

• 研究论文 •

低温热处理制备介孔 NiO、Co₃O₄ 及超电容性能研究

郑明波 凌宗欣 廖书田 杨振江 姬广斌
曹洁明* 陶杰

(南京航空航天大学材料与科学技术学院 纳米材料研究所 南京 210016)

摘要 在不使用有机试剂的条件下, 通过简单的水热法制备了纳米结构的 Ni(OH)₂ 与 Co(OH)₂, 低温热处理得到 NiO 与 Co₃O₄. 透射电子显微镜及 N₂ 等温吸附-脱附测试结果表明金属氧化物具有无序的介孔结构及高比表面积. 电化学测试结果表明介孔金属氧化物具有良好的超电容性能, 介孔 NiO, Co₃O₄ 在 5 mA 放电电流下的比电容分别达 176, 298 F·g⁻¹.

关键词 介孔金属氧化物; 纳米结构; 超级电容器

Synthesis of Mesoporous NiO and Co₃O₄ by Low-temperature Heat-treatment and Their Application to Supercapacitor

Zheng, Mingbo Ling, Zongxin Liao, Shutian Yang, Zhenjiang
Ji, Guangbin Cao, Jieming* Tao, Jie

(Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ with a nanostructure were synthesized by an easy hydrothermal method without using any organic reagent. NiO and Co₃O₄ were obtained via heat-treatment of the hydrates at 250 °C and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and N₂ adsorption-desorption analysis. The characterization results indicate that the metal oxides have a disordered mesoporous structure and high BET surface area. The results of electrochemical tests show that the mesoporous metal oxides have fine supercapacitive behaviors and their specific capacitance values at the discharging current of 5 mA are 176 and 298 F·g⁻¹, respectively.

Keywords mesoporous metal oxide; nanostructure; supercapacitor

超级电容器是一种介于静电电容器和传统化学电源之间的新型储能装置, 由于其具有比传统电源高十倍以上的功率密度, 因此在移动通讯、信息技术、工业领域、电动汽车、航空航天和国防科技等方面具有重要的应用前景, 已成为国际上的研究热点^[1]. 超级电容器按储能原理分为双电层电容和法拉第准电容(也称赝电容), 它们分别是利用电极/电解液界面上的双电层和在界面上发生的快速、可逆的氧化还原反应来储存能量^[2]. 其中赝电容具有比双电层电容更高的比容量, 因此更具

有发展潜力. RuO₂·xH₂O 具有很高的比容量, 储存能量大, 循环性能好, 是一种典型的赝电容电极材料^[3]. 但是 RuO₂ 昂贵的价格限制其广泛的应用. 该领域内一个重大的突破是发现了其它一些廉价金属氧化物如氧化镍^[4,5]、氧化钴^[6]与氧化锰^[7]等也具有与 RuO₂ 类似的赝电容性质. 但是与 RuO₂ 相比, 这些廉价金属氧化物的超电容性能要差很多. 如何提高这些廉价金属氧化物的电容性能将至关重要, 由于赝电容是一种界面性质, 因而通过提高电极材料的比表面积从而来改善超电容

* E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

Received September 25, 2008; revised October 29, 2008; accepted January 19, 2009.

国家自然科学基金(No. 50701024)、江苏省自然科学基金(No. BK2006195)和江苏省高校研究生科技创新计划(No. BCXJ06-13)资助项目.

性能将是一条非常有效的途径.

制备具有介孔结构、高比表面积的廉价金属氧化物赝电容电极材料已引起研究人员的广泛关注. Cao 等^[8]利用聚丙烯酰胺作为添加剂制备了絮状 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 进一步热处理得到了具有无序介孔结构的纳米晶 Co_3O_4 , 该样品比电容为 $401 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Xing 等^[9,10]利用十二烷基硫酸钠作为软模板剂制备了介孔 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 进一步热处理得到介孔 NiO , 该样品的比电容为 $124 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Wang 等^[11]利用 SBA-15 作为硬模板制备了介孔 NiO , 样品的比电容为 $120 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Zhou 等^[12]利用 KIT-6 作为硬模板制备了介孔 MnO_2 , 样品的比电容为 $220 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

