

# 交流电电解制备 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片及其电性能研究

孙开莲, 杨雯婷, 曹 婷, 王 璇, 毛倩倩

(滁州学院 材料与化学工程学院, 安徽 滁州 239000)

**摘 要:** 分别以镍条和石墨棒为电极、氢氧化钠为电解液, 施加交流电进行电解合成 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料. 通过 XRD、SEM 及 (HR)TEM 等对该材料进行物性表征, 并研究其用作超级电容器电极的电化学性能. 结果表明, 经电解进入溶液中的镍离子以 NiO 和 Ni(OH)<sub>2</sub> 两种晶体形式, 颗粒尺寸约为 70 nm 均匀分散在被剥离成石墨片形成的微米束中. 该复合材料做成的电极表现出优异的电化学综合性能, 当充放电电流密度为 20 A/g 时, 比容量高达 1 142 F/g; 经 2 000 次充放电循环后, 容量保持率接近 96%. 材料优异的电化学性能归功于活性物质镍氧化物颗粒纳米化以及石墨片层形成的微米束为离子和电子传输提供快速通道.

**关键词:** 交流电; 电解; NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片; 超级电容器电极; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2023)05-0038-05

## 0 引言

在众多电化学储能装置中, 超级电容器在快速发展的便携式电子设备和混合电力汽车等方面有很大的应用前景, 近几年来备受国内外科研人员的青睐. 目前在保持电容器的大功率密度和长循环寿命基础上, 如何提高电容器的能量密度是电容器更上一层楼的关键技术. 电极是超级电容器最重要的器件, 组装超级电容器电极的活性材料的物理和化学性能会对其比电容、能量密度和功率密度产生较大的影响, 复合型电极材料被认为是具有应用潜力的材料之一.

含镍化合物如 NiO、NiS 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 等具有价格低、储存资源丰富和对环境伤害低等特点, 被认为是未来最有发展潜力的超级电容器电极材料<sup>[1]</sup>. 但单独使用这些化合物作为电极活性物质时, 由于电导率小、充放电过程发生团聚等缺点, 作为电极材料使用会导致电极的倍率和循环性能较差. 目前主要是通过控制活性物质粒子尺度即尺寸纳米化<sup>[2]</sup>, 或者将它们与电子以及离子传输性能较好的材料(如石墨<sup>[3]</sup>、石墨烯<sup>[4-5]</sup>、孔碳材料等)形成复合电极来进行改善. 此外有大量研究表明,

将两种含镍化合物复合, 也会表现出比单一化合物更优异的电化学综合性能<sup>[6]138663, [7]95</sup>, Song 等人<sup>[6]138664</sup>采用可控低温化学沉积和离子交换法设计制备了 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiS 复合材料, 在 1 A/g 电流密度下具有 240.5 mAh/g 的出色比容量.

笔者采用一种相对廉价、简单易行的交流电电解法得到 NiO、Ni(OH)<sub>2</sub> 和剥离的石墨薄片三者形成复合材料(命名为 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片), 采用三电极测试体系对其作为超级电容器电极性能进行研究, 通过三者之间的协同效应, 该复合材料表现出高的比容量、良好的倍率和循环稳定性.

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

将清洗过的镍条和石墨棒分别接在 TDGC2-0.5 型变压器的两个输出端, 下端浸在 2 mol/L NaOH 溶液中, 调节变压器的输出电压至 5 V, 通电 2 h 后, 离心分离、洗涤沉淀物, 用去离子水洗至中性, 真空干燥后, 即得到 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料.

### 1.2 材料的表征

采用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪对材料

收稿日期: 2023-05-17

基金项目: 安徽省高校自然科学基金重点项目(KJ2019A0636); 滁州学院博士科研启动项目(2017qd13jz)

作者简介: 孙开莲(1979—), 女, 山东省临沂市人, 工学博士, 滁州学院材料与化学工程学院副教授, 主要从事储能器件电极材料的合成与性能研究.



