



类普鲁士蓝为前驱体制备纳米 NiO 及其电化学电容行为

高 博 张校刚* 原长洲 李 娟
(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 超级电容器; 纳米结构; 氧化镍; 类普鲁士蓝

中图分类号: O614.81+2; O636.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)07-1289-04

Preparation and Electrochemical Capacitance of Nickel Oxide with Prussian Blue Analogue as Precursor

GAO Bo ZHANG Xiao-Gang* YUAN Chang-Zhou LI Juan
(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: Nanosized nickel oxide was synthesized by immersing the precursor NiHCNFe into 1 mol·L⁻¹ KOH solution to obtain nickel hydroxide (Ni(OH)₂) and then annealing in air at 300 °C. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) tests showed the prepared samples were rhombohedral crystalline structure of NiO with uniform grain and with a diameter of about 8 nm. Electrochemical properties of NiO were examined by cyclic voltammetry, ac impedance and galvanostatic charge-discharge tests. The results demonstrated that nickel oxide had a good capacitive behavior and cyclability due to its nanostructure. The highest specific capacitance of nickel oxide was about 303 F·g⁻¹ at a charge/discharge current density of 5 mA·cm⁻² in 6 mol·L⁻¹ KOH solution.

Key words: supercapacitors; nanostructured; nickel oxide; Prussia Blue analogue

电化学电容器, 又称超级电容器, 是一种介于静电电容器与传统化学电源之间的一种新型储能器件。由于其具有比静电电容器高得多的比能量和传统化学电源无法比拟的高功率密度、长循环寿命及优越的脉冲充放电性能。更重要的是, 随着电动汽车的兴起以及各种电子通讯设备的迅速发展, 引起了科研工作者的浓厚兴趣。贵金属氧化物 RuO₂ 虽然具有高达 720 F·g⁻¹ 的比电容^[1], 但是昂贵的价格限制了它的大规模商业化应用。Conway 指出^[2], 其他的廉价金属氧化物, 如 Co₃O₄^[3]、MoO₃、WO₃ 和 NiO 等也具有一定的氧化还原准电容^[4,5]。本工作以类普鲁士

蓝 NiHCNFe 为前驱体, 在碱性条件下进行沉淀转换生成 Ni(OH)₂, 300 °C 热处理后得到了纳米级氧化镍。不同充放电制度下的性能及其循环寿命研究表明, 所制备的纳米级氧化镍电极材料具有优良的电化学电容性质, 其比电容最高可达到 303 F·g⁻¹。

1 实验部分

1.1 纳米氧化镍的制备

以物质的量之比为 1:1 称取一定量的硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O) 和亚铁氰化钾 (K₄Fe(CN)₆) 分别溶于 100 mL 的去离子水, 在 40 °C 恒温水浴中强力搅拌

收稿日期: 2005-10-27。收修改稿日期: 2006-05-20。

国家自然科学基金资助项目 (No.20403014)。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者: 高 博, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电化学。

条件下将硝酸镍溶液缓慢滴加至亚铁氰化钾溶液中,待滴加完毕后静置 12 h,离心分离,去离子水洗涤,得到绿色沉淀。将所得绿色沉淀浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,缓慢搅拌至有翠绿色的絮状沉淀生成,离心分离并洗涤,50 °C 真空干燥 24 h,得到绿色氢氧化镍,将氢氧化镍放入马弗炉中 300 °C 热处理 3 h 即得黑色的氧化镍样品。

1.2 材料的物性表征

日本 Max (M18X^{cc}) 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定,实验条件:Cu K α 辐射($\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 40 kV, 100 mA),扫描范围 $\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。日本 Hitachi 600 透射电子显微镜观测合成纳米粒子的颗粒大小,加速电压为 20 kV。

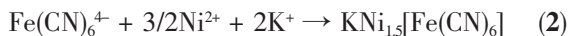
1.3 材料的电化学性能测试

合成样品与石墨、乙炔黑、PTFE 以 7:1.5:1:0.5 (质量比)混合,再滴加少许 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液使其混和均匀,在 12 MPa 的压力下将其压在处理过的泡沫镍上制得工作电极,电极面积为 1 cm^2 。以 Hg/HgO 电极为参比电极,铂电极($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)为对电极,用 CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)和 Arbin BT4+ 电池测试仪在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中表征其电化学行为进行。

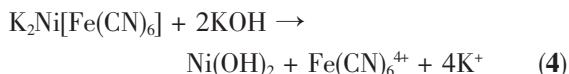
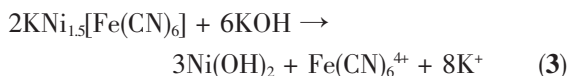
2 结果与讨论

