

静电纺丝法制备 NiO-ZnO 纳米纤维 及其电化学性能研究

段连威, 朱亚波, 唐晓彤, 曹星星, 范贺良, 顾修全

(中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 通过静电纺丝法制备 NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维, 利用 XRD、XPS、BET、SEM、TEM 和电化学工作站等对材料的结构、成分、形貌和电化学性能进行表征。结果发现当镍与锌质量比为 10:1 时, NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维具有大比表面积 $71.425 \text{ m}^2/\text{g}$, 表面占主导地位的介孔直径约为 13.37 nm 。在电化学测试中, 该样品呈现出清晰的氧化还原峰, 在 1 A/g 的电流密度下, 放电比电容量为 441 F/g , 这远高于纯 NiO 纤维的 331 F/g , 循环 1000 次电容保持率达到 81.2%, 也远大于纯 NiO 纤维的 70.4%。当电流密度为 0.5 A/g 时, 比电容量最大可达到 461 F/g , 表现出优良的充放电性能。

关键词: 静电纺丝法; NiO-ZnO 纳米纤维; 表征; 电化学性能

中图法分类号: TQ343⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2567-06

超级电容器可在高能量密度下进行大电流充放电, 有望替代传统的电源, 同时降低电池对环境的污染^[1-4]。单一的金属氧化物电极材料具有大比容量和快速充放电等特点, 但存在循环可逆性差, 制作成本较高等缺点^[5]。复合氧化物作为一种新型的电极材料, 有机会实现材料性能和成本的合理平衡, 因此被用于提升超级电容器的整体电化学性能^[6-9]。氧化镍和氧化锌是 2 种极有前途的功能材料, 已被广泛用于光催化降解、超级电容器、气敏传感器、微波吸收和高频介电性能的研究^[10-13]。氧化镍是一种价格低廉且比容量较大的电极材料, 但其较低的倍容率和循环稳定性限制了其在超级电容器方面的应用。为改善不足, 研究者对其复合氧化物电极进行了研究, 研究显示 Co_3O_4 -NiO 复合纳米材料比电容能达到 372.5 F/g ^[14], 而通过沉淀法合成的 NiO/CNTS 复合纳米材料比电容达到 420 F/g ^[15]。NiO 负极材料的理论比容量为 3750 F/g , 因受表面和内部变化以及活性粒子的团聚情况影响, 再加上不同方法制备的活性材料不相同, 其实际比容量彼此差异较大。通常, 活性材料的粒径越小、越均匀, 循环性能则越好。另外, 低维纳米结构材料, 例如一维、零维结构纳米材料由于具有大比表面积和小晶粒尺寸, 用其作为电极活性材料, 对改善活性物质的利用率, 提高比容量等电化学性能十分有利。

本研究采用静电纺丝法制备 NiO-ZnO 复合纳米纤维, 用作电极材料, 测试其电化学性能。首先通过实验选择适当的 NiO-ZnO 前驱体配比, 制备特定质量比的一维 NiO-ZnO 纳米材料; 其次对该一维材料进行结构、成分和电化学性能表征, 并探讨 ZnO 添加对改善复合体系电化学性能的作用及内在机制。

1 实 验

在 15 mL DMF 中加入 0.8 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.06 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。经磁力搅拌器搅拌 4 h 后加入 2.2 g 的 PVP, 继续搅拌 4 h , 制备出样品的前驱体。

用 5 mL 注射器抽取 5 mL 前驱体放到静电纺丝仪上, 在静电压 15 kV , 板间距 20 cm 等条件下纺丝。将所得的纺丝放在干燥箱中 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h , 再放入马弗炉中, 以 $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升到 $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 3 h 后自然冷却到室温, 最后得到质量比为 10:1 的 NiO-ZnO 纳米纤维。按上述实验步骤, 通过前驱体质量配比选择, 可制备多种质量比的 NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维。

用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱进行物相分析; 用 JSM-IT300 扫描电镜和 JEM-201 透射电镜观察形貌; 用 F-Sorb2400BET 比表

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 国家自然科学基金中瑞国际合作交流项目 (51611130064); 中国矿业大学学科前沿方向重点研究专项基金 (JN158361)

作者简介: 段连威, 男, 1991 年生, 硕士, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83591879, E-mail: 875796505@qq.com