的结构进行测试,采用日立 STA 热重分析仪对材料进行热重分析,采用日本电子 JSM-6510 扫描电子显微镜和 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜观察材料微观形貌.

### 1.3 电极制备及电性能测试

以 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料为活性物质,乙炔黑为添加导电剂,使用聚偏氟乙烯(PVDF)为黏结剂,按质量比 8:1:1 将三者充分混合,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,将得到的黏稠膏体均匀涂覆在泡沫镍网表面,真空干燥 12 h 后,施加 10 MPa 的压力将泡沫镍网压成平整的电极片,通过称量泡沫镍负载前后的质量变化,计算出所制备电极片中活性物质的质量.

采用三电极体系,以上面制备电极片为研究电极、Pt 电极为对电极、氧化汞电极(Hg/HgO)为参比电极、3 mol/L KOH 水溶液为电解液,使用

CHI660E 电化学工作站进行循环伏安、恒电流充放电以及交流阻抗等测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与热重分析

图 1 为所制备样品的 X-射线粉末衍射(XRD)谱图. 通过与标准 PDF 卡片对比确定,谱图中 26.6° 处强峰为石墨(002)晶面特征衍射峰(PDF. NO. 26-1076). 36.8°、42.8° 以及 62.5° 三处的衍射峰分别对应 NiO 的(021)、(202)和(220)晶面(PDF. NO. 02-1216)<sup>[7]91</sup>. 19.2° 及 39.0° 两处的包峰为 β-Ni(OH)<sub>2</sub>(PDF. NO. 14-0117)的特征衍射峰<sup>[7]89</sup>. 由以上可见,粉体组成为 NiO、Ni(OH)<sub>2</sub> 以及石墨 3 种晶体共存的复合材料,记为 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片. 谱图中 NiO 和 Ni(OH)<sub>2</sub> 对应的衍射峰强度较弱,可能是二者颗粒尺寸处于纳米尺度,从而引起衍射峰宽化.

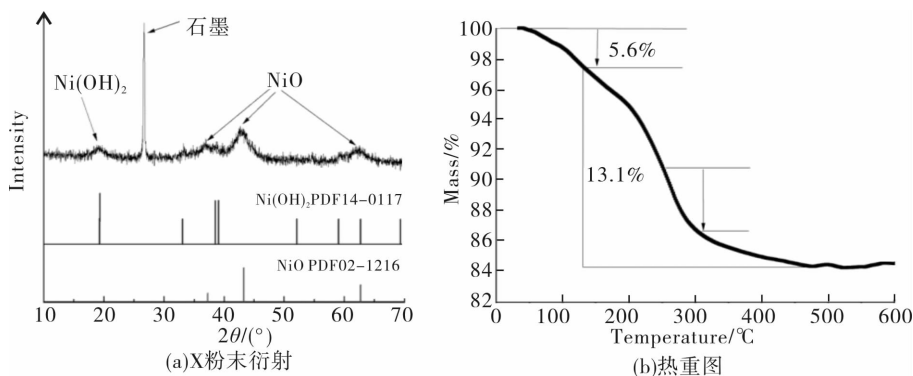


图 1 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片

将复合材料在空气中加热,进行热重分析,结果如图 1(b)所示. 在室温到 120 °C 之间的 5.6% 的失重是材料内水分挥发引起的;从 120 °C 开始,材料中的石墨在空气气氛下开始氧化,随着温度的升高,质量急剧下降,当温度在 250 ~ 290 °C,失重斜率变大,这是材料中的 Ni(OH)<sub>2</sub> 发生热分解造成的<sup>[8]</sup>,该阶段质量损失 13.1% 应该是材料内石墨燃烧以及 Ni(OH)<sub>2</sub> 分解成 NiO 失水等原因共同造成的;随后质量损失变化缓慢,截至 450 °C,质量变化较小.

