

B 掺杂对 NiO/Ni(OH)₂ 电极材料电容性能的影响

张 轲, 高 晨, 周 岩, 韩宇珠, 曹中秋, 王 艳

(沈阳师范大学 化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: 通过化学镀再电化学氧化的方法在铜片表面制备出带有微米微坑和微米微球的均一 NiO/Ni(OH)₂ 和 B 掺杂的 NiO/Ni(OH)₂(B) 2 种电极材料, 采用扫描电镜/能谱 (SEM/EDS)、X 射线衍射 (XRD) 仪、X 射线光电子能谱 (XPS) 和电化学技术对所制备的 2 种电极材料进行表征和电化学性能测试。SEM、XRD 和 XPS 的测试结果表明, 所制备的 2 种电极材料由 Ni、NiO 和 Ni(OH)₂ 组成, 并且 NiO/Ni(OH)₂(B) 中 B 的掺杂量可达 14.6% (质量分数)。循环伏安测量和恒电流充放电试验表明, 2 种电极材料均具有较高的电化学活性和可逆性; 在 1 A/g 的充放电电流密度下, NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 电极材料经历 10 000 次充放电循环后分别给出了 1380 和 1930 F/g 的比电容, 显示出较高的比电容特性和良好的电化学稳定性; 电化学阻抗谱表明, NiO/Ni(OH)₂(B) 电极材料较 NiO/Ni(OH)₂ 电化学反应电阻降低了约 2 个数量级; Ragone 曲线揭示了所制备的 2 种电极材料具有较高的功率密度和较低的能量密度。B 的掺杂使得 NiO/Ni(OH)₂(B) 电极材料表面氧化物含量增大并且形成微米微球形貌, 增大了电极表面积以及与电解液的接触和润湿作用, 降低了电极材料表面能带带隙能, 从而导致电化学反应电阻较小和电导率提高, 这是其显示优异赝电容性能的主要原因。

关键词: 电化学电容器; NiO/Ni(OH)₂ 电极材料; B 掺杂; 比电容; 电化学阳极氧化

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3242-06

超级电容器或电化学电容器是一种同时拥有电池和电容器二者部分特性的新型储能器件。由于其相较于传统电池更高的功率密度、传统的电容器更高的能量密度、极佳的循环稳定性、工作温度范围大、充电时间短等特点, 成为近年来的研究热点, 在混合动力汽车、不间断电源、便携式电子设备和存储备份设备等领域得到广泛的应用^[1-3]。超级电容器按电荷的储存机理可分为双电层电容器 (EDLC) 和赝 (准) 电容电容器^[4]。双电层电容器 EDLCs 主要依靠电极材料表面的电子以及溶液中等量离子在电极材料/电解液界面形成双电层储存电量; 而赝电容电容器的电容来源于电极材料表面或近表面发生的快速且可逆的法拉第过程 (氧化还原反应), 电荷储存于电极材料表面的电活性物质中^[5]。赝电容电容器相对于 EDLCs, 具有更高的电荷储能容量和能量密度。因此, 备受青睐, 但其电阻较高, 循环稳定性较低是制约其应用的关键性因素。为了改善其循环稳定性能, 不同制备方法产生的电极材料表面形貌优化^[6,7]、复合电极材料^[8,9]、掺杂其它元素^[10,11]等方法得到广泛的研究。应用于赝电容电容器的电极材料中, 过渡金属氧化物和氢氧化物电极材料因具有廉价高效、地壳中丰度大、变价金属离子之

间的氧化还原机理明确、理论比电容高 (钴及镍的氧化物和氢氧化物的理论比电容分别为 3460 和 2584 F/g^[12,13]), 成为极具应用价值的电极材料。Wang 等人^[14]采用无模板的水热法制备出分层的、多孔的、中空结构的纳米 NiO 球, 表现出较高的比电容值 (734 F/g) 以及良好的循环稳定性。Kumar 等^[15]采用微波制备多孔 Ni/Co 氢氧化物纳米复合材料在充放电电流密度为 4 A/g 时的比电容约为 1560 F/g, 经历 5000 次循环后依然保留比电容约 1250 F/g。少量稀土元素诸如 Ce^[10]、La^[16]、Ga^[11] 等的加入也极大地提高了 NiO/Ni(OH)₂ 电极材料的比电容和电化学稳定性。硼原子价电子少于价轨道数属于缺电子情况, 因此硼化物通常具有高电导、高熔点、高硬度和高稳定性的特点。Sanha 等^[17]采用一步水热法成功地合成了掺杂硼的 NiO/Fe₃O₄ 纳米结构, 硼掺杂可以减小带隙宽度来提高纳米 NiO/Fe₃O₄ 复合电极材料的电导率, 并且通过协同效应降低电极材料的激活能和缩短离子扩散路径使得该电极材料的比电容高达 1467 F/g。本研究通过化学镀再电化学阳极氧化的方法, 在 NiO/Ni(OH)₂ 电极材料中实现 B 的掺杂, 并研究其比电容和电化学性能, 为超级电容器的实际应用打下良好的实验和理论基础。

