

双通氧化铝模板制备及其填充 NiO 的研究

辜 驰, 闫俊美, 杨 勇*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 制备具有双通纳米孔道填充过渡金属氧化物 NiO 的氧化铝模板, 初步表征其电化学性质. 结果发现, 该氧化铝模板的纳米孔道结构均匀, 孔道直径约为 50 nm, 所填充的纳米 NiO 层厚度相对均匀, 并具有较好的循环稳定性.

关键词: 氧化铝模板; 纳米; NiO

中图分类号: O 646

文献标识码: A

纳米孔道的模板具有大的比表面积, 大小均一的孔径和好的排列方向性, 表现出许多优异的物理化学特性, 例如, 于模板中填入纳米材料可以形成各种阵列纳米复合物, 并由此得到不同寻常的磁学^[1,2]和光学^[3]性质. 氧化铝模板 (AAO) 具有较好的化学稳定性和热稳定性, 而且制备方法简单并能够通过改变实验条件来控制孔径大小和孔道长度, 纳米过渡金属氧化物作为一种新型的锂离子电池阳极材料引起了人们的注意^[4]. 本文利用氧化铝模板合成了纳米结构的过渡金属氧化物 NiO, 并研究其电化学性能.

1 实验过程

1.1 溶胶的制备

取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 290.80$) 与柠檬酸 ($M = 210.14$) 按物质的量 1:2 配比, 加入 200 mL 乙醇, 滴加少量硝酸, 70 °C 加热搅拌, 至溶胶状态.

1.2 模板的制备与处理^[5]

取高纯铝箔 (纯度为 99.99%) 剪成 5 cm × 3 cm 的长方形片, 用清洗液 (乙醇: 二氯甲烷: 丙酮 = 1:2:1) 浸泡并超声清洗 10 min, 然后, 于 1.0 mol/L NaOH 溶液中浸泡 3 min, 冲洗; 再浸入 50% HNO_3 溶液约 1 min. 清洗完毕的铝片用抛光液 (磷酸: 甘油 = 1:1) 于 80 °C 下电化学抛光.

抛光的铝片先用 0.3 mol/L 的草酸溶液在 40 V 下阳极氧化 1.5 h, 取出后, 用 5% 重铬酸钾溶液浸泡 30 min, 除去表面形成的氧化膜, 清洗后, 再次用 0.3 mol/L 的草酸溶液于 40 V 下阳极氧化 2 h, 再清洗, 即得到含有序纳米孔道结构的氧化铝模板.

取新鲜制备的 Al_2O_3 模板, 用清洗液 (乙醇: 二氯甲烷: 丙酮 = 1:2:1) 浸泡后, 烘干, 再用 5% 的磷酸 30 °C 浸泡 5 min, 取出, 以蒸馏水冲洗, 烘干备用.

1.3 填充过程

取制备好的溶胶 100 mL, 将模板浸入其中, 小心抽真空, 至平稳冒泡保持 10 min, 然后继续抽真空至停止冒泡, 再保持 20 min, 取出冲洗干净, 烘干. 把经过处理的上述模板浸入在盛有硝酸镍溶胶的热压器中, 密封后, 置于真空干燥箱中, 120 °C 保持 3 h, 取出, 冲洗干净后, 烘干, 重复以上操作 1 次.

1.4 热处理

将硝酸镍处理后的模板置于马福炉中 380 °C 下热处理 5 h.

1.5 电极的制备及测试

于处理好的模板表面磁控溅射一层金属镍, 作

为集流体. 裁取一小片, 用 Ag 导电胶连接在镍丝上, 制成工作电极, 以金属锂片作为对电极和参比电极, 电解液是 $1 \text{ mol/L LiPF}_6 / \text{EC-DMC}$ (1:1), 在手套箱中组装成三电极体系, CH 608 电化学工作站作循环伏安的测试, 扫描电压范围 $3.5 \sim 0 \text{ V}$, 扫描速率 0.005 V/s . 同时以空白模板作对比实验. 用 S-520 扫描电子显微镜 (日本日立) 观察样品的形貌.

