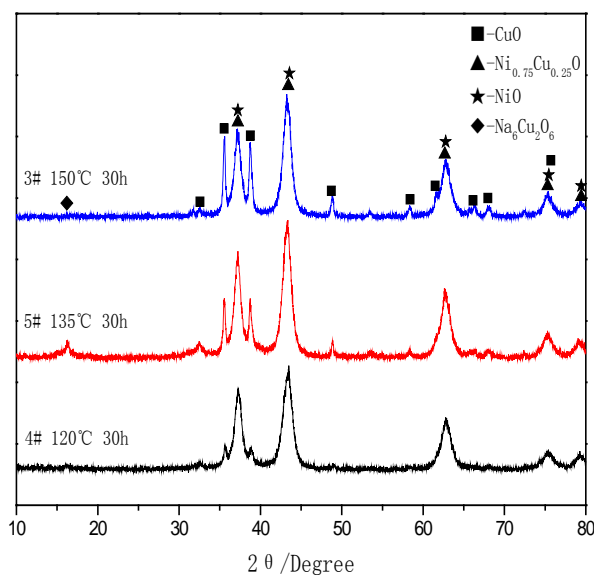


Figure 7. XRD patterns of Copper-nickel composite at different hydrothermal temperatures in 30 h

图 7. 铜镍复合材料在 30 h 下不同水热温度的 XRD 衍射图

同水热温度的 XRD 衍射图。

从图 6 和图 7 中可以看出, 谱线中的物相为 NiO、CuO 以及 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 的这三种物相, 说明合成的物质纯净无其他杂相。图 7 中扫描出现的 $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$ 这个物质, 可能是因为在用 1 mol/l 氢氧化钠滴定氯化镍和氯化铜时, 沉淀没有清洗干净而导致。图 6 和图 7 中分别在衍射角 2θ 为 37.248° , 43.286° , 62.852° , 出现明显的 NiO 以及 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 这两种物质的衍射峰; 而在衍射角 2θ 为 35.571° 和 38.726° 出现了明显的 CuO 的衍射峰。在 150°C 下, 随着水热时间的增长, NiO 和 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 这两种物相的衍射峰越来越明显, 而且衍射峰宽发生了宽化, 说明 NiO 和 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 这两种物相的含量随着水热时间的增长, 含量变多而且颗粒变小, 有助于电化学活性的提高[12]。从图 7 中也能清楚的看出, 在相同的水热时间(30 h)下, 随着水热温度的提高, NiO 和 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 这两种物相的衍射峰越来越明显, 且峰宽变宽。

3.3. 循环伏安测试

图 8、图 9、图 10 为 Cu:Ni = 1:3 30 h 水热不同温度不同扫速 CV 曲线图。

从图 8 至图 10 中可以看出, 当扫描速度在 $50 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 三个样品的氧化还原峰并不是很明显, 仅仅扫出了还原的峰位, 但此时电流是最大的。伴随着扫描速度的减小, 三个样品的氧化还原峰越来越明显, 说明涂布在泡沫镍电极片上的活性物质与电解液充分发生了电化学反应。

从图 11 至图 13 中我们依然可以看出, 随着扫描速度的减小, 三个样品的氧化还原峰原来越明显, 说明样品与电解液充分接触并发生电化学反应, 而且在 150°C 30 h 的水热条件下, 表现出良好的电化学特性。

3.4. 交流阻抗特性

图 14、图 15 为 Cu:Ni = 1:3 水热不同时间、不同温度下的交流阻抗特性。

样品的交流阻抗曲线可以分为高频区和低频区两部分。各曲线与实轴的交点数值代表电极的内在阻抗(等效于 R_b), 它包括了电解液的离子阻抗、电极材料的本征阻抗和电活性物质与集流体的接触阻抗。