### 2.2 电镜分析

图 2 为所制备 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料的电镜图片. 扫描电镜(图 2(a))给出所制备黑色粉体微观形貌为似棉絮无规则块状,由图 2(b)的透射电镜图也可以看出,每一块尺寸处于 1 ~ 2

μm,且块体之间无明显团聚. 由放大后的图 2(c)可见,每一个块体内部的微观形貌包括由石墨片层聚集形成的微米束及其内部球形颗粒(图 2(c)中画圈处),该球状黑体应该为 NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 或二者复合体,直径约为 70 nm,周围较透明物质为石墨片,可见在交流电电解过程中,石墨被剥离成几个石墨单层厚度的微米长度的薄片. 高倍透射电镜下得到的图 2(d)中清楚的晶格条纹也证实了 NiO、Ni(OH)<sub>2</sub> 以晶体形式存在,这与 XRD 结论一致.

### 2.3 电化学性能测试与分析

图 3 是 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料做成的电极片分别在 5 mV/s 和 20 mV/s 的扫描速率下测试的循环伏安(CV)曲线,两条曲线都呈现了一组对称的氧化还原峰,表明 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复

合材料的电荷储存机理主要为法拉第赝电容行为,发生的可逆反应见式(1)和(2).

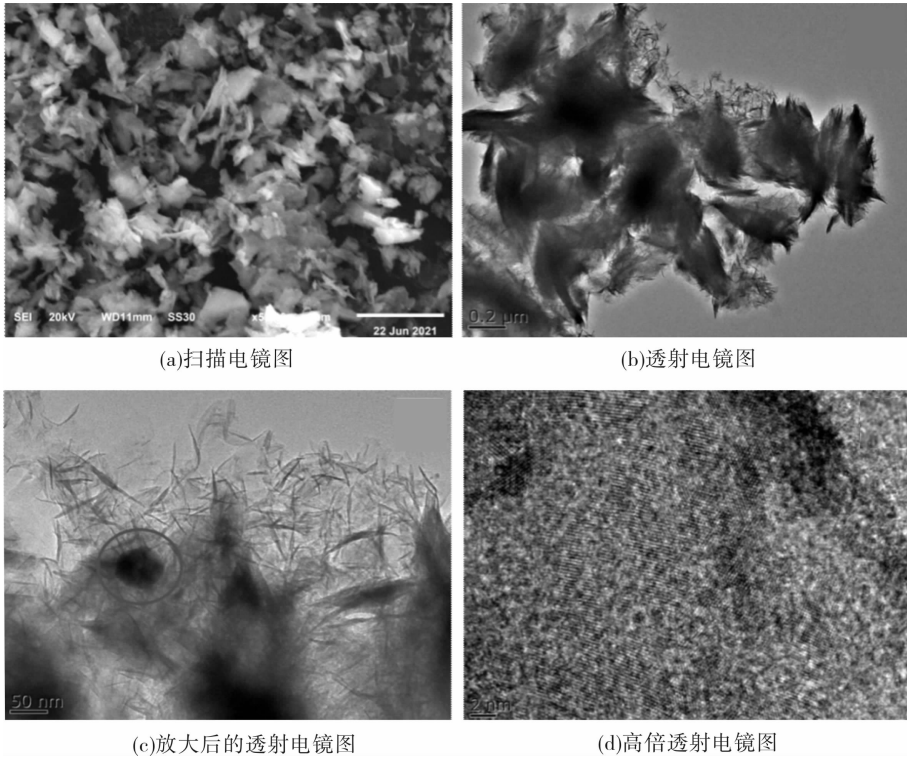
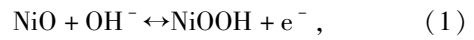