收稿日期: 2020-09-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51501118); 辽宁省重点研发计划项目 (2018304025); 辽宁省教育厅科研一般项目 (LJC201911)

作者简介: 张 轲, 男, 1973 年生, 博士, 副教授, 沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034, 电话: 024-86575013, E-mail: zhangke@synu.edu.cn

1 实验

选用厚度为 0.1 mm 的纯铜片为基底材料, 经过砂纸打磨, 盐酸除锈, 无水乙醇超声除油后进行化学镀 Ni 和 NiB。化学镀 Ni 和 NiB 的工艺为: 主盐均采用氯化镍(NiCl₂·6H₂O), 络合剂为酒石酸钾钠(C₄H₄KNaO₆)和乙二胺(C₂H₈N₂), 还原剂为联氨(N₂H₄)时镀层为纯 Ni, 还原剂为硼氢化钠(NaBH₄)时镀层为 NiB, 用 NaOH 稀溶液调整化学镀液的 pH 为 13, 在温度 60 °C 化学镀 60 min, 得到厚度约为 3 μm 的纯 Ni 和 NiB 镀层。将 2 种化学镀镀层在电解液组成为 1 mol/L 的氢氧化钾+1 g/L 的助氧化剂(NaNO₂)水溶液中, 采用二电极进行电化学氧化, 化学镀 Ni 或 NiB 做阳极, 对电极为不锈钢惰性电极, 阳极氧化电压为 1.1 V、温度为 60 °C、时间为 60 min, 从而制备出未掺杂 B 的 NiO/Ni(OH)₂ (记为 NiO/Ni(OH)₂) 和硼掺杂的 NiO/Ni(OH)₂ (记为 NiO/Ni(OH)₂(B)) 2 种电极材料。

采用扫描电子显微镜/能谱(SEM/EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)来表征 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 2 种电极材料的组成和相结构; 2 种电极材料的电化学性能的测试(循环伏安测试 CV、恒电流充放电测试 GCD、交流阻抗测试 EIS)均采用电化学工作站 CHI660 在三电极系统中进行, 工作电极为所制备的 2 种电极材料, 电极面积为 1 cm², 对电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 1 mol/L NaOH 溶液。

2 结果与讨论

2.1 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 的表征

图 1 为化学镀 Ni 和 NiB 在电化学阳极氧化后的表面形貌。可以看到, 化学镀 Ni 和 NiB 样品氧化后表面均较为平整光滑, 前者有少量微米级别的微坑(图 1a); 而后者表面存在大量的凸起微米微球(图 1b), 无论是微坑还是微球的出现, 均有助于样品比表面积的增加, 能提高 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 2 种电极材料的比电容和充放电性能。对化学镀 NiB 阳极氧化后样品的表面经 EDS 成分分析表明, B 的质量分数高达 14.6%, 这验证了 B 元素的掺杂。2 种电极材料在阳极氧化后的表面形貌改变较小, 表明电化学氧化并未破坏样品的整体表面形貌, 因此可以判断氧化是在表面原位进行的。由 XRD 图谱(图 2)表明, 电化学氧化后 2 种样品均只检测到金属镍的 3 个衍射峰 Ni(111)、Ni(200)、Ni(220), 并未检测到 B、NiB 的化合物及氧化物 NiO 和 Ni(OH)₂ 的存在。未检测到 B、NiB 化合物衍射峰的原因是化学镀只能形成微晶

