

NiO@CeO₂ 纳米花材料的合成及其超级电容器性能

潘静静 吴玉荣 朱彦荣 岳彩波* 伊廷锋

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘 要 采用乙醇辅助的水热法制备了超级电容器 NiO@CeO₂ 纳米花材料。利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分别研究了材料的结构和形貌;采用循环伏安(CV)、恒流充放电测试以及电化学阻抗研究了材料的电化学性能。XRD 表明, NiO@CeO₂ 电极材料与 NiO 具有相似的结构。SEM 显示, NiO@CeO₂ 电极材料是由纳米片堆积而成。CV 结果表明, NiO@CeO₂ 电极材料具有一对氧化还原峰。充放电测试结果表明, NiO@CeO₂ 电极材料具有较高的比容量和较好的循环稳定性。电化学阻抗结果表明, NiO@CeO₂ 电极材料在循环 5000 次之后阻抗增加是其容量降低的主要原因。

关键词 超级电容器, NiO@CeO₂, 纳米花, 电极材料, 水热法

Preparation and supercapacitor performance of NiO@CeO₂ nanoflower

Pan Jingjing Wu Yurong Zhu Yanrong Yue Caibo Yi Tingfeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology,
Maanshan 243002)

Abstract NiO@CeO₂ nanoflower electrode material for supercapacitor was synthesized by hydrothermal method, and the structure and morphology were researched by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. XRD showed that the structure of NiO@CeO₂ was similar with NiO. SEM pictures indicated that the morphology of NiO@CeO₂ was accumulated by nanosheet. CV test indicated that NiO@CeO₂ had a couple redox peaks. Charge-discharge measurement revealed that NiO@CeO₂ had wonderful specific capacity and cycling stability. EIS exhibited that the resistance value after 5000 cycles was increased, and it may be the reason of reduction of capacity.

Key words supercapacitor, NiO@CeO₂, nanoflower, electrode material, hydrothermal method

超级电容器由于具有快速充放电能力、寿命长和功率密度高的优点而受到很大的关注,在便携式能源存储装置以及电动汽车的应用中迅速增长,从而刺激了超级电容器的快速发展^[1-3]。超级电容器的法拉第赝电容由于在电极表面和近表面区域可以进行快速的可逆电化学行为而具有高的比电容^[4],所以得到了广泛的研究。其中,过渡金属氧化物和氢氧化物具有较高的比电容,成为热门的超级电容器材料,并得到广泛的发展。目前已经商业化的金属氧化物材料主要是 RuO₂, 尽管其性能优越,但是昂贵的价格限制了其广泛应用。因此,一些可替代的廉价金属氧化物如 NiO、MnO、MoO₃ 和 Co₃O₄

成为了超级电容器的候选材料^[5-8]。其中 NiO 具有 2584F/g(0.5V 的电位窗口)的理论容量、良好的化学稳定性和热稳定性、价格低廉、易制备等优点^[9-10]。但 NiO 在室温下的电导率约为 10⁻¹³ S/cm 限制了其充放电倍率性能以及大功率的能量性能。

CeO₂ 是稀土元素的氧化物,具有良好的氧化还原特性、环境友好和廉价等优点,所以在过去几年中不断被用于超级电容器^[11-13]。CeO₂ 因为 Ce(III) 和 Ce(IV) 之间可以进行快速转化而具有快速充放电能力^[14]。因此,本研究采用水热法制备了 NiO@CeO₂ 纳米花复合材料,提高了 NiO 电极材料的电化学性能。

基金项目:安徽省高校优秀青年人才支持计划(gxyqZD2016066);安徽工业大学研究生创新研究基金;安徽省大学生创新创业训练计划项目(201710360199)

作者简介:潘静静(1994-),女,硕士,主要从事化学电源方面的研究。

联系人:岳彩波(1976-),男,教授,主要从事无机功能材料等方面的研究。

1057.38mF/cm², 放电容量达到 1009.08mF/cm²。甚至当电流密度达到 20mA/cm² 时 NiO@CeO₂ 材料仍然保持着很高的容量, 充电容量有 826mF/cm², 放电容量有 826.8mF/cm²。这表明 NiO@CeO₂ 材料有很好的电容性能和高倍率性能。图 4(b) 是 NiO@CeO₂ 材料在不同电流密度下的容量, 当电流密度分别为 1、2、3、4、5、8、10、20mA/cm² 时 NiO@CeO₂ 材料的放电容量分别为 1009.08、975.64、954、932、916、894.56、884.8、826.8mF/cm², 这说明 NiO@CeO₂ 材料具有优异的倍率性能。高的比电容和优异的倍率性能与合成材料的形貌有直接的联系。本研究合成的 NiO@CeO₂ 材料是由纳米片组成的花状结构, 这种结构有利于电解液与活性材料的大面积直接接触, 为电化学反应提供了更多的场所。另外, 随着电流密度的增大, 材料的放电比电容逐渐降低, 这是因为在大电流充放电时, 电极的内阻增大, 导致极化增大, 活性物质反应不完全所致。

