双氧水水热处理泡沫镍制备 $Ni(OH)_2$ 自集流超级电容器电极材料

葛梦琪，张洁，徐静，雷惊雷，李凌杰

（重庆大学 化学化工学院，重庆 400044）

摘 要：目的 寻找一种简便、价廉、对环境友好的方法制备具有高比容、长寿命的 $Ni(OH)_2$ 自集流超级电容器电极材料。**方法** 采用水热法(15%(质量分数)的 H_2O_2 溶液，180 ℃，24 h)直接在泡沫镍集流体上原位生长 $Ni(OH)_2$，并对其形貌、组成以及电化学性能进行研究。**结果** 通过双氧水水热处理，可以在泡沫镍集流体上原位生长出边长 400～600 nm、厚度约 200 nm 的 $Ni(OH)_2$ 六边形片，此为六方晶的 β-$Ni(OH)_2$。该电极材料在 2 mol/L KOH 溶液中的最高比容为 2534 F/g(扫速 1 mV/s)，且循环 1000 圈后，比容值仍保持在 91% 以上(扫速为 50 mV/s)。**结论** 该制备方法简单价廉，对环境友好，制得的电极材料具有自支撑、自集流的特点，且具有优异的电化学性能和良好的循环稳定性。

关键词： 氢氧化镍；水热法；原位制备；超级电容器

中图分类号： TQ138.1；TM53 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)01-0047-04

In-situ Fabrication of Self-collected $Ni(OH)_2$ Supercapacitor Electrode Materials by Hydrothermal Treatment of Ni Foam in H_2O_2 Solution

GE Meng-qi, *ZHANG Jie*, *XU Jing*, *LEI Jing-lei*, *LI Ling-jie*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: Objective To in-situ fabricate self-collected $Ni(OH)_2$ supercapacitor electrode materials with excellent capacitance and good cycle stability by a facile, cost-effective and green method. **Methods** The hydrothermal treatment of Ni foam was performed in a 15wt.% H_2O_2 solution at 180 ℃ for 24 h to in-situ fabricate $Ni(OH)_2$. The morphologies, phase composition and electrochemical performance of the as-prepared $Ni(OH)_2$ electrode material were characterized. **Results** The β-$Ni(OH)_2$ hexagonal platelets with the side lengths of 400～600 nm and the thickness of ~200 nm were obliquely laid on the Ni foam at high densities. The electrode demonstrated excellent capacitance (2534 F/g at a scan rate of 1 mV/s) and good cycling stability (91% ca-

收稿日期： 2014-12-22；**修订日期：** 2015-01-04

Received: 2014-12-22; **Revised**: 2015-01-04

基金项目： 重庆市科技攻关计划重点项目（CSTC2011AB4056）；中央高校基本科研业务费资助项目（CDJZR13225501，CDJZR14228801，CDJXS12221102）

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of CQ (CSTC2011AB4056) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (CDJZR13225501, CDJZR14228801, CDJXS12221102)

作者简介： 葛梦琪(1991—)，女，湖北人，硕士研究生，主要从事能源材料、表面处理等方面的研究。

Biography: GE Meng-qi(1991—), Female, from Hubei, Master student, Research focus: energy materials and surface treatment.

通讯作者： 李凌杰(1974—)，女，河北人，教授，博士生导师，主要从事金属腐蚀、表面处理及能源材料等方面的研究。

Corresponding author: LI Ling-jie (1974—), Female, from Hebei, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: metal corrosion, surface treatments and energy materials.

pacitance retention after 1000 cycles at a scan rate of 50 mV/s) in 2 mol/L KOH aqueous solution. **Conclusion** The fabrication method developed here was facile, cost-effective and green. The as-prepared binder-free, self-collected electrode material exhibited remarkable electrochemical performance with high specific capacity and good cycling stability.

KEY WORDS: $Ni(OH)_2$; hydrothermal method; in-situ fabrication; supercapacitor

超级电容器[1],又被称为电化学电容器,具有可快速循环充放电、功率高、寿命长等优点,在移动电话、计算机和电动汽车的混合电源等诸多领域都有广泛应用[2—7]。目前,超级电容器的研究主要集中于开发具有高比容量的活性材料。$Ni(OH)_2$ 由于环境友好、价廉、来源丰富等优点,成为一种非常具有应用前景的新型赝电容电极材料,近年来在超级电容器领域受到了广泛关注[2—4,8—9]。目前 $Ni(OH)_2$ 电极材料的制备主要通过两种方式实现:一种是将 $Ni(OH)_2$ 制备成纳米粉体,与导电剂、粘结剂混合后,压制于集流体上,制成电极[5,10—11];另一种是以薄膜的形式,直接将 $Ni(OH)_2$ 负载在集流体上作为电极使用[12—13]。前一种制备方法不仅工艺复杂,而且由于粘结剂的添加,导致内阻大,比容低;后一种方法制备的电极材料,活性物质与集流体之间的结合力弱,导致组装的超级电容器循环寿命较短。由此可见,如果能采用合适的方法直接在集流体上原位生长 $Ni(OH)_2$ 活性物质,从而制备自支撑、自集流且电化学性能和循环稳定性优良的超级电容器电极材料,对于解决目前 $Ni(OH)_2$ 电极材料存在的问题具有重要意义。

