

NiO/TiO₂ 纳米复合电极的制备及电化学性能研究

王 帅 李廷鱼 孙雅静 郭丽芳 李 刚

(太原理工大学,新型传感器和智能控制系统重点实验室(教育部),太原 030024)

摘 要 金属氧化物理论上具有较高的比电容,是赝电容超级电容器的主要电极材料,不同的沉积方法将直接影响到其电化学性能。首先采用阳极氧化法制备高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列作为基底,分别采用化学沉积法和电化学沉积法(差分脉冲伏安法)沉积 NiO,测试并比较所沉积 NiO 的电化学性能。电子扫描显微镜表征发现化学沉积的 NiO 颗粒较大未能均匀沉积,电化学沉积法沉积形成的 NiO 颗粒较小且均匀附着在纳米管中。恒流充放电结果显示电化学沉积法制备的复合电极获得了 60mF/cm² 的比电容,可以用作电化学超级电容器的电极材料。

关键词 TiO₂ 纳米管, NiO, 沉积, 纳米复合电极, 比电容

Preparation and electrochemical performance research of NiO/TiO₂ nanocomposite electrode

Wang Shuai Li Tingyu Sun Yajing Guo Lifang Li Gang

(Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Metal oxides is the main materials for supercapacitor electrode and have high theoretical specific capacitance for supercapacitors, different methods of deposition will affect their electrochemical performance directly. Anodic oxidation were first introduced for the preparation of highly ordered titanium dioxide nanotubes array as a base, NiO in the TiO₂ nanotubes were deposited by chemical deposition and electrochemical deposition (differential pulse voltammetry) respectively, the electrochemical performance of deposited nickel oxide were tested and compared. Scanning electron microscope (SEM) found that chemical deposition of nickel oxide particles were bigger and nonuniform deposition, electrochemical deposition of nickel oxide particles were smaller and attached in the nanotubes uniformly. The results of constant current charge and discharge showed that the composite electrode by electrochemical deposition method had a specific capacitance of 60mF/cm² and can be used as electrochemical supercapacitors electrode materials.

Key words TiO₂ nanotube, nickel oxide, deposition, nanocomposite electrode, specific capacitance

超级电容器是介于传统电容器和电池之间的一种新型能量储存器件,近年来引起了巨大的关注^[1-3]。作为超级电容器的一个重要分支,微型超级电容器具备传统电容器优势的同时也表现出存储能量大、体积微型化、循环寿命长和可多次循环充放电等特点^[4]。超级电容器按照储能机制和电极材料的不同可以分为双电层电容器和赝电容^[5]。双电层电容器的主要优势在于多采用比表面积较大的电极材料,例如活性炭、碳纳米管和石墨烯等。赝电容电容器的电极材料主要采用金属氧化物,由于法拉第赝电容不仅发生在电极和溶液界面,同时也在电极内

部发生反应,因此可以存储更多的电荷,但往往比表面积较小,比电容有待提高^[6]。

为此,近年来 Xie 等^[7]提出将赝电容与高比表面积结构相结合,克服传统赝电容电容器的缺点,进一步提高其比电容。Zhu 等^[8]采用水热法将 MnO₂ 沉积到 TiO₂ 纳米管中通过控制镀层的厚度获得了不同的比电容。Huang 等^[9]通过恒电流沉积法将 MnO₂ 沉积到 TiO₂ 纳米管制备的电极中获得了 40.4mF/cm² 的比电容。因此,金属氧化物沉积方法的不同,会直接影响到所沉积的金属氧化物颗粒的大小及其与基底的结合方式,从而影响到其电化

基金项目:国家“863”计划(2013AA041100);国家自然科学基金(51205275 和 51205276);山西省人社部留学人员科技活动项目择优资助(153050010-C)