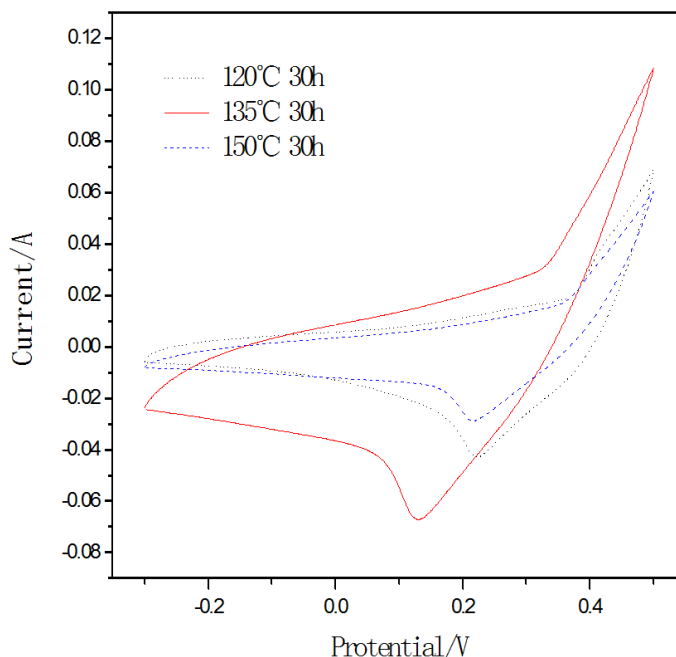


Figure 8. CV curves of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal temperatures with $50 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 8. Cu:Ni = 1:330 h 水热不同温度 $50 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

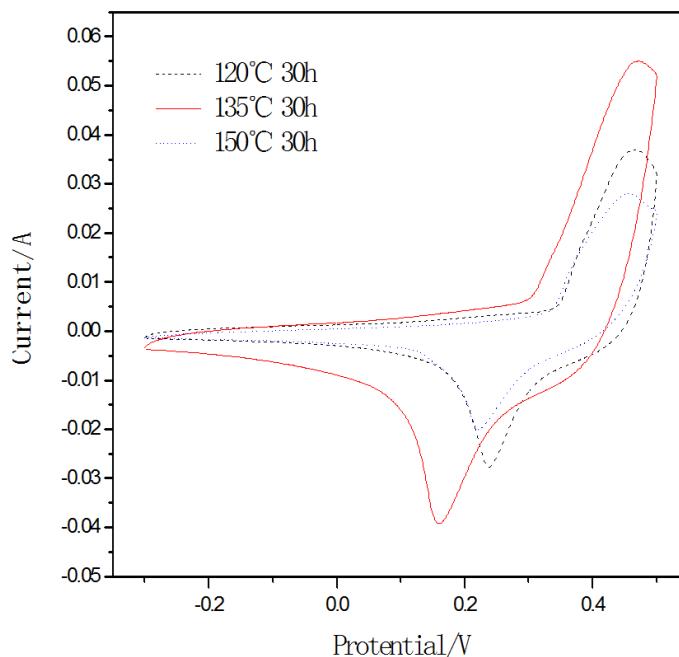


Figure 9. CV curves of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal temperatures with $10 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 9. Cu:Ni = 1:3 30 h 水热不同温度 $10 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

从图 14 和图 15 可以看出，五个样品与 Z 轴的交点数值很小，说明其内部阻抗很小且相差不多。高频区的半圆代表了与多孔电极活性物质表面性能有关的感应电荷转移阻抗(R_{ct})，高频的图像在图 14 和图 15 内嵌的小图中，可以看出， 150°C 30 h 水热条件下的样品半圆明显，并且半圆的直径最小，说明该样品

