

· 电子信息材料与器件 ·

纳米氧化镍的制备及其电化学电容

高佳辉, 吴孟强, 张树人

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】通过金属碳酸盐、硝酸(氧化剂)和柠檬酸(燃料)的凝胶-燃烧方法合成了纳米氧化镍粉体。在柠檬酸与 Ni^{2+} 的摩尔比为1.3:1, 热处理温度为400℃的条件下, 以1 mol/L KOH水溶液为电解液对纳米 NiO_x 制备的电极进行了循环伏安、充放电及电化学阻抗谱分析。分析结果表明纳米 NiO_x 电极在KOH水溶液电解液中具有优良的赝电容特性, 其平均比容量最大为78.8 F/g, 并具有良好的循环寿命。

关键词 凝胶-燃烧合成; 纳米晶; 氧化镍; 超级电容器; 电容性

中图分类号 TM53

文献标识码 A

Electrochemical Capacitance of Nano-Sized Nickel Oxide Derived from a Gel-Combustion Process

GAO Jia-hui, WU Meng-qiang, ZHANG Shu-ren

(State key Laboratory of Electronic Thin films and Integrated Devices, Univ. of Electron. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054)

Abstract The nanocrystalline nickel oxide was prepared by a citrate-gel method. The results showed that the NiO_x prepared in the optimum condition (CA: Ni^{2+} mole ratio 1.3:1.0, annealing at 400°C for 1h). The electrochemical capacitive behaviors of the NiO_x electrodes were characterized by Cyclic Voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) and A.C. impedance in 1 mol/L KOH aqueous solution. The electrochemical measurements indicated that the prepared samples exhibited high specific capacitance of 78.74 F/g, and excellent cyclability.

Key words citrate-gel process; nanocrystalline; nickel oxide; supercapacitor; capacitive

超级电容器是一种可提供超大功率并有超长寿命的新概念储能器件^[1], 它比传统化学电源高出数十倍以上的功率密度(>1 w/g), 储存电荷的能力比静电电容器高许多, 充放电效率高(>90%), 漏电流小, 并具有充放电循环寿命高、充放电速度快、对环境无污染等优点。目前, 对超级电容器的研究主要集中在电极材料方面。由于过渡金属氧化物在超级电容器中表现出的赝电容特性成为研究的热点, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具有高达768 Fg^{-1} 的比容量^[2], 被认为是最佳的电极材料, 但是昂贵的价格限制了其广泛的应用。所以, 研究与开发廉价且性能优良的替代材料成为超级电容器应用和发展的关键问题。人们已经进行过研究的材料有 NiO ^[3]、 Co_3O_4 ^[4-5]、 MnO_2 ^[6-7]、 V_2O_5 ^[8]等。其中, 氧化镍是近年来备受关注的超级电容器材料, 文献[9]采用水溶液化学沉淀法合成了氢氧化镍凝胶, 热分解得到具有超电容特性的 NiO_x 。另外, 在研究氧化物材料的软化学合成中, 发展了一种能耗低、操作简单、易于实现的凝胶-燃烧过程^[10-11]。该工艺的特点是: 由待制备氧化物的金属硝酸盐(作为燃烧过程的强氧化剂)作前驱体, 与一种有机燃料(作为燃烧过程的还原剂)形成凝胶, 并在较低温度热处理过程中, 凝胶快速着火而迅速燃烧, 从而获得金属氧化物陶瓷粉体。与传统方法比较, 此法制备的氧化物粉末细、比表面积高、电活性高。本文提出以柠檬酸作燃料的凝胶-燃烧法合成纳米氧化镍粉体并将其作为超级电容器电极材料的方法。

收稿日期: 2005-12-23

基金项目: 四川省青年基金资助项目(JS0303001)

作者简介: 高佳辉(1982-), 男, 硕士, 主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

1 实验

1.1 纳米NiO_x粉体的合成

采用凝胶-燃烧法合成纳米氧化镍粉体, 合成中所用试剂均为分析纯。先将一定量的金属碳酸盐碱式碳酸镍溶于浓硝酸中, 然后加入一定量的柠檬酸(碳酸镍/柠檬酸按金属离子摩尔比1:1.3配置), 在40℃下搅拌至均匀混合, 得到一定浓度的含Ni²⁺溶液。在80℃下静置形成溶胶。随着溶胶粘度逐渐增大, 颜色逐渐加深, 最后形成绿色凝胶。将此凝胶置于马弗炉中, 当温度升高至约250℃时, 凝胶突然膨胀, 随即着火而发生自蔓延燃烧。此过程在极短时间(不超过30 s)内完成, 这与柠檬酸盐法^[12]合成陶瓷粉体的过程相似。为使可能存在的碳残留物分解, 将所得的原粉于400℃下热处理1 h得到纳米氧化镍粉体。

