

纳米 NiO 的制备及其赝电容特性研究

Research on Preparation and Pseudocapacitance

Characteristics of Nanosized NiO

邓梅根, 杨邦朝, 胡永达

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

DENG Mei-gen, YANG Bang-chao, HU Yong-da

(School of Microelectronics & Solid State Electronics, University of Electronic Science & Technology of China, Chengdu 610054, China)

摘要: 运用沉淀转化法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末, 并通过热处理得到纳米 NiO。利用 TEM, TG, XRD, 循环伏安和恒流充放电测试对样品进行了分析和表征。结果表明, 实验制备的 NiO 粒径为 10nm 左右, 在 $-0.05 \sim 0.35\text{V}(\text{vs SCE})$ 的电位范围内表现出典型的法拉第赝电容行为, 在电流密度为 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其比容达到 $243\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 纳米 NiO; 沉淀转化法; 超级电容器; 比容

中图分类号: TM 911; TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0019-03

Abstract: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine powders were synthesized by precipitation transformation method. And nanosized NiO was prepared by calcining the as prepared $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrafine powders. The samples were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), thermal gravity (TG), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The results show that particle size of the NiO is about 10nm. In an electrolyte of $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, the nanosized NiO has typical capacitive characterization in the potential region of $-0.05 \sim 0.35\text{V}(\text{vs SCE})$. At a current density of $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the NiO has a specific capacitance of $243\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: nanosized NiO; precipitation transformation method; supercapacitor; specific capacitance

超级电容器 (Supercapacitor), 又称电化学电容器, 是 20 世纪 70–80 年代发展起来的一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件, 具有比容大、功率密度高、循环寿命长和对环境无污染等特点^[1]。根据储能机理的不同, 超级电容器可以分为双电层电容器和赝电容器。双电层电容器利用电极/电解液界面上形成的双电层来存储电荷, 其电极材料主要是各种高比表面积碳材料, 如活性炭、碳纳米管^[2]和炭气凝胶等; 赝电容则是电极表面或体相的二维或准二维空间, 电活性物质发生高度可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应而产生的与电极充电电位有关的电容。赝电容器的电极材料主要为一些金属氧化物和导电聚合物。在电极面积相同的情况下, 赝电容的比电容量可以是双电层电容的 10~100 倍。所以赝电容器一直是该领域研究的热点。以 RuO_2 等贵金属氧化物为电极材料的赝电容器已经应用于很多领域^[3], 但其昂贵的价格限制了其应用前景。目前, 金属氧化物电容器的研究主要集中在 NiO, Co_3O_4 , MoO_2 和 MnO_2 等一些金属氧化物。对于 NiO 赝电容器, 目前主要采用的制备方

法是电化学沉积法^[4]和溶胶-凝胶法^[5], 这些方法都具有实验设备复杂, 工艺条件难以控制等特点, 非常不适合工业化生产。本工作采用沉淀转化法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉, 并通过热处理得到纳米 NiO, 该方法实验设备简单, 工艺条件易于控制, 而且实验所制备的纳米 NiO 比容值很高。

1 实验方法

1.1 纳米 NiO 的制备

准确配制一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 混合后不断搅拌, 得到绿色的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。将此沉淀于 70°C 左右的水浴中陈化 30min 左右, 使其进一步沉淀完全, 然后加入表面活性剂吐温-80, 并控制其浓度为 $10\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 搅拌 30min 后, 滴加一定浓度的 NaOH 溶液, 于 50°C 搅拌转化 1h, 反复抽滤洗涤数次, 干燥, 得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末。将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末置于石英管式炉中以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到一定温度并保持 2h, 然后以同样的速度降至室温, 得到纳米 NiO。

1.2 样品物性检测

用 EXSTAR6000 热分析仪对实验制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉进行热重分析, 实验温度范围为 $25\sim 600^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用 XPERT PRO 型 X 射线衍射仪对实验制备的 NiO 超微粉末进行测试, 测试用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长为 0.154nm , 管电压为 40kV , 电流为 40mA , 扫描速度为 $0.05(^\circ\cdot\text{s}^{-1})$, 扫描角度范围为 $20.005\sim 69.995^\circ$ 。用 TEM-100CX 型透射电子显微镜对样品进行表面形貌分析, 加速电压为 80kV 。

