

NiO 纳米片阵列的制备方法及应用进展

张宏杰 岳红彦* 高鑫 王宝 宋姗姗 王钊

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要 NiO 纳米片阵列具有优异的电化学、物理和机械性能, 已经成为锂离子电池、超级电容器、传感器和催化等领域的热点材料之一。综述了 NiO 纳米片阵列的基本特性、制备方法及其在锂离子电池和超级电容器中的研究进展, 并对其应用前景进行了展望。

关键词 NiO 纳米片阵列, 制备方法, 应用前景

Preparation method and application of NiO nanosheet array

Zhang Hongjie Yue Hongyan Gao Xin Wang Bao Song Shanshan Wang Zhao

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract Due to its outstanding physical, chemical and electrical properties, NiO nanosheet arrays have become one of the hot research topics and frontiers in the fields of supercapacitors, lithium-ion batteries and sensors. The basic characteristics and research progress of NiO nanosheet arrays in lithium ion batteries and supercapacitors were reviewed.

Key words NiO nanosheet array, preparation method, application prospect

NiO 是一种重要的过渡金属氧化物, 具有高容量、价廉、来源广泛、环境友好和电化学性能优良等优点, 广泛应用于锂离子电池、超级电容器、生物传感器、气体传感器、电致变色薄膜和催化等领域^[1-5]。NiO 制备方法包括反应溅射法、喷雾热分解法和化学气相沉积法^[6-8]。将 NiO 纳米片单独作为电极材料使用时, 二维平面结构的 NiO 纳米片与溶液的接触面积有限, 并且在使用过程中体积的较大变化和不可逆化学反应都会降低 NiO 纳米片的性能, 加速了活性物质在使用过程中的损坏^[9]。

相比二维平面结构的 NiO 纳米片, NiO 纳米片阵列具有独特的三维立体结构。该结构排列有序、比表面积大且具有高孔隙率。三维立体结构不仅增加了材料与溶液的接触面积, 而且还可以有效地缓冲体积容量变化, 缩短离子扩散及电子传输通道。此外, 三维立体结构的 NiO 纳米片阵列力学性能稳定, 在充放电过程中具有优良的可逆性、高容量和循环稳定性好等优点。

1 NiO 纳米片阵列的制备方法

目前 NiO 纳米片阵列的制备方法主要有水(溶剂)热法、电化学沉积法和化学浴沉积法(CBD)。其中水(溶剂)热法是最常用的方法。

1.1 水(溶剂)热法

水热法是利用高温高压的水溶液使得在大气条件下不溶或难溶的物质溶解, 通过控制高压釜内溶液的温差实现结晶或生长的过程, 是制备 NiO 纳米片阵列最常用的方法。溶剂热法与水热法相似, 不同之处在于用有机溶液取代水作为溶剂。因为在制备过程中有的模板会产生憎水基团, 导致模板表面的活性位点过少, 不利于 NiO 纳米片阵列在其表面生长。而采用有机溶剂替代水后可以更好地活化表面, 更有利于 NiO 纳米片阵列的生长。采用该方法设备简单, 反应条件温和, 可通过调节反应温度、时间等参数控制生成物的尺寸和形貌, 可以制备缺陷少、取向好的晶体且合成产物结晶度高。

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LC2015020); 国家留学人员科技活动项目(2015192); 哈尔滨市应用技术与开发项目(青年后备人才)(2016RAQXJ185); 哈尔滨理工大学青年拔尖人才培养计划(201604)

作者简介: 张宏杰(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物传感器。

联系人: 岳红彦(1978-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米生物传感器和新型能源存储材料。

NiO 纳米片阵列生长在导电基底上,可以消除 NiO 纳米片阵列内部电阻高、电极性能差的缺陷^[10],消除缺陷的方法包括用种子层处理基底^[11-13]或者使 NiO 纳米片阵列直接生长在基底上。用于制备种子层的溶液包括醋酸镍和硝酸镍的乙醇溶液等。常用的生长基底有碳纤维、氧化铜锡玻璃和合金等^[4,14]。

水热法制备 NiO 纳米片阵列,一般选用 Ni 盐和碱性溶剂为原料,溶液中的 Ni 源与碱发生化学反应形成氢氧化镍 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$,通过热处理将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转变成 NiO。选用不同的碱性溶剂制备的目标产物其形貌有较大区别。

目前,水(溶剂)热法合成 NiO 纳米片阵列使用的溶剂体系大致有如下 3 种:

(1) 尿素体系

使用尿素提供弱碱离子,通过水热合成反应得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,再经过热处理最终得到 NiO 纳米片阵列,水热合成过程中的化学反应方程式见文献^[15]。制备的 NiO 纳米片阵列形貌比较平整,而且随着反应时间的延长片状阵列会向着针状阵列转变^[16-17],反应时间足够长,纳米片可以完全转变成纳米线^[18]。

(2) 氟化铵体系

氟化铵(NH_4F)作为螯合剂可以控制 NiO 纳米片阵列的生长速度和密度,同时也可以提供弱碱离子^[9]。 NH_4F 经常与尿素配合使用,也可以单独使用。

(3) 六次甲基四胺体系

六次甲基四胺(HMTA)可为溶液提供弱碱离子,因此在制备 NiO 纳米片阵列时常加入该溶剂。添加 HMTA 制备的 NiO 纳米片阵列,其形貌通常呈弯曲状,与尿素制备出的 NiO 纳米片阵列形貌形成鲜明对比^[19-21]。

1.2 电化学沉积法

电化学沉积法是在电场的作用下,通过电解质溶液发生氧化还原反应,在阴极和阳极表面产生镀层沉积的过程。电化学沉积法通常使用三电极法,将需要沉积的基板作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,Pt 片作为对电极。采用硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ 与水和乙醇的混合溶液(水和乙醇体积比为 1:1)作为电解液^[22]。该方法的优点是操作简单且成本低,生产效率高,可应用于大规模工业生产。

1.3 CBD 法

与水(溶剂)热法相比,CBD 法不需要高温高压

的环境,在低温常压下即可进行反应,但是需要加入引发剂促使反应的进行。Yuan 等^[23]首先采用水热法将引发剂过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)加入到 NiSO_4 溶液中,50℃水浴 40min 后放入泡沫镍同时滴加氨水,接着采用 CBD 法继续反应 40min,取出样品清洗、干燥,在氩气气氛下 350℃退火 2h,得到生长在泡沫镍上的 NiO 纳米片阵列。

2 NiO 纳米片阵列在锂离子电池中的应用

NiO 纳米片阵列具有高的理论容量、优良的可逆性、价格便宜和对环境污染小等特点,在锂离子电池中应用广泛。

Wang 等^[4]首先采用声波降解法制备石墨烯纳米片(GNSs),通过超声振荡将 GNSs 分散到蒸馏水中;然后用含有 GNSs 的蒸馏水与四水醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、尿素、 NH_4F 配制溶液,将配制的溶液放入聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中进行水热反应,得到 NiO 纳米片阵列/GNSs 材料。该材料作为锂离子电池的电极,表现出优良的循环稳定性。在 0.1C 放电条件下,电容量可达 844.9mAh/g,经过 50 次循环其容量保持率仍可达 92.9%。

Cao 等^[5]用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4F 和尿素配制溶液,将溶液移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中进行水热反应,然后放入泡沫镍,于 110℃保温 5h。取出样品清洗、干燥,在氩气气氛下 400℃退火 2h,得到 NiO 纳米片阵列/泡沫镍。该材料作为锂离子电池电极时,初始库仑效率达 76%并具有良好的循环寿命。在电流密度为 0.5A/g 条件下,经过 50 次循环电容量仍保持 564mAh/g。Yan 等^[9]采用相同的水热工艺制备了 NiO 纳米片阵列/泡沫镍。该材料作为锂离子电池电极时,在电流密度为 0.3A/g 条件下,经过 50 次循环电容量仍保持 567mAh/g,具有良好的循环寿命。与致密多晶 NiO 薄膜相比,用生长在泡沫镍表面的 NiO 纳米片阵列做锂离子电池的阳极具有弱极化、容量高、循环稳定性好等特点。

Wu 等^[24]用六水氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素和 NH_4F 配制溶液,将溶液移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜进行水热反应,接着浸入铜箔,使其生长面朝下于 120℃密封保温 4h,取出样品清洗、干燥,在氩气气氛下 350℃退火 2h,得到 NiO 纳米片阵列/Cu。该材料作为锂离子电池的电极具有高容量和良好的循环稳定性。在电流密度为 100mA/g

条件下,经过 20 次循环电容量仍然保持 720mAh/g,相当于 NiO 的理论容量值。在 1.5C 的充放电条件下,经过 40 次循环电容量仍保持 500mAh/g。

Xia 等^[25]将六水硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于乙醇溶液,然后迅速倒入含 2-甲基咪唑的甲醇。在室温下静置 12h,通过离心收集得到绿色晶体线沉淀物 Ni-ZIF-8。将 Ni-ZIF-8 在氩气保护下以 5℃/min 的升温速率,于 350℃退火 30min,最后在空气中自然冷却至室温,得到 N 掺杂的 NiO 纳米片阵列/C。该材料作为锂离子电池的电极,在电流密度为 0.5A/g 条件下,经过 300 次循环可逆容量仍保持 627mAh/g;电流密度为 8A/g 时,可逆容量仍保持 360mAh/g。

