

2011-02-28

Synthesis of Mesoporous Nickel Oxide for Supercapacitor Application

Xuan-xuan CHEN

Zhen-zhen ZHAO

Deng-chao WANG

Zhong-jie HUANG

Wen-bin NI

Li YU

Jian-wei ZHAO

Recommended Citation

Xuan-xuan CHEN, Zhen-zhen ZHAO, Deng-chao WANG, Zhong-jie HUANG, Wen-bin NI, Li YU, Jian-wei ZHAO. Synthesis of Mesoporous Nickel Oxide for Supercapacitor Application[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(1): 48-52.

DOI: 10.61558/2993-074X.2078

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

介孔 NiO 制备及其在超级电容器的应用

陈璇璇, 赵真真, 王登超, 黄中杰, 倪文彬, 余力, 赵健伟*

(南京大学 化学化工学院, 生命分析教育部重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 应用金属有机配合物作前驱体, 煅烧制备有稳定结构的介孔 NiO 电极. TEM 孔径分布及电化学测试表明, 该电极结构规整, 平均孔径为 30 nm. 在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容为 $72 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 1000 次循环后, 几乎无衰减, 而且其表面介孔结构相当稳定.

关键词: 超级电容器; 介孔氧化镍; 稳定性

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

电化学电容器作为一种介于传统电容器和电池之间的新型储能装置, 具有比功率高、循环寿命长、安全等特点^[1-3]. 常见的超级电容器材料主要有以双电层为储能结构的碳材料和利用赝电容机理储能的金属氧化物及导电聚合物. 金属氧化物一般具有比碳材料高的比电容值, 但稳定性和导电性较差^[4]. 多孔纳米材料的应用使得超级电容器获得更好的性能^[4-7], 其优点是电解质与电极能更充分地接触, 为电解质的传输提供了良好的通道. 在赝电容储能过程中, 伴随着电解质离子在电极的嵌入和脱出^[8], 适宜的孔结构起着很好的缓冲作用, 可大大提高金属氧化物电极的稳定性. 而当环绕着微小空腔的晶粒尺度达到十数纳米级时, Hall-Petch 效应^[9] 变得显著, 材料力学性能增强, 这对超级电容器的循环寿命可能起着重要作用.

介孔材料常见的制备方法有模板法^[10]、电沉积法^[11]、化学沉淀法^[12]等, 但由这些方法得到的孔分布不是分散就是处理过程复杂. 本文以金属有机配合物作前驱体, 经煅烧制备介孔 NiO. 其制法简单, 产物形貌规整, 孔结构稳定.

1 实验

1.1 介孔氧化镍的制备

将 0.25 g 醋酸镍与 0.15 g 1,3,5-苯三甲酸 (H_3BTC) 溶解在 15 mL 水中, 加入 0.2 mL 水合肼 (95%), 200 °C 下反应 24 h. 所得产物经冷却, 过

滤, 依次用去离子水、乙醇洗涤, 烘干, 成绿色固体 (前驱体). 之后于 400 °C 下煅烧 24 h, 即得疏松黑色固体 (介孔氧化镍).

1.2 仪器

光谱测试使用 NicLET 6700 红外光谱仪 (美国, Thermo scientific), 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. 形貌观察使用 Hitachi (S-4800) 扫描电镜 (日本, 日立) 和 JEM-2100 (日本, Jeol) 透射电镜. XRD-6000 粉末衍射仪 (日本, Shimadzu) 分析样品结构, Cu K_α 辐射, 扫描范围: $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$.

1.3 电化学测试

将介孔氧化镍、活性炭和聚四氟乙烯粉末按 80: 15: 5 (by mass) 比例取量, 滴入少量异丙醇混匀, 涂于泡沫镍表面压片, 烘干即成研究电极. 以铂丝为对电极和饱和甘汞电极为参比电极组成三电极体系, 电解液为 3% (by mass) KOH. 使用 CHI660b 电化学工作站测定电极特性.

