

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2015.01.007

# 氢氧化镍纳米片的制备及其超级电容性能<sup>①</sup>

潘陈玉洁, 郭秋萍, 王黎阳, 杨彩凤, 赵建伟, 秦丽溶

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

**摘要:** 以尿素和氯化镍为原料, 采用水热法制备了泡沫镍载  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极, 利用扫描电镜(SEM)观测了纳米片的形貌, 利用 X-射线衍射(XRD)分析了纳米片的结构, 通过循环伏安和恒流充放电测试了电极的超级电容性能. 检测结果表明: 所制备的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片先构成一种交错连接的线状结构, 再以线的形式均匀而密集地覆盖在泡沫镍的骨架上. 这种特殊结构使得该纳米片电极表现出良好的电容性能, 在电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的情况下, 其面积比电容为  $255 \text{ mF}/\text{cm}^2$ .

**关键词:** 氢氧化镍; 纳米片; 水热法; 超级电容

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5471(2015)1-0034-05

近年来, 由于不可再生资源日益枯竭及其对环境的负面影响越来越突出, 人们对于高容量、高效率、长循环寿命并具有低成本的环保储能装置的需求越来越迫切. 电化学超级电容器因其具有高于电池的功率密度, 高于传统静电电容器的能量密度, 以及 10 万次以上的充放电循环寿命和免维护、可靠性高等特点而备受关注<sup>[1]</sup>. 超级电容器在电动车或混合动力车、电子消费品、移动通讯、大功率电源等领域有广阔的应用空间. 同时, 作为高脉冲电流发生器电源, 超级电容器在航空航天、国防、通信等领域也将发挥重要作用. 因此, 超级电容器被认为是 21 世纪最具有希望的一种新型绿色储能装置, 它的出现填补了传统的静电电容器和化学电源之间的空白, 并以其优越的性能及广阔的应用前景受到了各个国家的重视<sup>[2-3]</sup>.

目前超级电容器的最佳电极材料是贵金属氧化物  $\text{RuO}_2$ , 它具有很高的比容量和良好的电导率, 但其价格十分昂贵<sup>[4]</sup>. 因此, 人们寻找各种方法减少贵金属用量或寻找性能相当而价格低廉的替代材料. 研究发现镍的氢氧化物  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  有着和  $\text{RuO}_2$  相似的性质, 且价格便宜、资源丰富、环境友好, 因此在近几年成为研究的热点<sup>[5-6]</sup>. 传统的超级电容器电极的制备, 通常是将金属氧化物与导电剂和粘结剂混合, 然后压制到导电载体上<sup>[7]</sup>. 采用这种方法制备电极, 由于活性物质颗粒之间的界面电阻和活性物质与集流体之间的接触电阻大, 需用导电剂和粘结剂混合压制电极, 导致活性物质的利用率低<sup>[8-9]</sup>. 本工作以具有三维立体网状结构的泡沫镍集流体为电极基体, 通过水热法在其骨架上直接生长出  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片, 构成具有传质性能好、表面积大、活性高等优点的电化学电容器电极材料, 并通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等方法研究了其电化学电容性能.

① 收稿日期: 2014-04-15

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410635057); 西南大学本科生科技创新基金项目(1318005).

作者简介: 潘陈玉洁(1994-), 女, 四川成都人, 大学本科学士, 主要从事纳米材料的合成及电化学应用研究.

通信作者: 赵建伟, 副教授.

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

氯化镍、盐酸和尿素等试剂均为分析纯, 泡沫镍厚度 1 mm, 规格 300 g/m<sup>2</sup>, 所有的溶液都用超纯水配置. 对于所制备的样品, 采用 X-射线衍射仪(XRD, Pgeneral XD-3)分析了其结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3000)及牛津能谱仪(Oxford Aztec X-ACT)分析了其形貌和组分. 以电化学工作站(上海辰华, CHI660E)测试循环伏安曲线、充放电曲线和电化学阻抗谱, 交流阻抗测量频率范围为 0.1 Hz~100 kHz, 交流信号幅值为±5 mV, 在开路电位下测试.

