

Synthesis of Zr Doped NiO Layers on NiSi₂/Si-MCP Structures for Supercapacitors

Linling Gu, Tao Liu, Jia Lai, Mai Li, Fei Wang, Shaohui Xu, Lianwei Wang

Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Engineering,
East China Normal University, Shanghai
Email: shxu@ee.ecnu.edu.cn

Received: Dec. 14th, 2011; revised: Dec. 29th, 2011; accepted: Jan. 7th, 2012

Abstract: Three-dimensional supercapacitors consisting of Zr doped NiO/NiSi₂/silicon microchannel plate (MCP) stacked structures are fabricated. The silicon MCP fabricated by electrochemical etching is utilized as a substrate of 3D structure. After electroless plating of zirconium doped nickel on the surface of the Si-MCP substrate, the Zr doped NiO and NiSi₂ are synthesized by annealing at 500°C in oxygen condition. The structure and morphology of the Zr doped NiO/NiSi₂/Si-MCP nanocomposite electrodes are characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical properties are determined by cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry. The results show the improvement of capacity and good reversibility for Zr doped NiO/NiSi₂/Si-MCP.

Keywords: Zr Doped NiO; Electrochemical Properties; Silicon Microchannel Plate (MCP)

掺锆氧化镍/硅化镍/硅微通道结构的 三维超级电容器

顾林玲, 刘涛, 赖佳, 李劭, 王斐, 徐少辉, 王连卫

华东师范大学电子工程系, 教育部极化材料和器件重点实验室, 上海
Email: shxu@ee.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2011年12月14日; 修回日期: 2011年12月29日; 录用日期: 2012年1月7日

摘要: 本文制作了掺锆氧化镍/硅化镍/硅微通道板结构三维超级电容器。采用电化学刻蚀的方法制成硅微通道板(Si-MCP), 并将其作为该三维电容器结构的骨架。采用无电镀的方法在硅微通道上均匀沉积一层掺锆镍金属层, 通过将样品在氧气氛围中 500°C 退火, 在硅微通道表面得到掺锆氧化镍层。用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和能量色散谱仪(EDX)以及 X 射线衍射(XRD)表征了此样品的结构和表面形貌, 用循环伏安法(CV)和计时电位测试表征了电化学特性, 结果表明掺 Zr 氧化镍/硅化镍/硅微通道结构电容性能有较大提升。

关键词: 锆掺杂氧化镍; 电化学性质; 硅微通道板

1. 引言

近年来, 具备更高功率密度的电化学电容器已经广泛应用于便携式电子设备以及电动汽车领域^[1,2]。电化学电容器也叫超级电容器, 以高电容量著称, 其容量可达法拉级至数千法拉。而且其功率密度大, 循环寿命长, 具有良好的可逆性能^[3]。根据储能机理的不

同, 超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第电容器: 双电层电容器是利用电极和电解质之间形成的界面双电层电容来存储能量, 其电极通常采用高比表面积的材料; 法拉第电容器是利用快速、高度可逆的化学吸附/脱附和氧化/还原反应, 从而产生比双电层电容更高的比容量, 其电极材料主要是金属氧化物和

导电聚合物^[3,4]。超级电容器性能受到很多因素的影响,比如活性材料的种类,活性材料的表面形态,以及工作电极的结构等。因此电化学电容器的设计和优化一般考虑到三点内容:尽可能轻薄的电极,纳米级别的活性材料以及尽可能小的电阻^[4]。

由于纳米级活性材料具有较大的表面积,因此纳米多孔结构可以获得更好的电容性能,关于纳米级材料以及纳米多孔结构的研究已有不少报道^[5-7]。硅微道板结构(Silicon Microchannel Plate, Si-MCP)与其它纳米多孔结构材料一样,在大的比表面积上有着明显的优势,因此能获得较好的电容性能^[7]。相比平面结构的电容, Si-MCP 可以利用其深孔结构收集更多的活性物质,从而使电容性能有大幅度的提升。因此本文将硅微通道板作为超级电容器的骨架,在其表面制备过渡金属氧化物制成一种新型的超级电容器。