3 NiO 纳米片阵列在超级电容器中的应用

NiO 纳米片阵列具有较长的循环寿命、高理论电容量、超强的化学和热稳定性且环保、成本低、制备工艺简单,广泛应用于超级电容器。

Wang 等^[2]利用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)使泡沫镍表面包覆石墨,制备石墨烯/泡沫镍。将石墨烯/泡沫镍、氯化镍和去离子水加入反应釜,200℃保温 13h,然后冷却至室温,取出样品进行清洗、干燥。在所制材料中滴加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),90℃热处理 1h,再用 FeCl_3 和 HCl 混合溶液 60℃刻蚀镍,最后将附着 PMMA 的材料放在 MPCVD 反应室,在氢气和氩气气氛下,700℃反应 2h,除去 PMMA,得到 NiO 纳米片阵列/三维泡沫石墨烯。将该材料作为超级电容器电极,在电流密度为 3A/g 时,比容量为 1829F/g,在功率密度为 25kW/kg 时,能量密度为 138Wh/kg,且经过 5000 次循环容量保持率仍达 85%。

Senthilkumar 等^[11]首先用浓度 3mol/L 的 HCl 处理泡沫镍去除其表面的氧化物,然后于 60℃保温 45min,干燥处理后在 273℃退火 30min,在泡沫镍表面得到 NiO 纳米种子层。将 NiO 纳米种子层垂直浸入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 HMTA 的水溶液中 120℃保温 18h,然后取出清洗和干燥,400℃退火 1h 得到 NiO 纳米片阵列/泡沫镍。将该材料作为超级电容器的电极,在电流密度为 16A/g 时,比容量为 2065F/g;在电流密度为 70A/g 时,比容量为 1247F/g,经过 5000 次循环容量保持率为 88.9%。

Luan 等^[12]将碳布用乙醇超声清洗 30min,然后浸入含 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液,300℃退火 10min,该过程循环 5 次得到种子层覆盖的碳布。

将溶于蒸馏水的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、过硫酸铵和氢氧化铵与覆盖种子层的碳布一起放入反应釜,150℃保温 6h,随后冷却到室温,取出样品清洗、干燥,于 300℃退火 1h,得到 NiO 纳米片阵列/碳布。该材料作为超级电容器的电极,在工作电压 1.7V,充放电电流密度为 1mA/cm² 条件下,比容量为 50F/g、最大能量密度为 39.9Wh/kg;电流密度为 5mA/cm² 时,经过 3000 次循环容量保持率为 95%。

Yuan 等^[26]用 HCl 处理泡沫镍 20min,在磁力搅拌下将聚合物 P123 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{20}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₂₀,重均分子量 5800]溶解到超纯水中,然后加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将处理过的泡沫镍放入两端打开的玻璃管中,将配制好的溶液移至玻璃管,加入 25%氨水(wt,质量分数),120℃回流 8h。冷却至室温,取出样品清洗、干燥,于 300℃煅烧 1h,得到 NiO 纳米片阵列/泡沫镍。该材料作为超级电容器的电极,电流密度为 2A/g 时,比容量为 1124F/g;电流密度为 16A/g 时,比容量为 864F/g;电流密度为 8A/g 时,经过 5000 次循环容量仅损失 8%。

Zhu 等^[27]将 Fe-Co-Ni 合金用纯乙醇和蒸馏水超声清洗后在 60℃干燥 2h。用四水乙酸镍($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、尿素和 NH_4F 配制溶液并移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜进行水热反应,将上述经过处理的 Fe-Co-Ni 合金放入溶液 130℃保温 5h,自然冷却至室温,取出样品清洗,干燥,在 N_2 保护下 500℃退火 2h,得到多孔 NiO 纳米片阵列/Fe-Co-Ni。该材料作为超级电容器的电极,电流密度为 0.67A/g 时,比容量为 270F/g;电流密度增加至 13.35A/g 时,比容量仍能保持 236F/g 且该电极具有良好的循环寿命,经过 4000 次循环比电容仅损失约 7%。

4 结语

目前,NiO 纳米片阵列的制备及应用是一个热门的研究课题。NiO 纳米片阵列在锂离子电池中表现出良好的循环稳定性、弱极化和高容量等特点;NiO 纳米片阵列在超级电容器中表现出高比容、高倍率性能和循环稳定性好的特点。NiO 纳米片阵列在高容量锂离子电池和高容量超级电容器中有广泛的应用前景,但是 NiO 纳米片阵列的电导性能较差,需要研究者共同努力克服这一难题。

