

氧化镍的合成及其超级电容性能

陈野* 舒畅 张春霞 葛鑫 张密林

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

摘 要 采用直接沉淀法制备了 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体, 经热处理后得到样品粉末。采用 XRD、SEM 和 BET 测试技术对样品进行了物性表征。结果表明, 样品为立方相的 NiO 。用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗研究了其超级电容性能。结果表明, 所制备的 NiO 具有典型的法拉第赝电容特性。当 pH 值为 11~12、沉淀温度为 30℃ 条件下制备出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体, 经 300℃ 热处理 3 h 后得到的 NiO 的比容量最大。当充放电电流密度为 $3 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 时, 电极材料的比容量达到 346 F/g。电极电化学反应的电极电阻和液接电阻分别为 0.24 和 0.085 Ω , 且具有良好的循环寿命。 $5 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 循环 100 次后, 比电容为 291.5 F/g, 充放电效率为 93.5%。

关键词 超级电容器; 氧化镍; 直接沉淀法

中图分类号: O646 O614

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)08-0873-05

超级电容器 (supercapacitors) 又称电化学电容器 (electrochemical capacitors), 是一类介于传统电容器与电池之间的新型储能器件, 具有较高的比功率、优良的可逆性和循环使用寿命长等优点^[1-3]。它通常被用来满足瞬时高功率要求, 以弥补蓄电池不能大电流放电的不足。目前, 在超级电容器的研究中, 许多工作都是围绕开发具有较高比容量的电极材料展开的。活性炭作为超级电容器材料, 性能稳定, 价格便宜, 但内阻较大, 限制了其在实际中的应用。RuO₂ 比电容量很高, 性能优越, 是理想的超级电容器电极材料, 但价格昂贵, 经济成本太高。NiO、MnO₂、CoO 等由于价格比较低廉、性能较好, 近年来成为超级电容器电极材料研究的焦点^[4-6]。NiO 的制备方法较多, Wang 等^[7] 和 We 等^[8] 用均匀沉淀法制备了 NiO 单电极比容量分别为 120 和 124 F/g。Zhang 等^[9] 利用简单的液相处理方法合成的纳米晶体 NiO 其比容量约为 300 F/g。此外, 还有脉冲激光沉积法、沉淀转化法、电化学沉积法等^[10-11], 但均匀沉淀法制备的 NiO 容量较低, 脉冲激光沉积法等工艺相对复杂。本文拟在沉淀法研究的基础上优化工艺条件, 用直接沉淀法制备前驱体后经热处理以得到超级电容性能更佳的 NiO 电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、KOH、石墨粉和聚乙二醇 (分子量为 6 000) 均为分析纯试剂, 硫酸标液 (0.1 mol/L)、乙炔黑 (乙炔碳黑)、聚四氟乙烯乳液 (PIFE 乳液, 密度 1.55 g/cm³) 和羧甲基纤维素 (CMC) 均为化学纯试剂。

D/MaxIII A 型 X 射线衍射仪 (日本理学); Cu 靶, K α 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管压 30 kV, 管流 20 mA, 扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$; JSM-6480A 型扫描电子显微镜 (日本电子); 场电压为 20 kV; SSA4200 型比表面测定仪 (北京彼奥德); 吸附质为高纯度 N_2 气, 吸附温度为 77 K; I6ex 电化学工作站 (德国 ZAHNER Elektrik 公司); CH760 电化学工作站 (上海辰华公司)。

1.2 NiO 的制备

取 30 mL 蒸馏水放入三颈瓶中 (加入适量聚乙二醇作分散剂), 用水浴加热调节其反应温度, 向三颈瓶中同时滴加 1 mol/L 的硫酸镍溶液和 5 mol/L 的 NaOH 溶液, 并且强烈搅拌。用稀 H_2SO_4 或 NaOH 溶液调节 pH 值, 反应一定时间后静置, 抽滤, 洗涤, 产物在烘箱中 80℃ 干燥 12 h 研磨得绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

2006-09-04 收稿, 2006-12-26 修回

教育部博士点基金资助项目 (20050217019)

通讯联系人: 陈野, 男, 博士, 副教授; E-mail: chenye@hrbeu.edu.cn 研究方向: 无机功能材料及电化学性质

粉体。再将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体在 $300\text{ }^\circ\text{C}^{[7-12]}$ 下热处理 3 h 得到黑色 NiO 样品。