过渡金属氧化物例如氧化锰,氧化钴,氧化镍相对于碳基材料具有较高的比电容,有着良好的电化学性能^[3-7]。这类材料的电化学原理主要是离子能够在电极表面实现吸附/脱吸附和插入/脱出。在此类材料中,氧化镍(NiO)材料的研究已有很多报道^[8]。而考虑到室温下(如 25℃时),氧化镍的介电常数为 11.9^[9],介电常数并不算高。而在制作超级电容器的工艺中,人们往往希望材料能有更高的介电常数,从而使得此类电容器的电容量能得到进一步的提升。有文献指出在一个相对大的温度和频率范围内,锂锆掺杂陶瓷材料具有高介电常数($10^3 \sim 10^4$)^[10-14],另外锆掺杂氧化镍具备良好的介电特性^[15-17]。那么,能否利用 Zr 掺杂 NiO 来提高以镍作为电流收集极的电容量大小?是否可以继续提高基于硅微通道板(Si-MCP)的镀镍的超级电容器^[18]的容量?本文在硅微通道样品上镀上掺锆镍金属层,然后将样品在 500℃的氧气中热退火,形成 Zr-NiO/NiSi₂/Si-MCP 骨架结构。用场发射扫描电子显微镜和循环伏安法以及计时电位法对样品进行测量,研究表明掺锆氧化镍/硅化镍/硅微通道的电容量有 4 倍以上的提升。

2. 实验方法

2.1. 实验材料及试剂

实验所用衬底是厚度为 525 μm 的 P 型<100>硅片,电阻率 2~5 Ω·cm。分子生物级的曲拉通 X-100

(C₃₄H₆₂O₁₁, 分子量 646),纯度大于 98%,购买自阿拉丁试剂有限公司。分析纯的六水合硫酸镍(NiSO₄·6H₂O, 分子量 262.86),氟化铵(NH₄F, 分子量 37.04),硫酸铵((NH₄)₂SO₄, 分子量 132.14)和氨水(NH₄OH, 分子量 17.03),以及化学纯的十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅NaO₄S, 分子量 288.38)均购买自国药集团化学试剂有限公司。分析纯的柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇·H₂O, 分子量 294.1)购买自上海化学试剂有限公司。光谱纯试剂四水合硫酸锆(Zr(SO₄)₂·4(H₂O), 分子量 355.40),纯度大于 98%,购买自上海阳光试剂有限公司。

2.2. 实验步骤

实验工作环境温度为 25℃,湿度为 45%~50%。实验中所用衬底是厚度为 525 μm 的 P 型<100>硅片。通过掩膜光刻,在氧化的硅片表面刻蚀出正方形分布的倒金字塔结构,然后用电化学方法刻蚀出开口尺寸为 5 μm × 5 μm 的硅微通道板,再将硅片表面的硅微通道剥离,具体刻蚀方法见文献^[7]。最后将硅微通道板切割成 1 cm × 1 cm 大小的方块以备后续的实验工作。

采用无电镀的方法在硅微通道上沉积一层金属镍。方法是取两个烧杯,分别注入 50 ml 去离子水,在去离子水中同时加入如表 1 所示的药品(除氨水之外的药品),水浴 40℃,搅拌约 20 分钟直至均匀。然后在通风橱内操作,在所配好的溶液中逐滴加入氨水溶液,调整溶液的 PH 值为 8。把两个硅微通道样品经过 1:100 的曲拉通溶液浸泡 10 秒钟以提高其表面活性之后,放入配置好的溶液中,80℃水浴浸泡约 30 分钟,将样品取出,干燥后将样品在氧气环境中 500℃热处理 3 分钟。在本文中,氧化镍/硅化镍/硅微通道板结构样品标记为 S₁,掺锆氧化镍/硅化镍/硅微通道板结构样品标记为 S₂。