### 1.2 纳米片阵列的制备

将 48 mg 氯化镍和 75 mg 尿素分别溶解于 10 mL 的去离子水中, 混合均匀后加水至 30 mL, 然后将该混合溶液转移到有盖的反应釜中. 将泡沫镍裁剪成合适大小的长方片, 放入无水乙醇中浸泡并超声清洗 10 min, 去除油污. 之后用去离子水冲洗, 再放入 0.1 mol/L 的稀盐酸中浸泡 10 min, 以去除表面氧化物. 此后用去离子水超声清洗 10 min. 最后, 在干燥箱中恒温 60 °C 干燥泡沫镍 2 h 备用. 将清洗晾干的泡沫镍放入装有混合液的反应釜内, 再将其置于均相反应器中, 设置反应温度为 180 °C, 反应 2 h 后取出, 待反应釜冷却至室温. 取出生长有氢氧化镍的泡沫镍, 放入干燥箱中, 在低温 60 °C 条件下干燥泡沫镍 2 h.

### 1.3 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系, 工作电极为 10 mm×10 mm 的 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片阵列电极(平面几何面积 1 cm<sup>2</sup>, 以此计算电流密度), 对电极为铂片, 参比电极为银/氯化银电极, 电解液为 2 mol/L 的 KOH 溶液. 利用恒流充放电曲线计算比容量:

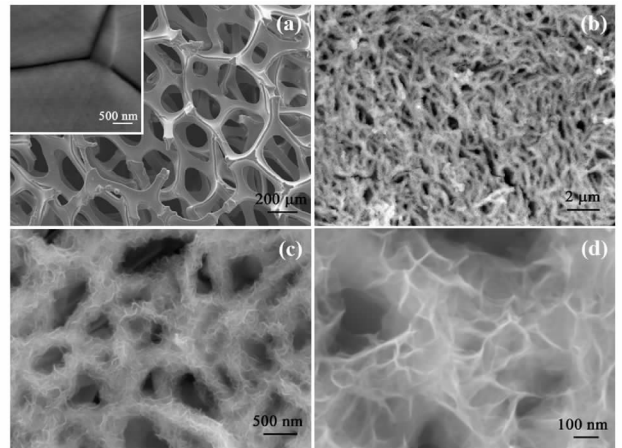
$$C = \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (1)$$

式中:  $C$  为比电容,  $I$  为放电电流(mA),  $\Delta t$  为放电时间(s),  $\Delta V$  为放电电压降(V),  $S$  为电极的平面几何面积(cm<sup>2</sup>).

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米片阵列的表征

使用扫描电镜(SEM)是观察样品形貌最为方便、有效的测试方法, 可以直观地看到样品表面和晶粒的各种形貌特征. 图 1(a)是泡沫镍基底 SEM 照片, 由图 1(a)可以看出, 泡沫镍集流体为多孔网状结构, 孔径分布比较均匀, 可形成对流的通道. 插图所示为泡沫镍的局部放大照片, 可以观察到泡沫镍纤维丝表面光滑, 无杂质和附着物. 经过水热法生长 Ni(OH)<sub>2</sub> 后的 SEM 照片如图 1(b)所示, 可以发现, 此时 Ni(OH)<sub>2</sub> 呈交错连接的线状生长在泡沫镍的骨架上, 均匀、密集的覆盖了泡沫镍的所有骨架. 进一步放大图片后(图 1(c)和 1(d))可以清晰地看出, 低倍数下观察到的“线”都有着更为精细的结构, 都是由蓬松的网格交错式的小叶片组成, 这些小叶片的厚度极小, 约为 5 nm, 它们之间又相互支撑, 形成非常稳定的孔道结构. 又由于泡沫镍本身也具有三维开放网络结构, 使得所合成的 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片电极具很大的比表面, 将能够提高电化学活性尤其是倍率充放电性能.



(a) 为泡沫镍的扫描电镜图, 插图是局部放大图;  
(b), (c) 和 (d) 为不同放大倍数下生长在泡沫镍上的  
Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片的扫描电镜图.