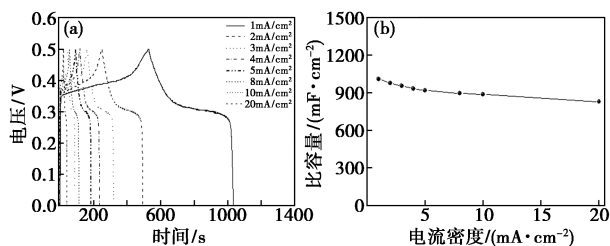


图 4 NiO@CeO₂ 材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线(a)和单位比电容(b)

优异的循环性能是高性能超级电容器的一项重要特征, 图 5 为 NiO@CeO₂ 纳米花材料在 10mA/cm² 的电流密度下 5000 次的充放电循环曲线。从图中可以看出, 材料的首次充放电容量为 866.8mF/cm², 循环 5000 次后容量为 629mF/cm², 容量保持率为 72.56%。这说明 NiO@CeO₂ 纳米花材料具有优异的循环性能。

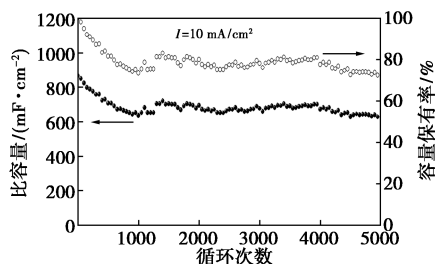


图 5 NiO@CeO₂ 材料的循环性能曲线

电化学阻抗(EIS)测试可以评估在电极/电解液界面处的离子传输能力^[18]。为了解释 NiO@CeO₂ 材料在高倍率充放电时容量衰减的原因, 图 6

给出了 NiO@CeO₂ 纳米花材料在循环前和循环后的 EIS 谱图, 图中 Z' 和 Z'' 分别代表实部阻抗和虚部阻抗(单位 Ω)。测试的频率范围为 10~0.01Hz。所有阻抗曲线都是由高频区的半圆和低频区的直线组成^[19]。在高频区, NiO@CeO₂ 材料在循环前的等效串联电阻(ESR)约为 2.5 Ω , 表明合成的 NiO@CeO₂ 纳米花材料具有很小的电极电阻, 并且在电极和活性物质之间具有较高的电荷转移效率。当 NiO@CeO₂ 材料经过 5000 次循环后, ESR 约为 7.5 Ω , 这说明经过 5000 次循环后降低了材料的电荷转移效率。

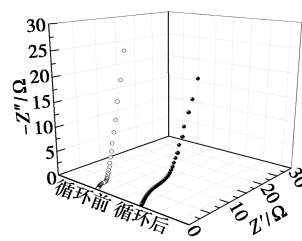


图 6 NiO@CeO₂ 材料的电化学阻抗图

3 结论

采用水热法并加入表面活性剂成功合成了由纳米片堆积的 NiO@CeO₂ 纳米花电极材料, 直径约为 2 μ m, 纳米片的厚度约 10nm。当循环伏安的扫速从 3mV/s 增加到 100mV/s 时, NiO@CeO₂ 电极材料均出现了一对可逆的氧化还原峰, 并且氧化峰的电位出现正移。当恒流充放电的电流密度为 1mA/cm² 时, NiO@CeO₂ 电极材料的放电容量可以达到 1009.08mF/cm²。而当电流密度达到 20mA/cm² 时, NiO@CeO₂ 电极材料的放电容量还能保持 826.8mF/cm²。在 10mA/cm² 的电流密度下循环时, NiO@CeO₂ 纳米花电极首次容量达到 866.8mF/cm², 进行了 5000 次的充放电循环后容量仍为 629mF/cm², 其容量保持率为 72.56%。电极材料在循环后的电阻明显增大。NiO@CeO₂ 纳米花电极材料由于具有高比表面积, 有效地提高了材料与电解液的接触面积, 从而拥有较高的比容量、高倍率循环稳定性及可快速充放电能力。

参考文献

- [1] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 43(18): 797-828.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.