1.3 材料的电化学测试

将制备所得的 NiO 乙炔黑、石墨、PTFE/CMC 按质量比为 75:10:10:2:3 混合, 均匀地涂在 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 泡沫镍集电极上, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h 后用油压机在 10 MPa 压力下压实。将所得电极作为研究电极, $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极组成三电极体系。用 5 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液, 采用 In6 EX 电化学工作站对研究电极进行循环伏安和交流阻抗测试, 采用 CHI660C 电化学工作站测试研究电极的恒流充放电行为。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 中谱线 a 和谱线 b 分别为 $\text{pH}=12$ 沉淀温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备样品前驱体及样品的 XRD 谱图。图 1 谱线 a 在 19.2° 、 33.1° 、 38.5° 、 52.1° 、 59.1° 、 62.7° 、 70.5° 、 72.7° 处出现衍射峰, 与标准图谱 (JCHSD No. 14-117) 对比, 可确定样品前驱体为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。图 1 谱线 b 在 37.3° 、 43.3° 、 62.9° 处出现衍射峰, 与标准图谱 (JCHSD No. 47-1049) 相比较, 可确定样品为立方相的 NiO 。图 2 为该条件下制备的 NiO 的 SEM 图。从图中可以看出, 制备的 NiO 团聚成比较均一的颗粒。

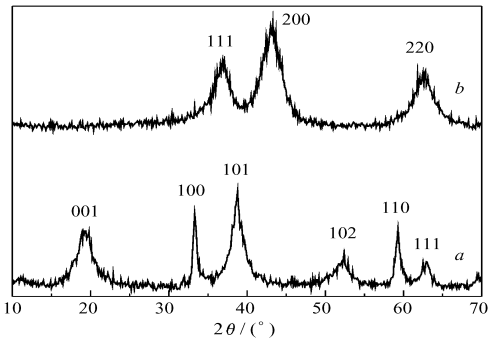


图 1 前驱体 (a) 和样品 (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD Patterns of (a) the precursor (b) the sample

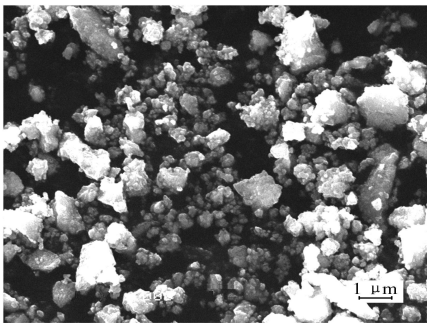


图 2 NiO 的 SEM 图

Fig. 2 SEM Picture of the sample

2.2 制备条件对 NiO 电化学性能的影响

2.2.1 pH 值的影响 图 3 为不同 pH 值条件下制备的样品在电流密度为 $3\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 时的放电曲线图, 用式 (1) 计算研究电极的比容量。

$$C=\frac{Q}{V\times w}=\frac{\int Idt}{\int VdV}=\frac{\Delta t}{V\times w}$$

(1)

式中, C 为比容量 (F/g); Q 为恒流充放电电量 (C); V 为充放电电位 (V); w 为研究电极上活性物质的质量 (g); Δt 为充放电时间 (s); I 为充放电电流密度 (A/cm^2)。

由图 3 可以看出, 不同 pH 值条件下所制备的样品在相同放电电流密度下放电时间存在着很大的差异。这是因为 pH 值直接影响着样品前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成经过 2 个阶段, 即晶核的形成和晶体的生长。如果晶核形成速率快而晶体生长速率慢, 则可得到分散性很好的小颗粒; 反之, 在一定条件下 (如在水热条件下) 则可得到棒状或线状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[13-14]。即不同的 pH 值条件下, 溶液中提供的 OH^- 量不一样, 生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构有差异。经热处理后的 NiO 的颗粒度和结构有差异, 进而影响到样品的电化学性能。当 $\text{pH}=10$ 时, 由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 煅烧得到的 NiO 的放电曲线有一明显的放电平台, 其电容特性减弱; 当 $\text{pH}=13$ 时, NiO 的放电曲线线性关系好, 但放电时间明显缩短, 比容量较低。综合以上因素, 可认为制备 NiO 的最佳 pH 值为 $11\sim 12$ 。