图 1 样品的扫描电镜图

利用 X-射线衍射仪(XRD)对泡沫镍上生长的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片进行了物相结构分析,结果见图 2. 从图 2 中可以看到:有两个非常强的衍射峰分别位于  $44.5^\circ$  和  $51.8^\circ$  处,对应于泡沫镍基体金属镍的衍射峰. 通过扫描电镜的形貌表征知道,水热法生长的纳米片是厚度极薄的一层呈薄膜状覆盖于泡沫镍上,而且纳米片本身也非常薄,所以在 XRD 图上仅显示为几处很弱的峰,如  $33.2^\circ$  和  $59.3^\circ$  处的衍射峰与 JCPDS-73-1520 的标准峰一致,证明所得产物主要确为六方结构的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片的生长过程如下:首先,在反应初始阶段,溶液中有很多  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  晶核,随着晶核的不断增多,在泡沫镍表面形成了一层致密的薄膜;其次,随着反应的进行,晶核继续增长,由于该晶核特有的片层结构,核心生长出较多的纳米片;最后,各纳米片中存在大量的层间水,纳米片之间由于发生定向的氢键作用而交错生长,得到特定纳米结构的片状多孔结构.

## 2.2 电化学电容性能

图 3 是本研究所制备的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  在 2 mol/L 的 KOH 溶液中,在不同扫描速率(从内到外分别为:5, 10, 20, 50 mV/s)下的循环伏安(CV)曲线. 从循环伏安曲线的形状来看,它与平板电容器的循环伏安曲线形状明显不同,平板电容器的循环伏安曲线为闭合的矩形<sup>[9]</sup>,而该电极的循环伏安曲线存在对应的电流峰,所以该电极所产生的 CV 曲线为有氧化还原反应产生的赝电流峰. 图 3 中呈现出明显的氧化峰和还原峰,随着扫描速度的增大,对应氧化峰和还原峰的面积都在增大,而且两者的面积几乎相等,这说明氢氧化镍电极有着良好的准可逆性. 当扫描方向反向时,电流几乎在瞬间反向,即在电位范围  $0\sim 0.5$  V 内,氢氧化镍电极具有法拉第准电容特性. 同时可以看出,随着扫描速度的增大,还原峰电位随扫描速度的增大左移,氧化峰电位随扫描速度的增大右移,导致峰电位差增大. 这是因为在大扫描速度下,研究电极上的活性物质发生电化学极化且电解液发生浓差极化,使研究电极上的活性物质的利用率降低. 因此制备所得的氢氧化镍电极在低扫描速度下表现出良好的电容性能,研究电极的氧化还原可逆性好.

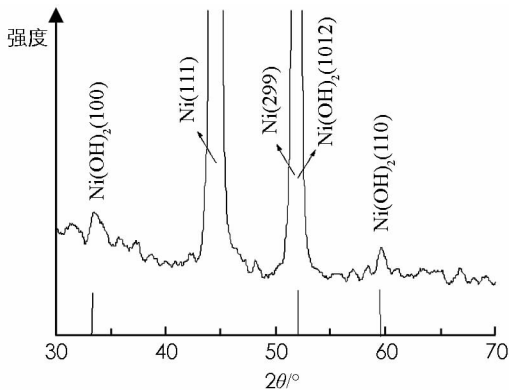


图 2  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片的 X-射线衍射图

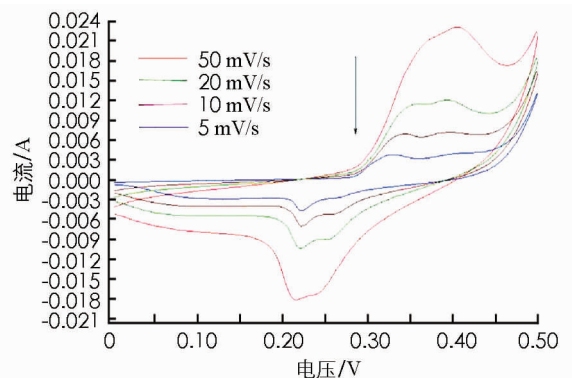
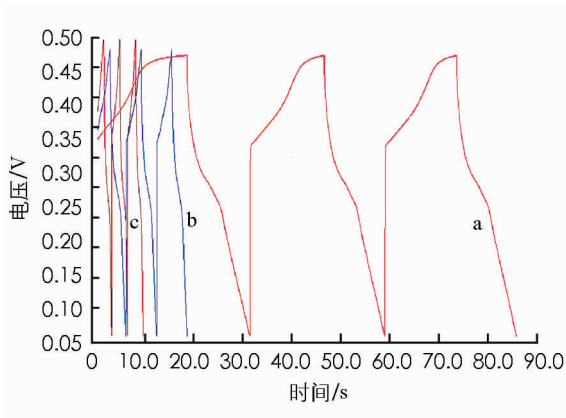