作者简介:王帅(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为超级电容器电极材料。

学性能。然而目前对于不同沉积方法的对比研究少有报道。

本研究以高比表面积 TiO_2 纳米管阵列为基底, NiO 为电极材料, 分别研究化学沉积法和电化学沉积法对赝电容特性的影响, 以期制备高性能赝电容超级电容器。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 TiO_2 纳米管的制备

在室温下, 以洁净的钛片为阳极, 以石墨为对电极, 钛片跟石墨电极相距大约 2.5cm, 以 0.25% (wt, 质量分数) 氟化铵的乙二醇溶液为电解液, 采用阳极氧化法^[10], 阳极氧化电压为 50V, 氧化时间为 12h。阳极氧化结束后用去离子水冲洗, 自然干燥之后置于马沸炉中在 500℃ 条件下烧结 2h, 制备得到锐钛矿相晶体 TiO_2 纳米管^[11]。

1.1.2 化学沉积法(CD)制备 NiO/TiO_2 纳米复合电极

镀液由 8g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4g NaH_2PO_2 、20g $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 10g NH_4Cl 配制成 200mL 水溶液, 使用氨水调节 $\text{pH}=9$ 。将镀液杯放入 90℃ 的恒温水浴锅中, 随后将制备好的 TiO_2 纳米管样品浸入镀液中 5min, 磁力搅拌器不断搅拌镀液以防止沉积不均。将沉积完金属 Ni 的 TiO_2 纳米管阵列样品用去离子水清洗, 在真空干燥箱中 60℃ 干燥 2h, 并在马沸炉中 600℃ 热处理 2h, 然后随炉温自然冷却, 制得 NiO/TiO_2 纳米复合电极, 记作 CD- NiO/TiO_2 。

1.1.3 电化学沉积法(ED)制备 NiO/TiO_2 纳米管

以 TiO_2 纳米管为工作电极, 铂网为对电极, 以 0.04mol NiCl_2 溶液为电解质溶液, 采用差分脉冲伏安法, 在 -1.45 ~ -1.0V 范围内进行电化学沉积。通过阴极附近 Ni^{2+} 的电解还原反应在纳米管上形成金属 Ni 。沉积完毕后在 1mol/L KOH 溶液采用循环伏安法(CV)进行电化学反应, 循环 20 周期。电化学沉积反应结束后得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合电极, 反复用去离子水冲洗, 室温干燥, 马沸炉中 300℃ 煅烧 2h, 转化为 NiO/TiO_2 纳米复合电极, 记作 ED- NiO/TiO_2 。

1.2 表征与测试

采用电子扫描显微镜(SEM)对 TiO_2 纳米管、CD- NiO/TiO_2 和 ED- NiO/TiO_2 的表面形貌和微观结构进行表征; 使用电化学工作站以 1mol/L

KOH 溶液为电解液, 在以 TiO_2 纳米管电极、CD- NiO/TiO_2 和 ED- NiO/TiO_2 为工作电极, 铂网为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系中进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管的 SEM 图如图 1 所示。由图可知, 生成的纳米管管径大小均匀, 纳米管排列高度有序, 管内直径约为 120nm。

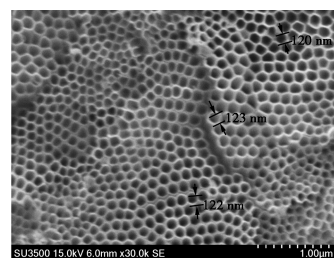


图 1 阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管的 SEM 图

图 2 为热处理后 TiO_2 纳米管的 SEM 图。由图可知, 常温下阳极氧化获得的 TiO_2 为无定形结构, 500℃ 热处理后, TiO_2 变为锐钛矿, 晶型发生改变后, 纳米管的管径明显减小。这种高度有序的纳米管有利于离子扩散和电荷的传输。