Table 1. Materials and parameters of electroless plating
表 1. 无电镀所用药品及参数

化学名称	制备 S ₁ 用量[g]	制备 S ₂ 用量[g]
六水合硫酸镍	13.7	13.7
四水合硫酸锆	0	0.88
十二烷基硫酸钠	0.03	0.03
氟化铵	12.27	12.27
柠檬酸钠	3	3
硫酸铵	3.3	3.3
氨水	x (调节 PH 8)	x (调节 PH 8~9)

2.3. 结构和性能测试

制备好后的样品用日本理学 Ultima IV X 射线衍射(XRD)和日本日立 S-4800 场发射扫描电镜(FE-SEM)以及能量色散谱仪(EDX)在常温下表征结构, 成份和形貌。用电化学测试方法, 循环伏安法以及计时电位法表征样品的电化学特性, 电化学性能测试采用传统的三电极体系, 样品为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 其中电解液为 2 M 的 KOH 溶液。测试系统为 CHI660D 电化学工作站(上海辰华有限公司)。测试工作环境温度为 25℃, 湿度为 45%~50%。

3. 结果与讨论

3.1. 物理特征及组成

硅微通道的结构图如图 1(a)所示, 硅微通道板是由开口尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 的方形孔道整齐排列而成, 厚度约 $150\ \mu\text{m}$ 。这个结构作为超级电容器的衬底, 可以很大程度上地增加电极材料沉积的有效表面积, 从而提高电容器性能。

S_1 样品的剖面图如图 1(b)所示, 可以在图中清晰的看出硅微通道孔壁表面形成了一层多孔结构层。 S_2 样品的顶视图如图 1(c)所示, 可以看到硅微通道表面均匀分布了颗粒, 图 1(d)是放大后的 S_2 表面, ~ 100 纳米量级尺寸的颗粒清晰可见, 估算掺锆氧化镍厚度约在 ~ 700 纳米左右。

图 2 是利用扫描电镜中的能量色散谱仪(energy-dispersive X-ray spectrometry, EDX)功能对 S_2 样品表面进行的元素分析, 可以看到在此样品中有少量的锆, 通过 EDX 数据分析, 其重量比例约为 0.77%。

图 3 是样品 S_2 的 XRD 图, 可以看到 S_2 中不仅有 NiO, Ni 和 NiSi_2 结构, 还有掺 Zr-Ni-O 作为电容介质, 其具体组成由 XRD 数据分析初步认为是 ZrO_2 和 NiO 的固溶体^[15]。结合 SEM 图像可以判断其中的 Ni 和 NiSi_2 作为电容的电极层, 表面的多孔 NiO 和 Zr-Ni-O 物质是电容活性材料。此实验中, 经过退火后镍硅表面镍的硅化产物是不可避免的, 而 NiSi_2 亦有很好的导电性, 可以用作本电极层使用, 关于此电极是否会影响到电容的性能还在研究中^[18]。这是由于电容器电极性能与镍层的厚度, 以及镀镍时间, 溶液配比, 以及不同的衬底都有较大关系, 而且退火温度和时间也