本文中, 通过简单的水热法、在不使用有机添加剂的条件下制备了纳米结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 进一步对氢氧化物在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下进行热处理, 通过热处理过程中水分子的脱除得到了具有介孔结构的高比表面积 NiO 与 Co_3O_4 , 电化学测试结果表明介孔金属氧化物表现出良好的超电容性能. 这种简单的方法为制备高比面积的介孔金属氧化物电极材料提供了一条简单有效的新途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); NaOH (南京宁试化学试剂有限公司, 分析纯); 不锈钢高压釜(上海依艺机械设备有限公司); 电热恒温烘箱(上海精宏实验设备有限公司).

1.2 样品的制备

介孔 NiO 的制备^[13]: 将 $1.75 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.481 g NaOH 分别溶解于 35 mL 蒸馏水中, 将两溶液混合搅拌 10 min 后转入 100 mL 的不锈钢高压釜内, 接着在烘箱内 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温放置 18 h , 产物为绿色沉淀. 对沉淀进行离心、洗涤、干燥后, 取部分干燥后产物分别在 $250, 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 1 h 进行热处理, 升温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 最终产物分别命名为 NiO-250 与 NiO-300 .

介孔 Co_3O_4 的制备: 将 $1.79 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.515 g NaOH 分别溶解于 35 mL 蒸馏水中, 将两溶液混合搅拌 10 min 后转入 100 mL 的不锈钢高压釜内, 接着在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内恒温放置 18 h , 产物为灰色沉淀. 对沉淀进行离心、洗涤、干燥后, 取部分干燥后产物分别在 $250, 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 1 h 进行热处理, 升温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 最终产物分别命名为 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-250}$ 与 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-300}$.

1.3 样品的表征

X 射线衍射谱(XRD)用 Bruker D8 ADVANCE 衍射

仪测定, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线. 扫描电子显微(SEM)照片在 LEO1530 扫描电子显微镜上完成. 利用 FEI, TECNAI-20 透射电子显微镜对样品进行透射电子显微(TEM)和电子衍射(ED)表征, 加速电压为 200 kV . 氮气等温吸附-脱附分析在 Micromeritics ASAP 2010 仪器上完成.

1.4 电极的制备及电化学性能测试

将介孔金属氧化物、乙炔黑充分混合研磨均匀, 再加入聚四氟乙烯乳液进一步混合(金属氧化物、乙炔黑及聚四氟乙烯三者质量比为 $80:15:5$), 同时加入适量的无水乙醇. 将混合后的物质均匀地涂在泡沫镍上, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后, 在 $5\times 10^6 \text{ Pa}$ 的压力下压制成电极. 制备过程中, 所用金属氧化物的质量约为 10 mg .

电化学测试在 CHI-660 电化学工作站(上海辰华)上进行, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 采用三电极体系在 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中对样品进行循环伏安及恒流充放电测试.

2 结果与讨论

图 1a 为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应所得产物的 XRD 谱图, 结果表明产物为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. 图 1b 为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 分别在 $250, 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热处理后所得产物的 XRD 谱图, 结果表明热处理后 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 已经转变为 NiO (两产物分别为 NiO-250 , NiO-300). 图 2a 为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 SEM 照片, 表明其由纳米片组成, 大部分片具有六边形结构, 纳米片的直径大约在 $300\sim 800 \text{ nm}$ 之间. 图 2b 为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 TEM 与 ED 照片, 产物为片状结构, ED 表明 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片具有单晶结构. 图 2c 为 NiO-250 的 TEM 与 ED 照片, 产物具有纳米片形貌, 并且在片的内部形成了介孔孔道结构, ED 也证明产物为 NiO , 并且样品仍具有单晶结构. 图 2d 为 NiO-300 的 TEM 与 ED 照片, 产物也保留了 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的纳米片形貌, 相比于 NiO-250 , 纳米片内部形成了尺寸更大的介孔孔道, ED 表明样品也具有单晶结构. 图 3 为 NiO-250 与 NiO-300 的 N_2 等温吸附-脱附曲线及吸附支所对应的 BJH 孔径分布图. NiO-250 的 N_2 等温吸附-脱附曲线在 p/p_0 约为 $0.1\sim 0.2$ 的范围内出现了台阶, 表明其内部形成了尺寸较小的介孔孔道, BJH 孔径分布曲线也表明其内部具有介孔结构, 并且在小于 2 nm 的范围内也有孔分布(由于仪器测试范围的限制, 未能显示出来). 此外, NiO-250 在 p/p_0 约为 $0.85\sim 1.0$ 的范围内也出现了台阶, 这表明样品中还具有大量由纳米片堆积形成的大孔孔道. NiO-300 在 p/p_0 约为 $0.2\sim 0.4$ 的范围内出现了台阶, 表明其内部具有介孔孔道, BJH 孔径分布曲线也表明样品的介孔主要

