

· 科研论文 ·

超级电容器用介孔 NiO 的制备及性能

刘艳英, 郑明森, 董全峰

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 以十二烷基硫酸钠 (SDS)、尿素分别为模板和沉淀剂, 在 80 °C 下与 NiCl₂·6H₂O 反应 6 h, 合成了前驱体 Ni(OH)₂。前驱体在 260 °C 下煅烧 5 h 后, 得到超级电容器电极材料介孔 NiO。材料的孔径约为 5 nm, 比表面积为 305 m²/g, 在 0.5 A/g 的电流下, 比电容可达 685 F/g。

关键词: 超级电容器; 介孔 NiO; 模板法

中图分类号: TM533 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2009)02-0059-03

Preparation and performance of mesoporous NiO for supercapacitor

LIU Yan-ying, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The precursor Ni(OH)₂ was synthesized by reacting 6 h at 80 °C with NiCl₂·6H₂O, sodium dodecyl sulfate (SDS) and urea were used as template and precipitating agent, respectively. Supercapacitor electrode material mesoporous NiO was prepared by calcining the precursor at 260 °C for 5 h. The pore size of the material was 5 nm, the specific surface area was 305 m²/g, the specific capacitance could reach to 685 F/g at the current of 0.5 A/g.

Key words: supercapacitor; mesoporous NiO; template method

价格限制了 RuO₂ 在电化学超级电容器中的应用, 因此人们开始寻找一些廉价的金属来代替 RuO₂, 如 NiO、MnO₂ 和 Co₃O₄ 等^[1-2], 其中, NiO 的来源广泛、制备简单。介孔 NiO 的孔径均一旦在一定范围内可调, 有效表面积大, 并保持了 NiO 的良好性能。介孔 NiO 的制备方法主要为溶胶-凝胶法和电化学沉积法等, 有人用这两种方法制备了比电容分别为 64 F/g 和 277 F/g 的多孔 NiO 薄膜电极^[3-4]。D. D. Zhao 等^[5]用电化学沉积法合成了介孔 NiO, 比电容达 590 F/g。溶胶-凝胶法和电化学沉积法都有设备复杂、工艺条件难以控制, 所得材料质量为微克级, 不能大量生产等缺点, 难以进行工业化生产。

本文作者通过水热法, 借助十二烷基硫酸钠 (SDS) 在合成过程中的模板作用, 合成了 SDS 与 Ni(OH)₂ 的复合体, 经过煅烧后得到介孔 NiO, 并对其结构形貌和性能进行了分

析, 测试了电化学性能, 与普通 NiO 的电化学性能做了比较。

1 实验

1.1 NiO 的制备

将 20 g SDS (国药集团, AR) 溶于 50 ml 蒸馏水中, 加入 40 g 尿素 (国药集团, AR) 和 5 g NiCl₂·6H₂O (国药集团, AR), 搅拌至澄清, 再移入水热反应釜中, 在 80 °C 下反应 6 h, 陈化 24 h 后, 离心分离出前驱体 Ni(OH)₂。将 Ni(OH)₂ 研磨后, 在马弗炉中, 260 °C 下煅烧 5 h, 得到最终产物 NiO, 记为产物 A。保持其他反应条件不变, 在没有加入 SDS 的条件下得到 NiO, 记为产物 B。

1.2 结构分析

XRD 分析使用 Panalytical X-pert X 射线粉末衍射仪 (日本产), CuK, 波长 0.154 nm, 管流 30 mA, 管压 40 kV, 扫描

作者简介:

刘艳英 (1981 -), 女, 河北人, 厦门大学化学化工学院硕士生, 研究方向: 超级电容器介孔电极材料;

郑明森 (1975 -), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院讲师, 研究方向: 化学电源及储能材料;

董全峰 (1964 -), 男, 河南人, 厦门大学化学化工学院教授, 博士生导师, 研究方向: 化学电源及储能材料, 本文联系人。

基金项目: 国防基础研究项目 (XMDX2008176), 福建省重点项目 (2008H0087)

步长 0.016 7 °;SEM 分析使用 LEO1530 型场发射电子显微镜(英国产);TEM 分析使用 Tecnai F30 透射电子显微镜(荷兰产);BET 分析使用 Tritar3000 吸附分析仪(美国产)。

1.3 电极的制备

将制备的 NiO、导电剂 Super P(焦作产)和粘结剂 60% 的 PTFE 乳液(广州产,AR)按质量比 85:15:5 混匀,擀成 1 mm 厚的薄膜,以 12 MPa 的压力压制在 1.5 mm 厚的泡沫镍(湖南产)上,制成 1.5 cm × 1.5 cm 的电极,活性物质的质量控制在 20 ~ 40 mg。

1.4 电化学性能测试

电化学测试使用 Solartron 1280Z 电化学综合测试仪(英国产)。电解液为 0.5 mol/L KOH(国药集团,AR),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为镍片(深圳产,99.7%)。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构形貌

