

氧化镍/金复合纳米片的制备 及其电化学电容性能^①

郭秋萍, 刘晓会, 赵建伟, 秦丽溶

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要:以硝酸镍、尿素、六次甲基四胺为原料,利用水热法与离子溅射镀金相结合在柔性的碳布上合成了氧化镍/金复合纳米片材料;利用扫描电镜(SEM)观测了纳米片的形貌,利用能谱仪(EDS)分析了纳米片的成分;通过循环伏安和恒流充放电测试了各样品的电化学电容性能.检测结果表明:通过与金相复合,提升了氧化镍的电化学电容性能.这一简单有效的合成策略也为提升其他氧化物纳米材料的电容性能提供了参考.

关键词:氧化镍;纳米片;水热法;超级电容

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2017)03-0096-05

近年来,由于不可再生资源日益枯竭及其对环境的负面影响越来越突出,人们对高容量、高效率、长循环寿命并且成本低的环保储能装置的需求越来越迫切.电化学电容器也称为超级电容器,因其具有高于电池的功率密度,高于传统静电电容器的能量密度,以及十万次以上的充放电循环寿命和免维护、可靠性高等特点而备受关注^[1].电化学电容器在电动车或混合动力车、电子消费品、移动通讯、大功率电源等领域有广阔的应用空间.因此,电化学电容器被认为是 21 世纪最具有希望的一种新型绿色储能装置,以其优越的性能及广阔的应用前景受到了各个国家的重视^[2-3].

研究发现氧化镍(NiO)具有很高的比容量,且价格便宜、资源丰富、环境友好,因此在近几年成为电容材料研究的热点^[4-6].传统的电化学电容器电极的制备,通常是将金属氧化物与导电剂和粘结剂混合,然后压制到导电载体上^[7].采用传统方法制备电极,由于活性物质颗粒之间的界面电阻和活性物质与集流体之间的接触电阻大,需用导电剂和粘结剂混合压制电极,导致活性物质的利用率低^[8-9].因而通过水热法直接在导电集流体上生长出 NiO 纳米结构,构成具有传质性能好、表面积大、活性高等优点的电容器电极材料受到越来越多的重视^[10].但由于内部结构纠缠导致载流子无法流动, NiO 材料的导电性较差,这极大地影响了其电化学电容性能的发挥.为了提高电极材料的导电性以获得更高的比电容,在氧化物材料表面修饰贵金属(比如金、铂等)无疑是一种很好的策略.本工作以碳布为基底,以硝酸镍、尿素和六次甲基四胺为原料,利用水热法与离子溅射法,在 NiO 纳米片生长过程中加入 Au,构成具有传导性能好、表面积大、活性高等优点的柔性电化学电容器电极材料,并通过循环伏安和恒流充放电等方法研究了所合成的碳布负载 NiO/Au 复合纳米片材料的电化学电容性能.

1 实验原料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用硝酸镍、尿素、六次甲基四胺、无水乙醇和盐酸均为分析纯,碳布厚度为 0.36 mm,规格为

① 收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410635057); 西南大学本科科技创新基金项目(1318005).

作者简介: 郭秋萍(1994-),女,河南洛阳人,大学本科生,主要从事纳米材料的合成及电化学应用方面的研究.

通信作者: 赵建伟,副教授.

160 g/m²,所有的溶液都用超纯水配置.对于所制备的样品,采用X-射线衍射仪(XRD,Pgeneral XD-3)分析了其结构,采用扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-3000)及牛津能谱仪(Oxford Aztec X-ACT)分析了其形貌和组分.以电化学工作站(上海辰华,CHI660E)测试循环伏安曲线和充放电曲线.