2 结果与讨论

2.1 前驱体的组分与形貌

图 1a 给出 1,3,5-苯三甲酸和金属有机配合物 (前驱体) 的红外图谱. 据图可指认: $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处显示的宽峰属于 H_2O 或 $-\text{OH}$ 的振动, 而出现在 1374 、 1434 、 1517 和 1612 cm^{-1} 处的谱峰乃由 $-\text{CO}_2\text{M}$ 基团振动产生^[13], 467 cm^{-1} 为 $\text{Ni}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[14]. 与 1,3,5-苯三甲酸的红外图谱相

比,原先出现在 $1730 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 附近的一COOH 峰已消失,说明前驱体中 Ni^{2+} 与 H_3BTC 已形成了金属有机配合物. 据 SEM 照片如图 1b 所示,可以看出,该前驱体由短纳米棒组成,形貌规整,均一性好.

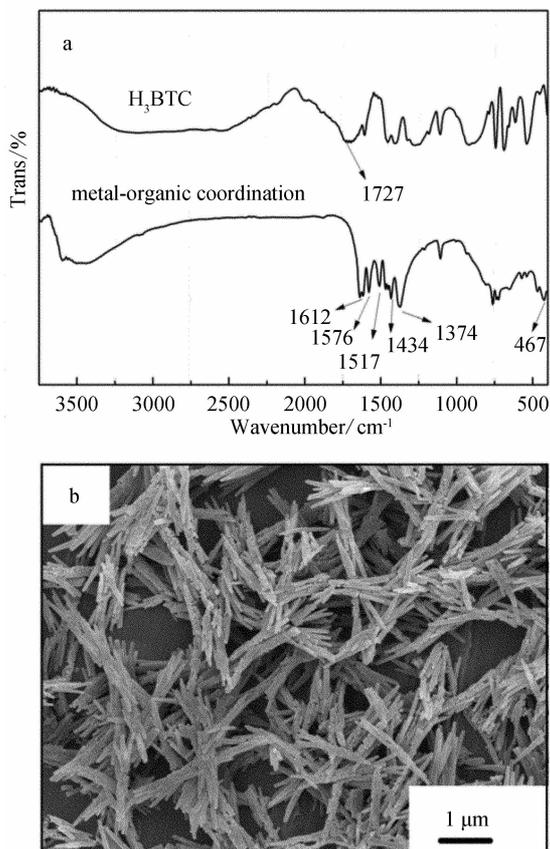


图 1 金属有机配合物(前驱体)的红外光谱(a)和扫描电镜照片(b)

Fig. 1 FTIR spectra(a) and SEM image(b) of the metal-organic coordination precursors

金属有机配合物的热重分析如图 2 所示. 可以看出:400 °C 时配体已经分解,温度升高,产物质量基本恒定,组分不变. 超过此温度,前驱体的结构可能发生坍塌,故样品煅烧温度选择 400 °C 为宜.

2.2 介孔氧化镍的组分与形貌

图 3 为前驱体煅烧产物的 XRD 图谱(a)及其 SEM 照片(b). 由图可见,XRD 峰位峰强均与单斜晶系 NiO 的标准图谱一致(JCPDS:78-0423),而强尖峰之出现表明煅烧产物结晶度好,纯度高. 虽其整体形貌特征(见 b)与未煅烧的驱体基本一致,但其表面呈现很多不规则孔结构. 说明经煅烧后,前