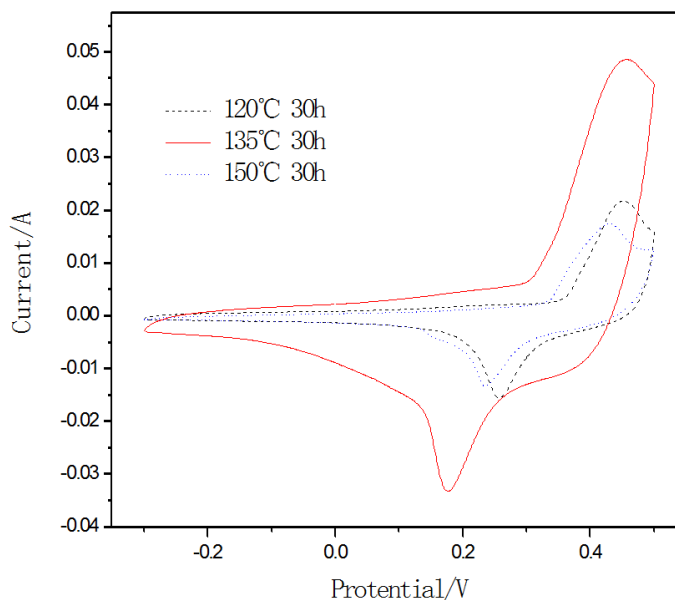


Figure 10. CV curves of Cu:Ni = 1:330 h at different hydrothermal temperatures with $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 10. Cu:Ni=1:3 30 h 水热不同温度 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

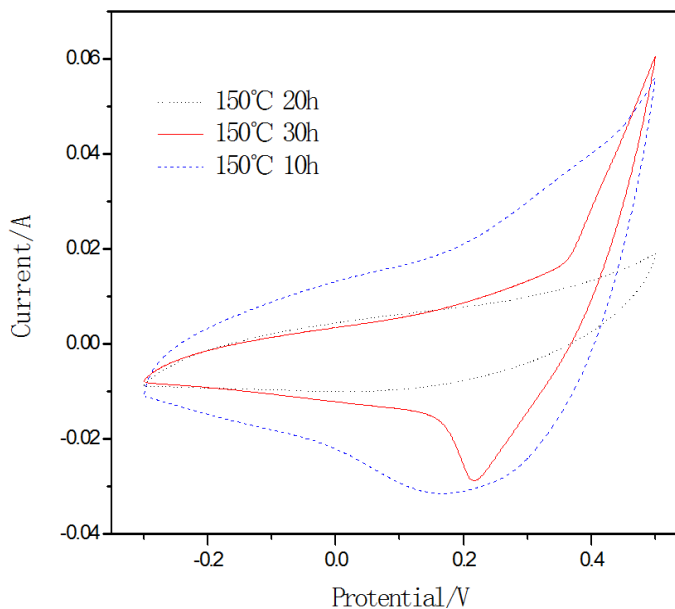


Figure 11. CV curves of Cu:Ni = 1:31 50°C at different hydrothermal time with $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 11. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

的感应电荷转移阻抗(R_{ct})最小。低频区的稍有倾斜的直线代表了在电极活性物质孔道中的电解液离子的扩散阻抗(Warburg 阻抗) [11] [12]。阻抗谱在低频下达到理想电容行为的谱线为一条平行于 Z 轴的直线。因此,从图中可以看出 150°C 30 h 下水热条件下的样品具有最小的电阻。