图2 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料

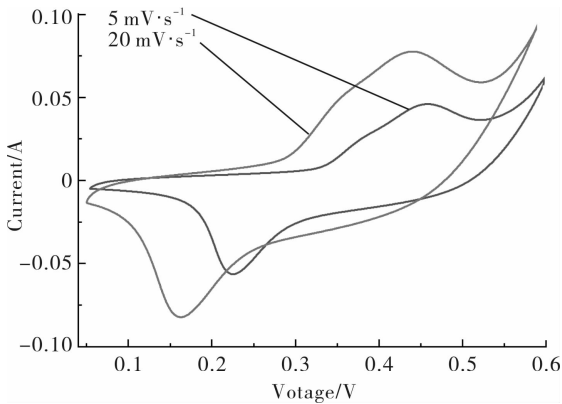


图3 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片作为电极材料的 CV 图

充电过程中  $\text{Ni}^{2+}$  转化为  $\text{Ni}^{3+}$ , 电荷储存在电极中, 放电时则相反, 电极上的电解液离子  $\text{OH}^-$  重新返回到电解液中, 存储的电荷经由外电路释放, 通过  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Ni}^{3+}$  之间的相互转换实现电荷的转移, 在充放电过程中直接存储电荷<sup>[9]</sup>. 当扫描速度增大时, CV 曲线包围的面积也显著增大, 表明该电极材料电容增加; 氧化还原峰位置均向两侧偏移, 表明有电极发生极化<sup>[10]</sup>.

图4为 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片作为电极在电压范围为 0.05 V ~ 0.50 V、不同电流密度下进行恒电流充放电测试. 图4(a)、图4(b)、图4(c)中每

次曲线上的充放电平台进一步证实 CV 的结论, 即 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片电极储能机理为法拉第赝电容行为. 当电流密度分别为 5 A/g、10 A/g 和 20 A/g 时, 其比容量数值分别为 1 765.18 F/g、1 280 F/g 和 1 142 F/g, 随着电流密度增大, 比容量值变化不大, 表明该电极同时具有高比容量和良好的倍率性能. 该优异的性能可以归功于纳米尺度的活性物质 NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 以及作为载体的石墨片层, 二者均有利于离子和电子的快速传输. 图4(d)为 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料电极在 7 A/g 下连续进行 2 000 次充放电表现出的循环稳定性, 经过 2 000 次循环, 该电极的容量保持率为 96%, 比容量为 1 526 F/g. 由于受到石墨片层的隔离或包裹, 活性颗粒 NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 之间不会发生较大的团聚或体积膨胀, 因而该材料表现出较好的循环稳定性.

图5是 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片作为电极材料的交流阻抗谱图, 图5(b)为高频局部放大图. 中频区的半圆弧的直径大小表示电极材料表面的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ ), 其大小影响到整个体系的电子转移速率. 内阻( $R_{\Omega}$ )表示研究电极与参比电极之间的

电阻,从高频区放大图谱可知其内阻( $R_0$ )大小为  $0.611 \Omega$ ,得出电极的体系内阻较小,其电子转移速率比较优良<sup>[11]</sup>. 低频区的斜线部分与离子扩散速率等性能有关,斜率越大,离子扩散速率越大,该

图中斜线部分斜率较高,表明离子在电极材料中扩散电阻较小,应该是石墨片层结构有利于电解液的渗透,便于电解液中  $\text{OH}^-$  的快速传输,使其与活性物质充分快速接触发生电化学反应.