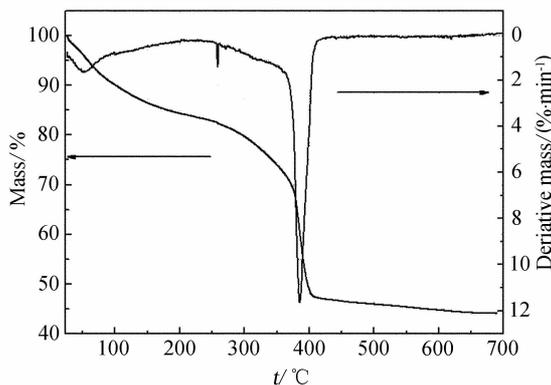


图 2 金属有机配合物前驱体的热重分析

Fig. 2 The TG-DTG curves of the metal-organic coordination precursor

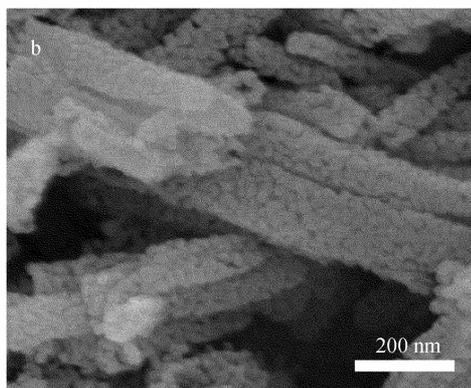
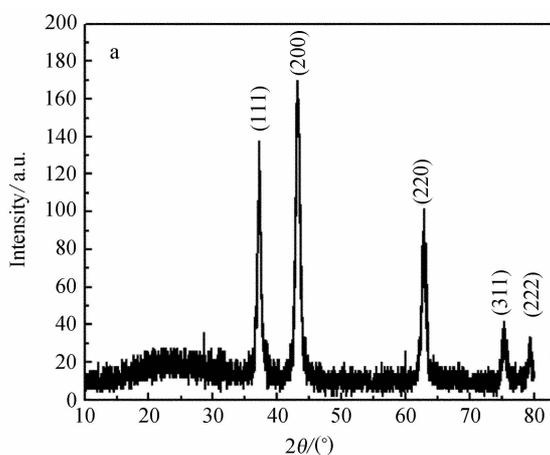


图 3 金属有机配合物前驱体煅烧产物的 XRD 图谱(a)及其扫描电镜照片(b)

Fig. 3 XRD pattern of the calcined metal-organic coordination precursor (a) and its SEM image (b)

驱体的水和有机配体均消失,遗留了微结构空隙,而最终产物整体结构仍然保持完好.

2.3 比表面和孔径分布

图 4 分别示出介孔 NiO 的 N_2 吸-脱附等温线

及其孔径分布(a)和透射电镜照片(b).从图看出,该样品绝大多数的孔径均在 30 nm 左右.煅烧后样品表面与内部均形成了许多孔隙,比表面积激增.但样品自身的体积无太大变化.

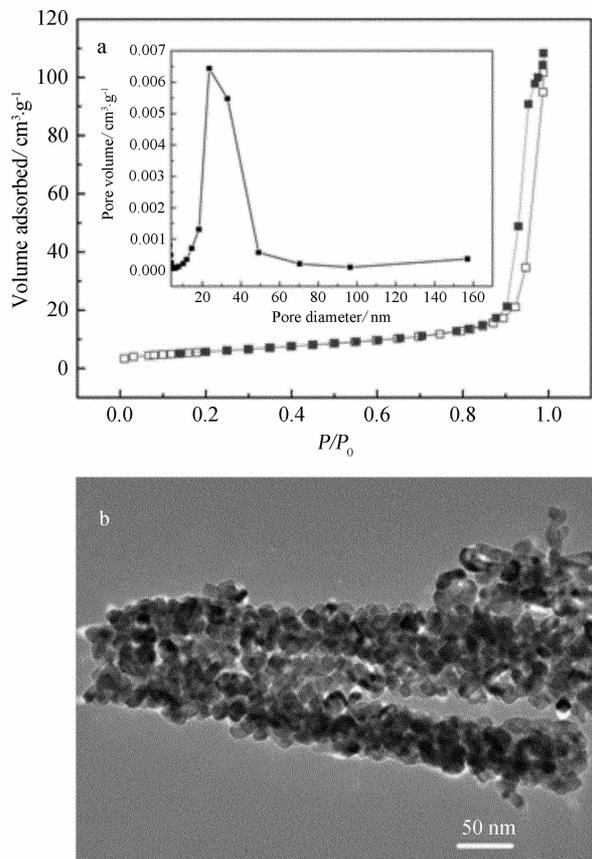


图4 介孔 NiO 的 N₂ 吸-脱附等温线及其孔径分布(a)和透射电镜照片(b)

Fig. 4 The N₂ adsorption-desorption isotherms (a) (the inset is corresponding size distribution) and its HRTEM image (b) of mesoporous nickel oxide

2.4 介孔 NiO 电极的电化学性能

图 5a 为介孔 NiO 电极于不同扫描速率下的循环伏安曲线.如图,NiO 电极呈现典型的赝电容特性,显示一对明显的氧化还原峰,对应于 NiO/NiOOH 可逆的氧化还原反应^[15].增加扫速,该氧化还原峰仍然很清晰^[16].