2.2.2 沉淀温度 (T_p) 的影响 对研究电极进行恒流充放电测试, 由公式 (1) 算出其比容量。图 4 为沉淀温度对电极放电比容量和 NiO 比表面积的影响图。由图 4 可以看出, 沉淀温度对电极放电比容量的

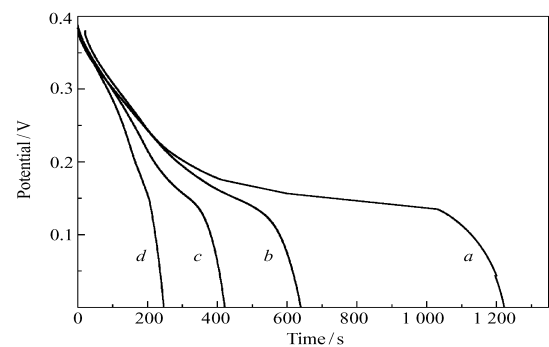


图 3 不同 pH 值条件下制备的样品的放电曲线
Fig 3 Discharge curves of NiO prepared at different
pH values (discharge current density is $3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$)
pH: a 10 b 11 c 12 d 13

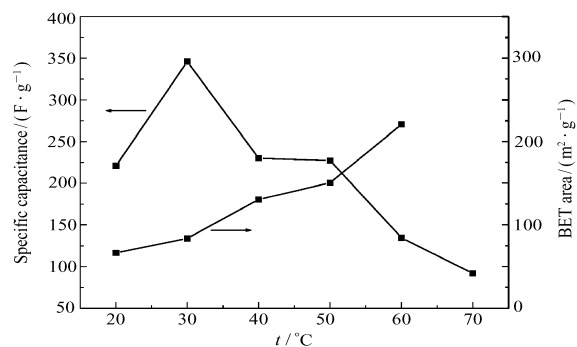


图 4 沉淀温度对 NiO 放电比容量和比表面积的影响
Fig 4 Effects of deposition temperature on discharge
specific capacitance and BET areas of NiO
(discharge current density is $3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$)

影响很大,比电容随着沉淀温度的升高先增大再减小,NiO 的比表面积随着温度的升高逐渐增大。这是因为 T_a 较低时,反应速率慢,氢氧化镍晶体生长时间增长,结晶度提高,比表面积较低,导致煅烧后的氧化镍放电比容量降低。 T_a 较高,晶核形成的速率远大于晶体生长的速率,氢氧化镍的比表面积较大,热处理后得到的氧化镍的孔径较小。对于超级电容,当材料的孔径小于水合离子的半径时,电解质离子很难进入孔中进行反应,同时,产生的 H^+ 或 OH^- 也不能及时迁移,从而造成材料的电容降低^[16]。由图可知, $T_a=30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,制得的 NiO 比容量最高,达 346 F/g 。

2.3 电化学性能

2.3.1 循环伏安性能 NiO 作为超级电容器电极材料,其电容主要是法拉第准电容,其电极在碱性介质 (5 mol/L KOH) 中的电极反应可用下式表示^[15]:



由于 NiO 电极材料具有较大的比表面积,充电时, Ni^{2+} 转化为 Ni^{3+} ,大量的电荷就被存储在电极中。由于反应的高度可逆性,放电时,这些进入 NiO 电极中的离子又会重新返回到电解液中,同时所存储的电荷通过外电路而释放出来。

图 5 为最佳条件 (pH 值为 $11 \sim 12$ 沉淀温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$) 下所制备的 NiO 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。从图 5 可以看出,在 $0 \sim 0.4\text{ V}$ 的电位范围内, NiO 电极具有典型的法拉第准电容特性。随着扫描速率的增大,氧化还原电流增大,氧化还原峰逐渐滞后。扫描速率为 2 mV/s 氧化还原峰之间的电位差值为 86 mV 而扫描速率为 20 mV/s 时,氧化还原峰之间的电位差值增大到 145 mV 。这种现象