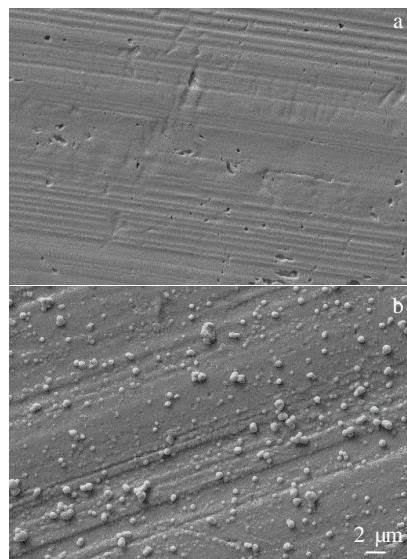


图 1 化学镀 Ni 和 NiB 在电化学氧化后表面形成 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of NiO/Ni(OH)₂ (a) and NiO/Ni(OH)₂(B) (b) electrode materials

或非晶结构, 阻止了 B 原子在化学镀层中的扩散, 使之夹杂在 Ni 原子之间形成了亚稳态的过饱和固溶体, 说明阳极氧化前后 B 的掺杂均是以间隙原子的方式进入 Ni 的面心立方晶格^[18]; 未检测到氧化物和氢氧化物的原因是电化学氧化生成的氧化物和氢氧化物较薄或者结晶度较差^[19]。

为了表征电化学阳极氧化后 2 种电极材料表面氧化膜的相结构, 对阳极氧化后的样品进行了 XPS 测试(图 3)。2 种 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 电极材

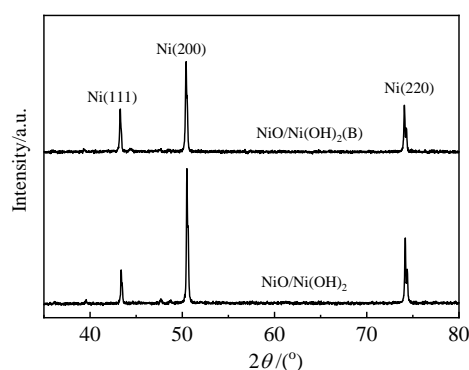


图 2 化学镀 Ni 和 NiB 在电化学氧化后表面形成 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 2 种电极材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NiO/Ni(OH)₂ and NiO/Ni(OH)₂(B) electrode materials

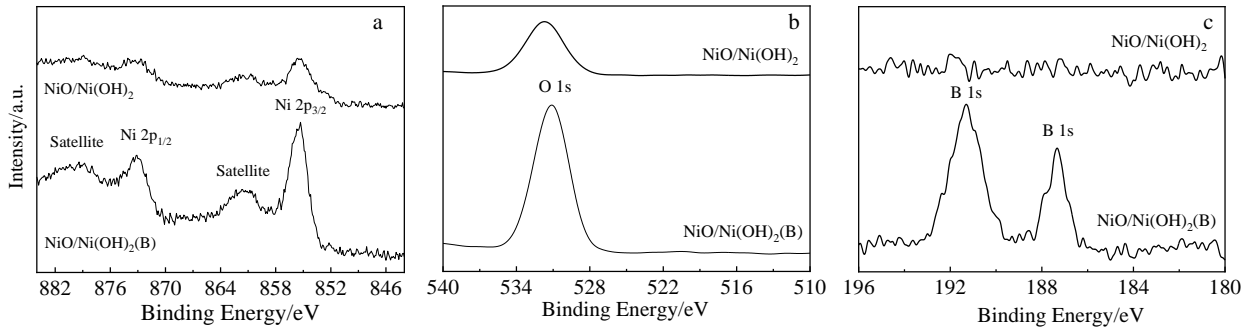


图 3 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 在 Ni 2p、O 1s 和 B 1s 区域的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of two electrode materials of NiO/Ni(OH)₂ and NiO/Ni(OH)₂(B) in the regions of Ni 2p (a), O 1s (b) and B 1s (c)