面积测量仪器测试比表面积及孔隙率。

将制得的 NiO-ZnO 活性物质、碳黑和聚氟乙烯按质量比 8:1:1 混合, 并加入一定量的乙醇, 制成浆料, 均匀涂覆于镍网上, 再经过 100 °C 真空干燥 6 h, 6 MPa 的压力压片, 制成工作电极。用饱和甘汞作为参比电极, 铂作为辅助电极, 电解质溶液选择 1 mol/L 的 KOH。采用上海辰华 CH1660E 电化学工作站进行测试。实验主要测量电极材料的循环伏安曲线和恒流充放电曲线。循环伏安曲线测量参数选择: 电势差范围 0.1~0.5 V, 扫描速率为 10、20、30、40、50 mV/s。恒流充放电测量参数选择: 电位窗口 0~0.4 V, 电流密度为 0.5、1、2、3 A/g。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌与成分

2.1.1 样品的 XRD 分析

由图 1 可见纯 NiO 样品有 4 个衍射峰, 其峰位在 37.1°, 43.1°, 62.6°, 75.0° 处, 这 4 个峰分别对应其 (111), (200), (220), 和 (311) 等晶面衍射(数据取自 JCPDS 标准卡片 No.44-1159)。而 NiO-ZnO 样品的衍射图谱中同样出现 4 个衍射峰, 峰位与纯 NiO 一致, 由此确定, 纯 NiO 和复合物中 NiO 的结构均为立方晶格。不过, 在复合物 XRD 衍射图谱中, 没有出现 ZnO 的衍射峰, 只是其位于 37.1° 和 43.1° 峰位与纯 NiO 相比, 有微小的偏移。

2.1.2 样品的 XPS 分析

为进一步掌握 ZnO 信息, 对复合氧化物进行 XPS 表征。XPS 结果如图 2 所示, 所测样品结合能使用 C 1s (284.8 eV) 校准。图 2a 是所测的全谱分析数据, 分别对应于 Zn, Ni, O, C 的结合能峰位。说明样品含有 Zn, Ni, O 3 种元素。图 2b 是 Zn 的高分辨 XPS 图谱, 1020.56 和 1043.61 eV 均对应于 Zn 的 2p 结合

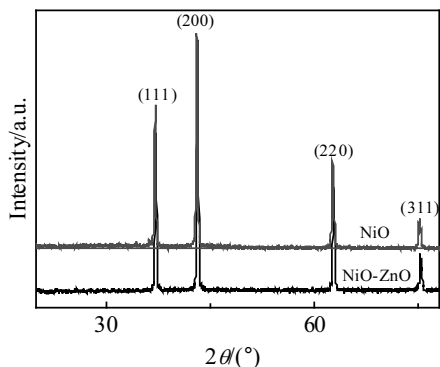


图 1 NiO-ZnO 复合物和纯 NiO 的 XRD 图谱

Fig.1 Typical XRD patterns of the NiO-ZnO and NiO

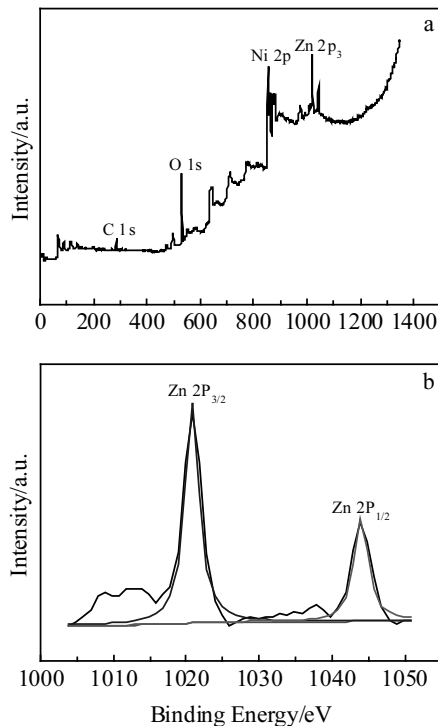


图 2 NiO-ZnO 复合氧化物的 XPS 图谱

Fig.2 XPS patterns of the NiO-ZnO: (a) full and (b) high-resolution

能峰位, 相应的差值为 23.05 eV, 与标准差值 22.97 eV 相吻合, 这表明材料中存在 Zn^{2+} 价态。结合 XRD 峰位观察, 复合氧化物的物质成分含 NiO 和 Zn^{2+} , 因此复合物中锌元素以 Zn^{2+} 出现, 会通过取代部分 Ni^{2+} 形成 Ni_xZn_yO 固溶体而存在。