文中通过双氧水水热处理泡沫镍,直接在泡沫镍集流体上原位生长 $Ni(OH)_2$ 活性物质,并对其形貌、组成、电化学性能等进行了表征和研究。

1 实验

1.1 材料制备

剪取 2.0 cm×6.0 cm 的泡沫镍(纯度 99.99%,厚 1.0 mm,孔径为 110PPI)作为水热原材料,依次在三级水、无水乙醇、丙酮及一级水中超声清洗 10 min,在 60 ℃条件下真空干燥 12 h,得到干燥样品。

将洁净的泡沫镍放入盛有 30 mL 15%(质量分数) H_2O_2 溶液的反应釜中超声 10 min,使溶液充分润湿泡沫镍,然后在 180 ℃水热 24 h。待反应釜自然冷却到室温后,取出样品,用三级水清洗,在 60 ℃真空干燥 12 h,即获得 $Ni(OH)_2$ 为活性物质的自集流电极材料。

1.2 材料表征及性能测试

使用 Zeiss Auriga 聚焦离子/电子双束扫描电镜(FIB-SEM)以及 Zeiss LIBRA 200 透射电镜(TEM)对材料进行形貌表征。使用 X′pert PRO X 射线衍射仪(XRD)对材料进行相组成分析,条件为:Cu 靶,Kα 线,扫描范围 20°~80°。

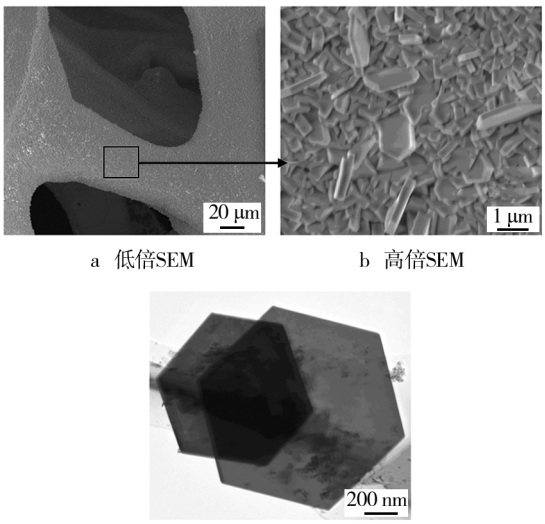
电化学测试使用 PGSTAT302N AUTOLAB 电化学工作站。采用传统的三电极体系:制备的电极材料作为工作电极,3 cm×3 cm 铂片作为对电极,Hg/HgO 电极作为参比电极。电解液为 2 mol/L KOH 溶液。循环伏安(CV)测试的电压窗口为 0~0.8 V,扫速分别为 1,2,5,10,25 mV/s;恒电流充放电测试电压窗口为 0~0.6 V,电流密度分别为 0.5,1,2,5,10 A/g;循环稳定性测试的扫速为 50 mV/s,循环次数为 1000 圈;阻抗(EIS)测试的振幅为 5 mV,频率范围为 10^{-2} ~ 10^5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 形貌及组成

图 1 为泡沫镍水热后的微观形貌照片。如图 1a 所示,泡沫镍支架比较粗糙,说明水热过程中有物质在泡沫镍表面原位生长。由图 1b 可见,新生成的物质为规则六边形片,厚度约为 200 nm,竖直排列在泡沫镍表面,这种排列方式能够降低接触电阻,提高电解液与电极之间的电荷转移速率,有利于提高材料的电化学性能[14]。为了更清楚直观地确定六边形片的尺寸,进行了 TEM 分析,如图 1c 所示,水热过程中生长的六边形片边长为 400~600 nm。