3.5. 恒流充放电特性

图 16~图 19 为 Cu:Ni = 1:3 水热不同时间、不同温度下的恒流充放电特性。

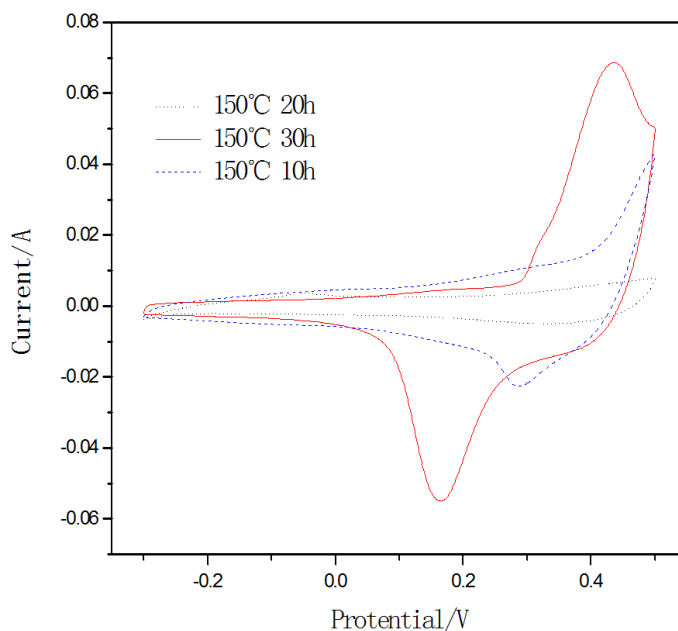


Figure 12. CV curves of Cu:Ni = 1:3 150°C at different hydrothermal time with $10 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 12. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间 $10 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

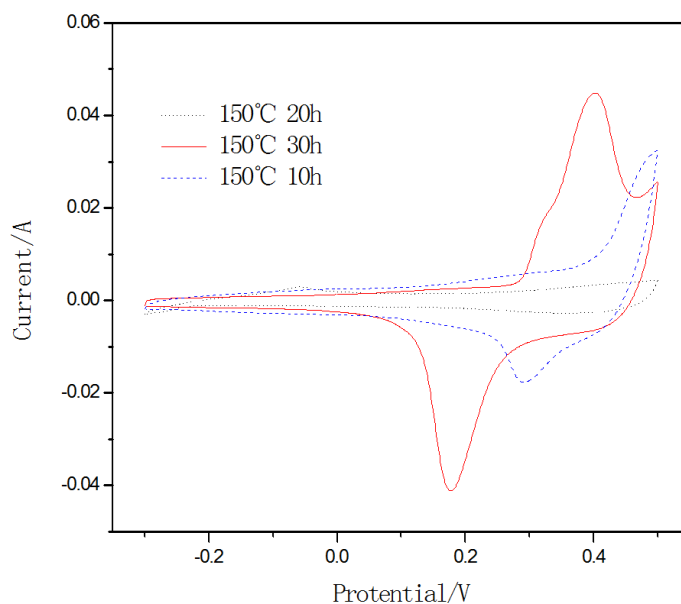


Figure 13. CV curves of Cu:Ni = 1:3 150°C at different hydrothermal time with $5 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate

图 13. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间 $5 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速 CV 曲线图

从图 16 和图 17 中可以看出 135°C 下的充放电时长最长，在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，三组样品的放电时长基本维持在 100 s，而 135°C 的样品充电时间最长。在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下，放电时长基本为 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的一倍，并且 135°C 30 h 下的充放电时长依旧最长，表现了良好的电化学特性，与循环伏安曲线的积分面积表现一致。

从图 18 可以看出，在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下，150°C 30 h 水热条件下的样品有着最长的充放电时长，