1.2 纳米片阵列的制备

实验前,先将碳布裁剪成3.2 cm×4 cm大小,用盐酸、无水乙醇和去离子水分别超声清洗10 min.然后配置混合溶液(各组分浓度分别为:硝酸镍0.1 mol/L、尿素0.05 mol/L、六次四甲基四胺0.05 mol/L)30 mL,将清洗晾干的碳布放入装有混合液的反应釜内,再将其置于均相反应器中,设置反应温度为100℃,反应6 h后取出,待反应釜冷却至室温,取出生长有NiO的碳布,放入干燥箱中,在恒温60℃条件下干燥2 h.接下来,将生长了NiO的碳布放入离子溅射仪中正反面各溅射一层金粒子层,厚度为10 nm.然后再放入反应溶液在相同条件下再生长NiO,时间仍然为6 h,最后取出置于干燥箱中恒温60℃干燥2 h,得到最终的1号样品.作为对比,进行了第2组实验:将处理好的碳布放入反应溶液中置于均相反应器100℃反应6 h,取出置于干燥箱中恒温60℃干燥2 h,再放入反应溶液在相同条件下再反应6 h,最后取出置于干燥箱中60℃干燥2 h得到2号样品.

1.3 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系,工作电极为10 mm×10 mm的NiO/Au复合纳米片阵列电极(平面几何面积为1 cm²,以此计算电流密度),对电极为铂片,参比电极为Ag/AgCl电极,电解液为2 mol/L的KOH溶液.利用恒流充放电曲线计算比容量:

$$C = \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (1)$$

式中: C 为比电容, I 为放电电流(mA), Δt 为放电时间(s), ΔV 为放电电压降(V), S 为电极的平面几何面积(cm²).

