

[研究简报]

快速沉淀法制备多孔纳米 NiO 及其电容性质研究

郑明波¹, 曹洁明¹, 陈勇平¹, 何平¹, 陶杰¹, 梁彦瑜², 力虎林^{1,2}

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

关键词 超级电容器; 快速沉淀; 纳米氧化镍; 多孔

中图分类号 O646; O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1138-03

超级电容器是一种新型的储能装置, 通常将其分为双电层电容器和赝电容器. 以 RuO₂ 等重金属氧化物为电极材料的赝电容器已经应用于许多领域^[1], 但是这些金属氧化物的价格昂贵限制了其广泛地应用. Conway^[2] 认为其它一些廉价的金属氧化物如 NiO, Co₃O₄ 和 MnO₂ 等也具有类似功能, 其中 NiO 的制备方法简单、价格低廉, 因此越来越受到人们的关注. 通常制备 NiO 电极材料需要添加表面活性剂或有机分散剂以提高产物的比表面积^[3,4]. 本文提出一种简单、低成本和无污染的快速沉淀法, 在没有添加任何有机试剂的条件下, 制备了高比表面积并具有良好的孔径分布的 Ni(OH)₂, 于 300 °C 下焙烧得到了多孔纳米 NiO, 它在 2.0 mol/L KOH 电解液中的单电极比容量约为 255 F/g.

1 实验部分

1.1 纳米 NiO 的制备 配制 30 mL 0.1 mol/L 的乙酸镍(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)溶液, 迅速滴入质量分数为 5% 的氨水(上海实意化学试剂有限公司, 分析纯)将其 pH 值调至 9, 继续搅拌 10 h, 对所得到的绿色絮状物进行离心分离, 并用蒸馏水与乙醇进行反复冲洗, 将产物置于 100 °C 的烘箱中干燥 10 h. 将干燥后的 Ni(OH)₂ 分别在 300, 400 °C 的空气中进行焙烧, 得到纳米 NiO.

对比实验: 配制相同浓度的乙酸镍溶液, 缓慢滴入质量分数为 5% 的氨水将其 pH 值调至 9 (约 45 min), 继续搅拌 10 h, 对产物进行离心分离、洗涤和干燥, 备用.

1.2 电极的制备 将纳米 NiO 和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(三者质量比为 80:14:6), 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, 压制成电极. 电极上活性物质的质量约为 15 mg, 电极的面积约为 1 cm².

1.3 结构表征 利用 Bruker D8 advance X 射线衍射仪(Cu K α)对样品进行 X 射线衍射表征. 利用 FEITECNAL-20 透射电子显微镜对样品进行 TEM 表征, 加速电压为 200 kV. 利用 Micromeritics ASAP 2010 等温吸附-脱附测试仪对样品进行氮气等温吸附-脱附测试, 测试前先对样品在 90 °C (1 h) 及 200 °C (5 h) 下进行脱气处理, 然后在 77 K 的温度下进行吸附和脱附分析.

1.4 电化学性能测试 利用 CHI-660 电化学工作站(上海辰华公司)对样品进行电化学测试. 采用三电极体系在 2 mol/L 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

2.1 XRD 表征 图 1(A) 中谱线 a 和 b 分别为快速滴加氨水与缓慢滴加氨水所得 Ni(OH)₂ 的 XRD 图谱. 通过分析, 快速滴加氨水所得产物为层状相的 α -Ni(OH)₂^[5], 而缓慢滴加氨水时所得产物为 α -Ni(OH)₂ 与 β -Ni(OH)₂ 的混合物. 并且与快速滴加时的产物相比它的衍射峰更为尖锐, 这表明其晶化程度较高, 基本粒子较大. 图 1(B) 中谱线 a 和 b 分别为快速滴加氨水所得 Ni(OH)₂ 分别在 300 和 400 °C 焙烧后所得产物的 XRD 图谱, 对照标准谱图产物为立方相的 NiO. 于 300 °C 焙烧所得样品的衍射峰较宽, 利用 Scherrer 公式估算其平均粒径约为 5 nm. 于 400 °C 焙烧后所得样品衍射峰的峰宽明显

收稿日期: 2005-07-19.

基金项目: 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002414)和南京航空航天大学科技创新基金资助.

联系人简介: 曹洁明(1970 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料研究. E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

变窄,表明随着温度的升高晶粒逐渐长大.