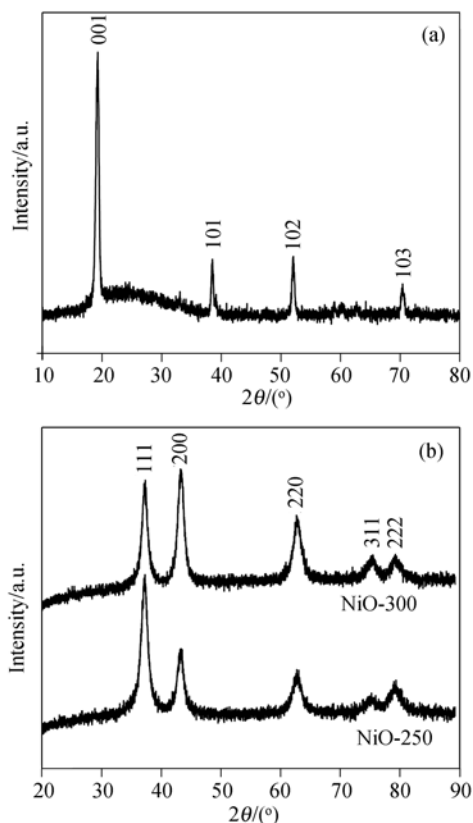


图1 Ni(OH)₂ 的 XRD 谱图(a)和 NiO-250 与 NiO-300 的 XRD 谱图(b)
Figure 1 XRD pattern of Ni(OH)₂ (a) and NiO-250, NiO-300 (b)

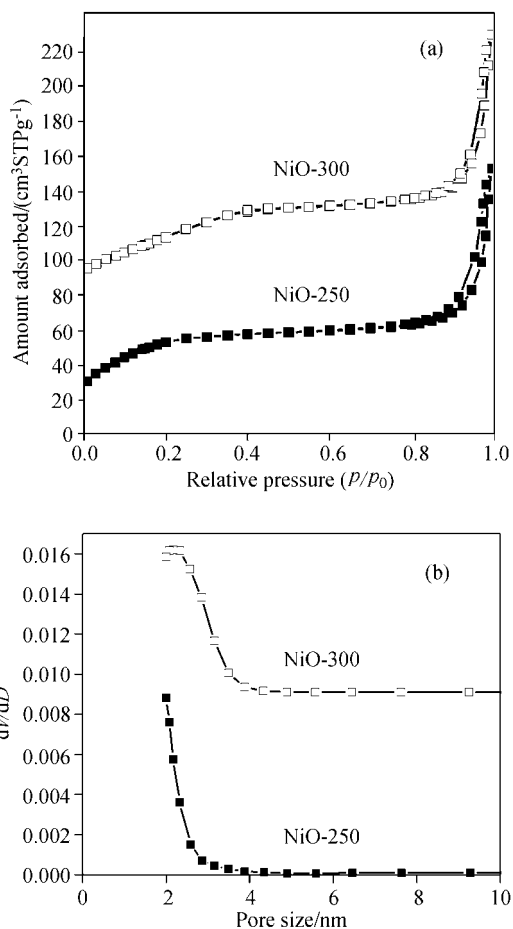


图3 (a) NiO-250 与 NiO-300 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线, 图中 NiO-300 的数据沿纵坐标正向偏移了 70; (b) NiO-250 与 NiO-300 的 BJH 孔径分布图, 图中 NiO-300 的数据沿纵坐标正向偏移了 0.009
Figure 3 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms of NiO-250 and NiO-300, the data of NiO-300 are given with an offset of 70; (b) BJH pore size distribution plots of NiO-250 and NiO-300, the data of NiO-300 are given with an offset of 0.009