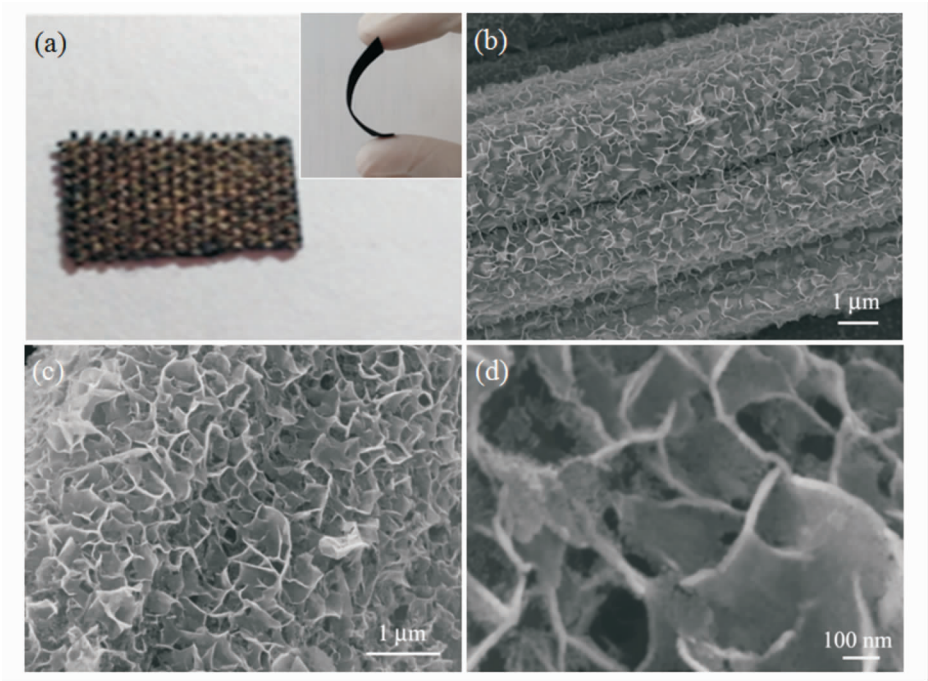
2 结果与讨论

2.1 纳米片阵列的表征

由图1(a)可以看出在碳布上合成NiO/Au复合纳米片结构(1号样品)后,碳布颜色泛黄,且分布均匀,其原因在于复合纳米结构中Au颗粒的存在,这与之后的2号样品(不含Au颗粒)的外观是明显不同的,同时从插图也可以看出所合成样品具有柔性易弯曲的特点,为应用于柔性电子器件提供了可能.从图1(b)所显示的NiO/Au复合纳米片结构的扫描电镜(SEM)照片可以看出,所合成的纳米片结构相互交错连接,同时均匀、密集地覆盖在碳布的每一根纤维上.进一步放大(图1(c)和(d))后可以观察到的样品的精细结构,NiO/Au纳米片是由蓬松的网格交错式的小叶片组成,每个小片的厚度极小,约为10 nm,它们之间又相互支撑,形成非常稳定的孔道结构.仔细观察还能看到纳米片之间布满了一些细小的颗粒,应该是溅射法所沉积的Au颗粒,Au良好的导电性将能够促进载流子在NiO和集流体碳布之间的有效传输,提升性能.由于碳布又是三维网状结构,进一步增大了整个样品的比表面积,增加了NiO/Au纳米片的附着量,进而能够积累更多电荷,提高电化学活性尤其是倍率充放电性能.

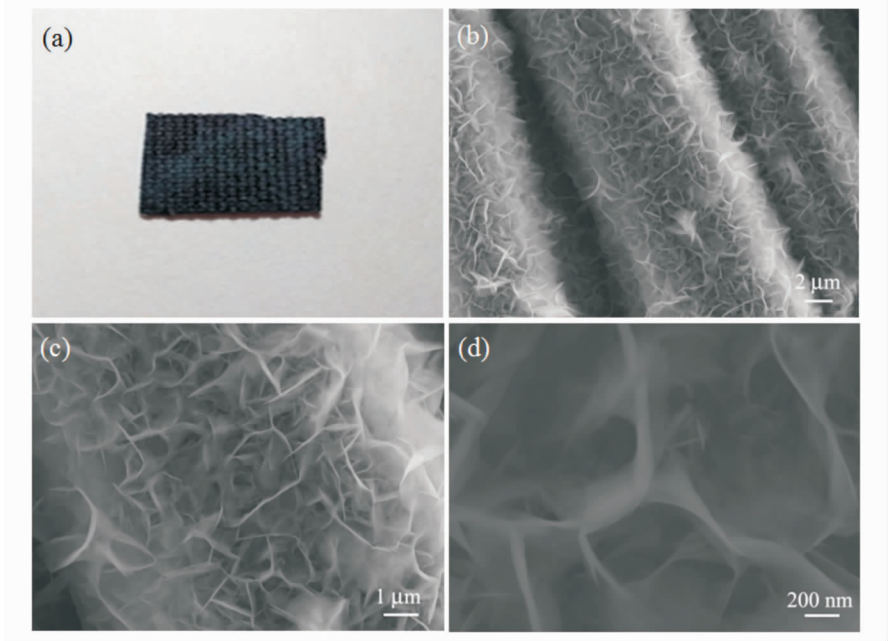
图2所显示的是作为对比的不包含中间溅射沉积Au颗粒层的NiO样品(样品2)的外观和形貌结构.图2(a)显示碳布上合成NiO单一材料纳米片结构后,碳布颜色泛黑,且分布均匀.图2(b),(c)和(d)是不同放大倍数下生长在碳布上的NiO纳米片的扫描电镜图.可以看出样品2与NiO/Au复合纳米片的形貌非常类似,也呈现出相互交错连接的形态,同时均匀、密集地覆盖在碳布的每一根纤维上,高倍SEM照片显示NiO单一材料纳米片也是由蓬松的网格交错式的小叶片组成,因此可以通过对比两个样品的超级电容性能,来评估引入Au颗粒层,对材料超级电容性能的影响.

图3给出了利用能量色散能谱仪对以上2组样品中所包含元素成分的分析结果,其中图3(a)是NiO/Au复合纳米片结构的元素分析结果,可以看出包含的元素中C来自基体碳布,O和Ni来自水热法生长在碳布上的NiO纳米片结构,而Au则来自溅射法所沉积的颗粒层.类似地,在NiO单一材料纳米片的元素分析谱中(图3(b)),同样有C,O和Ni,但是没有溅射法所沉积的颗粒层,所以也就没有Au元素.