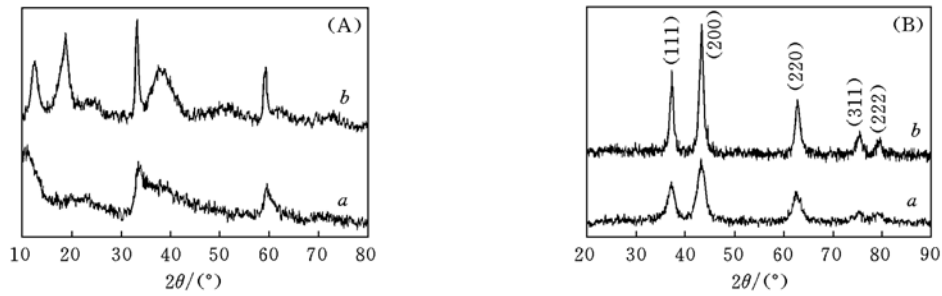


Fig. 1 XRD patterns of the samples

(A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtained by fast precipitation(a) and slow precipitation(b); (B) NiO calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $400\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

2.2 TEM 表征 图 2(A)和(B)为快速滴加氨水所得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 TEM 照片. 由图 2(A)可看出,产物主要由一些厚度很小的薄膜组成. 图 2(B)是对薄膜局部放大的照片,由图 2(B)可看出,薄膜是由一些纳米粒子堆积而成,白色区域为纳米孔道结构. 图 2(C)为快速滴加氨水所得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧所得 NiO 的 TEM 照片,粒子尺寸大约在 $2\sim 10\text{ nm}$ 范围内.

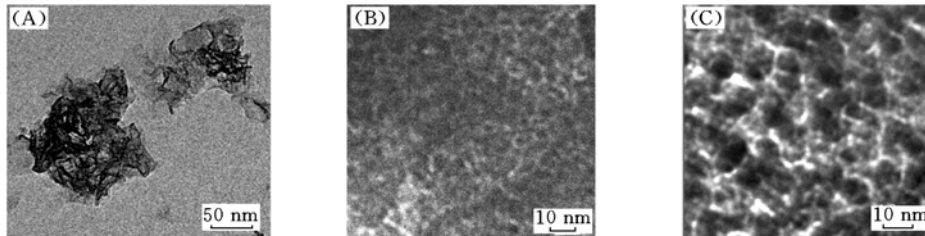


Fig. 2 TEM images of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO

(A) and (B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtained by fast precipitation; (C) NiO calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 比表面积与孔径分析 快速滴加氨水所得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氮气吸附-脱附等温线[图 3(A)]为典型的 IV 型吸附线,出现了明显的滞后环,表明发生了 N_2 气在介孔孔道内的凝聚^[6]. 图 3(B)是由脱附曲线得到的 BJH 孔径分布图,孔道主要分布在 $3\sim 8\text{ nm}$ 范围内. 样品的比表面积为 $323.5\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.53\text{ cm}^3/\text{g}$. 而缓慢滴加氨水所得产物的比表面积仅为 $3.4\text{ m}^2/\text{g}$. 这表明氨水的滴加速度对最终 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比表面积具有重要的影响. 将溶液的 pH 值迅速调至 9 将在短时间内产生大量晶核^[7],并消耗大量前驱物,随后的生长过程中,由于前驱物的量很少,而现存的晶核很多,导致最终形成大量微小的晶体结构,这些微小纳米晶体发生聚集形成大量的孔道结构,这可能是产物的结晶度差、比表面积大的原因. 而缓慢滴加氨水时,成核数量有限,晶体生长缓慢,最终得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结晶度较好.

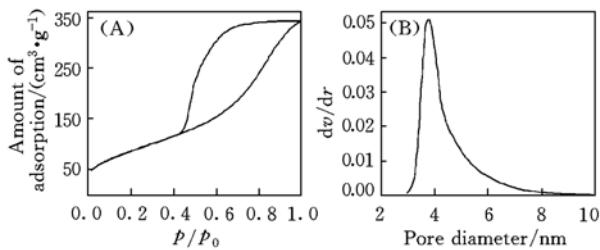


Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (A) and pore size distribution(B) of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtained by fast precipitation

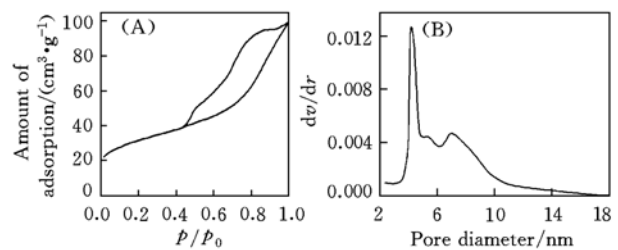


Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (A) and pore size distribution(B) of NiO calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$

图 4 为经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧所得 NiO 的氮气吸附-脱附等温线及其孔径分布图. 吸附-脱附等温线上也出现了明显的滞后环. 由图 4(B)可看出,孔道主要分布在 $3\sim 10\text{ nm}$ 范围内. 其比表面积为 $218.1\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.31\text{ cm}^3/\text{g}$. 焙烧后的样品基本保留了原先的纳米孔道结构. 于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧所得 NiO 的比表面积与孔容分别为 $80.3\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$.