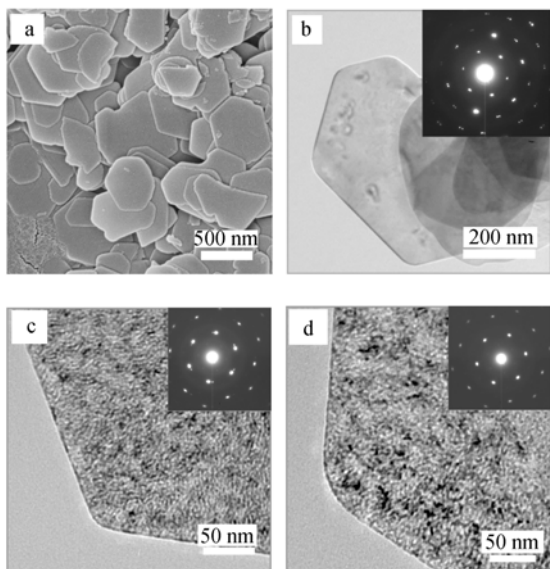


图2 (a) Ni(OH)₂ 的 SEM 照片; (b) Ni(OH)₂ 的 TEM 照片及 ED 照片; (c) NiO-250 的 TEM 照片及 ED 照片; (d) NiO-300 的 TEM 照片及 ED 照片
Figure 2 (a) SEM image of Ni(OH)₂; (b) TEM and ED images of Ni(OH)₂; (c) TEM and ED images of NiO-250; (d) TEM and ED images of NiO-300

分布在 2.2 nm 附近。此外, β -Ni(OH)₂, NiO-250, NiO-300 的 BET 比表面积与孔容值分别为 31.1 m²·g⁻¹, 0.21 cm³·g⁻¹; 187.6 m²·g⁻¹, 0.24 cm³·g⁻¹; 164.9 m²·g⁻¹, 0.25 cm³·g⁻¹, 结果表明, β -Ni(OH)₂ 经过低温热处理转变为 NiO 后, 比表面积明显增大, 同时随着热处理温度的进一步升高, NiO 样品的比表面积又有所减小。

图 4a 为 120 °C 水热处理所得产物的 XRD 图谱, 表明产物为 β -Co(OH)₂。图 4b 为对 β -Co(OH)₂ 在 250 和 300 °C 热处理后所得产物的 XRD 谱图, 表明两产物均为 Co₃O₄(产物分别为 Co₃O₄-250、Co₃O₄-300)。SEM 照片(图 5a)表明 Co₃O₄-250 是由形状不规则的纳米片和一些很小的方形纳米粒子组成。TEM 结果表明(图 5b)组成 Co₃O₄-250 的纳米片内部形成了大量的介孔孔道。图 6

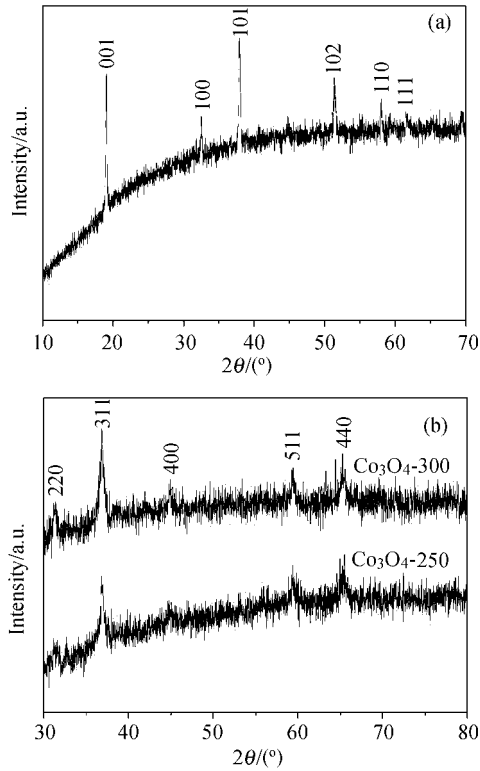


图 4 (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱图; (b) Co_3O_4 -250 与 Co_3O_4 -300 的 XRD 谱图

