

氧化镍包覆石墨的制备及其超级电容性能研究

罗贤盛, 王哲, 覃家升, 余国贤*

(江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要: 碳基电极材料和过渡金属氧化物材料作为超级电容器的常见电极材料在性能上各有千秋, 以石墨为基体, 采用溶胶凝胶法将金属NiO包覆在石墨表面形成新的电容电极复合材料。采用N₂吸附脱附分析仪、X射线衍射仪、电化学工作站和充放电测试仪表征石墨及NiO包覆石墨的结构和电化学性能。实验结果表明: NiO包覆有效提升了石墨基体材料的组织结构和电化学性能。材料比表面积显著增加, 孔容也随之增大; NiO包覆表现出明显的赝电容特征, NiO包覆石墨在0.2 A/g首次放电比容量为203.13 F/g, 在5 A/g的电流密度下放电比容量达到130.45 F/g, 石墨的放电比容量为90.02 F/g, NiO包覆后石墨的比容量提升了45%。石墨和NiO包覆层具有协同作用, NiO包覆降低了石墨的阻抗, 并提升了循环性能。

关键词: 超级电容器; 石墨; 溶胶凝胶法; NiO包覆; 电化学性能

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 1673-0143(2018)06-0493-06

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2018.06.002

Preparation of Graphite Coated with Nickel Oxide and Its Supercapacitor Performance

LUO Xiansheng, WANG Zhe, QIN Jiasheng, YU Guoxian*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: Carbon-based electrode materials and transition metal oxide materials have their properties as the common electrode materials for supercapacitors. In this paper, graphite was used as the matrix, and metal nickel oxide was coated on the graphite surface with a sol-gel method to form a new capacitor electrode composite. The structure and electrochemical properties of graphite and graphite coated with nickel oxide were characterized by N₂ adsorption-desorption analyzer, X-ray diffractometer, electrochemical workstation, and charging and discharging tester. The experimental results showed that the nickel oxide coating could effectively improve the microstructure and electrochemical properties of the graphite matrix. The specific surface area of the material significantly increased, and the pore volume also increased. The nickel oxide coating exhibited obvious characteristics of tantalum capacitance. In the first discharge, the specific capacity of graphite coated with nickel oxide at the current density of 0.2 A/g was 203.13 F/g. At the current density of 5 A/g, the discharging specific capacity of graphite coated with nickel oxide was 130.45 F/g, and graphite was only 90.02 F/g, and the specific capacity of graphite after nickel oxide coating increased by 45%. There is a synergistic effect between the graphite and nickel oxide coating, and the nickel oxide coating can reduce the impedance of the graphite and improve the cycle performance.

收稿日期: 2018-08-31

基金项目: 江汉大学研究生科研创新基金资助项目(001-2016-13)

作者简介: 罗贤盛(1993—), 男, 硕士生, 研究方向: 锂硫电池正极材料、固态电解质。

*通讯作者: 余国贤(1971—), 男, 教授, 研究方向: 工业催化及新能源材料。E-mail: 910637909@qq.com

Key words: supercapacitors; graphite; sol-gel method; nickel oxide coating; electrochemical properties

超级电容器作为一种新型的绿色环保储能器件,不仅具有与充电电池相近的高能量密度,还具有常规电容器高功率密度的优点,同时还具有快速充放电、工作温限宽、循环寿命长等特点,这使得它在各领域都有着巨大的应用前景^[1-3]。超级电容器通常包含双电极、电解质、集流体、隔离物4个部件。其中,电极材料作为超级电容器核心材料,它决定着电容器的主要性能参数。常用的电极材料有碳基材料电极、导电聚合物电极和金属氧化物电极^[4-5]。

碳材料是在超级电容器领域使用最早的电极材料之一,目前关于碳材料的研究主要有活性炭、多孔碳以及碳纳米管等。STOLLER等^[6]研究了石墨烯的电容性能,这种高电导率的二维纳米材料由碳单原子层构成,有着极大的比表面积,在水溶液中比电容达135 F/g。该研究使得二维碳材料迅速得到超级电容器领域的关注。而增大材料的能量密度是超级电容器的主要研究方向,碳材料原料充足易得,成本低且结构多样化,所以向来都是研究者集中研究的目标。

导电聚合物属于新型的超级电容器电极材料。在充电工作机理上,电荷在整个聚合物材料内储存,比电容高,易制成薄的极片,内阻也比较低,从而使其电容性能得到优化提高。SHARMA等^[7]采用脉冲聚合的方法制备了PPy电极,通过调整脉冲时间可获得稳定的电极材料,在酸性电解液中,电极比电容达到400 F/g,能量密度达250 Wh/kg,在电流密度为5 mA/cm²时可充/放电10 000次,是一种理想的电极材料。

金属氧化物具有良好的导电性,在超级电容器内部电极/溶液界面产生的电容性能要比碳材料好。赝电容超级电容器的主要材料为金属氧化物,最先被使用的材料是氧化钨和氧化锆。RuO₂的载电子迁移率高,内阻小,电容和储存的能量密度要高于其他氧化物材料。但因为它是贵金属且对环境有毒害作用,所以不能被扩大运用。为了解决这些问题,科技工作者找到了廉价的NiO材料替代。王晓峰等^[8]先制得Ni(OH)₂胶体,后经高温烧结得到超细NiO粉末用作电极材料,其比电容达到240 F/g。

鉴于以上材料的各种特性,再结合各材料间存在的优缺点,笔者以石墨为碳材料,采用溶胶凝胶法进行NiO包覆石墨制备电极材料,并研究了NiO包覆石墨后对其平均孔径、比表面积以及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 NiO包覆石墨的制备