图 2 为泡沫镍水热后的 XRD 分析结果。除了泡沫镍基底的衍射峰(JCPDS No. 04-0850)外,在 2θ 为 19.6°,33.4°,38.8°,52.2°,59.2°,62.7°处出现了新的衍射峰。将这些衍射峰与六方晶型 β-$Ni(OH)_2$ 的标准谱图(JCPDS No. 14-0117)对照,峰位吻合,由此可以确定,水热过程中生长的六边形片为六方晶型 β-$Ni(OH)_2$,各衍射峰分别对应于 β-$Ni(OH)_2$ 的(001),(100),(101),(012),(110),(111)晶面。



a 低倍SEM　　b 高倍SEM

c TEM

图 1　电极材料的形貌

Fig. 1 Morphologies of as-prepared electrode material

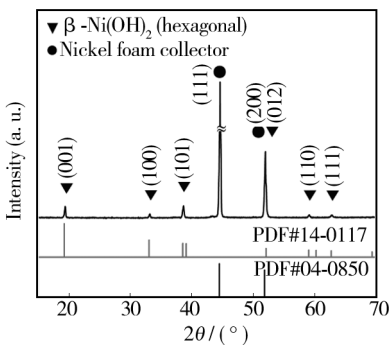


图 2　电极材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared electrode material

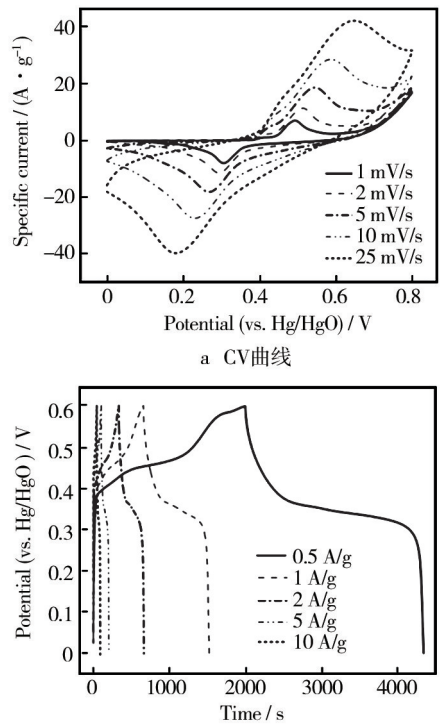
2.2　电化学性能

图 3a 是水热制备的 $Ni(OH)_2$ 电极材料在不同扫速下的循环伏安曲线,这些曲线均有一对氧化还原峰,对应的法拉第反应如下[14—16]:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiO(OH) + H_2O + e$$

随着扫速的增加,峰电流逐渐增大,阳极峰位略微正移,而阴极峰位略微负移,但 CV 曲线的形状并未发生明显变化。经过计算[14,16—17],扫速为 1,2,5,10,25 mV/s 时的 $Ni(OH)_2$ 活性物质的比容值分别为 2534,1884,1295,1082,692 F/g。

为了进一步研究制备的电极材料的电化学性能,还进行了恒电流充放电测试,图 3b 是该电极材料在不同电流密度下的充放电曲线。经过计算[14,16—17],电流密度为 0.5,1,2,5,10 A/g 时的 $Ni(OH)_2$ 活性物质的比容值分别为 1934,1422,1086,833,740 F/g。



a CV曲线

b 恒流充放电曲线

图 3　电极材料的电化学测试结果

Fig. 3 Electrochemical performance of as-prepared electrode material

循环稳定性是评价超级电容器电极材料性能的一个重要指标。图 4 是制备的电极材料在 50 mV/s 扫速下循环 1000 圈的结果。可以看到,在开始阶段,比容值随着循环次数的增加而逐渐增加,这是由于循环测试过程中,电解液逐渐渗透到 $Ni(OH)_2$ 六边形片之间,从而使电极材料充分活化。随着循环次数的进一步增加,比容值稍有降低,循环 1000 圈后,比容保持率为 91%,说明该电极材料具有较好的循环稳定性。

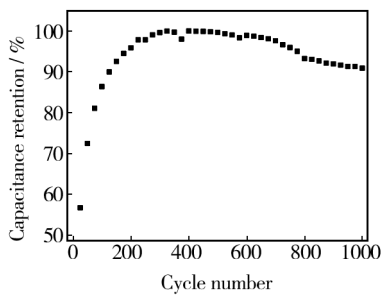


图 4　电极材料的循环稳定性测试结果

Fig. 4 Cycle stability of as-prepared electrode material at a scan rate of 50 mV/s for 1000 cycles

图 5 为制备的电极材料的阻抗图谱。经过拟

合[14,16—17]，可以得到等效串联电阻 R_s 约为 0.24 Ω，说明活性物质自身电阻、电解液电阻以及接触电阻的总电阻值很小，材料具有很好的导电性；电荷传递电阻 R_{ct} 约为 0.02 Ω，说明 $Ni(OH)_2$ 活性物质在参与电化学反应时的电荷传递阻力非常小，有利于反应的进行。