2 结果和讨论

2.1 SEM 表征

图 1 为阳极氧化铝模板正面的扫描电镜照片, 显然该模板孔洞均匀, 呈现高度的有序性, 孔洞直径约为 50 nm . 通过控制氧化过程酸的浓度, 氧化电压以及氧化时间, 即可制备出孔径范围在 ($5 \sim 120 \text{ nm}$) 之内的有序、均匀、多孔纳米结构材料.

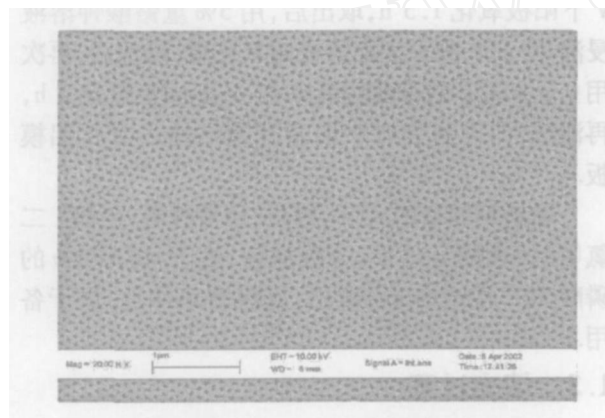


图 1 氧化铝模板正面的扫描电镜照片

Fig 1 Facade SEM image of blank AAO

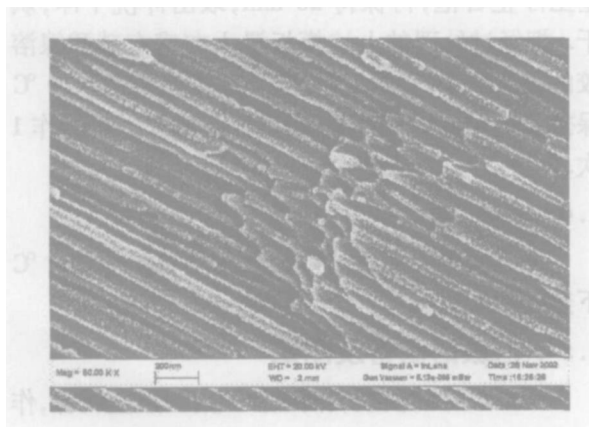


图 2 未填充金属氧化物的空白模板侧面的扫描电镜照片

Fig 2 SEM image of the blank AAO template without filling metal oxide

图 2 为空白氧化铝模板经过剪切后的侧面照片. 由图可见, 氧化铝模板具有相当直的纳米孔道, 直径为 50 nm , 孔道内没有杂质和沉积物, 而且模板的厚度可以从改变氧化的时间予以控制. 图 3 为经溶胶-凝胶法填充了氧化镍后的模板孔道扫描电镜照片. 图中示出, 该模板的孔道内壁上形成了一层厚度相对均匀的纳米金属氧化物. 图 4 为填充镍后模板孔道的 EDX 分析图, 证实了孔道中确有镍元素存在.