Figure 4 (a) XRD pattern of $\text{Co}(\text{OH})_2$; (b) XRD patterns of Co_3O_4 -250 and Co_3O_4 -300

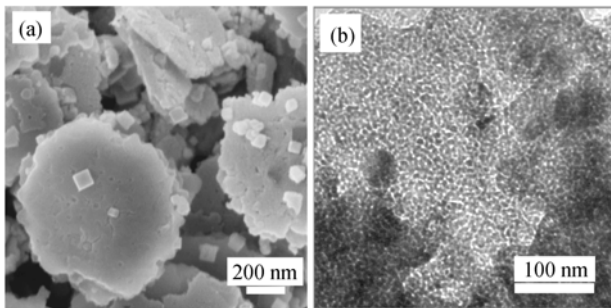


图 5 (a) Co_3O_4 -250 的 SEM 照片; (b) Co_3O_4 -250 的 TEM 照片
Figure 5 (a) SEM image of Co_3O_4 -250; (b) TEM image of Co_3O_4 -250

为 Co_3O_4 -250 与 Co_3O_4 -300 的 N_2 等温吸附-脱附曲线及吸附支所对应的 BJH 孔径分布图, 表明热处理后的产物具有明显的介孔结构. 此外, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 -250 与 Co_3O_4 -300 的比表面积, 孔容分别为 $14.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $97.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $55.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

在热处理过程中, 对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 将会发生如下的反应: $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$. 随着温度的不断上升, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 将会转变成 NiO , 此过程中会释放出大量的水分子, 在脱去水分子的位置将会留下分子尺度的空穴.

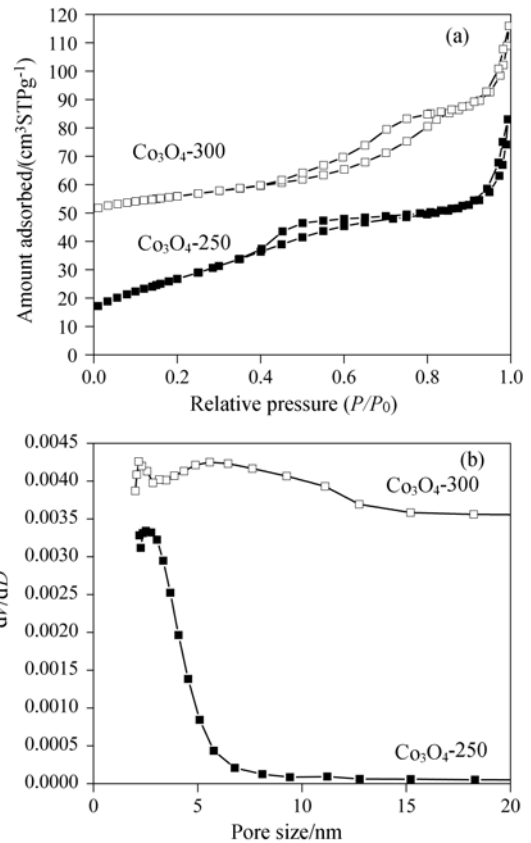


图 6 (a) Co_3O_4 -250 与 Co_3O_4 -300 的 N_2 等温吸附-脱附曲线, 图中 Co_3O_4 -300 的数据沿纵坐标正向偏移了 40; (b) Co_3O_4 -250 与 Co_3O_4 -300 的 BJH 孔径分布图, 图中 Co_3O_4 -300 的数据沿纵坐标正向偏移了 0.0035