图 5b 给出 NiO 电极在不同电流密度(0.5、1.0、2.0 和 4.0 A · g⁻¹)下的充放电曲线.据 $C_s = It/(\Delta E m)$,可以估算电极的比电容,依次为 81、78、72 和 51 F · g⁻¹.式中, I 为充放电电流, t 为充放电

时间, ΔE 为电位差, m 为活性物质的质量.

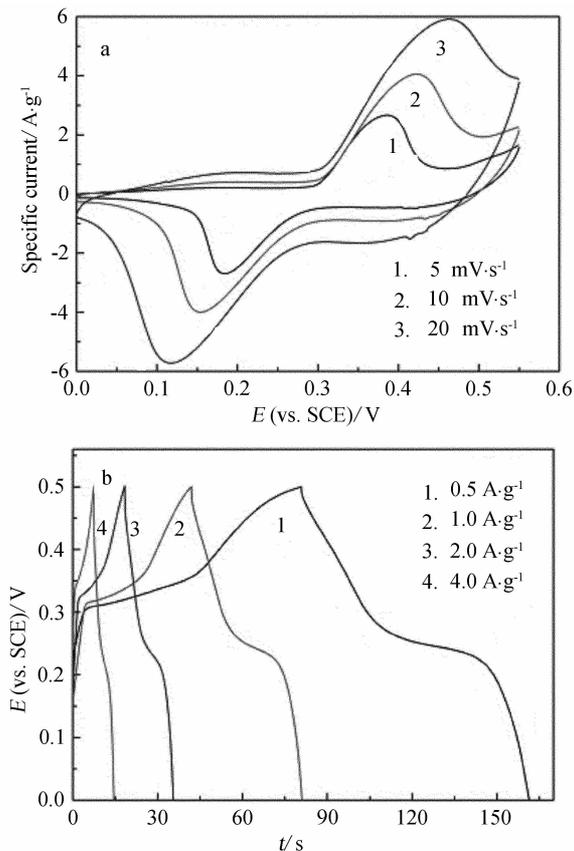


图 5 NiO 电极于不同扫速下的循环伏安曲线(a)和不同电流密度下的充放电曲线(b)

Fig. 5 The CV curves of mesoporous NiO at different scan rates (a) and the charge-discharge curves at different current densities (b)

图 6a 示出在充放电电流密度为 2.0 A · g⁻¹ 下,电极的循环寿命.如图可见初始比电容略有增加,这是化成的活化作用^[8].2000 次循环充放电后,比电容几乎无衰减,扫描电镜(图 6b)显示,电极仍保持原基本形貌.这可能是介孔材料的缓冲保护作用.电极虽经历了电解质离子不停地嵌入与脱出,仍能保持较稳定的结构.

3 结 论

金属有机配合物(前驱体)经煅烧可获得稳定介孔结构的 NiO,其孔径分布大多集中在 30 nm 附近,介孔 NiO 仍然保持其前驱体那样规整的形貌.在 2.0 A · g⁻¹ 的电流密度下该电极比电容达 72 F · g⁻¹.1000 次循环后,几乎无衰减.这可能与介孔材料的缓冲保护作用有关.