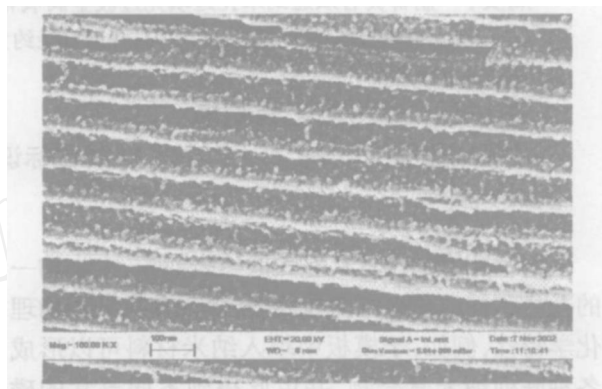


图 3 填充氧化镍的氧化铝模板孔道的侧面扫描电镜照片

Fig 3 SEM image of the AAO template's channel filling with nickel oxide

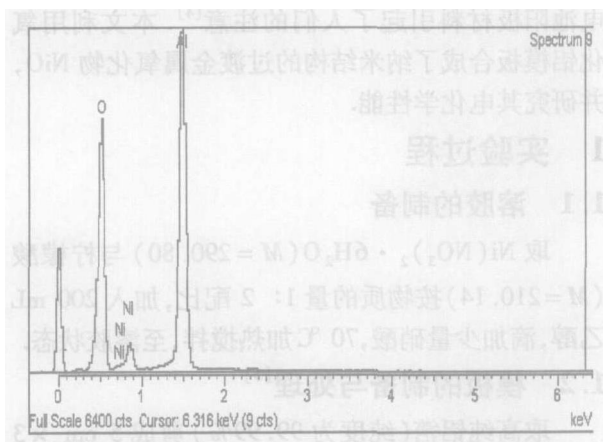


图 4 填充氧化镍的氧化铝模板孔道内壁 EDX 元素分析

Fig 4 EDX analysis image of the AAO template's channel filling with nickel oxide

2.2 循环性能表征

图 5 示出空白氧化铝模板的循环伏安曲线. 由图可知, 首次循环于 1.1 V 处有一强的还原峰, 2.3 V 处有一弱的还原峰, 分别在 0.8 V 、 2.3 V 和 3.0

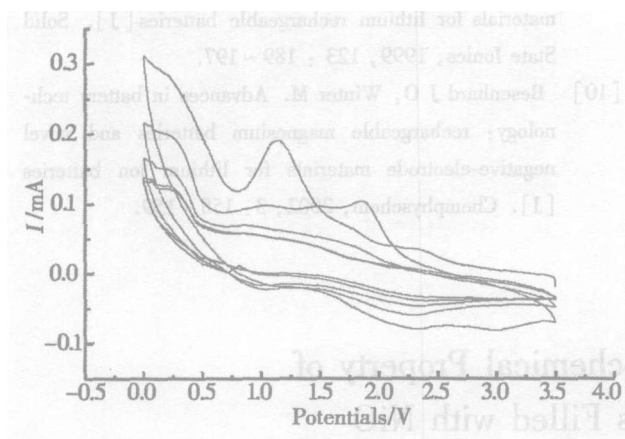


图 5 空白氧化铝模板的循环伏安曲线

Fig 5 The CV curves of blank AAO scan rate: 0.005V/s

V 处各有一个氧化峰. 而第 2 次循环时, 则只在 1.8 V 处出现了一个强的还原峰, 其首次循环显示的还原峰基本消失, 且氧化峰衰减. 第 3 次循环时, 前两次出现的峰基本消失, 随着循环次数的增加, 发生了明显的衰减. 以上氧化还原峰的变化, 部分可能是由于表面溅射的金属 Ni 发生反应而产生的.

图 6 为经热处理后填充了 NiO 的氧化铝模板的循环伏安曲线. 如图可见, 其首次循环只在 1.1 V 附近出现一个较强的还原峰, 2.3 V 有一个明显的氧化峰, 而第 2 次循环则分别在 0.4 V, 0.8 V 和 1.8 V 各有一个还原峰, 且氧化峰基本没有大的变化. 随着循环次数的增加, 各峰的峰强渐次的降低, 峰电位逐渐向高电位的方向缓慢移动, 这与纳米 NiO