图 3 不同扫速下  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极在 KOH 溶液中的循环伏安曲线

图 4 为泡沫镍载  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极在不同电流密度下的充放电曲线,由图 4 可知,在充放电过程中,电压与时间不呈直线关系,而是存在类似于电池充放电时的平台,表明电容主要来源于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的氧化还原反应. 根据放电曲线按公式(1)可计算得到放电电流密度为 10(曲线 a), 20(曲线 b), 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ (曲线 c)时,电极的面积比电容分别为 255, 125, 94  $\text{mF}/\text{cm}^2$ . 显然,随着放电电流的增大,材料的比容量有了明显的降低,这是因为在氧化还原过程中,质子交换是在电极内部的电解液中进行的,而且质子交换的过程又很慢,大的放电电流会导致氧化还原过程中电极内部的电解液中的质子的耗损或过饱和,这些又都会导致离子电阻系数的增加从而使整个体系的比容量降低. 但总的来看,本研究的结果优于近期 WANG 等人<sup>[10]</sup>报道的在泡沫镍上合成了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线阵列,测试得到的结果显示当放电电流密度为 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时,其面积比电容为 137  $\text{mF}/\text{cm}^2$ . 另外本研究的结果也优于 KIM 等人<sup>[11]</sup>报道的  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$  纳米管阵列的比电容值(当放电电流密度为 0.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时,比电容为 2.9  $\text{mF}/\text{cm}^2$ ). 我们认为泡沫镍载  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米

片电极之所以表现出较高比容量应该与其特殊的结构有关, 首先, 泡沫镍集流体具有三维立体开放网络结构, 因而电极具有大的活性面积, 同时电解液可以渗透到骨架内纳米片之间, 有利于电解质与电活性物质的充分接触, 活性物质的利用率高<sup>[12]</sup>; 其次, 通过形貌观察可以发现所合成的纳米片厚度极薄, 又形成网格交错式的空间排列并均匀分布于整个泡沫镍上, 这种材料本身就具有极大的比表面积用以进行法拉第电化学反应, 实现更多的离子吸附在材料表面并进行质子的嵌入和抽出, 获得高的比电容; 最后, 所制备的纳米片材料以均匀薄层的形式紧贴在金属镍集流体表面, 有利于材料和集流体的电接触, 促进电荷的传输, 使更多的材料为提高电容做出贡献。

为了研究所制备的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极长期使用的稳定性, 采用循环伏安法进行了 100 个周期的循环扫描, 结果见图 5。从图 5 中可以观察到, 随着循环次数的增加, 比电容略有下降, 在 70 次循环之前相对下降稍快一些, 比电容降到了原来的 85.1%, 而 70 次循环之后电容数值趋于稳定, 100 次循环后变为最初时电容的 84.5%, 这表明本研究制备的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极具有较好的循环稳定性。对于比电容随循环次数的增加而下降的现象, 主要可归因于多次的充放电过程导致了材料结构或微观结构的改变, 另外  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片也可能会发生极少量的脱落, 使电极活性物质减少, 造成比电容随之有所下降。



曲线 a: 10 mA/cm<sup>2</sup>、曲线 b: 20 mA/cm<sup>2</sup>、曲线 c: 30 mA/cm<sup>2</sup>。