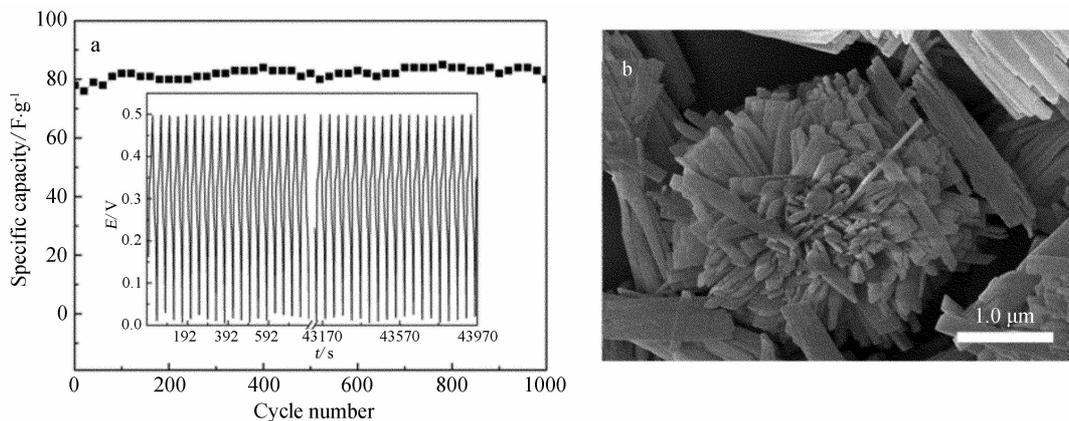


图 6 介孔 NiO 电极充放电的循环性能变化(a)及其 1000 次循环后的扫描电镜照片(b)

Fig. 6 The cycle performance of mesoporous NiO (a) and its SEM image after 1000 charge-discharge cycles (b)

参考文献 (References) :

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors, scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Press, 1999.
- [2] Conway B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electro-chemical energy storage [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6) : 1539-1548.
- [3] Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(2) : 444-450.
- [4] Nohara S, Asahina T, Wada H, et al. Hybrid capacitor with activated carbon electrode, Ni(OH)₂ electrode and polymer hydrogel electrolyte [J]. J Power sources, 2006, 157(1) : 605-609.
- [5] Kuratani K, Kiyobayashi T, Kuriyama N. Influence of the mesoporous structure on capacitance of the RuO₂ electrode [J]. J Power Sources, 2009, 189(2) : 1284-1291.
- [6] Wei T Y, Chen C H, Chang K H, et al. Cobalt oxide aerogels of ideal supercapacitive properties prepared with an epoxide synthetic route [J]. Chem Mater, 2009, 21(14) : 3228-3233.
- [7] Yoon S H, Lee J W, Hyeon T, et al. Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(7) : 2507-2512.
- [8] Zhou H S, Li D L, Hibmo M, et al. A self-ordered, crystalline-glass, mesoporous nanocomposite for use as a lithium-based storage device with both high power and high energy densities [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(5) : 797-802.
- [9] Callister W D. Fundamentals of materials science and engineering [M]. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [10] Xu M W, Bao S J, Li H L. Synthesis and characterization of mesoporous nickel oxide for electrochemical capacitor [J]. J Solid State Electrochem, 2007, 11(3) : 372-377.
- [11] Wu M S, Huang C Y, Lin K H. Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors [J]. J Power Sources, 2009, 186(2) : 557-564.
- [12] Wu M S, Hsieh H H. Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(8) : 3427-3435.
- [13] Lyszczek R. Synthesis, characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides(III) [J]. J Therm Anal Calorim, 2008, 91(2) : 595-599.
- [14] NaKamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds [M]. 15th Ed. New York: Wiley-Interscience, 1997.
- [15] Yuan C Z, Zhang X G, Su L H, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors [J]. J Mater Chem, 2009, 19(32) : 5772-5777.
- [16] Wu M S, Huang C Y, Lin K H. Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors [J]. J Power Sources, 2009, 186(2) : 557-564.

Synthesis of Mesoporous Nickel Oxide for Supercapacitor Application

CHEN Xuan-xuan, ZHAO Zhen-zhen, WANG Deng-chao, HUANG Zhong-jie,
NI Wen-bin, YU Li, ZHAO Jian-wei *

*(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Analytical Chemistry
for Life Science (MOE), Nanjing University, Nanjing 210008, China)*

Abstract: Mesoporous nickel oxide has been synthesized by calcining metal-organic coordination precursor. Transmission electron microscopy and BET test showed that the prepared NiO had a regular morphology and displayed a narrow size distribution. Electrochemical tests revealed that such mesoporous NiO had a specific capacity of $72 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current of $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Furthermore, the material showed excellent cycle-life stability. There was no degradation of capacitance after 1000 cycles.

Key words: supercapacitor; mesoporous nickel oxide; cycle-life stability