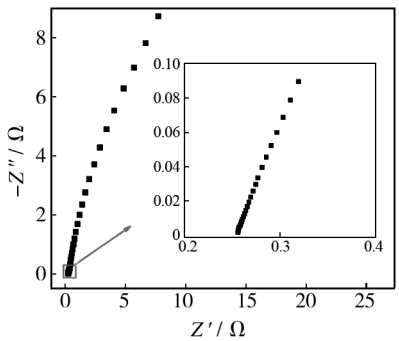


图 5 电极材料的阻抗测试结果

Fig. 5 EIS spectrum of as-prepared electrode material

3 结论

1）采用简单价廉、对环境友好的双氧水水热法处理泡沫镍，可以在泡沫镍集流体上原位生长出边长为 400 ~ 600 nm、厚度约为 200 nm 的六方晶型 β-$Ni(OH)_2$ 六边形片，作为自支撑、自集流的 $Ni(OH)_2$ 超级电容器电极材料。

2）该电极材料具有优异的比容性能以及良好的循环稳定性：在 2 mol/L KOH 溶液中的最高比容为 2534 F/g（扫速为 1 mV/s），且循环 1000 圈后，比容值仍保持在 91% 以上（扫速为 50 mV/s）。

参考文献

[1] CONWAY B E. Electrochemical Supercapacitors[M]. New York: Kluwer Academic/Plunum, 1999.

[2] 卢亚骏，王浩然，顾煜，等. 水热合成 α-$Ni(OH)_2$ 纳米线的形成机理研究[J]. 化学学报，2012，70(16)：1731—1736.
LU Ya-jun, WANG Hao-ran, GU Yu, et al. Studies on the Growth Mechanism of Hydrothermal Synthesis of α-$Ni(OH)_2$ Nanowires[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(16): 1731—1736.

[3] 陶菲菲，鲁金萍，郎雷鸣，等. 氢氧化镍微米棒的合成和表征[J]. 无机化学学报，2009，25(2)：296—300.
TAO Fei-fei, LU Jin-ping, LANG Lei-ming, et al. Fabrication and Characterization of Nickel Hydroxide Microrods [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(2): 296—300.

[4] 庞旭，马正青，左列，等. 超级电容器金属氧化物电极材料研究进展[J]. 表面技术，2009，38(3)：77—79.
PANG Xu, MA Zheng-qing, ZUO Lie, et al. Progress of Research on Mental Oxide Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 77—79.

[5] WANG Yan, GAI Shi-li, LI Chun-xia, et al. Controlled Synthesis and Enhanced Supercapacitor Performance of Uniform Pompon-like $Ni(OH)_2$ Hollow Microspheres[J]. Electrochimica Acta, 2013, 90(3): 673—681.

[6] 龚良玉，康武魁，吴锦淑，等. 超声法合成花状 $Ni(OH)_2$ 微球及其电容特性分析的实验设计[J]. 应用化工，2014，43(5)：839—846.
GONG Liang-yu, KANG Wu-kui, WU Jin-shu, et al. Ultrasonic Synthesis of $Ni(OH)_2$ Flower-like Microspheres and Their Capacitive Performance Analysis of Experimental Design [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(5): 839—846.

[7] WU Mao-sung, WANG Min-jyle, JOW Jiin-jiang. Fabrication of Porous Nickel Oxide Film with Open Macropores by Electrophoresis and Electrodeposition for Electrochemical Capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(12): 3950—3955.

[8] WU Li-chen, CHEN Yue-jiao, MAO Ming-lei, et al. Facile Synthesis of Spike-piece-structured $Ni(OH)_2$ Interlayer Nanoplates on Nickel Foam as Advanced Pseudocapacitive Materials for Energy Storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(7): 5168—5174.

[9] YANG Shu-bin, WU Xi-lin, CHEN Chang-lun, et al. Spherical a-$Ni(OH)_2$ Nanoarchitecture Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials[J]. Chemical Communication, 2012, 4(22): 2773—2775.

[10] 舒畅，陈野，张春霞，等. 水热法制备 $Ni(OH)_2$ 及其超级电容性能[J]. 电源技术，2007，31(7)：534—537.
SHU Chang, CHEN Ye, ZHANG Chun-xia, et al. Preparation and Supercapacitor Properties of $Ni(OH)_2$ by Hydrothermal Method[J]. Chinese Journal of Power Source, 2007, 31(7): 534—537.