有较大影响^[7]。

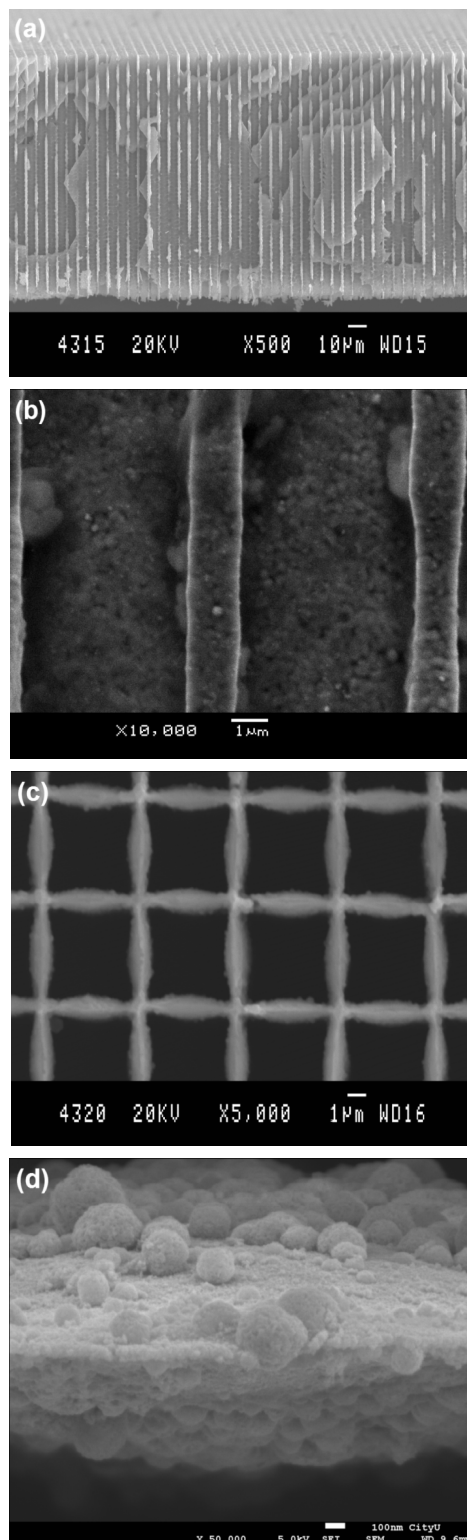


Figure 1. (a) SEM image of Si-MCP; (b) The cross section SEM image of S_1 ; Top-view image (c) and magnified picture (d) of the S_2
 图 1. (a) 硅微通道板的 SEM 图; (b) S_1 样品的 SEM 剖面图; S_2 样品的 FESEM 顶视图(c)和放大图(d)

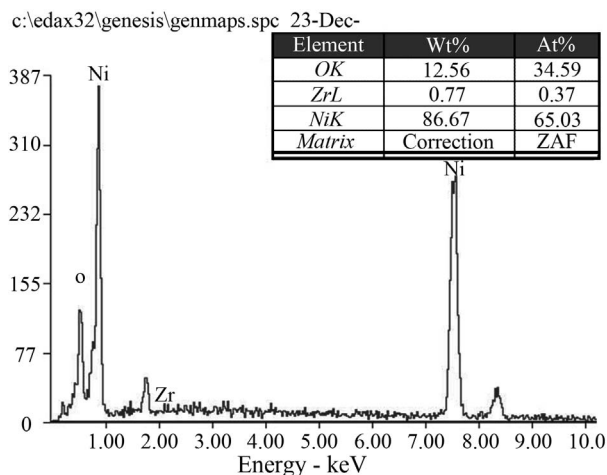


Figure 2. EDX patterns of S₂
图 2. S₂ 样品的 EDX 图

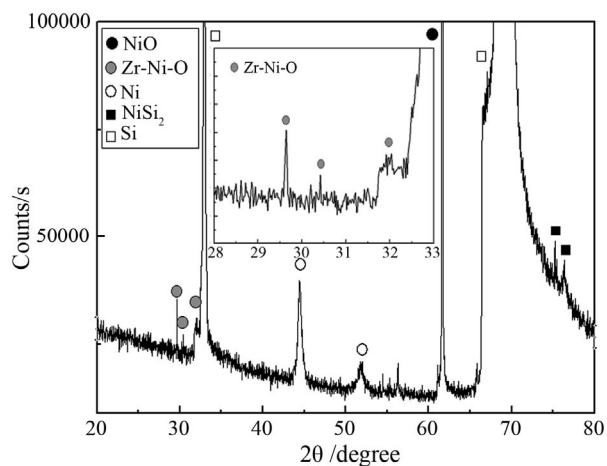


Figure 3. XRD patterns of S₂
图 3. S₂ 样品的 XRD 图

3.2. 化学特性

循环伏安特性是电化学表征中常用的方法。图 4 所示的是 S₁ 和 S₂ 样品循环伏安曲线比较，电压扫描速度均为 10 mV/s，电位窗口电压改变范围为-0.1 V~0.6 V，电流灵敏度为 1 × 10⁻³ A。从图形中可以清晰的看出 Ni³⁺和 Ni²⁺的氧化还原峰，证实此类电容器为氧化还原型电容。在此图中，我们还可以看到，加入 Zr 之后，其氧化和还原电流峰值有 3 倍的增加，证实电化学特性得到了显著的提高。锆元素的加入使得表面形成纳米颗粒结构可能对电流的增加有较大的贡献。并且 S₂ 氧化还原峰值分别为±0.006 A，体现了其是法拉弟准可逆氧化还原反应。另外，样品 S₂ 的氧化还原峰也发生了一定的偏移，掺锆之后氧化