Figure 6 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of Co_3O_4 -250 and Co_3O_4 -300, the data of Co_3O_4 -300 are given with an offset of 40; (b) BJH pore size distribution plots of Co_3O_4 -250 and Co_3O_4 -300, the data of Co_3O_4 -300 are given with an offset of 0.0035

最初所形成的 NiO 结构单元将不断地融合并长大形成 NiO 纳米粒子, 同时水分子脱除所留下的空穴也将不断地融合并长大形成纳米尺度的孔道结构, 最终形成了 NiO 纳米粒子与纳米尺度孔道共存的 NiO 介孔结构, 这些纳米孔道将可以提供大量的内表面, 因此样品具有很高的比表面积. 随着热处理温度的不断增加, NiO 纳米粒子将不断长大, 同时纳米孔道也不断地融合长大, 因此比表面积有所下降, 平均孔尺寸增大. 在 NiO 结构单元不断融合长大的过程中, 其原子的结构取向将始终保持不变, 因此最终的介孔 NiO 仍具有单晶结构. 对于 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 热处理过程中将会发生如下的反应: $6\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, 在该反应过程中也会释放出大量的水分子, 因此与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 类似也会形成介孔结构.

图 7a 是 NiO -250 样品在扫描电位范围为 $0 \sim 0.5 \text{ V}$,

不同扫描速度下的循环伏安曲线, 由图可知该电极表现出很强的电容特性. 曲线的形状说明这种材料的电容性质与双电层电容(其曲线接近于矩形)有着显著的区别^[4]. 图 7b 是 5, 10 和 20 mA 的放电电流下 NiO-250 的恒流充放电曲线. 样品的比容量可以通过方程 $C = \Delta t / m \Delta V$ 进行计算, 其中 C 为样品的比容量, I 为放电电流, Δt 是总的放电时间, m 是活性物质的质量, ΔV 为放电过程的电压降. 经计算 NiO-250 样品在 5, 10 和 20 mA 放电电流下的比容量分别为 176, 167, 152 F·g⁻¹. 样品所表现出的高比电容值与其高比表面积有着直接的联系. 此外, NiO-300 在 5, 10 和 20 mA 放电电流下的比容量分别为 150, 142, 129 F·g⁻¹, 相比于 NiO-250 有了一定程度的降低, 这主要是由于相比于 NiO-250 其比表面积有所减小.

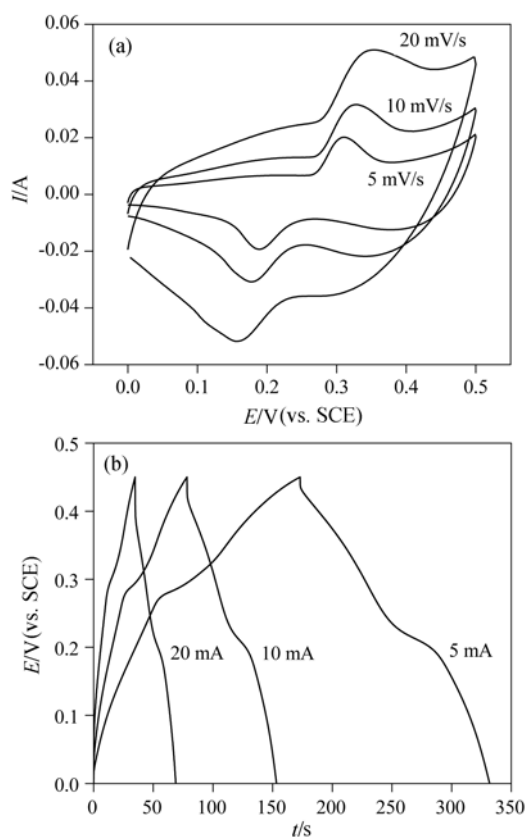


图 7 (a) NiO-250 在不同扫描速度下的循环伏安曲线; (b) NiO-250 在不同放电电流下的充放电曲线

Figure 7 (a) Cyclic voltammograms at different scan rates of NiO-250; (b) Charge-discharge curves at different currents of NiO-250