图 1 是产物 A、B 及前驱体 Ni(OH)₂ 的 XRD 图。

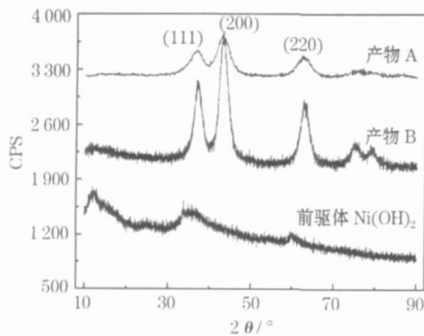


图 1 产物 A、B 及产物 A 的前驱体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of product A, B and precursor of Product A

从图 1 可知,产物 A 的前驱体 Ni(OH)₂ 的谱峰宽化且不明显,表明为无定形结构,产物 A、产物 B 中出现了 NiO (111)、(200) 和 (220) 面的特征峰,表明前驱体 Ni(OH)₂ 经过煅烧后生成了 NiO。从谱峰的形状上看,产物 A、产物 B 的谱峰强度较低,半峰宽仍然较大,同时产物 B 的谱峰强度较产物 A 有所增强、谱峰更加锐化。这表明使用软模板表面活性剂所合成的 NiO(产物 A),具有更低的结晶度。

图 2 为产物 A 的 BET 吸附等温线和孔径分布图。

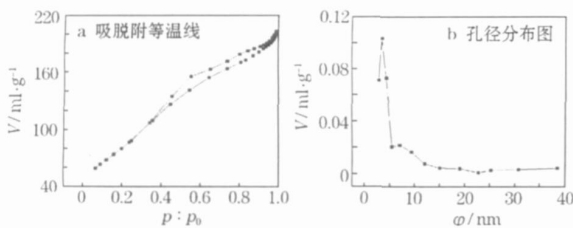


图 2 产物 A 的 BET 吸附等温线和孔径分布图

Fig. 2 The BET adsorption-desorption isotherm curves and pore size distribution of Product A

从图 2a 可知,产物 A 的比表面积为 305 m²/g,而产物 B 的 BET 比表面积只有 169 m²/g。这表明软模板表面活性剂有利于形成具有更高比表面积的 NiO。产物 A 的吸附等温线

符合 IUPAC 中 6 类等温线中的第 4 种,有明显的滞留回环,说明具有介孔结构。从图 2b 可知,产物 A 的孔径约为 5 nm。

图 3 是产物 A、B 的 SEM 图。

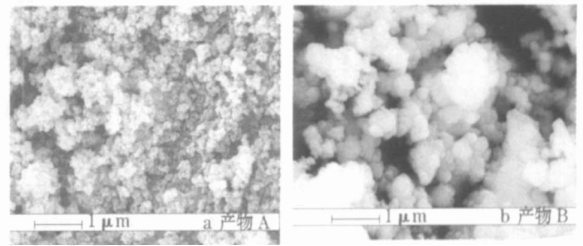


图 3 产物的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of products

从图 3 可知,产物 B 的外观形貌主要表现为细小的颗粒无规则地团聚在一起,而产物 A 则出现了许多球形颗粒,直径约为 200 nm;产物 A 的外貌形态比产物 B 的规整。这可能是由于表面活性剂的存在,使得在前驱体 Ni(OH)₂ 产生过程中,生成了具有规则的有机-无机复合材料。

图 4 是产物 A 的 TEM 图。

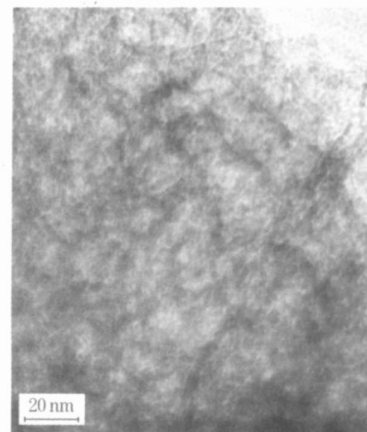


图 4 产物 A 的 TEM 图

Fig. 4 TEM photograph of Product A

从图 4 可知,产物 A 中充满了很多细小的孔,孔的直径细小,排列无规则,进一步证实了产物 A 具有介孔结构。

2.2 电化学性能测试

产物 A、B 的循环伏安曲线见图 5,扫描速率为 5 mV/s。

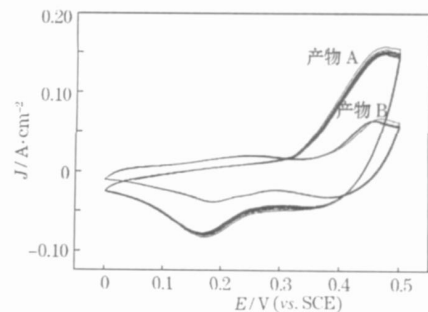
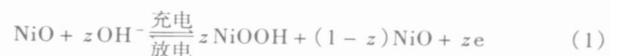