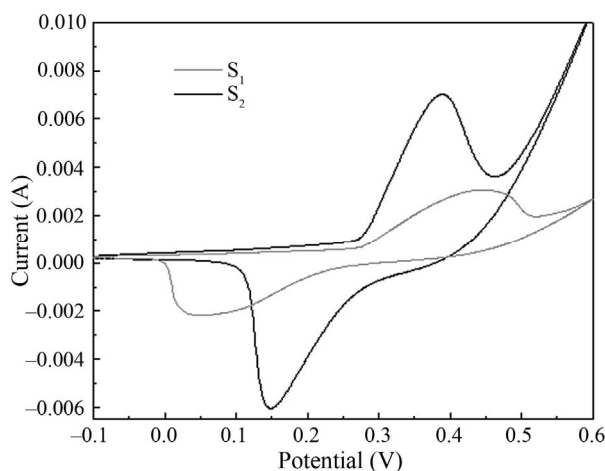


Figure 4. The CV plots of samples S₁ and S₂
图 4. S₁ 和 S₂ 样品的循环伏安曲线比较

还原反应峰更加靠近，相比 S₁ 的氧化还原峰，S₂ 所需要的电压差减小了 0.176 V。说明锆元素的加入，使得离子的注入和脱离更加容易，较小的电压差就可以支持整个氧化还原反应的进行。

图 5 所示的是掺锆氧化镍样品在不同的电压扫描速度下的循环伏安曲线。电位窗口电压改变范围为-0.1 V~0.6 V，电流灵敏度为 1 × 10⁻³ A，改变扫描速度分别为 10 mV/s, 20 mV/s 和 30 mV/s 可以得到三个循环伏安曲线，可以发现电压扫描速度越大，电流响应越明显。图中的氧化还原峰发生了一定的偏移，但是由公式(1)

$$C = \frac{S}{2vU} \quad (1)$$

其中 v 为电压扫描速度，U 为电压窗口范围。可以得出氧化还原峰的偏移并没有影响到电容的大小。图中 CV 曲线的结果反映出我们电容器的不可逆性，即峰电位随扫描速度而移动，证实我们的电容器是赝电容器。

比较两个电容器的电容量大小，放电时间是一个很重要的参数，放电时间越长，电容量相对越大。图 6 是两种样品的典型放电时间比较，电流密度大小为 5 mA/cm²，电压设定为 0.5 V。根据公式(2)可以算出两种样品的比电容量大小。C 是电极材料的比电容，I 是放电电流，单位为 A/cm²，Δt 是放电时间，ΔV 是放电电压差，S 是样品的有效占用面积，单位为 cm²。

$$C = \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (2)$$

从此次放电过程可以算出样品 S₁ 的电容量为 0.385

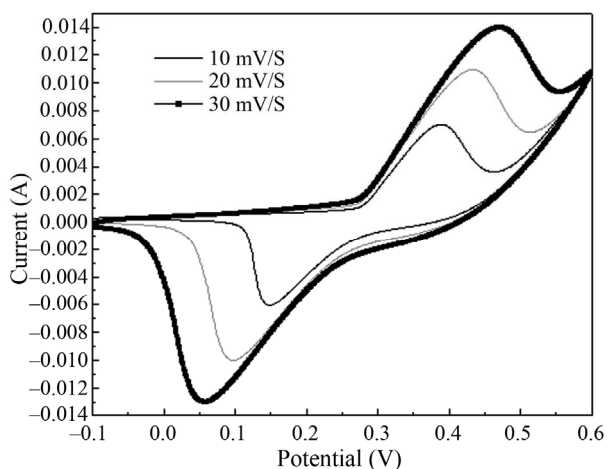


Figure 5. CV plots of sample S_2 at different sweeping rates
图 5. S_2 样品在不同的电压扫描速度下的循环伏安曲线