(a)为生长复合纳米片后的碳布照片，插图是侧面照片；
(b),(c)和(d)为不同放大倍数下生长在碳布上的 NiO/Au 复合纳米片的扫描电镜图。

图 1 1 号样品照片及扫描电镜图



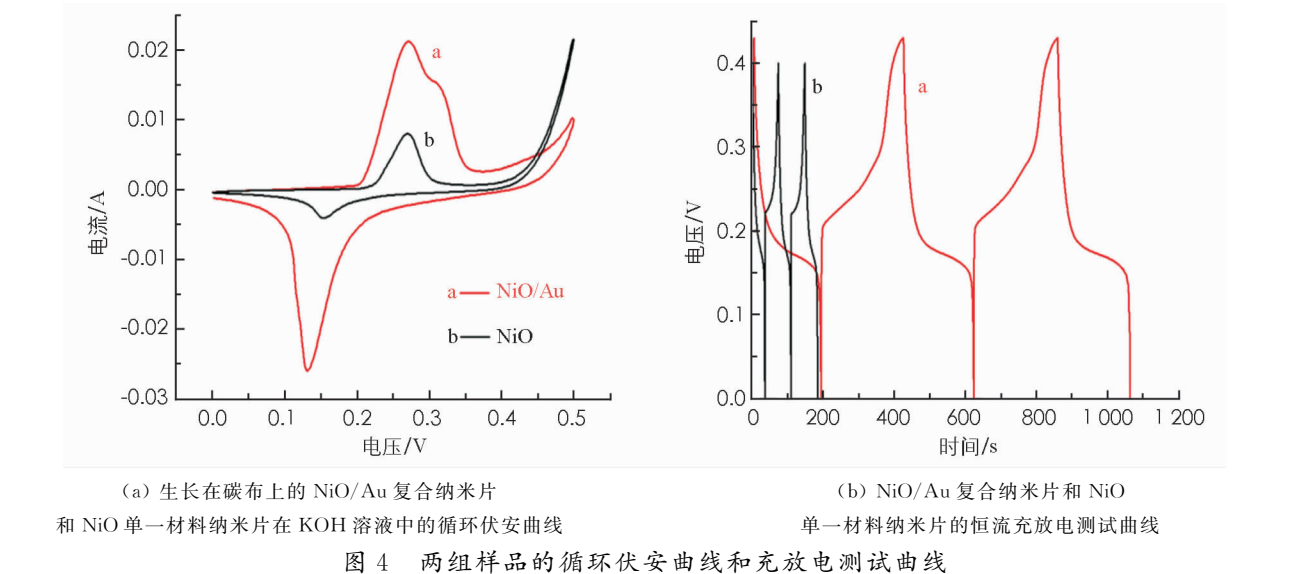
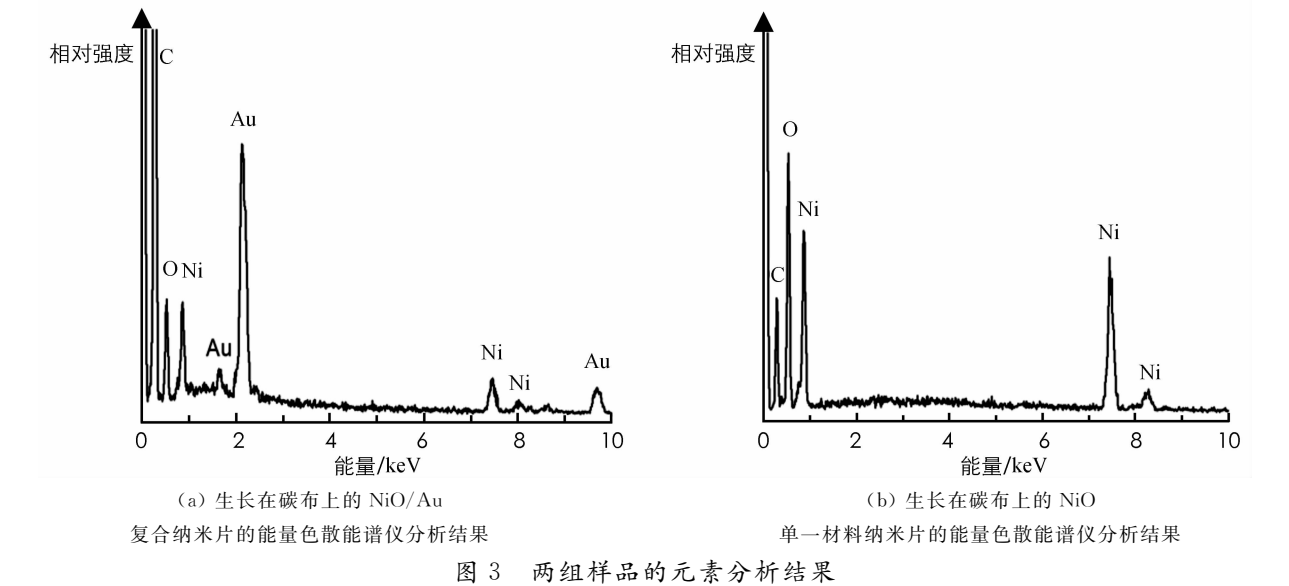
(a)为生长 NiO 纳米片后的碳布照片；
(b),(c)和(d)为不同放大倍数下生长在碳布上的 NiO 纳米片的扫描电镜图。