2.1.3 样品的形貌分析

图 3 为 NiO-ZnO 复合氧化物的 SEM 和 TEM 图。从扫描电图中可以看到产物形貌呈纤维状, 纤维的长度一般大于 5 μm (见图 3a), 尺度均匀, 直径在 200 nm 左右, 长径比则大于 25:1; 纤维表面粗糙多孔 (见图 3b、3c), 交织成网状 (见图 3c); 纤维品貌良好。透射电镜图 3d 呈现, 该纳米纤维由纳米晶粒堆积而成, 晶粒尺寸为 30~50 nm。

2.1.4 样品的 XRS 分析

表 1 是实验测得的比表面积数据, 图 4 分别是等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。在图 4a 中, p 是氮气平衡时的压力, p_0 是液氮温度饱和蒸气压, 该图横坐标为相对压力 p/p_0 , 纵坐标为样品吸附脱附量。从图中可以看出样品与吸附质之间的相互吸附作用较小, 在低压区吸附量少。随着相对压力的升高吸附量也随之增加, 表现出有孔填充。当 p/p_0 小于 0.3 时, 若吸附和脱附曲线几乎重合, 说明样品中微孔 (<2 nm)

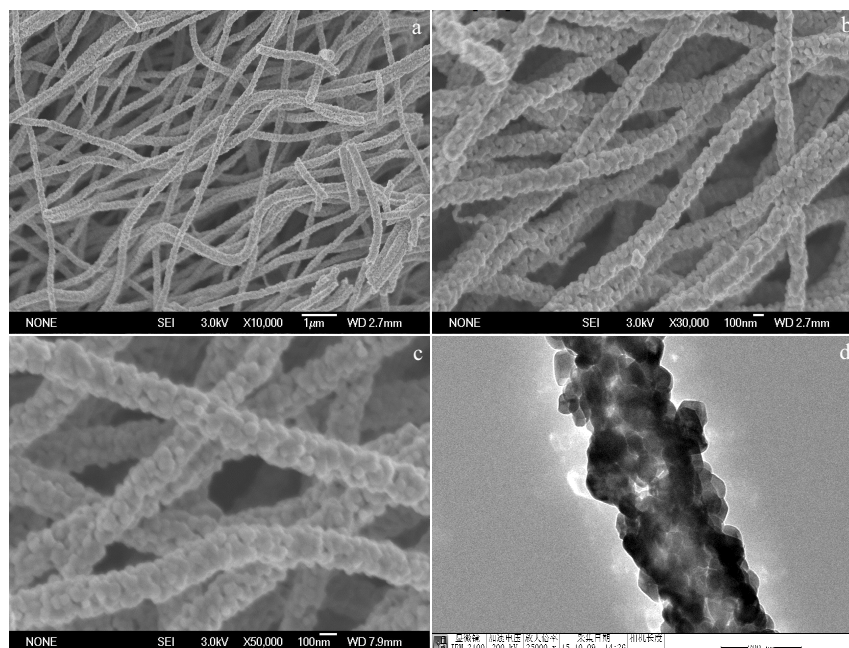


图 3 NiO-ZnO 复合氧化物的 SEM 和 TEM 照片

Fig.3 SEM (a~c) and TEM (d) images of the NiO-ZnO

表 1 样品的比表面积

Table 1 Specific surface area of the sample (m^2/g)

Single-point method	BET method	BJH method
69.575	71.425	139.404

比例较高,当相对压力较高时,若吸附和脱附曲线存在滞后,说明样品存在一定数量的介孔(2~50 nm),也可能存在少量的大孔(>50 nm)。F-Sorb2400 可以自动算出比表面积,图 4a 显示样品的等温吸附和脱附曲线属于 III 型,III 型的等温吸附和脱附曲线适合 BET 理论,从表 1 可以查出样品的 BET 比表面积为 $71.425 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 4b 是样品的孔径分布曲线,从中看出微孔的比例较少,介孔的比例较高,不存在大孔,吸附的平均孔径为 13.371 nm 。由此可以看出由静电纺丝法制备的 NiO-ZnO 样品有较大的比表面积和介孔的存在,较大的比表面积和介孔可以提供一个缩短电子和离子扩散的路径,可以提高超级电容器的性能。