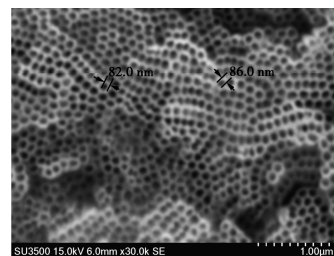


图 2 热处理后 TiO_2 纳米管的 SEM 图

图 3 为 CD- NiO/TiO_2 和 ED- NiO/TiO_2 的 SEM 图。从图 3(a) 可知, NiO 颗粒附着在 TiO_2 纳米管的表面, 并且进入到了纳米管阵列的断层处, 成功嵌入到纳米管的侧壁。然而由于化学沉积 NiO 的方法无法进行精准的控制, 所沉积的 NiO 颗粒较大, 达到了微米级别。

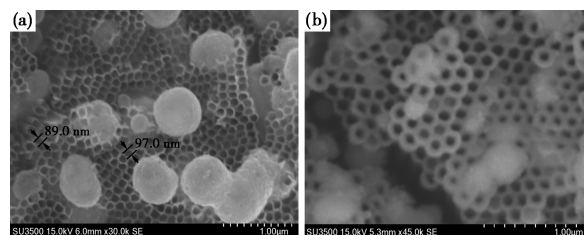


图 3 CD- NiO/TiO_2 (a) 和 ED- NiO/TiO_2 (b) 的 SEM 图

从图3(b)可知,沉积的NiO相对均匀地堆积在纳米管的管口,使得纳米管的管径明显变小,这是由于精细的NiO颗粒进入到纳米管中,附着在管壁上并堆积至管口。由于表面效应的作用,纳米管的表面张力很大,一般情况下反应离子很难进入到管内,采用差分脉冲伏安法可以很好的在TiO₂纳米管的管壁进行电沉积形成精细的NiO颗粒。与化学沉积法相比,电化学沉积通过调整参数能够精准地控制金属沉积颗粒的大小,从而显著提高了纳米合成电极的电化学性能。

2.2 CV 分析

TiO₂ 纳米管、CD-NiO/TiO₂ 和 ED-NiO/TiO₂ 的 CV 曲线如图4所示。由图4(a)可知(测试电位区间为0~0.6V),原始TiO₂纳米管的CV曲线类似矩形,没有氧化还原峰的出现,表明TiO₂纳米管材料在充放电过程中仅表现出双电层电容的特性^[12]。

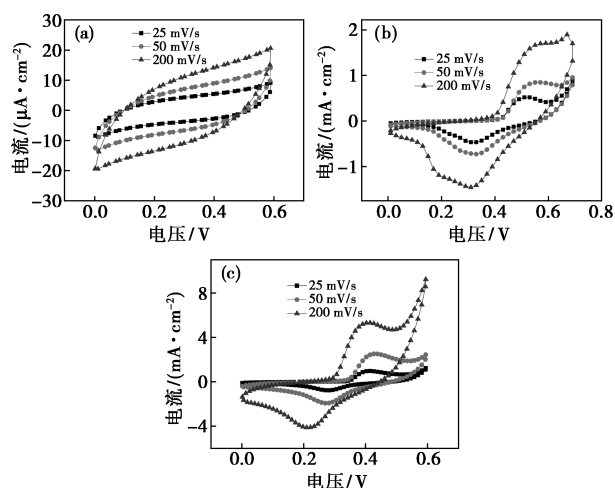


图4 TiO₂ 纳米管(a)、CD-NiO/TiO₂ (b)和 ED-NiO/TiO₂ (c)的 CV 曲线图

从图4(b)和图4(c)中可以看出,赝电容在 CV 曲线中表现出对称的氧化还原峰,与双电层电容接近理想矩形的 CV 曲线完全不同。其充放电机理是由 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 之间的氧化还原反应导致的法拉第赝电容^[13],充电时 NiO 吸收溶液中的 OH⁻,同时被氧化成 NiOH;放电时 NiOH 接受一个电子还原为 NiO,OH⁻ 从电极中返回溶液,电荷就通过外电路释放出来。