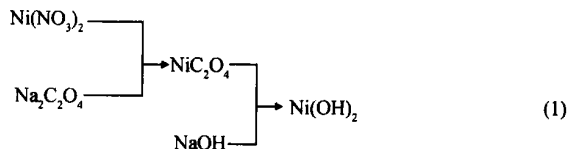
1.3 电极制作和电化学测试

将实验制得的 NiO 粉末、导电石墨和聚四氟乙烯以 $75:20:5$ 的质量比混合, 压片制备成 $\phi 12\text{mm}\times 0.3\text{mm}$ 的电极片。电化学测试在实验室自行组装的计算机控制的电化学综合测试系统^[6]上进行, 电解液为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。循环伏安测试采用三电极体系, 参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极和 $40\text{mm}\times 30\text{mm}$ 铂电极。恒流充放电测试时, 在两片浸泡有电解液的电极片中间夹入浸泡有相同电解液的玻璃纤维, 并用模具固定进行测试。电极材料的质量比容($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)按文献[7]的方法计算。除了讨论热处理温度对 NiO 性能的影响外, 本工作中 NiO 均为 300°C 热处理得到的样品。

2 实验结果分析

2.1 纳米 NiO 的结构形貌

沉淀转化法的理论依据是根据难溶化合物溶度积(K_{sp})的不同, 通过改变沉淀转化剂的浓度、转化温度和借助表面活性剂来控制颗粒生长和防止颗粒团聚, 获得单分散超微粒子。沉淀转化法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的过程如式(1)所示:



将实验得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行热处理即得到 NiO 粉末。图 1 为不同温度热处理后 NiO 的 XRD 图谱。图 1 表明, 300°C 热处理后样品的衍射峰位对应于立方晶相 NiO 的面间距为 $0.2410, 0.2808, 0.1476\text{nm}$, 其衍射峰明显宽化为“馒头峰”, 说明样品的晶粒尺寸很小, 由 Scherrer 公式计算得到其一次晶粒的粒径为 3.6nm 。图 2 为样品的 TEM 照片, 可以看出, 实验制备的 NiO 超微粒子为针形, 因为团聚作用, 其粒径为 10nm 左右。

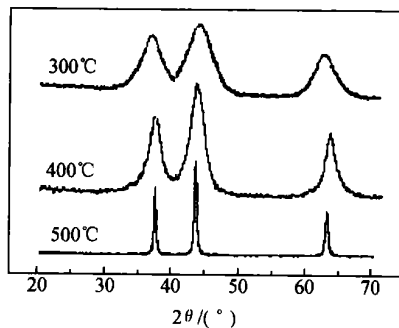


图 1 不同温度热处理后 NiO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiO treated at different temperature



图 2 NiO 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of NiO

2.2 纳米 NiO 赝电容特性测试

图 3 为 300°C 热处理后 NiO 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中的循环伏安图, 循环伏安测试在 $-0.05\sim 0.35\text{V}$ (vs SCE) 的电位范围内进行, 扫描速度为 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 由图 3 可以看出, 样品的循环伏安曲线不存在氧化还原峰, 表现为典型的赝电容行为。同时循环伏安曲线表明, NiO 的比容与电位有关, 而且电位越高其比容也越大。

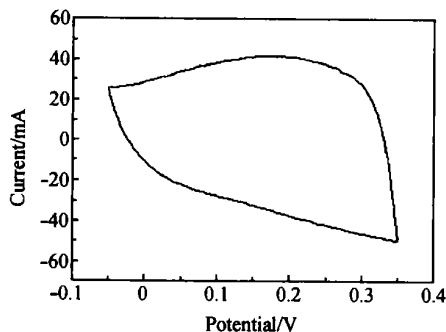
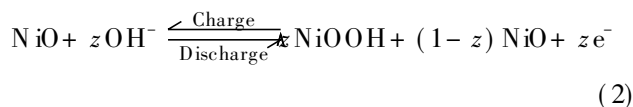


图 3 NiO 电极的循环伏安曲线(扫描速度: $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammogram of NiO electrode in $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution (scan rate: $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

图 4 为 300℃ 热处理后 NiO 电极在 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的恒流充放电曲线。充放电曲线的对称性分布说明电极反应具有良好的可逆性, 而电压与时间明显的线性关系说明电极材料具有典型的电容性能, 计算得到此电流密度下电极的比容为 $243\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。NiO 的比容值很高主要是因为实验制备的 NiO 粒子的颗粒尺寸很小。因为金属氧化物充放电过程中发生的氧化还原反应主要为表面反应, 材料粒径越小, 表面原子数占材料总原子数的份额就越大, 活性反应点就越多, 对应的比容也就越大。Venkat^[8] 的研究表明, NiO 电极充放电时发生的反应如式(2)所示:



即发生 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 之间相互转化的氧化还原反应时, 只有一部分(z) 镍原子参与反应。而且 z 值一般都较小, 主要为 NiO 晶粒表面的镍原子参与反应, 所以减小 NiO 粉体的粒度, 增大 NiO 晶粒表面镍原子的数量百分含量就成为提高 NiO 电极材料比容的关键。而且 NiO 晶粒的减小, 可以使晶界等晶体缺陷增多, 增大 OH^- 进入 NiO 体相的自由度, 增大体相反应发生的几率, 从而增大 NiO 的比容。虽然 Liu^[15] 使用溶胶-凝胶法制备 NiO 获得 $256\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容, 但溶胶-凝胶法的实验设备复杂, 工艺条件难以控制, 不适合工业化生产。