2.2 样品的电化学性能分析

图 5a 是不同扫描速率下 NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维的循环伏安曲线。从图中可以看到,该材料呈现出清晰的氧化还原峰,表明其基于赝电容来储存能量。另外,在扫描速率不断增加的过程中,该峰的峰电流强度逐渐增强,并且峰之间的电位差较小。较小的电压差意味着较高的可逆性,可以判断 NiO-ZnO 复合氧化物纤维电极的循环可逆性好。图 5b 给出当扫描

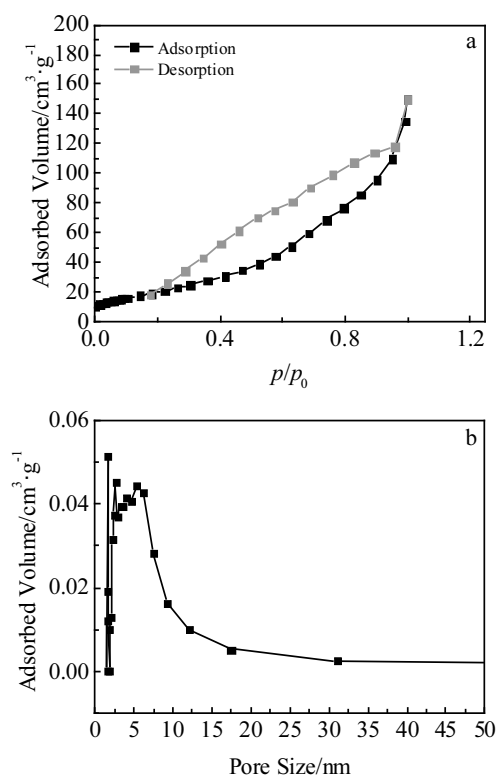


图 4 样品的等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.4 Isothermal adsorption/desorption curves (a) and pore size distribution plot (b) of sample

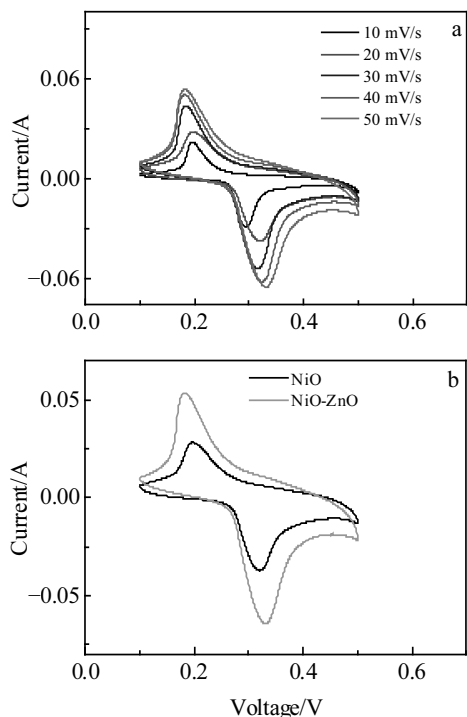


图 5 NiO-ZnO 在不同扫描速率下以及 NiO 和 NiO-ZnO 在 10 mV/s 的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of NiO-ZnO nano-fibers at different scan rates (a) and NiO-ZnO and NiO at 10 mV/s (b)

速率为 10 mV/s 时, 该 NiO-ZnO 复合氧化物和纯 NiO 的循环伏安曲线对比, 可以看到 NiO-ZnO 复合氧化物比纯 NiO 的 CV 曲线积分面积更大, 说明复合氧化物电极的比电容比纯 NiO 电极大很多。

图 6a 为复合氧化物电极在不同电流密度下的恒电流放电曲线。利用公式

$$C = \frac{It}{m\Delta y} \quad (1)$$

根据恒流放电时间可以计算电极材料比电容。其中 C 为电极材料的电化学质量比容量(F/g), I 为放电电流(A), t 为放电时间(s), m 为电极活性材料的质量(g), Δy 为电位窗口区间(V)。计算得到: 当电流密度为: 0.5, 1, 2, 3 A/g, 对应的比电容分别是: 461、440, 405, 382 F/g。图 6b 为 NiO-ZnO 电极和 NiO 电极在电流密度为 1 A/g 下的放电曲线, 显然前者比后者具有更长的放电时间, 放电时间延长约 1/4。

图 7a 分别给出 NiO-ZnO 电极和纯 NiO 电极在电流密度为 1 A/g 下循环充放电曲线, 总循环周次为 1000 周。经过长周期循环之后, 可以看到 NiO-ZnO 电极的电容保持率为 81.2%, 而纯 NiO 电极电容保持率是