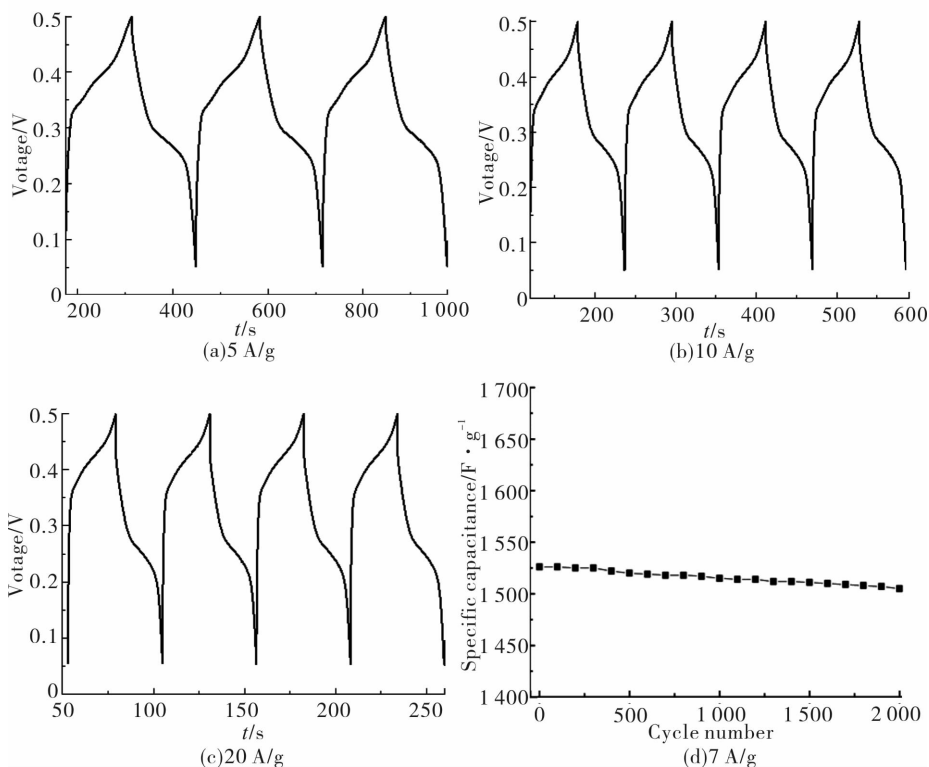


图4 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片材料在不同恒电流密度下的充放电曲线和循环性能

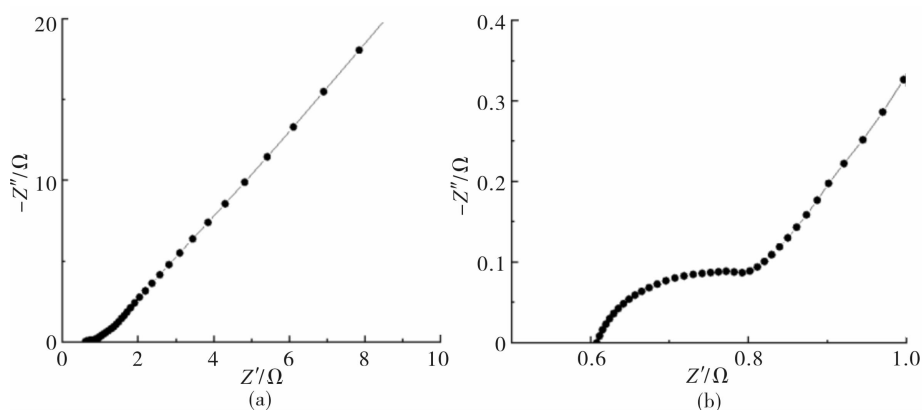


图5 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片作为电极材料的交流阻抗谱图

### 3 结论

首次采用简单经济的交流电电解法制备由纳米颗粒状的 NiO 和 Ni(OH)<sub>2</sub> 与石墨片层三者形成的复合材料. NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 或二者复合体以直径为 70 nm 左右的球形颗粒均匀分散在被交流电剥离的石墨片形成的微米束中. 该 NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨片复合材料不仅具有高的比容量,同时具有优

