

2011-11-28

Preparation and Capacitance Characteristics of Nickel Oxide Electrode with Mesh-Like Structure

Hui XU
xuhui@lut.cn

Zhen-Jun PENG

Dong-Hong GUO

Jun-Ling LI

Recommended Citation

Hui XU, Zhen-Jun PENG, Dong-Hong GUO, Jun-Ling LI. Preparation and Capacitance Characteristics of Nickel Oxide Electrode with Mesh-Like Structure[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(4): Article 17.
DOI: 10.61558/2993-074X.2870
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss4/17>

This Research Notes 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.

网孔状 NiO 电极制备及其电容特性

徐 惠*, 彭振军, 郭东红, 李俊玲

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以硫酸镍和尿素作原料,六偏磷酸钠为表面活性剂,由水热法制备前驱体,经 400 °C 煅烧即得网孔状结构的 NiO. XRD、SEM 和恒流充放电分析测试样品的相结构、微观形貌和电容特性,考察不同水热温度对合成产物电化学性能的影响. 结果表明:当镍与尿素摩尔比为 1:4 时,由 140 °C 水热合成前驱体,经 400 °C 煅烧得到的氧化镍性能较好. 在 20 mA·cm⁻² 下 NiO 电极的放电比电容为 939 F/g.

关键词: NiO; 网孔状结构; 电容特性

中图分类号: O69

文献标识码: A

与传统电容器相比,电化学电容器因其较高的比电容和长循环寿命等而倍受关注^[1-2]. 氧化镍是一种非常重要的功能材料,具有独特的电学、磁学和电催化特性和较大的理论比电容量(0.5 V 电化学窗口下比电容 2584 F/g),已被广泛应用于电池、催化剂和磁性器件等领域^[3-4]. 至今新型的 NiO 材料如纳米棒、纳米片、纳米线、纳米花及中空微球等均有许多报道^[5-10]. 赵胜利^[11]等利用溶胶凝胶法制备了 NiO 粉体,其储锂首次放电比容量 850 mAh/g. Liu^[12]等以硝酸镍为原料,尿素为沉淀剂,聚乙二醇为模板水热合成前驱体,经 300 °C 热处理所得氧化镍单电极比电容 290 F/g. 本文尝试以无机表面活性剂六偏磷酸钠作分散剂,硫酸镍为原料,尿素为沉淀剂,应用水热法合成了氢氧化镍,经煅烧得到网孔状结构 NiO 电极材料,并测试了其电容特性.

1 实验部分

1.1 样品的制备

称取 5 mmol 硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)、20 mmol 尿素(CO(NH₂)₂)和 1 mmol 六偏磷酸钠(NaPO₃)₆ 溶于水中,超声搅拌混匀,将反应混合物装入反应釜(100 mL),填充度 80%,140 °C 反应 6 h,冷却至室温,用无水乙醇和蒸馏水洗涤产物,真空干燥(50 °C,8 h)即得前驱体. 再经煅烧(400 °C,3 h)

即得产物氧化镍粉末.

1.2 材料的表征

使用 SEM 扫描电镜(JSM-6701 型,日本电子株式会社)观察样品形貌;X 射线衍射仪(D/MAX-2400X,日本电子株式会社)(CuKα)分析样品物相结构.

1.3 电化学性能测试

由工作电极(NiO 粉末、石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液(PTFE)按 80:8:8:5(by mass)混合调成糊状,均匀涂于镍网上,80 °C 烘干压片(面积 1 cm × 1 cm),饱和甘汞参比电极,铂片辅助电极,2 mol/L KOH 电解液组成三电极体系,使用电化学工作站(上海辰华 CHI660B)测试工作电极的循环伏安和恒流充放电(电位区间 -0.2 ~ 0.6 V、扫描速率 5 mV/s;恒流充放电位 0 ~ 0.45 V).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 示出水热前驱体与 NiO(400 °C 煅烧)样品的 XRD 图谱. 可以看出,前驱体(a)衍射峰强度较弱,其结晶度较差,各晶面衍射峰出现一定的宽化,这可能与 Ni(OH)₂ 晶格中存在结构缺陷或具错层堆积有关. 对照(JPCDS38-0714)标准图谱,前驱体为结晶度差的 Ni(OH)₂CO₃·nH₂O,又据谱线 a,在 2θ 为 11°、23°、33°、35°、60° 附近呈现

α -Ni(OH)₂ 结构的特征衍射峰,似可认为该前驱体为氢氧化镍和碱式碳酸镍的复合物. 经煅烧后,将谱线 (b) 各衍射峰与标准图谱 (PDF No. 47-1409) 对照,即可指认该样品乃为面心立方晶相的 NiO. 无其它杂质峰,表明煅烧产物较纯净,而各晶面衍射峰的宽化可能是由于晶粒较小所致.