- [3] Yu C, Yang J, Zhao C T, et al. Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nano-structured carbon[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(6): 3097-3104.
- [4] Chen S, Xing W, Duan J, et al. Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 2941-2954.
- [5] Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, et al. Ordered mesoporous α - MoO_3 with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 146-151.
- [6] Cheng H, Lu Z G, Deng J Q, et al. A facile method to improve the high rate capability of Co_3O_4 nanowire array electrodes[J]. *Nano Research*, 2010, 3(12): 895-901.
- [7] Xia X H, Tu J P, Wang X L, et al. Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 671-679.
- [8] 贾巍, 徐茂文, 雷超, 等. NiO/CNTs 的制备及其电化学电容行为研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(15): 1773-1779.
- [9] Lu Q, Lattanzi M W, Chen Y, et al. Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic NiO/Ni nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(30): 6847-6850.
- [10] Luan F, Wang G, Ling Y, et al. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7984-1990.
- [11] Wang Y, Guo C X, Liu J H, et al. CeO_2 nanoparticles/graphene nanocomposite-based high performance supercapacitor[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(24): 6388-6391.
- [12] Padmanathan N, Selladurai S. Shape controlled synthesis of CeO_2 nanostructures for high performance supercapacitor electrodes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(13): 6527-6534.
- [13] Maiti S, Pramanik A, Mahanty S. Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(79): 11717-11720.
- [14] Kalubarme R S, Kim Y H, Park C J. One step hydro-thermal synthesis of a carbon nanotube/cerium oxide nanocomposite and its electrochemical properties[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(36): 365401-365408.
- [15] Meher S K, Justin P, Rao G R. Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 683-692.
- [16] Yu D, Wu B, Ge L, et al. Decorating nanoporous ZIF-67-derived NiCo_2O_4 shells on a Co_3O_4 nanowire array core for battery-type electrodes with enhanced energy storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10878-10884.
- [17] Ji J, Zhang L L, Ji H, et al. Nanoporous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6237-6243.
- [18] Wu S, Hui K S, Hui K N, et al. Ultrathin porous NiO nanoflake arrays on nickel foam as an advanced electrode for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 9113-9123.
- [19] Long C, Zheng M T, Liu Y L, et al. Amorphous Ni-Co binary oxide with hierarchical porous structure for electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(44): 24419-24429.

收稿日期: 2017-07-08

宁波材料所在高品质碳化硅陶瓷先驱体研制方面取得进展

所谓先驱体转化陶瓷是首先通过化学合成方法制得可经高温热解转化为陶瓷材料的聚合物, 经成型后, 再通过高温转化获得陶瓷材料。其具有诸多优点, 包括: (1) 分子的可设计性: 可通过分子设计对先驱体化学组成与结构进行设计和优化, 进而实现对陶瓷组成、结构与性能的调控; (2) 良好的工艺性: 陶瓷先驱体属于有机高分子, 继承了高分子加工性好的优点, 例如: 可溶解浸渍、可纺丝、可模塑成型、可发泡、可 3D 打印等, 因此能用于制备传统粉末烧结工艺难以获得的低维材料和复杂构型, 例如陶瓷纤维、陶瓷薄膜、复杂立体构件等; (3) 可低温陶瓷化, 无需引入烧结助剂; (4) 可制备三元和多元共价键化合物陶瓷; (5) 可获得纤维增韧的陶瓷材料, 从而解决陶瓷材料高脆性问题。

综上所述, 先驱体转化陶瓷技术可以灵活控制和改善陶瓷材料的化学结构、相组成、原子分布和微结构等, 具有传统陶瓷制备技术无法比拟的优势。以先驱体转化法制备陶瓷材料, 其关键之处在于能否制备出合适的先驱体, 这直接决定了是否能成功制备出优异性能的陶瓷材料。目前成

功开发并应用的 SiC 陶瓷先驱体主要是固态聚碳硅烷 (PCS)。但 PCS 作为 SiC 陶瓷先驱体仍存在不足, 如: PCS 中 C/Si 为 2, 其热解产物富碳, 最终影响 SiC 陶瓷的性能; PCS 陶瓷产率较低; 其在室温下为固体, 用于形成复合材料中陶瓷基体时, 浸渍过程中需要二甲苯、四氢呋喃等溶剂, 而在裂解之前又需要蒸发这些溶剂, 导致制备周期长和工艺繁琐等。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所核能材料工程实验室经过较长时间研究, 制备出一种流动性好 (复数黏度 $0.01 \sim 0.2 \text{ Pa} \cdot \text{S}$)、存储时间长 (> 6 个月)、氧含量低 ($\sim 0.1 \text{ wt}\%$)、陶瓷产率高 (1600°C 陶瓷产率达 $\sim 79 \text{ wt}\%$)、陶瓷产物中 C/Si 为 ~ 1.1 且 1500°C 静态氧化后质量变化小于 3% 的液态超支化聚碳硅烷 (LHBPCS)。样品品质也获得多个应用单位的肯定。此外, 核能材料工程实验室在 LHBPCS 固化交联机理上也有深入研究, 能够实现其光固化成型和低温热固化成型, 凝胶化时间仅数分钟, 且结构致密无孔泡。

(新型)