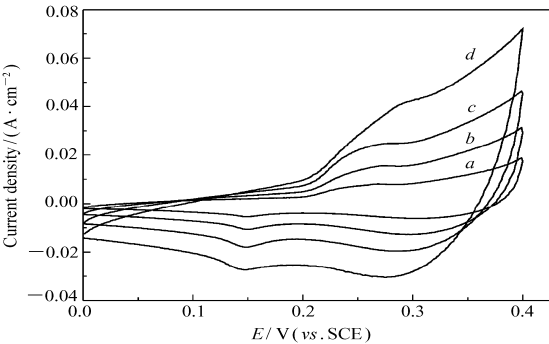


图 5 NiO 电极的 CV 曲线

Fig 5 Cyclic voltammetric curves of at different
sweep rates
 $v/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$: a 2 b 5 c 10 d 20

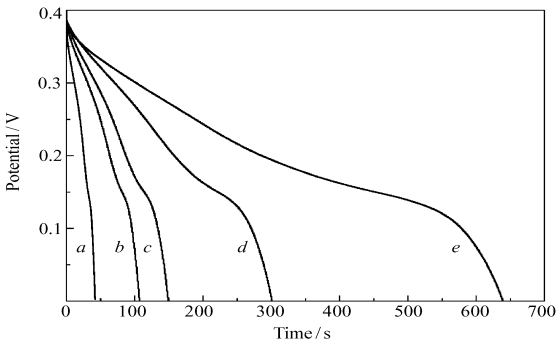


图 6 NiO 电极的不同恒电流放电曲线

Fig 6 Different constant current discharge
curves for nickel oxide electrodes
 $10^3 I/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$: a 20 b 10 c 8 d 5 e 3

可解释为:扫描速率小时,电极吸附电解液离子造成由液相扩散引起的极化对电极的影响较小,活性物质能够发生较为完全的氧化还原反应,活性物质的利用率高,而在大扫描速率下极化对电极的影响较大,电极上的活性物质来不及发生完全的氧化(或还原)反应,致使氧化还原峰逐渐滞后,氧化还原峰之间的电位差值增大。

2 3 2 放电曲线 图 6 为最佳条件下制备的 NO 电极在不同电流密度下的放电曲线。由图 6 可以看出,随着放电电流密度的减小,放电时间增长。在电位为 0.14 V 左右,放电曲线有一个比较明显的平台,这是放电时 NO 在 0.14 V 左右发生还原反应造成的,见式(2)。图 5 的 CV 曲线也证实了这一点。根据公式(1)可计算出不同电流密度下的放电容量。由于大电流充放电时,电极上的活性物质的利用率较低,所以选择放电电流密度为 $3\times 10^{-3}\text{ A}/\text{m}^2$ 计算 NO 的放电比容量。

2 3 3 氧化镍的循环寿命性能 $5\times 10^{-3}\text{ A}/\text{m}^2$ 对最佳条件下制备的 NO 电极充放电 100 次,其放电电容与充放电效率随循环次数变化的曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,循环 20 次后,放电电容和充放电效率均趋于稳定。研究电极的初次放电电容为 318.3 F/g 充放电效率为 58.7%。循环 100 次后,放电电容为 291.5 F/g 达到初次放电电容的 91.6%,充放电效率提高到 93.5%。这说明制备的氧化镍电极具有良好的循环寿命。

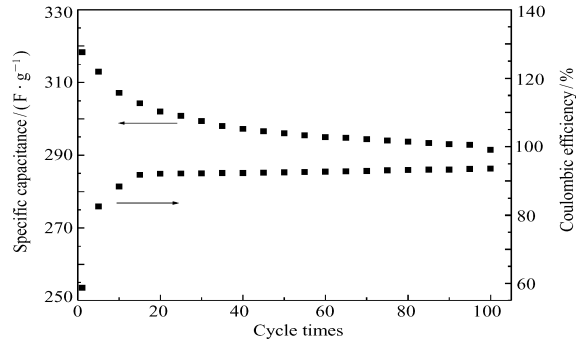


图 7 NO 放电电容及充放电效率随循环次数变化曲线
Fig 7 Relationships between discharge capacitance or coulombic efficiency with number of cycles