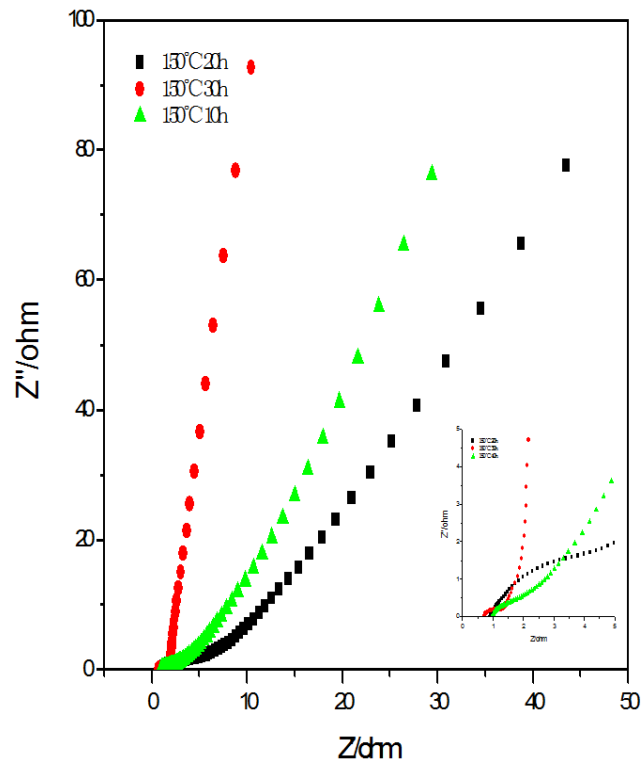


Figure 14. AC impedance of Cu:Ni = 1:3 150°C at different hydrothermal times

图 14. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间交流阻抗

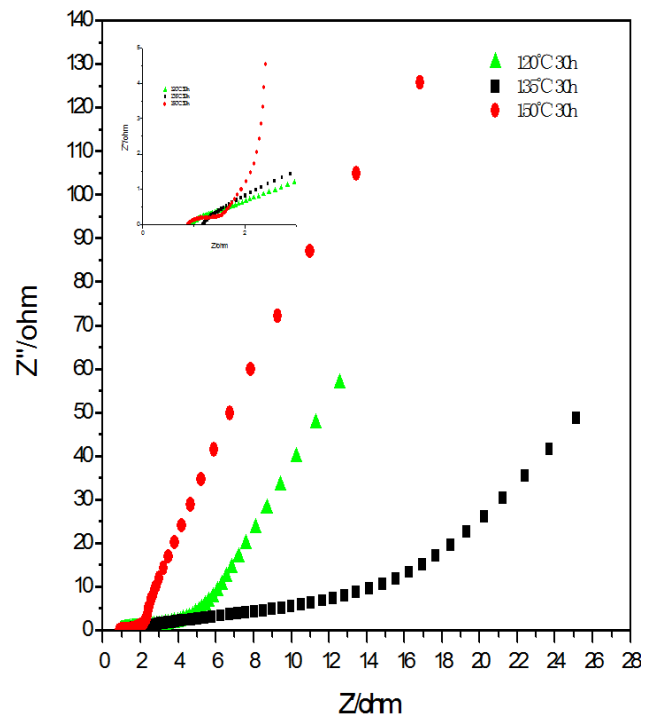


Figure 15. AC impedance of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal temperatures

图 15. Cu:Ni = 1:3 30 h 水热不同温度交流阻抗

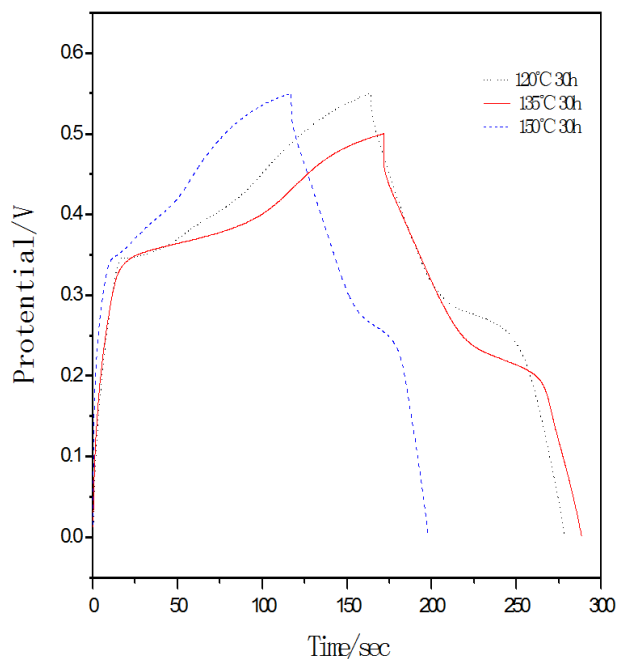


Figure 16. Charge-discharge curve of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal temperatures at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 16. Cu:Ni = 1:3 30 h 水热不同温度恒流充放电 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