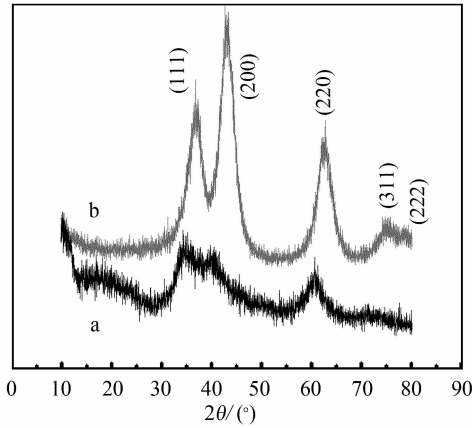


图 1 前驱体(a)及 NiO(b)样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the precursor(a) and NiO(b) samples

2.2 SEM 形貌

图 2 分别为前驱体 (a) 与煅烧后样品 (b) 的 SEM 照片. 可以看出,前驱体呈现由纳米片衔接而成的网状结构 (a), 而且表面光滑大小均一,片之间构成的网孔使样品比表面增大. 煅烧后并没有严重破坏煅烧前前驱体的结构 (b), 仅使纳米片表面更粗糙.

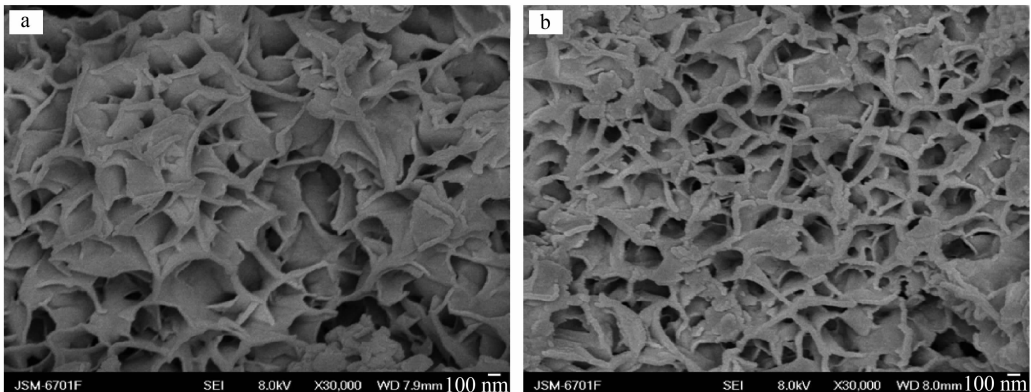


图 2 前驱体(a)及 NiO(b)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the precursor(a) and NiO(b) samples

2.3 氧化镍电极循环伏安曲线

图 3 给出分别在 100, 120, 140 和 160 °C 下水热反应生成的 4 种前驱体经 400 °C 煅烧得到的 NiO 电极的循环伏安曲线. 图中显示的 CV 曲线与理想矩形双层电容有明显差异,说明该电极的电容主要源于界面氧化还原反应的赝电容. 随着水热反应温度的升高,氧化峰电流也同时增大,并以 140 °C 水热反应制备的样品显示出较好的电容特性 (c). 表 1 列出图 3 伏安扫描参数,表中 E_a 、 E_c 和 E_o 分别表示电极的氧化、还原及析氧电位. 如表可见,由相关水热反应 140 °C 的前驱体得到的 NiO 电极,其氧化/还原电流最大,氧化还原电位差也较大 (424 mV),即电极可逆性下降. 此外,各电极

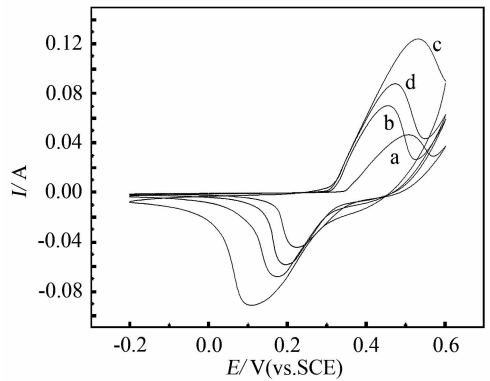


图 3 由不同水热温度合成的前驱体经 400 °C 煅烧制备的 NiO 电极循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the NiO electrode obtained by thermal decomposition of precursor at 400 °C
Precursor hydrothermal temperature (a ~ d)/°C: 100, 120, 140, 160

表 1 不同水热反应温度下制备的 NiO 电极的循环伏安参数

Tab. 1 Parameters of NiO electrode at different hydrothermal temperatures from CV measurements

$t_{\text{hydrothermal}} / \text{ } ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{ mV}$	$E_c / \text{ mV}$	$E_a - E_c / \text{ mV}$	$E_o / \text{ mV}$	$E_o - E_a / \text{ mV}$
100	506	223	283	568	62
120	457	192	265	523	66
140	533	109	424	599	66
160	473	173	300	548	75

析氧电位相差不大. 图 4 给出 NiO 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 从图可知, 扫描速率增加, 氧化还原峰电流有所增大, 电极比容量减少.