70.4%, 因此 ZnO 添加显著增强了 NiO-ZnO 电极的循环稳定性。

以上数据充分说明, ZnO 添加能全面改善 NiO-ZnO 电极的电化学性能。NiO 作为电极材料, 电化学反应主要发生在电极/电解液界面上, 储存电荷通过如下反应来吸附/脱附 OH^- , 从而达到储存/释充电荷的目的:



其中 i 是界面活性反应点。研究发现纯 NiO 起初也能表现出良好的充放电性能, 然而随反应时间延长会发生过充, 在充放电过程中, 会有 z-NiOOH 产物产生, 这严重影响了纯 NiO 电极的电导率, 进而导致充放电性能下降。但在 NiO-ZnO 复合氧化物体系中, 掺入 ZnO 后, XPS 表征已表明, 锌元素以 Zn^{2+} 出现, 这会取代部分 Ni^{2+} 形成 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{O}$ 固溶体, 由于 Zn^{2+} 是固定价态, 促使固溶体内 Ni^{2+} 态也得到稳定, 这会阻止或减少在充放电时 z-NiOOH 的产生。另外 ZnO 易与强碱发生化学反应, 导致固溶体中生成正离子空位 (Zn^{2+} 位), 这也有利于减少质子扩散的阻力。以上分析说明, 添加 ZnO 能形成 $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{O}$ 固溶体, 有助于制约 z-NiOOH 生成, 同时 Zn^{2+} 空位也有利于减小阻抗, 达到增强电导和电极材料循环性能的双重效果。纯 NiO

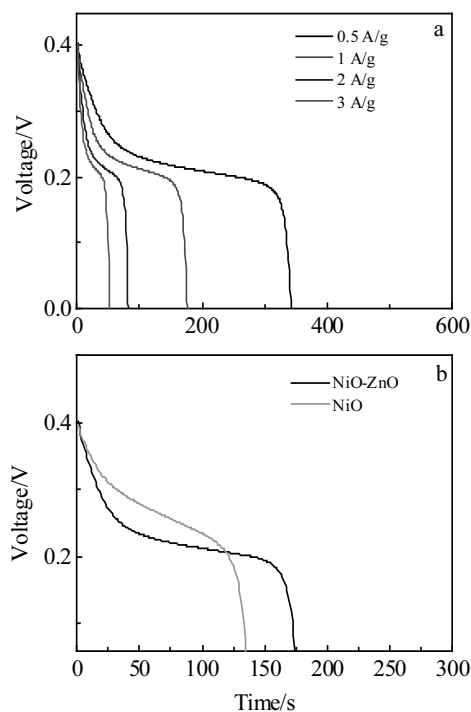


图 6 NiO-ZnO 在不同电流密度下以及 NiO 和 NiO-ZnO 在 1 A/g 下的放电曲线

Fig.6 Galvanostatic discharge curves of NiO-ZnO at different current densities (a) and NiO-ZnO and NiO at 1 A/g (b)

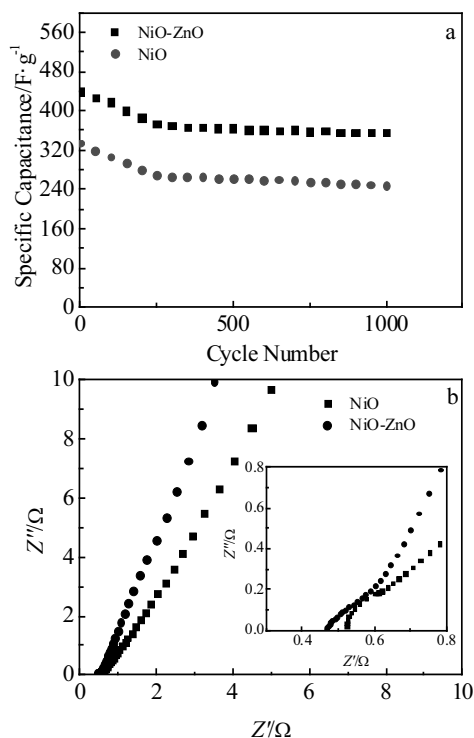


图 7 NiO 和 NiO-ZnO 在 1 A/g 下循环充放电 1000 次的电容变化和交流阻抗谱

Fig.7 Cycling performance at 1 A/g (a) and EIS data (b) of NiO and NiO-ZnO

和 NiO-ZnO 复合氧化物交流阻抗谱见图 7b, 它们有相似的图谱, 高频区呈半圆弧形, 半圆弧直径代表电子传导电阻, 直径越大电子传导电阻越大^[16], 图 7b 表明 NiO-ZnO 的电子传导电阻要小于 NiO, 说明加入 ZnO 可以降低材料的阻抗, 增强电导。而在低频区 NiO-ZnO 的直线斜率大于 NiO, 表明 NiO-ZnO 比 NiO 有更好的电容特性。