1.2 电极的制备

将所制备的氧化镍粉体与乙炔炭黑按质量比70:25混合, 加入到盛有一定量含无水乙醇的去离子水的溶液中, 置入超声波发生器中超声混合30 min, 干燥备用。称取一定量处理过的氧化镍与炭黑混合物, 加入去离子水将其浸湿, 然后加入总质量5%的聚四氟乙烯(PTFE)作为粘接剂, 同时加入少量无水乙醇进行分散, 在65℃水浴中加热破乳一定时间, 于80℃烘干, 并在10 MPa压力下将其压在处理过的泡沫镍集流体上, 制成直径为12 mm的电极片, 并在100℃下真空干燥12 h备用。

1.3 分析与表征

采用德国Netzsch STA 449C型同步热分析仪测定凝胶的TG-DSC曲线; 用日本理学D/max-IIIa型X射线衍射仪对所制粉体进行物相分析(CuKα为辐射源), 根据Scherrer公式用半高宽化法计算平均晶粒尺寸; 用CHI760B电化学仪, 以1MOL/LKOH水溶液为电解液对电极片进行电化学分析表征。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶前驱体的热分析

为了对样品的热分解特性进行研究, 对合成的凝胶样品进行了热重(TG)及差示扫描量热(DSC)分析, 得到了如图1所示的曲线。图中TG曲线分为两个失重阶梯: 第一阶段为30℃~150℃的过程, 归因于凝胶体系中吸附水与结晶水的失去, 此区间内的失重的量约为9%; 第二个失重阶段出现在150℃~450℃, 该过程的重量损失约为67%, 这一较高温度区间的失重归因于柠檬酸在硝酸盐协同作用下的迅速燃烧。与此对应, DSC曲线上呈现两个放热峰, 第一个较弱的峰在182℃附近, 该峰对应的是体系失水; 第二个强且尖锐的峰出现在263℃左右, 该峰对应于柠檬酸燃烧放热。

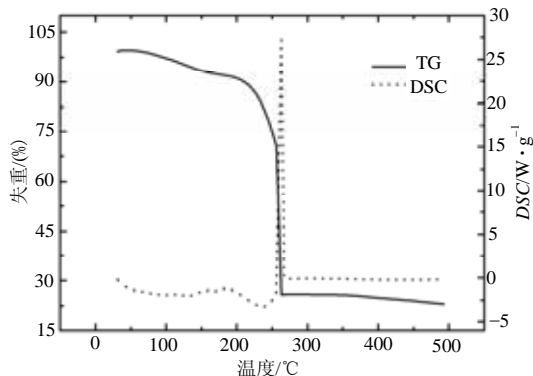


图1 硝酸镍-柠檬酸凝胶的TG和DSC曲线

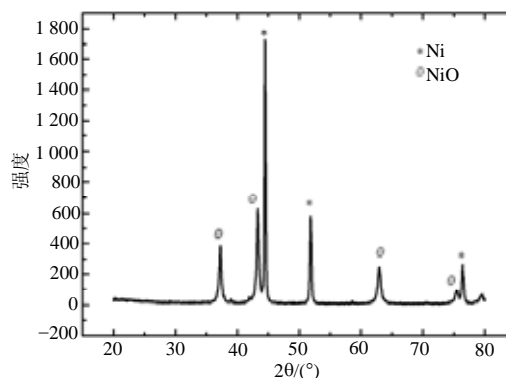


图2 400℃处理得到的NiO_x样品的XRD图谱

2.2 合成粉体的相结构及晶粒尺寸

根据X射线图谱中的主衍射峰, 计算合成NiO_x粉体的晶粒尺寸为:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中 λ 为入射X射线波长(0.154 056 nm); β 为积分半高宽度; θ 为XRD峰布拉格角。由图2所示的XRD图谱