图 5 产物的循环伏安曲线 Fig. 5 CV curves of products

从图 5 可知,产物均出现了氧化还原峰,电化学电容的特征明显。扫描过程中的法拉第过程可用式(1)表示。



从图 5 还可看出,产物 A 的峰远大于产物 B,相应的双层电容特征也更明显,说明产物 A 有序的孔结构和高的比表面积,改善了电化学性能。

图 6 是产物 A、B 在 0.5 A/g 电流下的恒流充放电曲线,电位范围为 0~0.42 V(vs. SCE)。

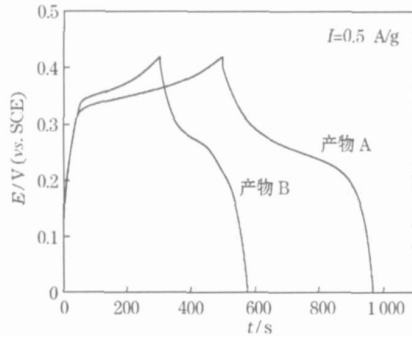


图 6 产物的恒流充放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge curves of products

从图 6 可知,产物的恒流充放电曲线均出现了明显的充放电平台,与循环伏安曲线中的氧化还原峰相对应,说明电化学过程主要表现为法拉第准电容行为。式(2)为 NiO 比电容的计算公式。

$$C_m = C/m = I \cdot t / (U \cdot m) \tag{2}$$

式(2)中, I 是充放电电流, t 是充放电时间, U 是电压降, m 是电极上活性物质的质量。

表 1 为不同电流下产物 A、B 的比电容。

表 1 不同电流下产物的比容量 / F g⁻¹

Table 1 The specific capacitance of products at different current

产物	I=0.5 A·g ⁻¹	I=1.0 A·g ⁻¹	I=1.5 A·g ⁻¹
A	685	569	382
B	383	215	112

从表 1 可知,在 0.5 A/g 的电流下,产物 A 的比电容可达 685 F/g,而产物 B 的比电容为 383 F/g。产物 A 和产物 B 的电容密度基本相同,分别为 2.24 F/m² 和 2.26 F/m²,表明产物 A 的介孔结构具有合适的孔径,增加了电极材料的有效表面积,使比电容提高。产物 A 无论在何种充放电电流下,比电容均比产物 B 大很多,充分证实了上述结论。

图 7 为产物 A、B 制备的电极在初始状态及经过 100 次循环后的电化学交流阻抗谱。

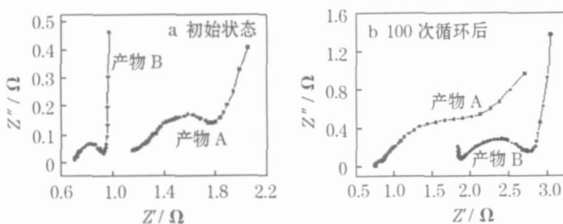


图 7 产物制备的电极的电化学交流阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of electrodes prepared by products

从图 7 可知,两种电极在充放电前后的交流阻抗曲线都

有较大的差别,意味着电化学过程存在很大的不同。比较同一电极充放电前后的交流阻抗曲线可知,产物 B 在循环后的接触电阻变大,高频段的半圆也明显增加,说明产物 B 在循环过程中发生了变化,使电极性能变差;产物 A 在循环过程中的电阻减小,循环前后高频段的半圆变化不大,说明具有介孔结构的 NiO 结构稳定,与电解液之间形成了良好的接触。产物 A 制备的电极循环后的曲线,在高频段又出现了一个小的半圆,说明在电极表面存在快速的法拉第过程,表现出良好的赝电容特性。

3 结论

用水热法合成了介孔 NiO,比表面积为 305 m²/g,孔径约为 5 nm,0.5 A/g 电流下的比电容达 685 F/g。与普通水热法合成的 NiO 相比,介孔 NiO 表现出更好的电化学性能,不仅赝电容特征明显,而且循环性能稳定。

参考文献:

[1] HAN Dan-dan(韩丹丹),CHEN Ye(陈野),ZHANG Mi-lin(张密林),et al. 纳米 NiO 的制备及其性能研究[J]. Battery Bimonthly(电池),2006,36(4):283-285.

[2] ZHANG Ying(张莹),LIU Kai-yu(刘开宇),WANG Hong-en(王洪恩),et al. 纳米二氧化锰超级电容器电极研究[J]. Battery Bimonthly(电池),2007,37(6):379-383.

[3] Liu K C,Anderson M A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc,1996,143(1):124-130.

[4] Nam K W, Kim K B. A study of the preparation of NiO_x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism[J]. J Electrochem Soc,2002,149(3):A346-A354.

[5] Zhao D D,Zhou W J,Li H L. Effects of deposition potential and anneal temperature on the hexagonal nanoporous nickel hydroxide films[J]. Chem Mater,2007,19(16):3882-3891.

收稿日期:2008-07-14

《电池》杂志社的邮箱改用 新的后缀(2118.cn),敬请关注!

亲爱的读者、作者朋友:

由于中国电信方面的原因,《电池》杂志社的邮箱从 2008 年 12 月 31 日起改用新的后缀(2118.cn),目前使用的邮箱为:

dianchi@2118.cn

wenli@2118.cn

battery@2118.cn

由此带来的不便,敬请理解与原谅!

《电池》杂志社