



纳米氧化镍的制备及其电容特性研究

张密林* 杨 晨

(哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001)

关键词: 电容 纳米 氧化镍
分类号: O614.81+3 O613.71

电化学电容器(Electrochemical Capacitors)^[1],又称超大容量电容器,是一种介于静电电容器与传统化学电源之间的新型储能装置。由于其具有比静电电容器高得多的比能量和比传统化学电源高得多的比功率,近年来发展尤为迅速。如何增大电化学电容器电极材料的比容量、提高电极材料的循环性能和降低电极材料的成本,一直成为人们关心的问题。活性炭的内阻较大迫使人们去寻找其他金属氧化物作为电化学电容器的电极材料。 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具有高达 $720 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量^[2],一直被认为是最佳的电极材料。但是由于它的价格非常昂贵,限制了其广泛应用。

Conway 指出一些廉价的金属氧化物如 Co_3O_4 、 NiO 等有着与 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 相似的功能^[3],而且它们的价格便宜,所以近年来很受人们的关注。目前有用溶胶-凝胶法和电化学沉积法制备这些氧化物的报道^[4-8]。但是这些方法由于工艺条件比较复杂,很难进行大规模生产。而且一般(非纳米)氧化镍的单电极比容量总在 $几 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ~ $几十 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,远小于现在已经商品化的电化学电容器的电极材料活性炭的比容量($200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)。文献^[9]报道用配位沉淀法制得球状纳米氧化镍,并测得其单电极比容量为 $110 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文利用化学沉淀法制得纳米氢氧化镍,经加热分解得到针状纳米氧化镍,测得用该物质制得的电极在 $9.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的单电极比容量约为 $130 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 纳米氧化镍的制备

将 $100 \text{ mL } 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $100 \text{ mL } 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液同时以 $0.5 \text{ drop} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度滴加到 300 mL 加有 5 mL 分散剂的水中, 60°C 恒温水浴,控制 pH 值为 10 左右,搅拌 5~6 h。将所得的沉淀静置 24 h 后抽滤,在 100°C 下干燥 24 h,研磨,得纳米氢氧化镍。将纳米氢氧化镍于 300°C 下恒温 3 h,充分研磨,即得纳米氧化镍。

1.2 电极的制备

将氧化镍与石墨、乙炔黑、聚四氟乙烯按质量比为 7.0:1.5:1.0:0.5 的比例混合,加入适量酒精,水浴加热下破乳,直到混合物质呈团状。将该混合物质均匀地涂在泡沫镍上,采用天津市科器高新技术公司生产的 769YP-24B 型粉末压片机于 $1.2 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的压力下压制成电极。

1.3 结构表征

采用日本理学公司 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,波长为 0.15418 nm ,管电压 30 kV ,管电流 20 mA ,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜观察样品的形貌,工作电压 100 kV ,放大倍数为 1×10^5 。

1.4 电化学性能测试

用活性炭制成的电极作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,采用三电极体系在 9.0

收稿日期:2003-05-22。收修改稿日期:2003-11-28。

黑龙江省自然科学基金资助项目(No.B-01)。

* 通讯联系人。E-mail:mlzhang33@hotmail.com

第一作者:张密林,男,48岁,博士,教授,博士生导师;研究方向:无机纳米功能材料。

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中对氧化镍电极进行循环伏安及恒流充放电测试, 测量池与参比池之间用盐桥连接。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为制得的氧化镍的 XRD 曲线。对照标准谱图可知制得的氧化镍为立方相。从图中还可以看出, 衍射峰明显宽化, 表明所制得的氧化镍的粒径很小 (由 Scherrer 公式估算其粒径约为 2 nm), 而较小的粒径能够表现出较高的电化学活性^[10], 比如较高的比容量和较好的循环性能等。这一点也可以从后面的循环伏安测试和恒流充放电测试的结果中得到说明。

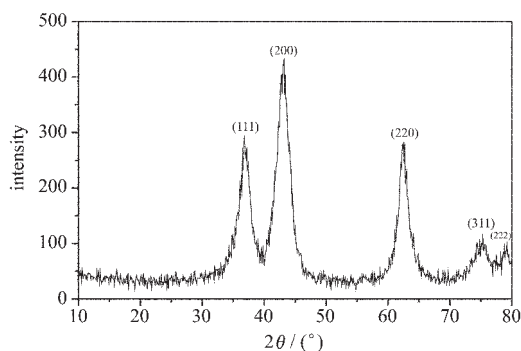


图 1 氧化镍的 XRD 曲线

Fig.1 XRD pattern of NiO

图 2 为氧化镍的 TEM 图。从图中可以看出, 制得的氧化镍为针状纳米氧化镍。



图 2 氧化镍的 TEM 图

Fig.2 TEM of NiO

2.2 循环伏安和恒流充放电测试

氧化镍电极充放电时发生如下氧化还原反应:



充电时, NiO 吸附溶液中的 OH^- , 同时被氧化成 NiOOH; 放电时, NiOOH 接受一个电子还原为 NiO。

图 3 是氧化镍电极在扫描电位范围为 $-272 \sim 197 \text{ mV}$, 扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线。

由循环伏安曲线计算电极的比容量的公式为^[11]:

$$C = \frac{1}{2 \cdot \Delta V \cdot m \cdot \nu} \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} |i| dV \quad (2)$$

其中, m : 电极上活性物质的质量(g), ν : 扫速 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), V_{initial} : 起始电位(mV), V_{final} : 终止电位(mV), ΔV : 二者之差(mV), i : 某一电位下的瞬时电流(mA)。

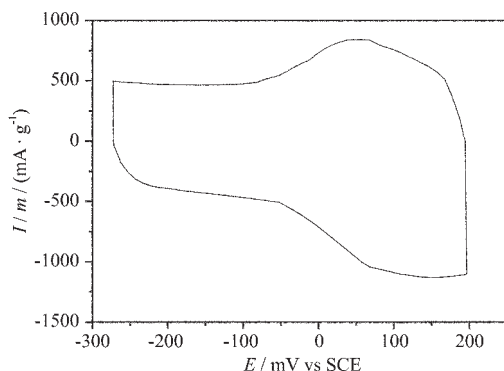


图 3 氧化镍循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammogram of NiO

利用图 3 所示的循环伏安曲线由 (2) 式可以计算出氧化镍电极在扫描电位范围为 $-272 \sim 197 \text{ mV}$, 扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的单电极比容量约为 $130 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 4 是 5 mA 下氧化镍的恒流充放电曲线。从图中可以看出, 充放电曲线中电位-时间基本上呈线性关系。这说明制得的氧化镍的电化学循环性能较好。

2.3 扫速对电极比容量的影响

图 5 为扫速对电极比容量的影响曲线。从图中可以看出, 电极的比容量随着扫速的增加而减小。这是由于较小的扫速能够增大电极材料中活性物质的利用率, 使得充放电比较完全, 因而比容量较大。

2.4 加热温度对电极比容量的影响

图 6 为加热温度对电极比容量的影响曲线。随着温度的升高, 电极的比容量先增加直到在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最高值; 而后随着温度的继续增加, 比容量又