The mass of the NiO-250 are normalized to 10 mg

图 8a 是 Co₃O₄-250 样品在扫描电位范围为 0~0.55 V、不同扫描速度下的循环伏安曲线. 图 8b 是其在 5, 10 和 20 mA 放电电流下的恒流充放电曲线, 通过计算样品在 5, 10 和 20 mA 放电电流下的比容量分别为 298, 287,

259 F·g⁻¹. Co₃O₄ 样品的比电容值明显高于 NiO 样品, 这由二者的电化学反应过程所决定. 此外, 样品在经过 500 次连续循环后其容量大约只有 2% 的损失, 表现出良好的稳定性.

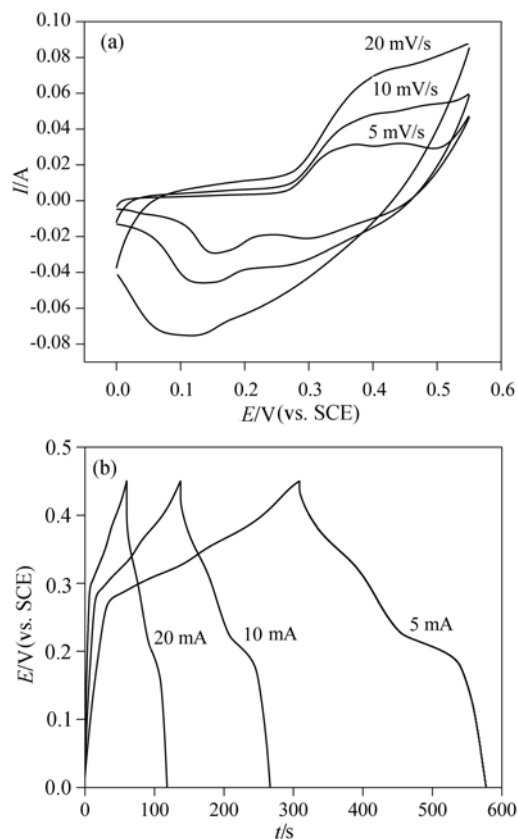


图 8 (a) Co₃O₄-250 在不同扫描速度下的循环伏安曲线; (b) Co₃O₄-250 在不同放电电流下的充放电曲线

Figure 8 (a) Cyclic voltammograms at different scan rates of Co₃O₄-250; (b) Charge-discharge curves at different currents of Co₃O₄-250

The mass of the Co₃O₄-250 are normalized to 10 mg

3 结论

通过简单的水热法制备了特殊纳米结构的 Ni(OH)₂ 与 Co(OH)₂, 在经过低温热处理后, 得到具有介孔结构的 NiO 与 Co₃O₄, 电化学测试结果表明介孔金属氧化物表现出良好的超电容性能. 这种简单的造孔方法为制备高比表面积介孔电极材料提供了一条新途径.

References

- Conway, B. E. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539.
- Wan, C. Y.; Azumi, K.; Konno, H. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1911 (in Chinese).
(万传云, AZUMI Kazuhisa, KONNO Hidetata, 化学学报, **2007**, *65*, 1911.)

- 3 Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699.
- 4 Liu, K. C.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124.
- 5 Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L210.
- 6 Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4097.
- 7 Pang, S. C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 444.
- 8 Cao, L.; Lu, M.; Li, H. L. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A871.
- 9 Xing, W.; Li, F.; Yan, Z. F.; Lu, G. Q. *J. Power Sources* **2004**, *134*, 324.
- 10 Xing, W.; Li, L.; Yan, Z.-F.; Lu, G. Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1775 (in Chinese).
(邢伟, 李丽, 阎子峰, LU Gao-Qing, 化学学报, **2005**, *63*, 1775.)
- 11 Wang, Y. G.; Xia, Y. Y. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3223.
- 12 Zhou, Q.; Li, X.; Li, Y. G.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y.; Jiang, Z. Y. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 835.
- 13 Wang, D. S.; Xu, R.; Wang, X.; Li, Y. D. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 979.
- 14 Zhao, D. D.; Zhou, W. J.; Li, H. L. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3882.

(A0809251 Sun, H.)