料均在 Ni 2p 图谱中出现 4 个 XPS 峰, 显示了分配给 Ni²⁺ 的 2 个自旋轨道双峰加上 2 个震动卫星峰, 其中在结合能为 872 和 854 eV 为 Ni²⁺ 离子的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}; O 1s 图谱中在结合能 530~532 eV 之间出现宽化的 XPS 峰, 其对应 Ni-O 键以及一定程度的羟基化或者是羟基表面的氧取代集团^[7, 15], 表明表面确实有氧化物并且其相结构均为 NiO/Ni(OH)₂。与 NiO/Ni(OH)₂ 样品相比, NiO/Ni(OH)₂(B) 样品在结合能 187.2 和 191.4 eV 还出现 2 个 XPS 峰, 其分别对应于 Ni-B 键和 B-O 键^[17, 20], 并且后者的 XPS 峰强高于前者, 说明电化学阳极氧化后 B 主要以氧化物的形式存在。值得注意的是, B 掺杂后电化学阳极氧化使得 NiO/Ni(OH)₂(B) 样品的 Ni 2p 和 O 1s 的 XPS 峰强度较 NiO/Ni(OH)₂ 样品显著增强, 表明表面氧化物 NiO/Ni(OH)₂ 的量增大, 这有利于 NiO/Ni(OH)₂(B) 样品比电容及电化学性能的提高, 这一点在随后的循环伏安和恒电流充放电的测试中得到确认。

2.2 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 的电化学性能

2 种电极材料 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 在 1 mol/L NaOH 溶液中不同扫描速度时的循环伏安曲线见图 4。可以看出在所测试的循环伏安曲线中均出现了一对较强的氧化/还原峰, 且氧化与还原峰均具有良好的对称性, 对应于 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的相互转化过程(反应(2))^[19]; 随着扫描速度的增加, 氧化/还原峰电流均有所增加, 这表明所制备的 2 种电极材料均具有良好的电化学活性和循环可逆性, 并且 B 掺杂的 NiO/Ni(OH)₂ 在扫描速度相同的情况下氧化/还原峰电流也较未掺杂的 NiO/Ni(OH)₂ 大, 说明 B 的掺杂有助于提高 NiO/Ni(OH)₂ 样品的比电容。循环伏安结果表明, 2 种 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 样品的比电容主要来源于氧化还原反应(反应(2))法拉第赝电容的贡献。

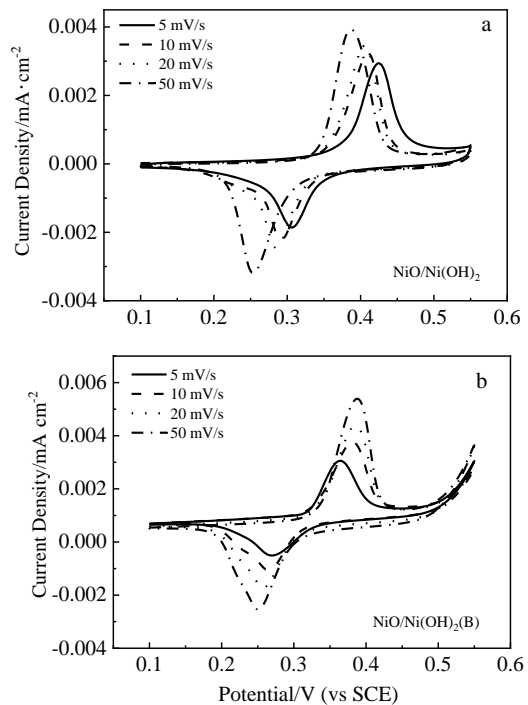
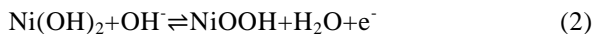


图 4 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 在 1 mol/L NaOH 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of two electrode materials of NiO/Ni(OH)₂ (a) and NiO/Ni(OH)₂(B) (b) in 1 mol/L NaOH solution with different sweeping speeds

相对循环伏安法来讲, 恒电流充放电更能精确揭示电极材料的比电容特性和电化学稳定性能。图 5 为所制备的 2 种 NiO/Ni(OH)₂ 和 NiO/Ni(OH)₂(B) 样品在不同电流密度下的充放电曲线以及在 1 A/g 的充放电电流密度下电化学循环性能。所测试的充放电曲线均显示了明显的充放电平台以及良好的对称性, 对应于 NiOOH 与 Ni(OH)₂ 之间可逆氧化/还原的电极反应

(反应(2))。该结果进一步证实了2种电极材料的赝电容特性。B掺杂的NiO/Ni(OH)₂(B)充放电平台在不同的充放电电流密度下均宽于未掺杂的NiO/Ni(OH)₂,说明B的掺杂有助于提高NiO/Ni(OH)₂电极材料的比电容,这也与循环伏安的测试结果(图4)相一致。在1 A/g的充放电电流密度下2种电极材料均在初始的2000次充放电循环中比电容升高较快,之后趋于平缓,10 000次充放电循环后,2种NiO/Ni(OH)₂和NiO/Ni(OH)₂(B)样品的比电容分别到达1380和1930 F/g,显示了优异的比电容特性和电化学循环稳定性。