3 结 论

1) 采用静电纺丝法, 经 650 °C 煅烧, 制备出的镍锌比为 10:1 的 NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维。该纤维尺寸约为 200 nm, 长径比大于 25:1, 具有较大的 BET 比表面积并伴有介孔结构, 介孔平均尺寸为 13.371 nm。

2) NiO-ZnO 复合氧化物纳米纤维呈现出清晰的氧化还原峰, 最大充放电比容量可达到 461 F/g, 在 1 A/g 的电流密度下, 比电容和电容保持率明显优于纯

NiO 纤维, 经过 1000 周次循环后, 10:1 的 NiO-ZnO 复合氧化物的比电容仍保持初始值的 81.2%, 显示出优异的循环稳定性。

参考文献 References

- [1] Yu Z, McInnis M, Calderon J *et al. Nano Energy*[J], 2015, 11: 611
- [2] Zhang G Q, Yu L, Hoster H E *et al. Nanoscale*[J], 2013, 5(3): 877
- [3] Wang Jie(王 杰), Xu Youlong(徐友龙), Ma Jianhua(马建华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1467
- [4] Xu S D, Zhu Y B, Zhuang Q C *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2013, 48(9): 3479
- [5] Deng J J, Deng J C, Liu Z L *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2009, 13(9): 1387
- [6] Zheng J P, Xin Y. *Journal of Power Sources*[J], 2002, 110(1): 86
- [7] Yang W L, Gao Z, Ma J *et al. J Mater Chem A*[J], 2014, 2(5): 1448
- [8] Wang Chong(王 崇), Wang Dianlong(王殿龙), Wang Qiuming (王秋明) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2010, 26(5): 757
- [9] Chao Yajun(巢亚军), Yuan Xianxia(原鲜霞), Ma Zifeng(马紫峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1110
- [10] Yang H J, Cao W Q, Zhang D Q *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(13): 7073
- [11] Liu J, Cao W Q, Jin H B *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(18): 4670
- [12] Lu M M, Cao W Q, Shi H L *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(27): 10 540
- [13] Pawar D K, Shaikh J S, Pawar B S *et al. Journal of Porous Materials*[J], 2012, 19(5): 649
- [14] Chen Zhidong(陈智栋), Guo Bing(郭 冰), Cao Jinyu(曹金瑜) *et al. New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2012, 40(11): 64
- [15] Jia Wei(贾 巍), Xu Maowen(徐茂文), Lei Chao(雷 超) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2011, 69(15): 1773
- [16] Yang H J, Cao M S, Li Y *et al. Advanced Optical Materials*[J], 2014, 2(3): 214

Electrochemical Property of NiO-ZnO Nano-Fibers Fabricated by Electrostatic Spinning

Duan Lianwei, Zhu Yabo, Tang Xiaotong, Cao Xingxing, Fan Heliang, Gu Xiuquan
(China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: NiO-ZnO oxide nanofibers with different mass ratios were prepared by electrostatic spinning method. Their structure, composition and morphology were characterized by XRD, XPS, BET, SEM and TEM, respectively, and their electrochemical properties were also investigated by electrochemical workstation. The results show that when the nickel and zinc ratio is 10:1, the obtained nanofibers possess large surface area of 71.425 m²/g and are porous with mesoporous diameter of 13.37 nm. Electrochemical tests show that the 10:1 sample has clearer redox peak and larger discharge capacity than the pure NiO fibers, in which the value of the capacity rises from 331 F/g to 441 F/g under the current density of 1 A/g. Especially, it still remains 81.2% of starting value after 1000 cycles, and its maximum capacitance is 461 F/g at 0.5 A/g, which shows the excellent electrochemical performance of the sample.

Key words: electrostatic spinning method; NiO-ZnO nanofibers; characterize; electrochemical properties

Corresponding author: Zhu Yabo, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83591879, E-mail: zhuyabo@163.com