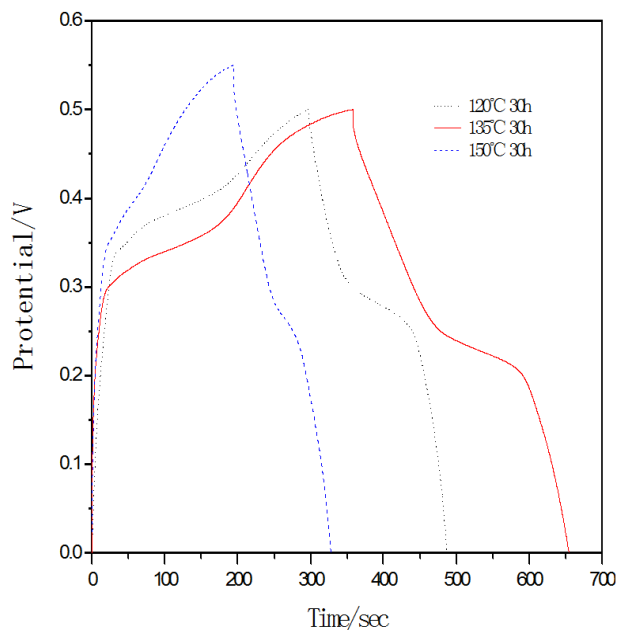


Figure 17. Charge-discharge curve of Cu:Ni=1:3 30 h at different hydrothermal temperatures at $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 17. Cu:Ni = 1:3 30 h 水热不同温度恒流充放电 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 150°C 10 h 水热条件下的样品有着最长的充放电时长, 而且, 150°C 20 h 水热条件下的样品有着最大的充放电电压, 最高可以冲到 0.55 V 。但在 150°C 30 h 水热条件下的 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度的充放电时长并没有其他水热条件的长, 可能是由于电极片上的活性物质发生了脱落, 导致活性物质的质量变小, 与电解液发生电化学反应的质量减小, 从而影响电化学性能。

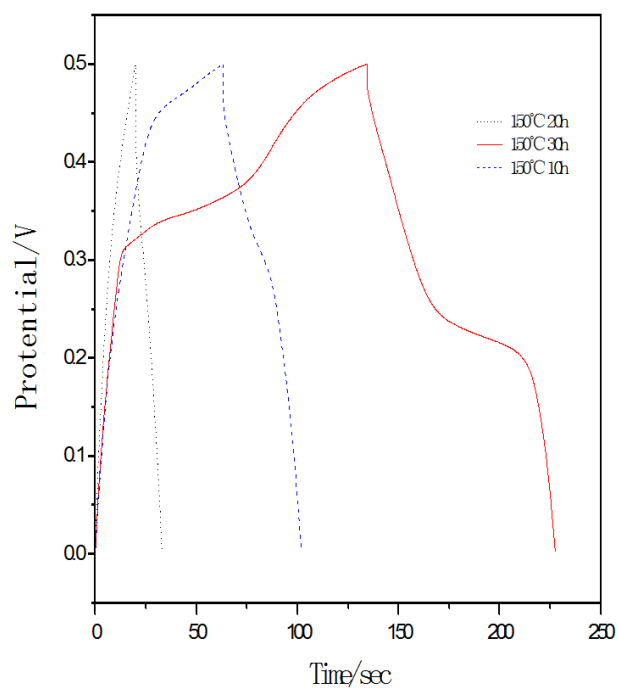


Figure 18. Charge-discharge curve of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal time in $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 18. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间恒流充放电 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