计算的晶粒尺寸约为30 nm。从XRD图谱看出,该体系中存在着一定量的金属镍单质,也许在400℃下热处理1 h,随热处理时间的延长,体系中CO含量逐渐增加,使还原性气氛逐渐增强,从而部分NiO被还原为单质镍。可通过增加O₂量,减少体系中CO和C的含量,避免金属镍的产生。文献[9]有类似结果。

2.3 电化学性能测试

以压制好的NiO_x电极为研究电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂丝作为辅助电极形成三电极体系,以1 mol/L的KOH溶液作为电解液进行循环伏安、恒电流充放电及电化学阻抗谱测试。

2.3.1 循环伏安测试结果

图3为不同扫描速率下,NiO_x电极在电位窗口0~0.5 V下循环伏安曲线;图4为不同电位窗口下NiO_x电极在50 mV/s扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出,NiO_x电极表现出明显的赝电容特性,并具有良好的可逆性。随扫描速率的增加,电流响应值成倍增大,但当扫描速率高达100 mV/s时,曾现出较明显的不可逆性。NiO_x电极在碱性介质中的电极反应为:



由式(2)可知,NiO_x电极所具有的法拉第赝电容特性是通过Ni²⁺和Ni³⁺之间的可逆氧化还原反应来实现。

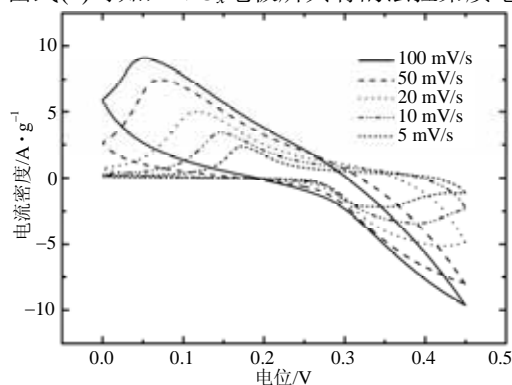


图3 不同扫描速率下的NiO_x电极循环伏安曲线

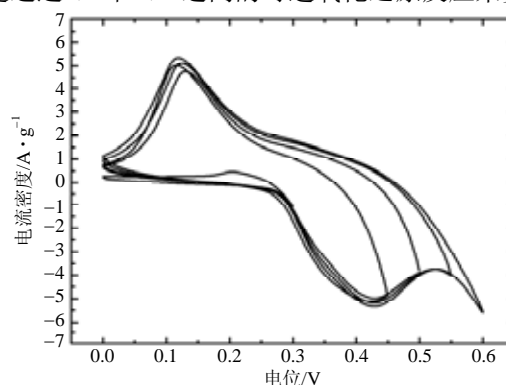


图4 不同电位窗口下NiO_x电极的循环伏安曲线

2.3.2 恒流充放电测试结果

考察不同充放电电流对NiO_x电极充放电性能的影响。图5为NiO_x电极恒流充放电曲线,从图中可看出,NiO_x电极表现出显著的双电层电容特性和赝电容特性,与CV曲线基本一致。其中,每一个充放电周期可分为三个阶段,这与图5电位窗口为0~0.5 V的CV曲线所表现出的动力学特征基本相符。电位0~0.29 V处表现出双电层电容效应,0.29~0.45 V处表现出赝电容特性。NiO_x电极比电容为:

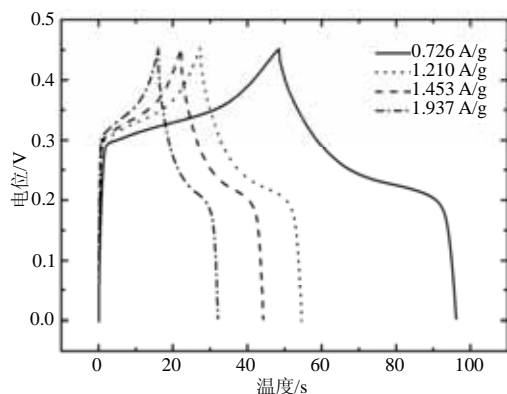
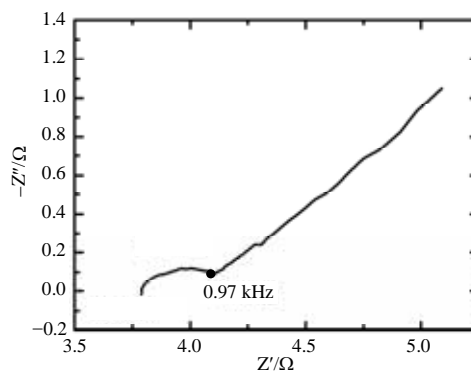
$$C = \frac{dQ}{m dV} = \frac{I}{m(dV/dt)} \quad (3)$$