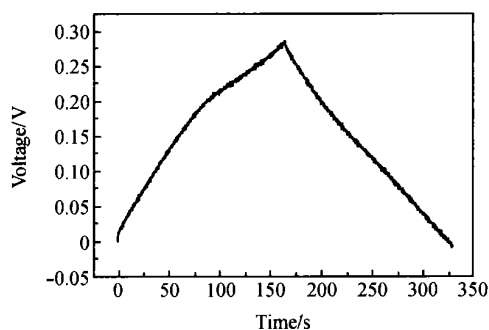


图 4 NiO 电极的恒流充放电曲线

Fig. 4 Galvanostatic charge/discharge of the NiO electrode at a current density of $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

2.3 热处理温度对 NiO 性能的影响

图 5 为 NiO 材料的热失重分析曲线。热分析实验表明, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 热处理转化为 NiO 的过程主要包括两个阶段。一个是 200℃ 以下的很宽的温度范围内失去晶胞边缘的吸附水; 另一个是温度超过 200℃ 时, 材料开始按照式(3) 发生热分解, 失去结构水并产生 NiO。

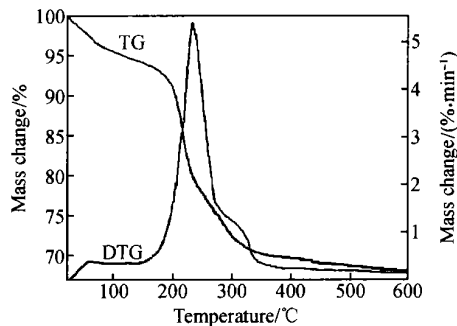
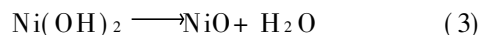


图 5 NiO 的热失重分析曲线

Fig. 5 Thermal analysis curves of NiO



热处理温度对 NiO 的微结构有很大影响。由图 1 可以看出, 随着热处理温度的升高, 衍射线的半峰宽逐渐减小, 由 Scherrer 公式可知, 半峰宽越小, 晶粒粒径就越大。计算表明, 300, 400, 500℃ 热处理对应的粒径分别为 3.6, 8.7, 21.9nm。而晶粒尺寸越大, 材料的电活性反应表面积就越小, 材料的比容也就越小。图 6 反映了 NiO 的比容随热处理温度的变化。可以看出, 从 300℃ 开始, 随着热处理温度的增加, NiO 材料的比容逐渐下降。到达 500℃ 时, 其比容仅为 $52\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所以最佳热处理温度的选择依据应该是使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 都转化为 NiO, 而电活性表面积没有因为 NiO 晶粒的烧结而减小, 很明显这一温度应该为 300℃。

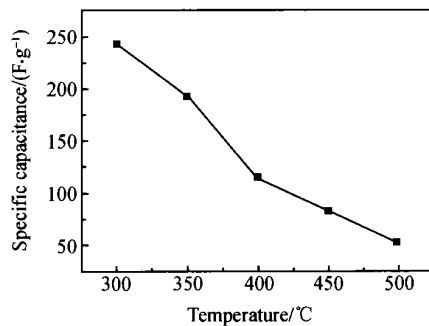


图 6 NiO 比容随热处理温度的变化

Fig. 6 The specific capacitance of NiO as a function of treated temperature

3 结论

运用沉淀转化法制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末, 并通过 300℃ 热处理得到平均粒径约为 10nm 的纳米 NiO。该方法实验设备简单、工艺条件易于控制。基于实验研制的纳米 NiO 的超级电容器具有典型的法拉第赝电容特性, 在 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的充放电电流密度下, 电极材料的比容达到 $243\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(下转第 26 页)

而 M-A 组元由于其含量低且尺寸小,对韧性的影响不大。小线能量条件下,试件的冷却时间和高温停留时间较短,粗晶区晶粒尺寸小,第二相粒子的分布相对较均匀,组织由一定量的粒状贝氏体和板条贝氏体构成,而粒状贝氏体的形成起到了分割板条贝氏体的作用,使具有相同取向的贝氏体板条变细变短。同时板条的边界可以起到类似于晶界的作用,当裂纹扩展到板条边界时将发生弯折,从而在低温断裂过程中有效地阻碍裂纹扩展^[10,4,7];因此小线能量下试样的冲击韧度较优越。而大线能量下,较长的冷却时间和高温停留时间造成了晶粒的严重粗化和第二相粒子的聚集,同时组织中粒状贝氏体含量较低,对板条束的分割作用较弱,使板条束贝氏体粗大、平行,甚至穿越整个原始奥氏体晶粒。因此在存在尺寸较大的第二相粒子聚集的部位或板条束粗大的部位,所表现出的韧性非常差。这也是大线能量下试件冲击韧度低且分散度较大的主要原因。