2.1 反应机理

在制取类普鲁士蓝 NiHCNFe 前驱体过程中,由于反应初期滴加的 Ni^{2+} 的量相对于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子较少,所以发生如(1)式的反应。随着反应的进行, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子逐渐消耗,这时发生如(2)式的反应^[6]。



当前驱化合物浸入 KOH 溶液中,由于含有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子的类普鲁士蓝化合物 NiHCNFe 在碱性条件下不能稳定存在,将与 KOH 发生如(3)式和(4)式的反应,生成翠绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀。



300 °C 热处理后, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀则发生如(5)式的脱水反应^[5],生成黑色氧化镍。



2.2 氧化镍的晶相与形貌

图 1 为所制得氧化镍的 XRD 图。对照标准 JCPDS 卡,所得氧化镍与 JCPDS 卡号(No.44-1159)斜方六面体晶相氧化镍的衍射数据一致。从图 2 的 TEM 照片可见,所得氧化镍为分散性较好的纳米颗粒,无明显团聚现象,粒径分布较窄。

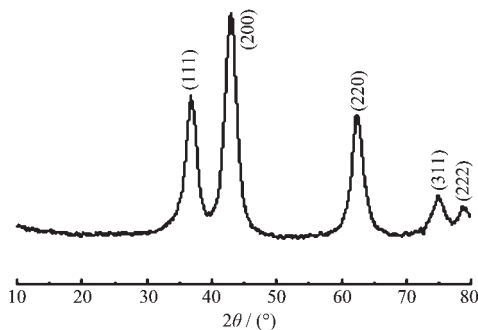


图 1 纳米氧化镍的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of NiO

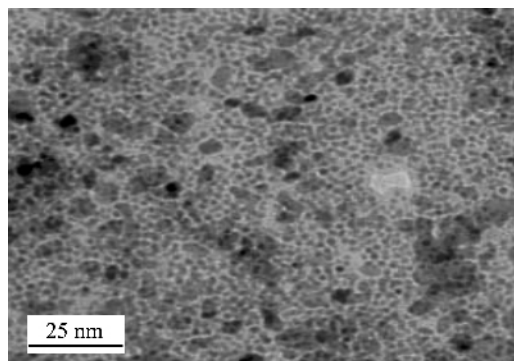
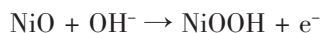


图 2 纳米氧化镍的 TEM 图

Fig.2 TEM image of NiO

2.3 氧化镍的电化学性质

所得纳米氧化镍电极的循环伏安图表明(图 3), NiO 在相应的电势区间内表现出良好的电化学电容行为,其形状类似于普通的双电层电容,呈现出较为规整的矩形,但是其充放电机理却不同于后者,而是由 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 之间氧化还原反应产生的法拉第电容^[7,8], Nagai^[9], Torresi^[10] 和 Faria^[11] 等指出, NiO 在碱性电解质中的电极反应主要是基于 OH^- 的嵌入与脱出,其电极对应的氧化还原反应如下:



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。

从氧化镍活性电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线图中可以看出, 电位与时间基本上呈线性关系, 与理想电容器的充放电行为相似。这说明制得

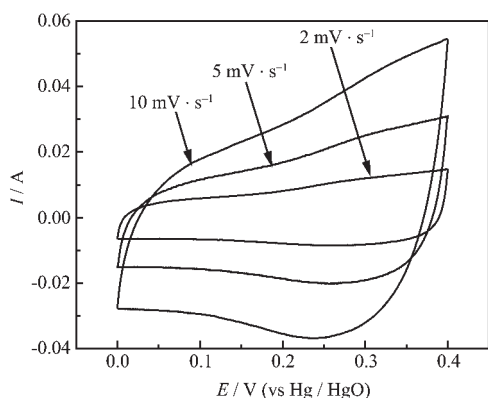


图 3 纳米氧化镍电极的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of NiO electrode

备氧化镍在不同电流密度下的充放电性能都很好(图 4)。根据放电电流曲线,单电极比电容由此公式算得:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m}$$