参考文献

- [1] Liang J, Tan H, Xiao C, et al. Hydroxyl-riched halloysite clay

- nanotubes serving as substrate of NiO nanosheets for high-performance supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 210-216.
- [2] Wang C, Xu J, Yuen M F, et al. Hierarchical composite electrodes of nickel oxide nanoflake 3D graphene for high-performance pseudocapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(40): 6372-6380.
- [3] Wang S, Wang C, Wei G, et al. Non-enzymatic glucose sensor based on facial hydrothermal synthesized NiO nanosheets loaded on glassy carbon electrode[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2016, 509: 252-258.
- [4] Wang Q, Zhang C Y, Shan W F, et al. Uniformly loading NiO nanowalls on graphene and their extremely high capacity and cyclability as anodes of lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2014, 118: 66-68.
- [5] Cao F, Pan G X, Tang P S, et al. NiO nanowall array prepared by a hydrothermal synthesis method and its enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(3): 1178-1183.
- [6] Kuo T Y, Chen S C, Peng W C, et al. Influences of process parameters on texture and microstructure of NiO films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(15): 4940-4943.
- [7] Ansar A, Soysal D, Schiller G. Nanostructured functional layers for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2009, 33(13): 1191-1202.
- [8] Rahman M M, Chou S L, Zhong C, et al. Spray pyrolyzed NiO-C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 180(40): 1646-1651.
- [9] Yan X, Tong X, Wang J, et al. Hydrothermal-synthesized NiO nanowall array for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 556: 56-61.
- [10] Zhao B, Wang T, Jiang L, et al. NiO mesoporous nanowalls grown on RGO coated nickel foam as high performance electrodes for supercapacitors and biosensors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 205-215.
- [11] Senthilkumar V, Kadumudi F B, Ho N T, et al. NiO nanorays of a few atoms thickness on 3D nickel network for enhanced pseudocapacitive electrode applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 363-371.
- [12] 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): 7984-7990.
- [13] Xia Q X, Hui K S, Hui K N, et al. A facile synthesis method of hierarchically porous NiO nanosheets[J]. *Materials Letters*, 2012, 69: 69-71.
- [14] 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.
- [15] Zhao C, Du F, Wang J. Flower-like nickel oxide micro/nano-structures: synthesis and enhanced electrochromic properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(48): 38706-38711.
- [16] Luo Q, Peng M, Sun X, et al. Hierarchical nickel oxide nanosheet@nanowire arrays on nickel foam: an efficient 3D electrode for methanol electro-oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4): 1157-1161.
- [17] An L, Xu K, Li W, et al. Exceptional pseudocapacitive properties of hierarchical NiO ultrafine nanowires grown on mesoporous NiO nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12799-12804.
- [18] Wei Y, Yan F, Tang X, et al. Solvent-controlled synthesis of NiO-CoO/carbon fiber nanobrushes with different densities and their excellent properties for lithium ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(39): 21703-21711.
- [19] Wu Z, Jiang L, Zhu Y, et al. Synthesis of mesoporous NiO nanosheet and its application on mercury (II) sensor[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(10): 3171-3177.
- [20] Cao F, Pan G X, Xia X H, et al. Hydrothermal-synthesized mesoporous nickel oxide nanowall arrays with enhanced electrochromic application[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111: 86-91.
- [21] Li Y, Peng H, Zhang C, et al. Branched ultra-fine nickel oxide/manganese dioxide core-shell nanosheet arrays for electrochemical capacitors[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(94): 77115-77121.
- [22] Wu J, Yin W J, Liu W W, et al. High performance NiO nanosheets anchored on three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotubes as a binder-free anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10940-10947.
- [23] Yuan Y F, Lin J X, Zhang D, et al. Freestanding hierarchical NiO/MnO₂ core/shell nanocomposite arrays for high-performance electrochemical energy storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227: 303-309.
- [24] Wu H, Xu M, Wu H, et al. Aligned NiO nanoflake arrays grown on copper as high capacity lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19821-19825.
- [25] Xia Y, Wang B, Wang G, et al. Easy access to nitrogen-doped mesoporous interlinked carbon/NiO nanosheet for application in lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(120): 98740-98746.
- [26] Yuan C, Li J, Hou L, et al. Facile growth of hexagonal NiO nanoplatelet arrays assembled by mesoporous nanosheets on Ni foam towards high-performance electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 532-538.
- [27] Zhu J, Jiang J, Liu J, et al. Direct synthesis of porous NiO nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(3): 578-583.

收稿日期: 2017-07-30

修稿日期: 2018-08-09