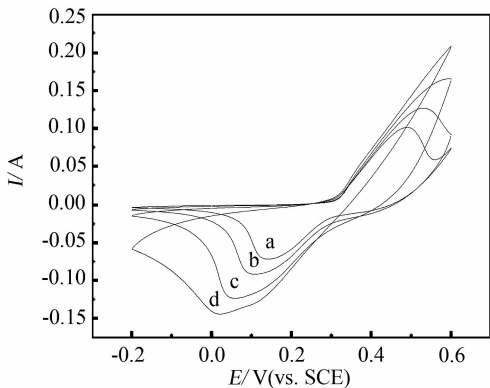


图 4 NiO (前驱体水热反应温度 140 °C) 于不同扫描速率下电极循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the NiO (hydrothermal temperature of the precursor: 400 °C) electrode with different scan rates

Scan rate (a ~ d) / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 3, 5, 10, 20

2.4 恒流充放电测试

图 5 显示由不同水热反应温度制备的前驱体经 400 °C 煅烧形成的 NiO 电极在 0 ~ 0.45 V 电位区间的恒流充放电曲线. 可以看出, 放电曲线大致可分为两个阶段. 以曲线 c 为例: 0.45 ~ 0.27 V, 电极电位快速下降, 呈典型的赝电容特性, 电容产生源于电极与电解液界面氧化还原反应或电活性物质的化学吸脱附; 0.27 ~ 0.20 V, 电极电位随时间变化几乎呈线性关系, 表现出理想的双层电容特性.

$$\text{据式: } C_m = I \cdot t / \Delta V m$$

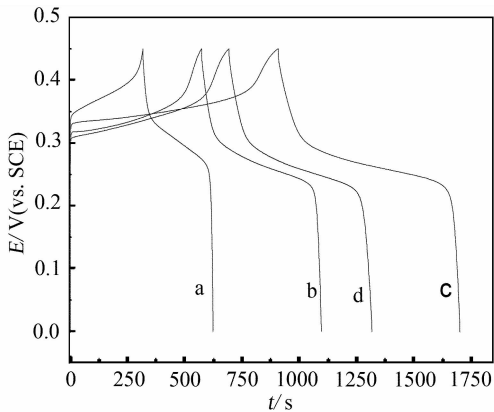


图 5 由不同水热温度合成的前驱体经 400 °C 煅烧制备的 NiO 电极充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge curves of NiO electrode obtained by thermal decomposition of precursor at 400 °C. Precursor hydrothermal temperature (a ~ d) / $^\circ\text{C}$: 100, 120, 140, 160

式中 I 放电电流; t 放电时间; m 活性物质 NiO 质量; ΔV 放电电位降; C_m 比电容. 依此计算曲线 a、b 和 c 的比电容分别为 428, 732, 1105, 872 F/g. 图 6 是在不同电流密度下 NiO 电极的充放电曲线, 其放电比电容分别为 1105、1082 和 939 F/g. 放电电流密度增大, 比电容有所衰减. 图 7 是由 140 °C 水热反应制备的前驱体经煅烧得到的 NiO 电极在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的循环寿命曲线. 如图, 前 10 次充放电, 电极的比电容有所增大, 但随着循环次数的增加, 比电容衰减较严重, 循环 200 次后维持在 $770 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 衰减 30% 左右. 这是因为,

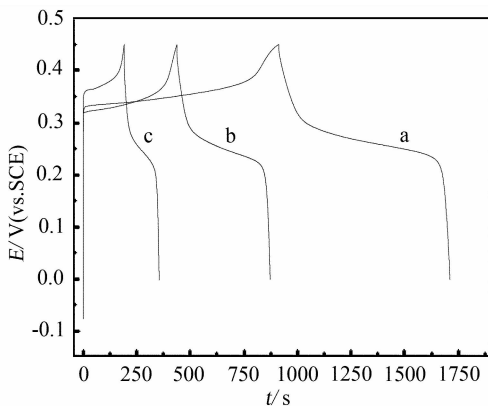


图 6 NiO (前驱体水热反应温度 140 °C) 不同电流密度下电极充放电曲线

Fig. 6 Charge/discharge curves of NiO electrode (hydrothermal temperature of precursor 140 °C) with different current densities