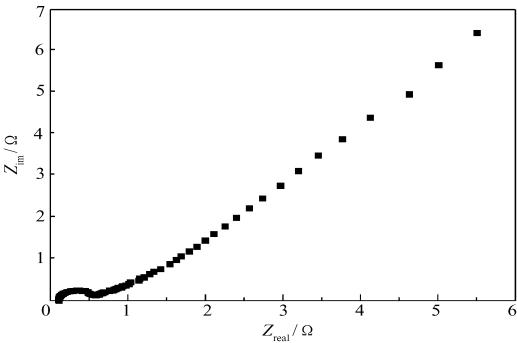


图 8 NO 的交流阻抗图
Fig 8 Electrochemical impedance spectrum of NO

2 3 4 交流阻抗特性 最佳条件下制备的 NO 电极的交流阻抗谱图如图 8 所示。由图中可看出,NO 电极具有明显的超级电容阻抗特性。在高频区,电极阻抗曲线半圆半径很小,仅为 0.24 Ω,表明电极电化学反应的电极电阻较小。且电极阻抗曲线与实部(横轴)相交点(液接电阻)仅为 85 mΩ,表明电极材料的导电性能好。在低频区,电极阻抗曲线与坐标轴近似成 45°角,可说明电极的质子扩散性能较好。

参 考 文 献

- 1 Conway B E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications[M]. Plenum Press, 1999
- 2 Arbizzani C, Mastragostino M, Soavi F. J Power Sources J., 2001, 100: 164
- 3 Andrew B. J Power Sources J., 2000, 91: 37
- 4 ZHANG Li(张莉), SONG Jin-Yan(宋金岩), ZHOU Ji-Yan(邹积岩). J Inorg Mater(无机材料学报)[J], 2005, 20(5): 745
- 5 Yu W P, Yang X P, Wang G M. Chinese Sci Bull J., 2004, 49(14): 1446
- 6 Liu X M, Zhang Y H, Zhang X G, Fu S Y. Electrochim Acta J., 2004, 49: 3137
- 7 Wang Y G, Xia Y Y. Electrochim Acta J., 2006, 51: 3223
- 8 Xing W, Li F, Yan Z F, Lu G Q. J Power Sources J., 2004, 134(2): 324
- 9 Zhang F B, Zhou Y K, Li H L. Mater Chem Phys J., 2004, 83: 260
- 10 ZHAO Sheng-Li(赵胜利), WEN Jiu-Bai(文九巴), ZHANG Yu-Lan(张玉兰), LI Luo-Li(李洛利). Chemistry(化学通

报) [J], 2006 69 (1): 62

11 Ji Y L, Liang K, Kay H A, Lee Y H. Synth Metals [J], 2005 150 (2): 153

12 DENG MeiGen (邓梅根), YANG BangChao (杨邦朝), HU YongDa (胡永达). Mater Eng (材料工程) [J], 2005 (5): 19

13 TIAN ZhouLing (田周玲), JIAO QingZe (矫庆泽). Chinese J Inorg Chem (无机化学学报) [J], 2004 20 (12): 1 449

14 TIAN ZhouLing (田周玲), JIAO QingZe (矫庆泽), ZHAO-Yun (赵芸). Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报) [J], 2005 26 (8): 1 387

15 Liang K, Chen A, He L, Wang W. J Mater Sci Technol [J], 2002 18 (4): 383

16 CAO Lin (曹林), ZHOU YingKe (周盈科), LU Mei (陆梅), LI HuLin (力虎林). Chinese Sci Bull (科学通报) [J], 2003 48 (12): 1 212

Preparation and Supercapacitor Properties of Nickel Oxide

CHEN Ye*, SHU Chang, ZHANG Chun-Xia, GE Xin, ZHANG Mi-Lin
(College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract β -Ni(OH)₂ Precursor was prepared by direct depositing and then sample powder was obtained by calcining the prepared β -Ni(OH)₂. The results of XRD, SEM and BET for the product show that the samples were cubic NiO. Its supercapacitor properties were studied by cyclic voltammetry (CV), constant current charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that NiO exhibits typical Faraday capacitance characteristics. When pH is 11 ~ 12, deposition temperature is 30 °C and calcining temperature is 300 °C, the specific capacitance of NiO could reach 346 F/g at 3×10^{-3} A/cm². The resistance of electrode electrochemistry reaction is 0.24 Ω, the resistance related to the conductivity of the electrode and electrolyte is 0.085 Ω. The obtained NiO has a long cycle life. After 100 times cycles by 5×10^{-3} A/cm², the specific capacitance remains 291.5 F/g and the coulombic efficiency is 93.5%.

Keywords supercapacitor, nickel oxide, direct deposition