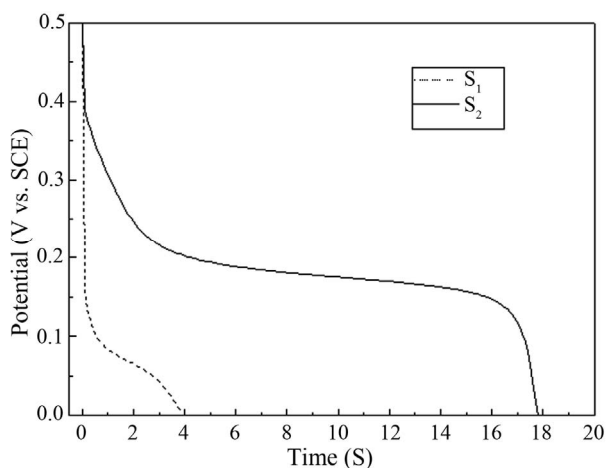


Figure 6. Typical discharge curves of S_1 and S_2
图 6. S_1 和 S_2 样品的典型放电曲线

F/cm^2 , 样品 S_2 的电容量约为 $1.712 F/cm^2$, 即 S_2 的电容量约为 S_1 的 4.45 倍。这样的结果说明通过加入微量锆金属, 此种氧化还原赝电容的电容量得到了很大的提升, 这与我们最初的猜想相吻合。

图 7 是根据样品 S_1, S_2 第 50 次, 100 次, 150 次……1000 次的计时电位测试所计算出来的样品电容大小。此图中 S_1 的最大电容值为 $0.424 F/cm^2$, 最小电容为 $0.390 F/cm^2$ 。一开始 S_1 的电容值有一个略微增大的过程, 这有可能的原因是在一开始的周期里电极和样品逐渐浸润在电解溶液中, 到了 200 个周期之后样品的表面和孔壁和电解液浸润完全后电容量开始了一个逐渐下降的过程, 直至约 650 个充放电周期之后, 样品的电容量的减小有了明显的减缓。而 S_2 的最大电容值为 $1.967 F/cm^2$, 循环一千次之后电容大小为 $1.678 F/cm^2$,

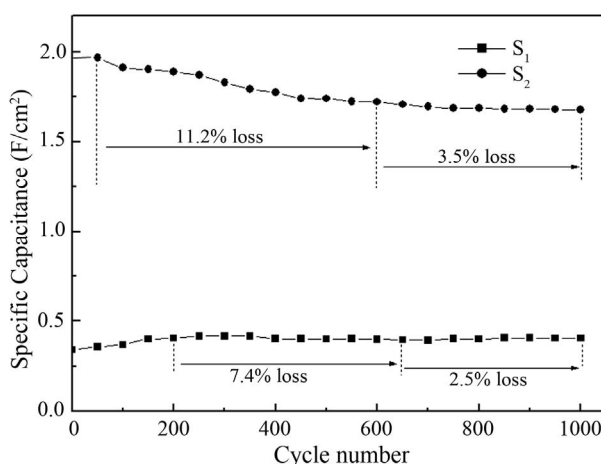


Figure 7. Specific capacitances of the S_1 and S_2 structures
图 7. S_1 和 S_2 样品比电容的循环特性

比电容的大小大概下降了 14.7%, 其中有 11.2% 的下降是在前 600 个循环内产生的。值得注意的是, 在后 400 圈内, 电容量的大小趋于稳定, 其减小量仅为 3.5%。这说明一开始此种电容的稳定性不够好, 表面活性物质的吸附脱附量有一定的偏离, 这种现象在一些类似的赝电容实验中也会出现^[19]。而表面活性物质稳定之后, 此电容器的性能就非常稳定了。因此说明, 掺锆氧化镍/硅化镍/硅微通道板结构样品虽然能较大的提高比电容的大小, 但此结构的前期稳定性有待提高, 这也是后面工作要解决的问题。