Current density (a ~ c) / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 5, 10, 20

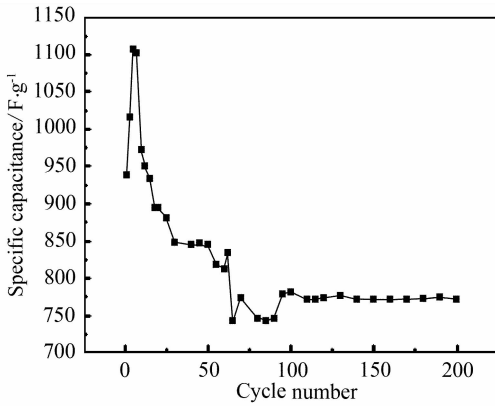


图7 140 °C 水热反应合成的前驱体经 400 °C 煅烧得到的 NiO 电极的循环寿命

Fig. 7 Cycle life of the NiO electrode obtained by thermal decomposition of the precursor at 400 °C

随着氧化还原反应的反复进行,电极中的氧化镍活性颗粒发生团聚,导致比表面积减少,况且该电极的氧化还原电位差值较大,由于反应的可逆性较差,也导致循环后期大量活性物质失活,不利于氧化还原反应的进行。

3 结论

利用无机表面活性剂 (NaPO_3)₆ 的分散与螯合作用,由水热反应制备前驱体,经煅烧后可得网孔状纳米 NiO。当镍、尿素摩尔比为 1:4,经 400 °C 煅烧而得到的 NiO 电极材料以 20 mA/cm² 的电流密度放电,其比电容为 939 F/g。

参考文献 (References):

[1] Sonavane A C, Inamdar A I, Patil P S, et al. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489 (2): 667-673.

[2] Xing W, Li F, Yan Z F, et al. Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 324-330.

[3] Wang Y P, Zhu J W, Yang X J, et al. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal

decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 437(1/2): 106-109.

- [4] Ghosh M, Biswas K, Sundaresan A, et al. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(1): 106-111.
- [5] Sietama J R A, Meeldijk J D, den Breejen J P, et al. The preparation of supported NiO and Co₃O₄ nanoparticles by the nitric oxide controlled thermal decomposition of nitrates [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46(24): 4547-4549.
- [6] Wu M S, Hsieh H H. Nickel oxide/hydroxide nanoplates synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(8): 3427-3435.
- [7] Xu K C, Hong Q K, Liu S, et al. A novel wet chemical route to NiO nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 255(3/4): 308-312.
- [8] Deng J J, Deng J C, Liu Z L, et al. Influence of addition of cobalt oxide on microstructure and electrochemical capacitive performance of nickel oxide [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(9): 1387-1394.
- [9] Zheng M B, Cao J M, Chen Y P, et al. Facile fabrication of nickel oxide hollow spheres and amorphous carbon/nickel nanoparticles composites using colloidal carbonaceous microspheres as template [J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34(8): 1174-1175.
- [10] Wu L L, Wu Y S, Wei H Y, et al. Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(21): 2700-2703.
- [11] Zhao S L (赵胜利), Wen J B (文九巴), Wang H K (王红康), et al. Preparation and electrochemical properties of nanocrystalline NiO [J]. *Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报)*, 2008, 22(4): 415-419.
- [12] Liu X M, Zhang X G, Fu S Y. Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(3): 620-627.

Preparation and Capacitance Characteristics of Oxidation Nickel Oxide Electrode with Mesh-Like Structure

XU Hui^{*}, PENG Zhen-jun, GUO Dong-hong, LI Jun-ling

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The mesh-like structure of NiO electrode was obtained by first preparing the precursors via hydrothermal process using nickel sulfate and carbamide as reactants, sodium hexametaphosphate as a surfactant, and followed by calcination of the precursors at 400 °C. The structure, morphology and capacitance characteristics of NiO electrode were characterized by XRD, SEM and constant current charge – discharge testing techniques. The effects of hydrothermal temperatures on the electrochemical properties of NiO electrode were investigated. The results showed that the better property of nickel oxide was obtained when the mole ratio of nickel to urea was 1:4 and the hydrothermal temperature was 140 °C. The specific discharge capacitance of the NiO electrode was up to 939 F · g⁻¹ at 20 mA · cm⁻².

Key words: NiO; mesh-like structure; capacitance characteristics