与目前大多数文献(见表1)报道的结果相比,本研究采用化学镀再电化学氧化后制备的B掺杂的NiO/Ni(OH)₂(B)样品显示了较高的比电容和明显改善的电化学循环稳定性,这可能与本试验电化学原位氧化化学镀镍表面生成的NiO/Ni(OH)₂(B)为均一玻璃态的非晶组织以及表面存在大量凸起的微米微球形貌有关。不同于表1中文献所制备的纳米多孔NiO/Ni(OH)₂电极材料的是,一方面化学镀Ni和NiB表面一般为均一的非晶组织,原位电化学阳极氧化后,NiO/Ni(OH)₂(B)样品表面凸起的大量微米微球,不但增加了样品的表面积,而且使得其与液相电解质接触更为充分,相对纳米

或微米多孔电极材料充放电时反应物离子在纳米或微米多孔内部传质,这种凸起的微米微球的扩散通道更加顺畅且扩散层厚度更小,因此其表现出更大的比电容特性和优异的电化学循环稳定性;另一方面,B在NiO/Ni(OH)₂(B)样品中的掺杂,有利于电极材料表面对电解液的润湿性能^[25]和减小NiO/Ni(OH)₂电极材料表面的能带带隙能^[17, 18],进一步降低了NiO/Ni(OH)₂(B)样品表面的反应阻力并提高了电极材料的电导率^[17],有助于电极材料比电容和电化学稳定性的提高,这一点可以从2种电极材料NiO/Ni(OH)₂和NiO/Ni(OH)₂(B)的电化学阻抗谱(图6)中体现出来。B的掺杂使得NiO/Ni(OH)₂(B)的电化学反应电阻从2400 Ω降低至30 Ω,降低了约2个数量级,表面反应进行的速率更快,导致充放电速度更快和比电容增大。本实验制备的NiO/Ni(OH)₂(B)样品的功率密度和能量密度均大于NiO/Ni(OH)₂样品(见图7),NiO/Ni(OH)₂(B)样品在功率密度为4.38 kW/kg时,能量密度较低约为0.5 (kW h)/kg;当功率密度降低至3.69 kW/kg时,能量密度可以提高约至3.2 (kW h)/kg,说明2种电极材料具有较高的功率密度和较低的能量密度。

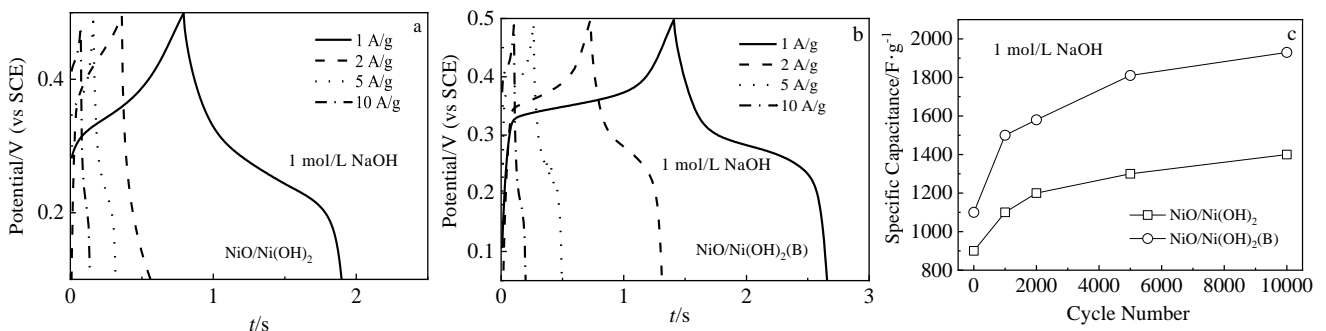


图5 2种电极材料NiO/Ni(OH)₂和NiO/Ni(OH)₂(B)在不同电流密度下充放电曲线以及充放电电流密度为1 A/g时的循环充放电性能

Fig.5 Galvanostatic charge-discharge curves of the two electrode materials of NiO/Ni(OH)₂ (a) and NiO/Ni(OH)₂(B) (b) under different current densities; the cycling charging-discharging performance at current density of 1 A/g (c)