图 4 不同电流密度下  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极的恒流充放电测试曲线图

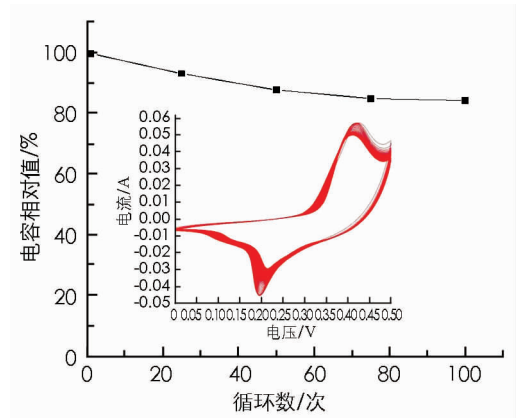


图 5  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片电极的相对比电容随循环次数的变化关系, 插图原始曲线

### 3 结 论

本文采用水热法制备了泡沫镍载氢氧化镍纳米片状电极材料; 循环伏安测定氢氧化镍电极在低扫描速度下表现出良好的电容性能, 在电位范围 0~0.5 V 内, 氢氧化镍电极具有法拉第准电容特性; 放电电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 电极比电容分别为 255 mF/cm<sup>2</sup>, 同时还具有较好的循环稳定性。除电化学电容性能外, 我们制备的材料还有望应用于生物传感等其他领域。

#### 参考文献:

- [1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797-828.
- [2] 谢金龙, 李艳霞, 初振明, 等. 超级电容器储能材料的研究进展 [J]. 材料导报 A, 2012, 26(8): 14-18.
- [3] ZHI M, XIANG C, LI J, et al. Nanostructured Carbon-Metal Oxide Composite Electrodes for Supercapacitors; a Review [J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 72-88.
- [4] CHANDRA A. Supercapacitors: An Alternate Technology for Energy Storage [J]. Proc Natl Acad Sci Sect A, 2012, 82(1): 79-90.
- [5] 张 熊, 马衍伟. 电化学超级电容器电极材料的研究进展 [J]. 物理, 2011, 40(10): 656-663.

- [6] VANGARI M, PRYOR T, JIANG L. Supercapacitors; Review of Materials and Fabrication Methods [J]. *J Energy Eng*, 2013, 139(2): 72–79.
- [7] ZHAO D, WANG Y, ZHANG Y. High-Performance Li-ion Batteries and Supercapacitors Based on Prospective 1-D Nanomaterials [J]. *Nano-Micro Lett*, 2011, 3(1): 62–71.
- [8] SHI S, XU C, YANG C, et al. Flexible Supercapacitors [J]. *Particuology*, 2013, 11(4): 371–377.
- [9] 徐 暘, 刘新伟, 翟婧如, 等. 泡沫镍载  $\text{Co}(\text{OH})_2$  纳米线的电化学电容性能 [J]. *化学学报*, 2012, 70(4): 372–376.
- [10] WANG Q, WANG X, LIU B, et al.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanowire Arrays Supported on Ni Foam for High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(7): 2468–2473.
- [11] KIM J H, ZHU K, YAN Y F, et al. Microstructure and Pseudocapacitive Properties of Electrodes Constructed of Oriented  $\text{NiO-TiO}_2$  Nanotube Arrays [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(10): 4099–4104.
- [12] 木 繁, 赵建伟, 秦丽溶, 等. 基于四针状  $\text{ZnO}$  纳米结构的高灵敏过氧化氢生物传感器 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2012, 34(9): 38–42.

## On Preparation and Supercapacitive Performance of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanoflakes

PAN-CHEN Yu-jie, GUO Qiu-ping, WANG Li-yang,  
YANG Cai-feng, ZHAO Jian-wei, QIN Li-rong

*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*

**Abstract:** The electrode of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoflakes standing on nickel foam has been prepared in hydrothermal method. Its morphology has been examined by scanning electron microscopy (SEM), the phase structure of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  has been analyzed by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), and the electrochemical capacitance of the electrode been investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge test. The results show that  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoflakes grow on and densely cover the nickel foam substrate. The Ni foam/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoflakes electrode has a high specific capacitance of 255  $\text{mF/cm}$ .

**Key words:** nickel hydroxide; nanoflakes; hydrothermal method; supercapacitor

责任编辑 潘春燕