4 结论

(1) X80 管线钢粗晶区组织主要为贝氏体,存在板条束和粒状两种形态。随着冷却时间增加,晶粒逐渐粗化,粒状贝氏体含量增加,板条束贝氏体含量下降;当达到 6.8s 时,粒状贝氏体含量最大,板条束细小,方向性差。而当冷却时间进一步提高后,板条贝氏体含量又逐渐升高,板条束粗大,平行。

(2) 焊接热循环后第二相粒子数量减少,形状变为规则的长方形。且随 $t_{8/5}$ 增加,粒子的平均尺寸逐渐增大,数量减少。

(3) M-A 组元由于其含量较少且尺寸小对韧性的影响不大。

(4) 当采用小线能量和合适的预热温度配合时,由于得到的晶粒较细,且生成的一定量的粒状贝氏体对

板条束贝氏体具有分割作用,从而使焊接热影响区粗晶区获得较高的冲击韧度。

参考文献

- [1] 洪永昌,高甲生,尹贵全,等.微合金钢焊接粗晶区晶粒长大的热模拟研究[J].宝钢技术,1996,(1):53-58.
- [2] MUTSU O NAKANISHI, YU-ICHI KOMIZO. Improvement of welded HAZ toughness by dispersion with nitride particles and oxide particles [J]. J JPN Weld Soc, 1983, 52(2): 117-131.
- [3] MUZU K I S. Solution of TiN during synthetic weld thermal cycling and HAZ toughness in low carbon steels [J]. Trans JWS, 1987, 18(2): 58-68.
- [4] FUKU HISA MATSUDA, KENJI IKEUCHI, HITOSHI OKADA. Effect of M-A constituent on fracture behavior of 780 and 980MPa class HSLA steel subjected to weld HAZ thermal cycle [J]. Trans JWRI, 1994, 23(2): 231-238.
- [5] 高国梁. M-A 组元对热影响区缺口韧性的影响[J]. 钢管, 1998, 27(4): 55-60.
- [6] VLADIMIR MAGULA, ZHONGLIN LI, HITOSHI OKADA. Microstructural investigation on decomposition behavior of M-A constituent and recovery of ductility due to PWHT in simulated HAZ of HSLA STEEL [J]. Trans JWRI, 1991, 20(1): 69-75.
- [7] 高惠临,董玉华,王荣. 管线钢焊接临界粗晶区局部脆化现象的研究[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(2): 60-65.
- [8] 高惠临. 管线钢的组织、性能和焊接性[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1995.
- [9] 赵明纯,肖福仁,单以银,等. 超低碳钢针状铁素体的显微特征及强韧性行为[J]. 金属学报, 2002, 38(3): 283-287.
- [10] 方鸿生,刘东雨,徐平光,等. 贝氏体钢的强韧化途径[J]. 机械工程材料, 2001, 25(6): 1-5.

收稿日期: 2004-11-22; 修订日期: 2005-03-20

作者简介: 陈翠欣(1975-),女,讲师,博士研究生,研究方向为微合金高强钢的焊接性及其数值模拟,联系地址: 天津大学材料学院材料加工工程系 1 教 234(300072)。

(上接第 21 页)

参考文献

- [1] ANDREW B. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology [J]. Journal of Power Sources, 2001, 91: 37-50.
- [2] 李辰砂,李贵涛,田秋,等. 碳纳米管的空气和二氧化碳活化及其对双电层电容器性能的改进[J]. 材料工程, 2004, (2): 10-13.
- [3] CONWAY B E. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1548.
- [4] VENKAT S, JOHN W. An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144(8): L210-L213.
- [5] LIU K, ANDERSON M. Porous nickel oxide/nickel films for elec-

trochemical capacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 1996, 143(1): 124-130.

- [6] 肖占文,杨邦朝,戴开良. 计算机控制的电化学暂态测量系统[J]. 功能材料, 1998, 29(增刊): 802-804.
- [7] DEYANG Q, HANG S. Studies of activated carbons used in double layer capacitors [J]. Journal of Power Sources, 1998, 74: 99-107.
- [8] VENKAT S, JOHN W. Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration [J]. Journal of Electrochemical Society, 2000, 147(3): 880-885.

收稿日期: 2004-08-06; 修订日期: 2004-12-08

作者简介: 邓梅根(1974-),男,博士研究生,主要从事新型固体电子器件研究,联系地址: 电子科技大学微电子与固体电子学院(610054)。