从图4(b)和图4(c)中还可以看出,随着扫描电压的增大,氧化还原峰之间的电位差逐渐增大。这是因为电极吸附电解液离子而造成由液相扩散引起的极化对电极产生了影响,当扫描速率较小时,活

性物质发生的氧化还原反应较为完全;而在大扫描速率下,极化对电极产生的影响较大,导致电极上的活性物质来不及完全的氧化或者还原,从而造成氧化还原峰逐渐迟滞的现象^[14]。

另外,和 TiO₂ 纳米管相比,CD-NiO/TiO₂ 和 ED-NiO/TiO₂ 的扫描电流均显著增强。在相同的扫描速率下,ED-NiO/TiO₂ 的峰值电流要比 CD-NiO/TiO₂ 大的多,这是因为采用电化学沉积制作的复合电极,充分利用了纳米管比表面积大的特点,沉积到纳米管上的 NiO 颗粒十分精细,增大了 NiO 和基底载体的接触面积,从而使得沉积金属氧化物的作用得以充分发挥。由此推测,ED-NiO/TiO₂ 的冲放点性能要优于 CD-NiO/TiO₂。

2.3 恒流充放电性能分析

采用恒电流充放电测试方法分别对 TiO₂ 纳米管、CD-NiO/TiO₂ 和 ED-NiO/TiO₂ 进行电化学性能测试。比电容 C 按式(1)计算:

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

式中, I 为充放电电流, mA; Δt 为放电时间, s; ΔV 为电势窗, V; S 为电极的有效面积, cm²^[15]。

图5(a)为 TiO₂ 纳米管在 0.05 mA/cm² 电流密度下的充放电曲线。由图可知, TiO₂ 纳米管表现出了标准的双电层电容特性,比电容为 1 mF/cm²。

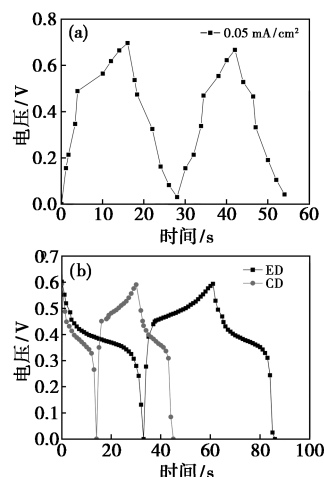


图5 TiO₂ 纳米管(a)与 CD-NiO/TiO₂ 及 ED-NiO/TiO₂ (b)充放电曲线图

CD-NiO/TiO₂ 和 ED-NiO/TiO₂ 的恒流充放电曲线如图5(b)所示。由图可知,两种电极的充放电曲线均表现出了典型的赝电容特性。在充电过程中,电压从起始开始首先经历了一个较快的上升阶段,充电过程大概从 0.48V 开始缓慢上升直到达到设定的电压值,这是 NiO 氧化的过程;在放电阶段,

由于内部电阻的影响,一开始首先出现一个尖峰式的骤降。随后由于 NiOH 的减少,大概在电压为 0.44V 时出现缓慢下降的稳态过程,这个结果与 CV 测试高度一致。其余线性的充放电曲线表明 NiO/TiO₂ 纳米复合电极具有较好的充放电反应。

由于 TiO₂ 纳米管电极所表现出的双电层电容十分微小并且在充放电过程中也没有表现出法拉第电容,因此在计算 NiO/TiO₂ 纳米复合电极的赝电容时,原始纳米管的电容特性几乎可以忽略。根据电流密度为 1mA/cm² 时在 1mol/L KOH 溶液中的恒流充放电测试,在电势窗为 0.6V 时,CD-NiO/TiO₂ 及 ED-NiO/TiO₂ 制作的电极的比电容分别为 21mF/cm² 和 60mF/cm²,后者的电化学性能要明显优于前者,这与笔者之前的猜想完全一致。