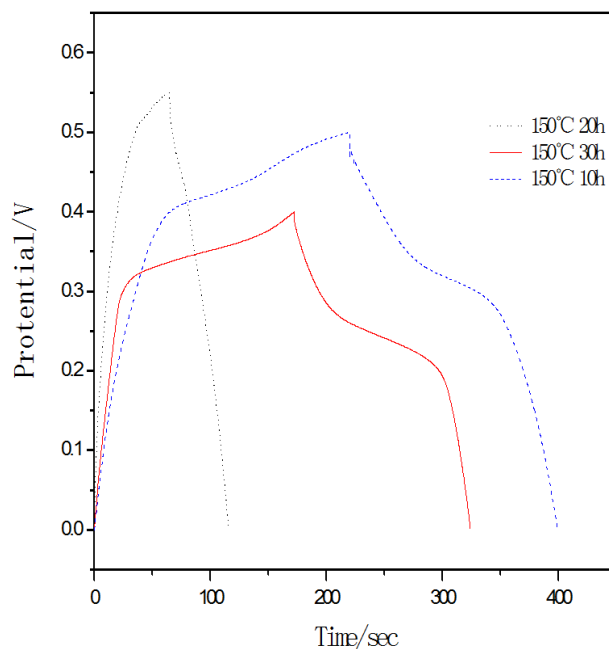


Figure 19. Charge-discharge curve of Cu:Ni = 1:3 30 h at different hydrothermal time in $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 19. Cu:Ni = 1:3 150°C 水热不同时间恒流充放电 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

4. 结论

本次实验采用了水热合成法制备了氧化镍和氧化铜复合材料，通过对比 150°C 下不同水热时间以及

30 h 下不同水热温度来比对不同复合材料的电化学性能, 结果发现经过 150°C 30 h 下水热反应的样品电化学性能最好, 主要表现在 CV 曲线氧化还原峰明显; 交流阻抗谱线基本与纵坐标平行, 且低频段半圆小且明显; 恒流充放电的放电时长最长。经测算 150°C 30 h 水热反应下的样品比容量达到 200 F·g⁻¹。不同的水热时间, 水热温度以及升温速率对样品颗粒形貌成长有着重要的影响, 通过控制不同的水热温度和时间可以得到不同形貌颗粒的样品。

基金项目

国家自然科学基金(51365001)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Conway, B.E. (1991) Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 1539-1548. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>
- [2] Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M. and Iijima, S. (2006) Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-Capacitor Electrodes. *Nature Materials*, **5**, 987-994. <https://doi.org/10.1038/nmat1782>
- [3] Faggiolo, E., Rena, P., Danel, V. and Andrieux, X. (1999) Supercapacitors for the Energy Management of Electric Vehicles. *Journal of Power Sources*, **84**, 261-269. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00326-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00326-2)
- [4] Zhang, Z.A. and Deng, M.G. (2003) Characteristics and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electronic Components & Materials*, **22**, 1.
- [5] Zhang, B.L., Zhao, H., Zhang, X. and Qian, L.J. (2003) Application of Supercapacitor in Hybrid Electric Vehicle. *Automobile Research & Development*, **5**, 48.
- [6] Lam, L.T., Newnham, R.H., Ozgun, H. and Fleming, F.A. (2000) Advanced Design of Valve-Regulated Lead-Acid Battery for Hybrid Electric Vehicles. *Journal of Power Sources*, **88**, 92-97. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00515-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00515-7)
- [7] Zhang, S.S., Xu, K. and Jow, T.R. (2004) Electrochemical Impedance Study on the Low Temperature of Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **49**, 1057-1061. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.016>
- [8] Xu, M.W., Bao, S.J. and Li, H.L. (2007) Synthesis and Characterization of Mesoporous Nickel Oxide for Electrochemical Capacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11**, 372-377. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0155-6>
- [9] Kiani, M.A., Mousavi, M.F. and Ghasemi, S. (2010) Size Effect Investigation on Battery Performance: Comparison between Micro- and Nano-Particles of β -Ni(OH)₂ as Nickel Battery Cathode Material. *Journal of Power Sources*, **195**, 5794-5800. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.080>
- [10] Wang, X.F. (2003) Preparation of Ultra-Fine Ruthenium Oxide as an Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **19**, 371-375.
- [11] Cai, T., Zhu, P. and Ren, Z. (2014) Preparation and Performances of RuO₂ and Its Composite Electrodes. *Micronanoelectronic Technology*, **8**, 508-511.
- [12] Gujar, T.P., Shinde, V.R., Lokhande, C.D., et al. (2007) Spray Deposited Amorphous RuO₂ for an Effective Use in Electrochemical Supercapacitor. *Electrochemistry Communications*, **9**, 504-510. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.017>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org