4. 结论

本文制备了 $Zr-NiO/NiSi_2/Si-MCP$ 三维超级电容器结构。从循环伏安曲线可以看出, Zr 掺杂 NiO 结构发生氧化还原反应时电流响应明显增加, 从计时电位测试结果可以看出, Zr 掺杂的 NiO 结构电容量提升了 4 倍。但出此种电容器的测试循环稳定性还有待提高。下面可以尝试通过改变制备工艺提升其循环稳定性, 并可以在此电容材料中加入 Li 金属, 从而合成掺锂和锆的氧化镍薄膜, 通过进一步提高氧化镍的介电常数来提升电容整体性能^[10-16]。

5. 致谢

本文受到上海市自然科学基金 11ZR1411000, 国家自然科学基金 61176108, 国际合作项目 10520704400 和上海市基础重点基金 11JC1403700 的资助。

参考文献 (References)

- [1] A. Burke. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3): 1083-1091.
- [2] Y. Zhang, H. Feng, X. B. Wu, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [3] 王康, 余爱梅, 郑华均. 超级电容器电极材料的研究发展[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2010, 41(4): 18-22.
- [4] R. Kotza, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2004, 45(15-16): 2483-2498.
- [5] F. J. Miao, B. R. Tao, S. R. Zhang, et al. Comparative studies of nickel oxide films on different substrates for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 365-369.
- [6] G. S. Attard, J. M. Elliott, P. N. Bartlett, et al. Nanostructured materials for batteries. *Macromolecular Symposia*, 2000, 156(1): 179-187.
- [7] F. J. Miao, B. R. Tao, P. L. Ci, et al. 3D ordered NiO/silicon MCP array electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(9): 1920-1925.
- [8] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根等. 超级电容器氧化锰电极材料的研究进展[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料)*, 2004, 20(3): 529-536.
- [9] M. Tadić, M. Panjan and D. Marković. NiO/SiO₂ nanostructure and the magnetic moment of NiO nanoparticles. *Materials Letters*, 2010, 64(19): 2129-2131.
- [10] S. Manna, S. K. De. Giant dielectric permittivity observed in Li and Zr co-doped NiO. *Solid State Communications*, 2010, 150(9-10): 399-404.
- [11] K. V. Rao, A. Smakula. Dielectric properties of cobalt oxide, nickel oxide, and their mixed crystals. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(6): 2031-2038.
- [12] U. S. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto, et al. Structure of NiO and Li-doped NiO single crystalline thin layers with atomically flat surface. *Thin Solid Films*, 2005, 486(1-2): 214-217.
- [13] W. L. Jang, Y. M. Lu, W. S. Hwang, et al. Electrical properties of Li-doped NiO films. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(2): 503-508.
- [14] S. Tangwancharoen, P. Thongbai, T. Yamwong, et al. Dielectric and electrical properties of giant dielectric (Li, Al)-doped NiO ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2-3): 585-589.
- [15] Y. Wu, B. F. Wu. Influence of the preparation method on the performance of nanostructured Zr-Ni-O catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, 95(1): 29-37.
- [16] P. Thongbai, T. Yamwong and S. Maensiri. Effects of Li and Fe doping on dielectric relaxation behavior in (Li, Fe)-doped NiO ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(1): 56-61.
- [17] M.-S. Wu, Y.-A. Huang, C.-H. Yang, et al. Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4153-4159.
- [18] T. Liu, H. Y. Zhang, F. Wang, et al. Three-dimensional supercapacitors composed of Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃(BST)/NiSi₂/Silicon microchannel plates. *Materials Science and Engineering B*, 2011, 176(5): 387-392.
- [19] T. Liu, S. H. Xu, L. W. Wang, et al. Miniature supercapacitors composed of nickel/cobalt hydroxide on nickel-coated silicon microchannel plates. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 47: 19093-19100.