图 2 2 号样品照片及扫描电镜图

2.2 纳米片的电化学电容性能

将合成的 2 组样品分别放在 2 mol/L 的 KOH 溶液中进行扫描速率为 10 mV/s 的循环伏安测试，结果见图 4(a)。从循环伏安曲线的形状来看，无论是 NiO/Au 复合纳米片，还是 NiO 单一材料纳米片，它们的循环伏安曲线与平板电容器的循环伏安曲线形状明显不同，平板电容器的循环伏安曲线为闭合的矩形^[9]，而该电极的循环伏安曲线存在明显的氧化峰和还原峰，所以该电极所产生的 CV 曲线为有氧化还原反应产生的赝电流峰。同时还可看出，当扫描方向突然反向时，电流同时反向，说明该样品有良好的法拉第准电容特性^[10]。对比 NiO/Au 复合纳米片和 NiO 单一材料纳米片的循环伏安曲线，可以看出 NiO/Au 复合纳

米片相应的循环伏安曲线中氧化峰电流和还原峰电流明显高于 NiO 单一材料纳米片的相应值, 从而使得 NiO/Au 复合纳米片的循环伏安曲线包围了更大的面积, 这说明 NiO/Au 复合纳米片具有更大的电容值. 将所合成的 2 组样品分别放在 2 mol/L 的 KOH 溶液中、在电流密度为 1 mA/cm² 的条件下进行恒流充放电测试, 结果见图 4. 由图 4 可知, 在充放电过程中, 2 组样品的电压与时间均不呈直线关系, 而是存在类似于电池充放电时的平台, 表明电容主要来源于 NiO 的氧化还原反应. 根据公式和测试结果可以计算出这 2 个样品的面积比电容分别为 0.55 F/cm² 和 0.10 F/cm². 因此 NiO/Au 复合纳米片的面积比电容是 NiO 单一材料纳米片相应值的 5.5 倍, 电容值的提高幅度还是很大的.