3 结论

采用阳极氧化法制备管径为 120nm 高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列。分别通过差分脉冲伏安法和化学沉积法在纳米管上沉积 NiO,实验发现化学沉积法制备的 NiO 颗粒较大且沉积不均匀,电流密度为 1mA/cm² 时比电容仅为 21mF/cm²,差分脉冲伏安法明显优于化学沉积法,制备的 NiO 颗粒精细且沉积均匀,电流密度为 1mA/cm² 时比电容可达 60mF/cm²,赝电容性能大幅度提高。

参考文献

- [1] Campos J W, Beidaghi M, Hatzell K B, et al. Investigation of carbon materials for use as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 98 (16): 123-130.
- [2] Polat E O, Kocabas C. Broadband optical modulators based on graphene supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (12): 5851-5857.
- [3] Yu L, Zhang G, Yuan C, et al. Hierarchical NiCo₂O₄@MnO₂ core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(2): 137-139.
- [4] 郭茂香, 丑修建, 穆继亮, 等. MEMS 超级电容器研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(2): 68-71.
- [5] Sarangapani S. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(11): 845-854.
- [6] 张增香, 谢一兵. 氧化钪-二氧化钛纳米复合材料的制备及其电化学电容性能研究[OL]. 中国科技论文在线, 2011, <http://www.paper.edu.cn>.
- [7] Xie Y, Huang C, Zhou L, et al. Supercapacitor application of nickel oxide-titania nanocomposites[J]. *Composites Science & Technology*, 2009, 69(13): 2108-2114.
- [8] Zhu Q, Hu H, Li G, et al. TiO₂ nanotube arrays grafted with MnO₂ nanosheets as high-performance anode for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 252-260.
- [9] Huang Y G, Zhang X H, Chen X B, et al. Electrochemical properties of MnO₂-deposited TiO₂ nanotube arrays 3D composite electrode for supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(41): 14331-14337.
- [10] Lu X, Wang G, Zhai T, et al. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1690-1696.
- [11] 黄有国, 郑锋华, 任孟德, 等. 超级电容器用 Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列电极的制备及电化学性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(11): 1228-1232.
- [12] 徐文东, 华贵, 陈进富, 等. 双电层电容器的电容特性分析[J]. *电工电能新技术*, 2006, 25(2): 59-63.
- [13] And Y T, Tatsuma T. Oxidative energy storage ability of a TiO₂-Ni(OH)₂ bilayer photocatalyst[J]. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12357-12361.
- [14] 陈野, 舒畅, 张春霞, 等. 氧化镍的合成及其超级电容性能[J]. *应用化学*, 2007, 24(8): 873-877.
- [15] Wang Y G, Zhang X G. Enhanced electrochemical capacitance of NiO loaded on TiO₂ nanotubes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(152): A671-A676.

收稿日期: 2016-11-18

(上接第 114 页)

- [2] Philipp C, Eschig S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methylesters[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(4): 705-711.
- [3] Crisante F, Francolini I, Bellusci M, et al. Antibiotic delivery polyurethanes containing albumin and polyallylamine nanoparticles[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2009, 36(4-5): 555-564.
- [4] Song Y G, Gao Y L, Wan X Y, et al. Dual-functional anticoagulant and antibacterial blend coatings based on gemini quaternary ammonium salt waterborne polyurethane and heparin[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(21): 17336-17344.
- [5] Gao B, Qi C, Liu Q. Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(13): 4159-4165.
- [6] Yu M, Wang Z Q, Lv M, et al. Antisuperbug cotton fabric with excellent laundering durability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 19866-19871.
- [7] Xue W W, Zhang L S, Chen H Z, et al. Synthesis of polyurethane containing carbon-carbon double bonds to prepare functionalizable ultrafine fibers via electrospinning[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(20): 3858-3864.

收稿日期: 2016-11-17

修稿日期: 2017-01-03