[11] 王涛，何建平，张传香，等. 有序介孔 C/NiO 复合材料的合成及其电化学性能[J]. 物理化学学报，2008，24(12)：2314—2320.
WANG Tao, HE Jian-ping, ZHANG Chuan-xiang, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Ordered Mesoporous C/NiO Composites[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(12): 2314—2320.

[12] 孙海峰，蒋文全，于丽敏，等. 钴掺杂纳米花瓣状氢氧化镍的制备及其电化学性能研究[J]. 材料导报，2011，25(4)：49—52.

（下转第 63 页）

[9] SHAO Y Y, YIN G P, WANG J J, et al. Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153: A1093—A1096.

[10] RYU J K, PARK C B. Synthesis of Diphenylalanine/Polyaniline Core/Shell Conducting Nanowires by Peptide Self-assembly [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48: 4820—4823.

[11] CHEN R J, ZHANG Y G, WANG D W, et al. A Self-healing Oxygen-evolving Catalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 3838—3939.

[12] KANGASNIEMI K H, CONDIT D A, JARVI T D, et al. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151: E125—E132.

[13] SHAO M H, LIU P, ZHANG J L, et al. Origin of Enhanced Activity in Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111: 6772—6775.

[14] XIN H L, ADAM H, SULJO L. Predictive Structure Reactivity Models for Rapid Screening of Pt-based Multimetallic Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction [J]. ACS Catalysis, 2012, 2: 12—16.

[15] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFER K J J, et al. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45: 2897—2901.

[16] LI L, WEI Z D, ZHANG Y, et al. DFT Study of Difference Caused by Catalyst Supports in Pt and Pd Catalysis of Oxygen Reduction Reaction[J]. Science in China Series B—Chemistry, 2009, 52: 571—578.

(上接第 50 页)

SUN Hai-feng, JIANG Wen-quan, YU Li-min, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Petal-shaped Nickel Hydroxide with Cobalt Doping[J]. Materials Review, 2011, 25(4): 49—52.

[13] CHEN Yue-jiao, QU Bai-hua, HU Ling-ling, et al. High-performance Supercapacitor and Lithium-ion Battery Based on 3D Hierarchical NH_4F-induced Nickel Cobaltate Nanosheet-Nanowire Cluster Arrays as Selfsupported Electrodes[J]. Nanoscale, 2013, 5(20): 9812—9820.

[14] LI Ling-jie, XU Jing, LEI Jing-lei, et al. A One-step, Cost-effective Green Method to in situ Fabricate $Ni(OH)_2$ Hexagonal Platelets on Ni Foam as Binder-free Supercapacitor Electrode Materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8): 3260—3268.

[15] HU Guang-xia, LI Chun-xiang, GONG Hao. Capacitance Decay of Nanoporous Nickel Hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(19): 6977—6981.

[16] CAI Feng-shi, ZHANG Guo-ying, CHEN Jun. $Ni(OH)_2$ Tubes with Mesoscale Dimensions as Positive-Electrode Materials of Alkaline Rechargeable Batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(32): 4212—4216.

[17] LU Xi-hong, HUANG Xi, XIE Shi-lei, et al. Controllable Synthesis of Porous Nickel-Cobalt Oxide Nanosheets for Supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13357—13364.

(上接第 55 页)

[19] 李方芳,赵灵智. 石墨烯的制备及其在锂电池负极材料中的应用[J]. 电源技术,2013,137(6):1062—1064.
LI Fang-fang, ZHAO Ling-zhi. Preparation of Graphene and Its Application in Anode Material of Lithium-ion Battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2013, 137(6): 1062—1064.

[20] 钟轶良,莫再勇,杨莉君,等. 改性石墨烯用作燃料电池阴极催化剂[J]. 化学进展,2013,25(5):717—725.
ZHONG Yi-liang, MO Zai-yong, YANG Li-jun, et al. Application of Modified Graphene for Cathode Catalysts in Fuel Cells[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(5): 717—725.

[21] 寇宗魁,何大平,木士春. 氧化石墨烯还原方法研究进展[J]. 炭素技术,2013,32(5):29—36.
KOU Zong-kui, HE Da-ping, MU Shi-chun. New Advances on Reduction Solutions of Graphene Oxides [J]. Carbon Techniques, 2013, 32(5): 29—36.

[22] ZHAO Y. A Versatile, Ultralight, Nitrogen-doped Graphene Framework[J]. Angewandte Chemie, 2012, 124: 11533—11537.

[23] WANG Y G, LI H Q, XIA Y Y. Ordered Whisker-like Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance [J]. Advanced Materials, 2006, 18: 2619—2623.

[24] WEN Z. Crumpled Nitrogen-doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-performance Supercapacitor [J]. Adv Mater, 2012, 24: 5610—5616.