其中 I 是放电电流, t 是总放电时间, m 是 NiO 活性物质质量, ΔV 是实际的放电电位区间, C 为单电极电容, C_m 是单电极比电容。

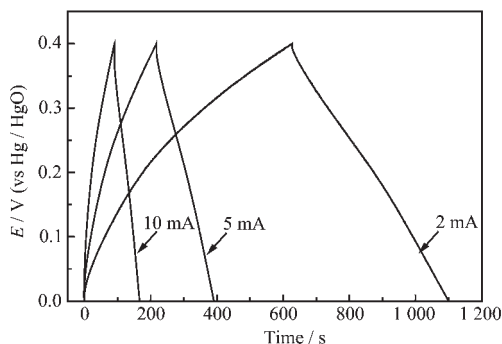


图 4 纳米氧化镍电极的充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of NiO electrode

图 5 为氧化镍活性电极在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的充放电循环寿命曲线。在前 400 次充放电阶段,电极的比电容随循环次数的增加而增加,这可能是由于在充放电初期,氧化镍的活性没有被完全激活。随着氧化还原反应重复进行,其活性逐渐提高,因而其比电容略有增加。随着循环充放电次数的继续增加,电极中的氧化镍活性颗粒由于反应的循环进行而发生团聚,导致其比表面积减小,从而致使电极的比电容又呈现衰减趋势。但是从图中也可以发现,当氧化镍电极的比电容达到最大值时,其随后的衰减较小,循环 1000 圈后比电容仍保持在 $280 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,显示出较好的循环性能。Liu^[8]等人所制

备的 NiO 单电极比电容仅为 $50 \sim 64 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于 NiO 的理论电容值 ($2584 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 而 Srinivasn^[9] 等人利用电化学沉积技术将 NiO 的单电极比电容提高至 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。我们通过简单的化学沉淀转化法制备的纳米 NiO 电极材料,其比电容最高可达 $303 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时具有良好的循环充放电性能。

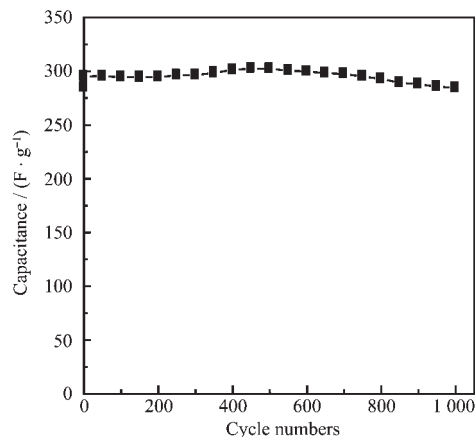


图 5 氧化镍电极的循环寿命图

Fig.5 Cycle-life plot of NiO electrode

图 6 为纳米氧化镍电极的交流阻抗图, 图中高频区中较小的半圆以及低频区交流阻抗曲线与实轴垂直均表明, 该材料具有较小的传荷电阻(约为 1Ω 左右)和优良的电化学电容行为。

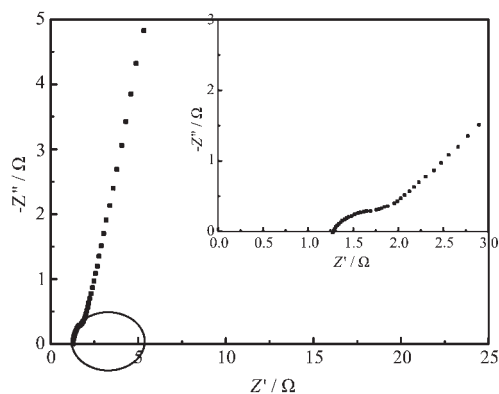


图 6 氧化镍电极的交流阻抗图

Fig.6 Impedance plot of NiO electrode

3 结 论

本文以类普鲁士蓝亚铁氰化镍为前驱体, 通过在碱性条件下转化和热处理制得纳米级氧化镍电极材料, 经测试在电流密度为 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其比容量最高达到 $303 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且在不同电流密度下也表现出较好的循环充放电性能。

参考文献:

- [1] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(1):L6~L8
- [2] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(6):1539~1548
- [3] Lin C, Ritter J A, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(12):4097~4103
- [4] Rudge A, Davey J, Raistrick I, et al. *J. Power Sources*, **1994**, **47**(1):89~107
- [5] ZHANG Mi-Lin(张密林), YANG Chen(杨 晨). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(3):283~287
- [6] Zamponi S, Berrettoni M, Kulesza P J, et al. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**(28):4261~4269
- [7] Liu K C, Anderson A M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(1):124~130
- [8] Srinivasan V, Weidner J W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(3):880~885
- [9] Nagai J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993**, **31**(2):291~299
- [10] Cordoba-Torresi S, Gabriell C, Goff A H L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**:1548~1553
- [11] Faria I C, Torresi R, Gorenstein A. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**(18):2765~2771