表1 不同制备方法和掺杂元素的NiO/Ni(OH)₂的比电容文献值

Table 1 Specific capacitance values of NiO/Ni(OH)₂ of different preparation methods and doped elements in references

Synthesis technique	Element doped	Specific capacitance
Electrochemical deposition	Undoped	1776 F/g at 1 mV/s ^[21]
Hydrothermal	B-doped	1467 F/g at 10 mV/s ^[17]
Sol-gel method	Ce-doped	1725 F/g at 1 A/g ^[10]
Spin-coating technique	La-doped	2030 F/g at 0.5 A/g ^[16]
Hydrothermal	Ga-doped	1508 F/g at 1 A/g ^[11]
Hydrothermal	Ag-doped	507.7 F/g at 1 A/g ^[22]
Hydrothermal	Gd-doped	1190 F/g at 2 A/g ^[23]
Electrochemical deposition	Ir-doped	1643 F/g at 1.92 A/g ^[24]
Electroless-anodic oxidation	B-doped	1930 F/g at 1 A/g
	Undoped	1380 F/g at 1 A/g

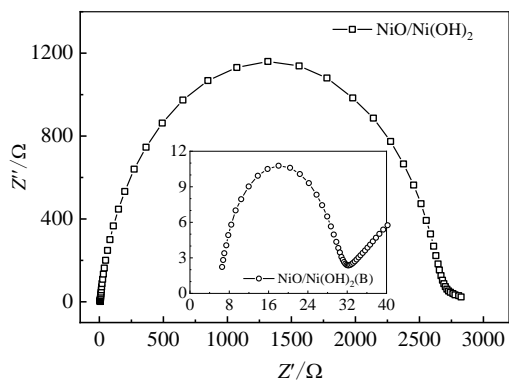


图 6 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)_2 和 $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 在 1 mol/L NaOH 溶液中的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of two electrode materials of NiO/Ni(OH)_2 and $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ in 1 mol/L NaOH

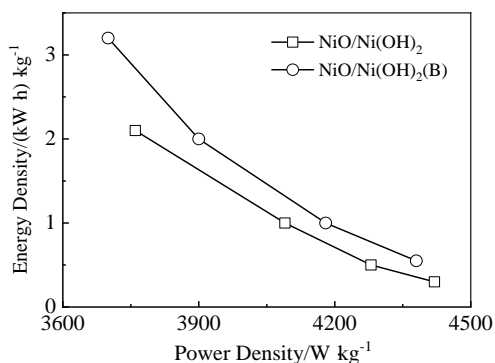


图 7 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)_2 和 $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 的能量密度与功率密度的 Ragone 图

Fig.7 Ragone diagram of relationship between energy density and power density for two electrode materials of NiO/Ni(OH)_2 and $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$

3 结 论

1) 2 种电极材料 NiO/Ni(OH)_2 和 $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 均具有较高的电化学活性和可逆性；在 1 A/g 的充放电电流密度下，2 种 NiO/Ni(OH)_2 和 $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 电极材料经历 10 000 次充放电循环后比电容分别为 1380 和 1930 F/g，显示出较高的比电容特性和良好电化学稳定性。

2) $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 电极材料较 NiO/Ni(OH)_2 电化学反应电阻降低了约 2 个数量级；Ragone 曲线揭示了所制备的 2 种电极材料具有较高的功率密度和较低的能量密度。

3) B 的掺杂使得 $\text{NiO/Ni(OH)}_2(\text{B})$ 电极材料表面氧化物含量增大并且形成微米微球形貌，增大了电极表面积以及与电解液的接触和润湿作用，降低了电极材料表面能带带隙能，从而导致电化学反应的电阻较小和电导率提高，这是其显示优异赝电容性能的主要原因。