式中 C 为电极比容量(F/g); Q 为电极上电荷量; V 为电位; I 为瞬间电流; m 为电极中活性物质的质量。

在不同充放电的电流密度下而获得的平均比电容为78.8 F/g(0.726 A/g)、73.2 F/g(1.210 A/g)、71.9 F/g(1.453 A/g)、70.4 F/g(1.937 A/g)。从而可以看出,当电流密度较小时,NiO_x能与电解液充分接触反应,可以获得较大的比电容值。

2.3.3 阻抗谱测试结果

电化学交流阻抗谱是对体系施加小幅度微扰时的电化学响应进行测试。在每个测量的频率点都包含了施加信号电压(或电流)对测得的信号电流(或电压)的相位移及阻抗的幅模值^[14]。图6为NiO_x电极的电化学交流阻抗谱的测试结果(频率范围为0.1~10⁵ Hz,交流偏压为10 mV),表现为典型的混合型曲线特征,即曲线在高频区为半圆形(动力学圆弧),而进入低频区后呈一直线。理想电容器的特征曲线位于横轴垂直相交的直线,交点处的电阻值为电容器的内阻。从图6中高频区可见,该电极在低于0.97 Hz表现出电容特性,这一频率称为“拐点”频率。当频率大于拐点频率时,电荷无法迁移到电极的内部,所以,只有电极表面或靠近电极表面的活性物质对电容有贡献,降低了活性物质的利用率。因而可见,NiO_x电极等效串联电阻和电极电荷传递阻抗都比较小,这不仅有助于提高材料的比电容,而且能够在一定程度上改善材料的高功率性能。

图5 NiO_x电极不同电流密度下的充放电曲线图6 0.3 V下NiO_x电极的电化学阻抗谱

3 结束语

硝酸盐与柠檬酸形成的凝胶为前驱体, 在250℃下热处理干凝胶即可发生自蔓延燃烧反应, 从而合成纳米晶NiO_x粉体。该法是一种能耗低、工艺流程简单、易于实现的制备纳米NiO_x粉体的新颖方法。通过对其电化学性能表征, 表明该法获得的NiO_x粉体制备的电极具有很好的电容性能和充放电性能。

参 考 文 献

- [1] 张 莉, 邹积岩, 薛洪发. 大功率超级电容器的研究[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(7): 11-12.
- [2] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(1): 6-7.
- [3] Liu K C, Marc A A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143:124-130.
- [4] Lin C, Ritter J A, Popov B N. Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(12): 4097-4101.
- [5] Svegl F, Orel B, Hutchins M G. Structural and spectroelectrochemical investigations of sol-gel derived electrochromic spinel CO₃O₄ films[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1532-1537.
- [6] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide[J]. Chem Mater, 2002, 14(9): 3946-3952.
- [7] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根. 超级电容器氧化锰电极材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 529-536.
- [8] Lee H Y, Goodenough J B. Idea supercapacitor behavior of amorphous V₂O₅·nH₂O in potassium chloride(KCl)aqueous solution[J]. J Solid State Chem, 1999, 148(1): 81-84.
- [9] 宋全生, 刘 萍, 唐致远. 氧化镍的热分解法制备及电化学电容器特性[J]. 电源技术, 2005, 29(6): 369-391.
- [10] Bowen C R, Derby B. Self propagating high temperature synthesis of ceramic materials[J]. British Ceramic Transactions, 1996, 96(1): 25-31.
- [11] 吴孟强, 张其翼, 陈 艾. 凝胶-燃烧法合成纳米晶SnO₂粉体[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 247-253.
- [12] 王立民, 赵敏寿, 相廷硅. 柠檬酸盐法合成 LiAlO₂超微粉[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 618-621.
- [13] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 03: 289-294.
- [14] 崔晓莉, 江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. 上海师范大学学报, 2001, 30(4): 53-61.

编 辑 刘文珍