碳布负载 NiO/Au 复合纳米片或负载 NiO 纳米片这 2 组样品都表现出较高比容量, 应该与其特殊的结构有关, 即碳布纤维具有三维立体开放网络结构, 因而电极具有大的活性面积, 同时电解液可以渗透到骨架内纳米片之间, 有利于电解质与电活性物质的充分接触, 活性物质的利用率高^[10]. 此外纳米片状结构的厚度极小, 又形成网格交错式的空间排列并均匀分布于整个碳纤维上, 这种材料本身就具有极大的比表面积用以进行法拉第电化学反应, 实现更多的离子吸附在材料表面并进行质子的嵌入和抽出, 获得高的比电容. 而对比 2 组样品的性能测试结果, 碳布负载 NiO/Au 复合纳米片具有更高的比电容值, 这说明在 NiO 材料中引入 Au 粒子层对提高电容性能的作用是显著的. 其原因在于 Au 本身是一种导电性能非常优异的贵金属, 还具有较好的催化活性和较高的选择性. 考虑到一般 NiO 是一种电阻较大的氧化物材料, 尽管具有很高的理论比电容值, 但是其较差的导电性总是限制其电容性能的充分发挥, 本研究创新性地在生长

NiO 的中间过程中通过溅射引入 Au 颗粒层, 这些 Au 颗粒层可以起到导电通道的作用, 提高 NiO 材料和碳布电极之间的导电性, 起到收集电化学反应的电荷、使其形成有效的载流子输运到外电路的作用, 因此能充分发挥 NiO 纳米片大比表面积的优势, 因此碳布负载 NiO/Au 复合纳米片具有较高的超级电容性能.

3 结 论

采用水热法与离子溅射镀金法, 在柔性的碳布上合成了 NiO/Au 复合纳米片材料. 利用扫描电镜观测了纳米片的形貌, 利用能谱仪分析了纳米片的成分, 通过循环伏安和恒流充放电测试了各样品的电化学电容性能, 检测结果表明: 通过与金相复合, 提升了 NiO 纳米片结构的电化学电容性能. 除电化学电容性能外, 本研究制备的材料还有望应用于生物传感等其他领域.

参考文献:

- [1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797–828.
- [2] 谢金龙, 李艳霞, 初振明, 等. 超级电容器储能材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(8): 14–18.
- [3] ZHI M, XIANG C, LI J, et al. Nanostructured Carbon-Metal Oxide Composite Electrodes for Supercapacitors: a Review [J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 72–88.
- [4] CHANDRA A. Supercapacitors: An Alternate Technology for Energy Storage [J]. Proc Natl Acad Sci Sect A, 2012, 82(1): 79–90.
- [5] 张 熊, 马衍伟. 电化学超级电容器电极材料的研究进展 [J]. 物理, 2011, 40(10): 656–663.
- [6] VANGARI M, PRYOR T, JIANG L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods [J]. J Energy Eng, 2013, 139(2): 72–79.
- [7] ZHAO D, WANG Y, ZHANG Y. High-Performance Li-ion Batteries and Supercapacitors Based on Prospective 1-D Nanomaterials [J]. Nano-Micro Lett, 2011, 3(1): 62–71.
- [8] SHI S, XU C, YANG C, et al. Flexible Supercapacitors [J]. Particuology, 2013, 11(4): 371–377.
- [9] 徐 暘, 刘新伟, 翟婧如, 等. 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的电化学电容性能 [J]. 化学学报, 2012, 70(4): 372–376.
- [10] 潘陈玉洁, 郭秋萍, 王黎阳, 等. 氢氧化镍纳米片的制备及其超级电容性能 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(1): 34–38.

Preparation and Electrochemical Capacitance Properties of NiO/Au Composite Nanoflakes

GUO Qiu-ping, LIU Xiao-hui, ZHAO Jian-wei, QIN Li-rong

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The electrode of NiO/Au composite nanoflakes standing on carbon cloth has been prepared via hydrothermal method and ion sputtering. Its morphology has been examined by scanning electron microscopy (SEM), the composition of NiO been analyzed by energy dispersive spectrometer (EDS), and the electrochemical capacitance of the electrode investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge test. The results show that NiO/Au composite nanoflakes grow on and densely cover the carbon cloth substrate, which have a higher specific capacitance.

Key words: nickel oxide; nanoflakes; hydrothermal method; super capacitor