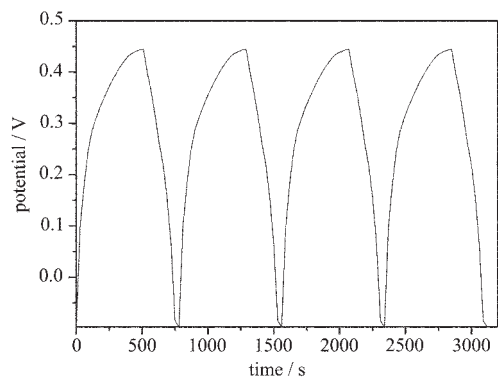


图4 氧化镍恒流充放电曲线

Fig.4 Constant current charge/discharge curves of NiO

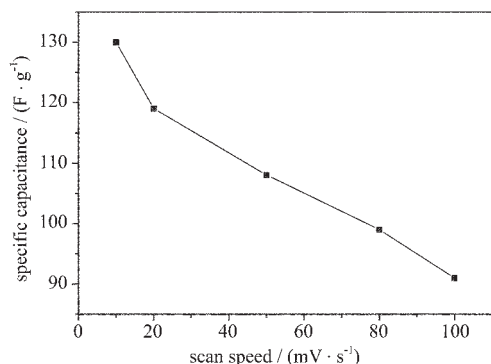


图5 扫速对电极比容量的影响

Fig.5 Effect of scan speed on the specific capacitance

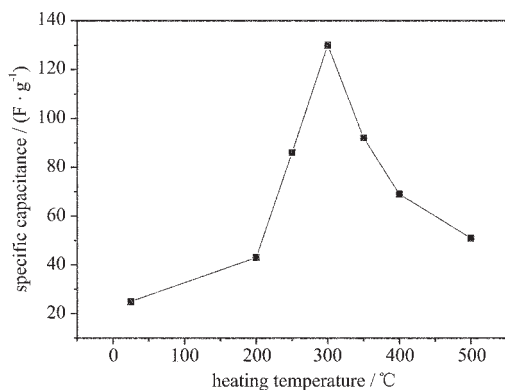


图6 加热温度对电极比容量的影响

Fig.6 Effect of heating temperature on the specific capacitance

逐渐减小。这可能是因为当温度小于 300 ℃时,氧化镍中含有未完全分解掉的氢氧化镍,而且随着温度的升高,氢氧化镍的含量越来越少,所以电极的比容量越来越大;当温度等于 300 ℃时,样品中已没有氢氧化镍,因而比容量达到最大;而当温度大于 300 ℃时,随着温度的增加,氧化镍烧结成块的程度增大,

使得氧化镍的粒径增大,降低了其电化学活性,因而比容量会减小。

2.5 比容量随循环次数的变化

氧化镍的比容量随循环次数的变化如图 7 所示。由图可知,在前几十次充、放电阶段,电极比容量随循环次数的增加而增加。随着充放电次数的继续增加,比容量逐渐减小,直到保持在 130 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。这可能是因为刚开始氧化镍的活性没有被完全激活,随着氧化还原反应的循环进行,其活性变得越来越高,因而比容量会增加;随着充放电次数的继续增加,电极材料中氧化镍的含量逐渐减小,因而比容量又逐渐降低。

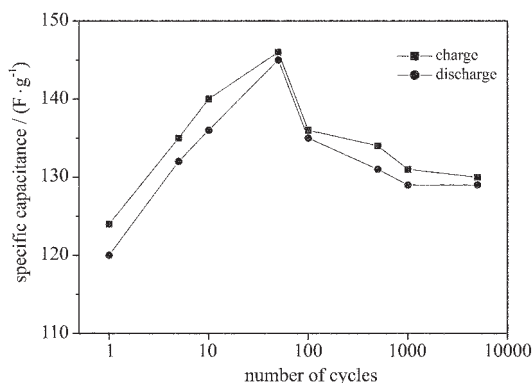


图7 氧化镍的比容量随着循环次数的变化

Fig.7 Specific capacitance of charge NiO with cycling

3 结 论

(1) 通过化学沉淀法加以适当的处理可以制得针状纳米氧化镍。

(2) 由该样品制得的电极在 $9.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,扫描电位范围为 $-272\sim 197 \text{ mV}$,扫速为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的比容量可达 $130 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3) 电极的比容量随着扫速的增加而减小。加热温度为 300 ℃时电极的比容量最大。

参 考 文 献

- [1] Delnik F. M., Tomkiewicz M. *Electrochemical Capacitors, The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, 1996, p95.
- [2] Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. *J. Electrochem Soc.*, 1995, 142(8), 2 699.
- [3] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(6), 1 539.
- [4] Srinivasan V., John W. W. *J. Electrochem Soc.*, 2000, 147(3),

- 880.
- [5] Pang S. C., Anderson A. M., Thomas C. W. *J. Electrochem Soc.*, **2000**,**147**(2),444.
- [6] Lin C., James R. A., Branko P. N. *J. Electrochem Soc.*, **1998**,**145**(12),4 097.
- [7] Christopher S. C., Andrew H. P., Motupally S. *J. Electrochem Soc.*, **1995**,**142**(4),1 084.
- [8] Paul M., Ron C., Franz G. et al *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**, 8 339.
- [9] SHAN Xing(闪 星), ZHANG Mi-Lin(张密林) *Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao (Journal of Functional Materials and Devices)*, **2002**,**8**(1),35.
- [10]Watanabe K., Kikuoka T. *J. Appl. Electrochem.*, **1995**,**25**, 219.
- [11]Nam K. W., Kim K. B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(3), A346.

Preparation and Studies on Capacitor Characteristics of Nano-Nickel Oxide

ZHANG Mi-Lin* YANG Chen

(Chemical Engineering College, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Nano-nickel oxide was synthesized by chemical deposition of nano-nickel hydroxide followed by heat-treatment in air at 300 °C. The structure of the sample was studied by XRD, TEM, etc. The electrochemical characteristics of the sample were studied by Cyclic Voltammetry and constant current charge/discharge. The results showed that the structure of nickel oxide was cubic and the shape was acicular. The specific capacitance of the nickel oxide was about 130 F·g⁻¹ in the 9.0 mol·L⁻¹ KOH solution. The effects of scan speed, heating temperature and cycling on the specific capacitance were discussed.

Keywords: capacitor nano nickel oxide