2.4 电化学性能测试 图 5(A)是于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到的 NiO 电极在扫描电位范围为 $0\sim 0.5\text{ V}$ 、扫速为

10 mV/s 时的循环伏安曲线. 由图 5(A)可知, 该电极的电容特性很强. 曲线的形状说明 NiO 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, 它主要是通过发生氧化还原反应来产生电容. 图 5(B)是于 300 °C 焙烧所得 NiO 电极在 5 mA 下的恒流充放电曲线. 样品的比容量可通过方程 $C = I\Delta t/m\Delta v$ (I 为放电电流, m 是活性物质的质量, Δv 为放电过程的电压降, Δt 为放电时间)进行近似计算. 计算得到样品的比容量约为 255 F/g. 对超电容而言, 当材料的孔径小于水合离子的半径 0.6 ~ 0.76 nm 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, 从而造成电容降低, 而孔径太大又会导致比表面积降低, 也会降低电容^[8]. 该样品如此高的比容量可能是由于其独特的纳米孔道结构有利于离子的迁移, 同时又能为电荷存储提供高的比表面积所致. 样品经 1 000 次连续循环后容量大约只有 4.5% 的损失, 表现出良好的稳定性. 此外, 于 400 °C 焙烧所得样品的比容量约为 100 F/g, 而慢速沉淀法所得 $Ni(OH)_2$ 在 300 °C 下焙烧所得 NiO 的比电容约为 53 F/g.

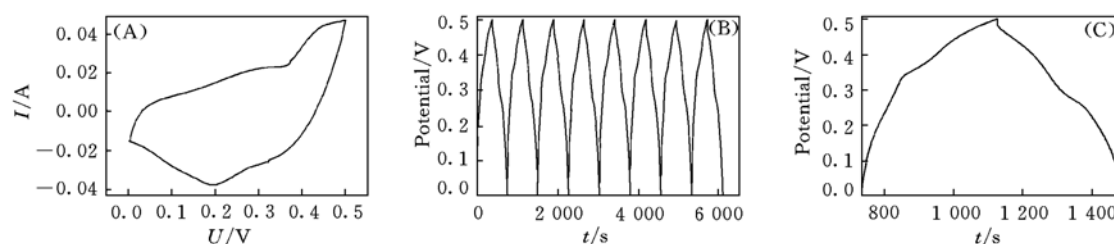


Fig. 5 Cyclic voltammogram of NiO calcined at 300 °C(A), constant current charging-discharging curves of NiO calcined at 300 °C(B, C)

参 考 文 献

- [1] Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R.. *J. Electrochem Soc.* [J], 1995, **142**(8): 2699—2703
- [2] Conway B. E.. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1991, **138**(6): 1539—1548
- [3] Xing W., Li F., Yan Z. *et al.* *J. Power Sources*[J], 2004, **134**: 324—330
- [4] ZHANG Mi-Lin(张密林), YANG Chen(杨 晨). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报)[J], 2004, **20**(3): 283—286
- [5] Jeevanandam P., Koltypin Y., Gedanken A.. *Nanoletters*[J], 2001, **1**(5): 263—266
- [6] Hattori Y., Konishi T., Kanoh H.. *Adv. Mater.* [J], 2003, **15**(6): 529—531
- [7] Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G.. *Annu. Rev. Mater. Sci.* [J], 2000, **30**: 545—610
- [8] CAO Lin(曹 林), ZHOU Ying-Ke(周盈科), LU Mei(陆 梅) *et al.* *Chinese Sci. Bull.* (科学通报)[J], 2003, **48**(12): 1212—1215

Preparation of Porous Nano-nickel Oxide by Fast Precipitation and Its Capacitance Characteristics

ZHENG Ming-Bo¹, CAO Jie-Ming^{1*}, CHEN Yong-Ping¹, HE Ping¹,
TAO Jie¹, LIANG Yan-Yu², LI Hu-Lin^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract $Ni(OH)_2$ with a high specific surface area was synthesized by a facile fast precipitation method. Porous nano-NiO was obtained by calcining $Ni(OH)_2$ at 300 °C. The NiO sample possesses a fine porous distribution at around 3—10 nm. The BET specific surface area and pore volume of this sample are 218.1 m²/g and 0.31 cm³/g, respectively. The electrochemical characteristics of the samples were studied by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge. The specific capacitance of the NiO sample is about 255 F/g in the 2.0 mol/L KOH solution. The sample also has a fine electrochemical stability.

Keywords Supercapacitor; Fast precipitation; Nano nickel oxide; Porosing

(Ed.: S, I)