参考文献 References

- [1] Hall P J, Mirzaeian M, Fletcher S I *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2010, 3: 1238
- [2] El-Kady M F, Strong V, Dubin S *et al.* *Science*[J], 2012, 335(16): 1326
- [3] Merlet C, Rotenberg B, Madden P A *et al.* *Nat Mater*[J], 2012, 11: 306
- [4] Meryl D, Stoller R, Ruoff S. *Energy Environ Sci*[J], 2010, 3: 1294
- [5] Conway B E and Pell W G. *J Solid State Electrochem*[J], 2003, 7: 637
- [6] Kazazi M. *Current Applied Physics*[J], 2017, 17(2): 240
- [7] Xua W B, Mu B, Wang A Q. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 194: 84
- [8] Sivakumar P, Jana M, Kota M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 781: 515
- [9] Li D L, Gong Y N, Wang M S *et al.* *Nano-Micro Lett*[J], 2017, 9(2): 16
- [10] Saranya P E, Selladurai S. *New J Chem*[J], 2019, 43: 7441
- [11] Liu S D, Hui K S, Hui K N *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2017, 5: 19 046
- [12] Fan X, Ohlckers P, Chen X Y. *Appl Sci*[J], 2020, 10: 3814
- [13] Sun X, Wang G, Sun H *et al.* *J Power Sources*[J], 2013, 238: 150
- [14] Wang J X, Zhang Y Y, Wan P P *et al.* *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2016, 27(8): 8020
- [15] Kumar N, Kumar V, Panda H S. *Nanotechnology*[J], 2017, 28(44): 445 405
- [16] Liu X, Du G, Zhu J L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 384: 92
- [17] Saha S, Jana M, Khanra P *et al.* *RSC Adv*[J], 2016, 6(2): 1380
- [18] Alver U, Yaykaslı H, Kerli H S *et al.* *Int J Miner Metall Mater*[J], 2013, 20(11): 1097
- [19] Kong Deshuai(孔德帅), Wang Jianming(王建明), Pi Ouyang(皮欧阳) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2011, 27(4): 764
- [20] Saha S, Jana M, Khanra P *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J] 2015, 7(26): 14 211
- [21] Liang K, Tang X, Hu W. *J Mater Chem*[J], 2012, 22: 11 062

- [22] Hussain S, Wan P P, Aslam N *et al. J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2018, 29(3): 1759
- [23] Boopathi G, Karthikeyan G G, Jaimohan S M *et al. J Phys Chem C*[J], 2018, 122 (17): 9257
- [24] Amiri M, Konda S K, Keeler W *et al. J Phys Chem C*[J], 2017, 121(49): 27 274
- [25] Niu L, Li Z, Hong W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 108: 666

Effect of B Doping on Capacitance Properties of NiO/Ni(OH)₂ Electrode Materials

Zhang Ke, Gao Chen, Zhou Yan, Han Yuzhu, Cao Zhongqiu, Wang Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Two kinds of electrode materials, homogeneous NiO/Ni(OH)₂ with micropits and β -doped NiO/Ni(OH)₂(B) with microspheres were prepared on the surface of copper sheet by electroless plating and subsequent electrochemical anodic oxidation. The electrochemical performance of the two prepared electrode materials were characterized and tested by SEM/EDS, XRD and XPS. The results show that the two electrode materials are composed of Ni, NiO and Ni(OH)₂, and the amount of doped B in NiO/Ni(OH)₂(B) is up to 14.6wt%. The cyclic voltammetry measurements and galvanostatic charge-discharge tests show that both electrode materials have high electrochemical activity and reversibility. At the charge/discharge current density of 1 A/g, the specific capacitance of 1380 and 1930 F/g of NiO/Ni(OH)₂ and NiO/Ni(OH)₂(B) electrode materials after 10 000 charge/discharge cycles are obtained, showing high specific capacitance and good electrochemical stability. The electrochemical impedance spectroscopy shows that the electrochemical reaction resistance of NiO/Ni(OH)₂(B) electrode material is about 2 orders of magnitude lower than that of NiO/Ni(OH)₂. The Ragone curve reveals that the two kinds of electrode materials have higher power density and lower energy density. The doping of B in the NiO/Ni(OH)₂(B) electrode materials increases the surface oxide content and forms micron microsphere morphology, which increases the surface area of the electrode and improves the contact and wettability between the electrode and the electrolyte, and reduces the band gap energy of the surface of electrode. These are the main reasons for its excellent pseudo-capacitance performance.

Key words: electrochemical capacitor; NiO/Ni(OH)₂ electrode materials; B-doped; specific capacitance; electrochemical anodic oxidation

Corresponding author: Zhang Ke, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, P. R. China, Tel: 0086-24-86575013, E-mail: zhangke@synu.edu.cn