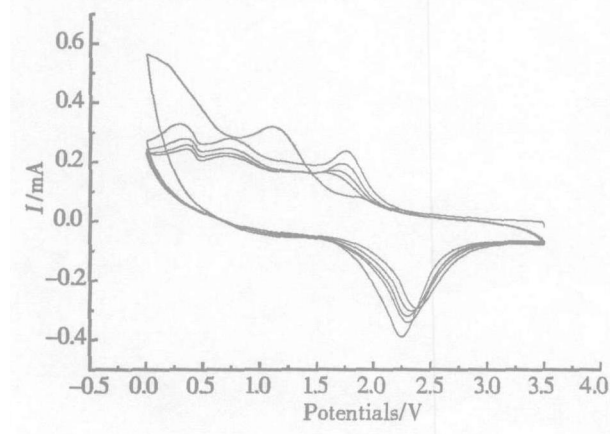


图 6 填充 NiO 的氧化铝模板的循环伏安图

Fig 6 CV curves of the AAO template's channel filling with nickel-oxide scan rate: 0.005V/s

电极的充放电变化规律是一致的. 据文献 [6 ~ 10], 纳米 NiO 电极首次放电电压平台较低, 大约在 0.8 V, 充电电压大约 2.1 V, 第 2 次循环放电电压平台升到 1.2 V 附近, 充电电位只是略有增加, 其后的循环与第 2 次循环基本相同, 峰电位分别对应着 NiO 与锂发生反应的氧化还原电位. 而由本文模板填充法得到的 NiO 与该纳米 NiO 的电位平台的差别, 可能是模板本身和表面溅射镍层影响的结果. 但与空白模板的循环伏安图相比, 其循环稳定性得到明显的改善.

3 结 论

通过简单的阳极氧化, 制备了有序而且尺度在一定范围内可控的氧化铝模板纳米孔道结构, 结合溶胶-凝胶法将金属氧化物 NiO 填充到纳米孔洞, 提供了一种新的纳米过渡金属氧化物的合成方法. 此法合成的纳米氧化物, 其循环稳定性好, 衰减很慢, 但由于制备条件所限, 制备材料的量很小, 其电化学性能仍有待进一步提高.

参考文献 (References):

- [1] Fert A, Piroux L. Magnetic nanowires [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 200: 338 ~ 358
- [2] Lue J T. A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles [J]. J. Phys Chem. Solids, 2001, 62: 1599 ~ 1612
- [3] Banfi G, Degiorgio V, Ricard D. Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals [J]. Adv Phys, 1998, 47: 447 ~ 510
- [4] Poizat P, Lanell S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407: 496 ~ 499
- [5] Zhao J, Gao Q Y, Gu C, et al. Preparation of multi-walls carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 358 (1 ~ 2): 77 ~ 82
- [6] Lanell S, Grugeon S, Poizat P, et al. On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (5): A 627 ~ A634
- [7] Badway F, Plitz I, Grugeon S, et al. Metal oxides as negative electrode materials in Li-ion cells [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5 (6): A 115

- ~A 118
- [8] Poizat P, Laugel S, Grugeon S, et al Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based Inorganic compounds towards Li[J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(9): A 1 212 ~A 1 217.
- [9] Li H, Huang X J, Chen L Q. Anode based on oxide materials for lithium rechargeable batteries[J]. Solid State Ionics, 1999, 123 : 189 ~ 197.
- [10] Besenhard J O, Winter M. Advances in battery technology: rechargeable magnesium batteries and novel negative-electrode materials for lithium ion batteries [J]. Chemphyschem, 2002, 3: 155 ~ 159.

Preparation and Electrochemical Property of AAO Nano-channels Filled with NiO

GU Chi, Yan Jun-mei, Yang Yong*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The AAO template with nano-channels was synthesized and filled with transition metal-oxide NiO by sol-gel method, and their electrochemical properties were primarily studied. The results showed that the porous nano-channels were well defined with the diameter about 50nm. The nano-structured NiO was filled into the template's nano-channels successfully. Cyclic voltammetry studies show that the NiO in AAO template has good cycle stability. It was suggested that the AAO-metal-oxides composites could be used as novel anode materials for Lithium ion battery.

Key words: AAO template, Nano-sized, NiO