异的倍率性能,当电流密度为 20 A/g 时,其比容量仍高达 1 142 F/g. 在 7 A/g 电流密度下经过 2 000 次充放电循环,容量保持率为 96%. 该复合材料优异的综合电化学性能归功于该复合材料的结构和组成, NiO 或 Ni(OH)<sub>2</sub> 颗粒尺寸纳米化以及剥离成薄片层的石墨载体,均有利于电子和电解液中  $\text{OH}^-$  的快速传输,保证材料的高比容量和良好的倍率性能. 此外,石墨片层对活性物质  $\text{NiO}^-$  或

Ni(OH)<sub>2</sub> 颗粒的包裹阻止了活性颗粒的团聚和体积膨胀,从而使材料具有较好的循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] 刘旭燕, 陆友才, 王震. 镍基电极材料在超级电容器中的制备与应用[J]. 有色金属材料与工程, 2019(6): 32-40.
- [2] WANG R T, LANG J W, LIU Y H, et al. Ultra-small size-controlled Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles: elucidating the relationship between particle size and electrochemical performance for advanced energy storage devices[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7: 183-188.
- [3] JING M J, WANG C W, JI X B. Ultrafine nickel oxide quantum dots embedded with few-layer exfoliative graphene for an asymmetric supercapacitor: enhanced capacitances by alternating voltage[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298: 241-248.
- [4] YANG J Q, DUAN X C, GUO W, et al. Electrochemical performances investigation of NiS/r-GO composite as electrode material for supercapacitors[J]. Nano Energy, 2014, 5: 74-81.
- [5] CHEN G, GUAN H T, DONG C J, et al. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/nickel oxide composite as electrode materials for supercapacitor[J]. Rare Metal

Materials and Engineering, 2016, 45: 32-37.

- [6] SONG K, LI W T, YANG R, et al. Controlled preparation of Ni(OH)<sub>2</sub>/NiS nanosheet heterostructure as hybrid supercapacitor electrodes for high electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2021, 388: 138663-138666.
- [7] XU J M, MA K Y, CHENG J P. Controllable in situ synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO films on nickel foam as additive-free electrodes for electrochemical capacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 88-94.
- [8] LI C Y, LIU S X. Preparation and characterization of Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO mesoporous nanosheets[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 48: 1012-1016.
- [9] 孙义民, 易荣华, 段纪青, 等. 基于有序结构镍钴双金属氧族化合物纳米阵列/碳泡沫复合材料的柔性不对称超级电容器[J]. 材料导报, 2021(16): 16001-16007.
- [10] 王秋丽, 王嘉博, 宋中凯, 等. 多孔氧化镍薄膜的制备及其超级电容器性能[J]. 应用化学, 2015(11): 1335-1339.
- [11] SONG K, WANG X, LI J, et al. 3D hierarchical CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoOOH nanowire arrays on Ni-sponge for high-performance flexible supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2020, 340: 135892-135987.

(责任编辑:王彦江)

## Preparation and Electrical Property of NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/Graphite Flakes by Alternating Current Electrolysis

SUN Kailian, YANG Wenting, CAO Ting, WANG Xuan, MAO Qianqian

(School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou, Anhui 239000, China)

**Abstract:** NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/graphite sheet composite was prepared by electrolysis with alternating current using nickel strip and graphite rod as two electrodes and sodium hydroxide as electrolyte. The material was characterized by XRD, SEM and TEM, and its electrochemical performance as an electrode of supercapacitor was studied. The results show that NiO and Ni(OH)<sub>2</sub> crystal particles with 70 nm diameter are highly dispersed in graphite flakes. The electrical performance study showed that the composite showed excellent electrochemical comprehensive performance. When the current density was 20 A/g, the specific capacity was as high as 1 142 F/g. After 2 000 charge and discharge cycles, the capacity retention rate was close to 96%. The excellent electrochemistry of the material is attributed to the nanoscale of the active material nickel oxide particles and the fast ion and electron transport provided by the microbeam formed by graphite flakes.

**Key words:** alternating current; electrolysis; NiO-Ni(OH)<sub>2</sub>/graphite sheet; supercapacitor electrode; compound material