首先配制0.2 mol/L Ni(NO₃)₂溶液100 mL,放入烧杯中,再加入柠檬酸,充分溶解后升温至60 ℃,加入聚乙二醇,在75 ℃下充分溶解,向溶液中滴加3 mol/L氨水,待溶液透明即为溶胶。取出陈化10 h获得金属NiO溶胶。然后分别取5 g石墨与30 mL金属NiO溶胶在60 ℃下搅拌均匀,将石墨分离出来在80 ℃下干燥3 h,重复以上过程2~3次,在100 ℃下干燥6 h,最后在马弗炉中以每分钟2 ℃升温到350 ℃后焙烧5 h,取出研磨成粉末状。

1.2 材料的表征

采用美国Micromeritics公司的ASAP-2020型比表面积孔隙度及化学吸附分析仪对材料进行N₂吸附脱附分析,处理温度为350 ℃,脱气时间4 h进行测试;使用日本理学公司生产的Rigaku Ultima IV X射线衍射仪进行晶相测试,管电流为30 mA,管电压为40 kV,扫描速率为10°/min,测试角度范围为10°~90°。

1.3 电极材料的制备及电化学性能测试

称取质量比8:1:1的试样、乙炔黑和粘结剂PVDF,混合均匀后加入NMP,在超声仪中超声10 min。把得到的浆料均匀涂覆于泡沫镍极片上,将做好的待测电极片放入100 ℃烘箱中干燥12 h后进行压片。测试的对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极材料分别为碳材料、碳负载NiO材料的待测试样的泡沫镍电极,利用3 mol/L的KOH溶液作为电解液。用上海辰华CHI660E电化学工作站进行循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试(CP)、交流阻抗测试(EIS)以及循环倍率性能测试,循环伏安

扫描速度为5~100 mV/s,恒流充放电电流密度范围为0.2~5 A/g,充电电压平台为0.5 V,EIS频率范围为0.1~1 000 kHz。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征分析

表1为石墨和NiO包覆石墨的比表面积、总孔容和平均孔径对比,由表1可知,与石墨材料相比,NiO包覆石墨后,材料的平均孔径变小,并且它的比表面积和总孔容都明显增大。这是因为石墨材料被NiO包覆,使得其表面形成了一层有大量新孔隙的壳。这层壳为提供更多的氧化还原反应位点作出了贡献,当然更多的孔隙会使材料内部存在大量的离子传质通道,也进一步增强了这种材料的循环性能和比电容^[9]。

表1 碳材料和碳负载NiO材料的比表面积、孔径分布及孔容对比

Tab. 1 Comparisons of specific surface area, pore size distribution and pore volume of carbon materials and carbon supported nickel oxide materials

电极材料	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
石墨	2.038 8	0.025 1	49.259 7
NiO包覆石墨	9.821 6	0.039 6	16.114 6

图1为石墨和NiO包覆石墨测试的XRD图谱。试样的XRD图谱在 $2\theta = 37.2^\circ(111)$, $43.3^\circ(200)$ 出现衍射峰。峰位与JCPDS. 65-6920标准卡片提供的数据相符,单斜晶系的NiO,其结晶度较低、晶粒尺寸较小,从而衍射峰强度也较低。包覆的NiO层没能影响石墨的晶体结构,NiO只是单纯的在石墨材料的表面上形成包覆层。

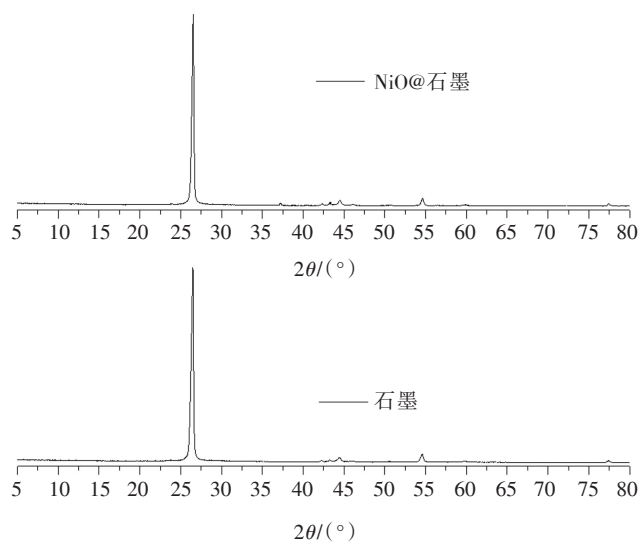


图1 石墨、NiO包覆石墨的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of graphite and nickel oxide coated graphite

2.2 循环伏安测试(CV)

图2为石墨和NiO包覆石墨的CV曲线图。从图2(a)中可以看到,在0~0.8 V的电势范围内,循环伏安曲线在0.4和0.55 V左右都具有明显的氧化还原峰。随着扫速增大,曲线趋势表现出氧化峰与还原峰分别向右和向左慢慢移动,这说明可逆性降低。随着扫描速率的加快,氧化还原反应尚未反应完全,反应活物质的利用率降低,出现氧化还原峰滞后的现象。图2(b)为石墨样品NiO包覆前后在5 mV/s下的循环伏安曲线图,可以看出在5 mV/s的扫速下,包覆后石墨的循环伏安曲线氧化峰的电位

降低,还原峰的电位几乎没有变化,氧化还原峰的电位差缩小,说明包覆NiO增加了石墨电极的氧化还原反应的可逆性,反应活性物质的利用率提高。镍为变价过渡金属,有助于放电过程中氧化还原反应的发生。

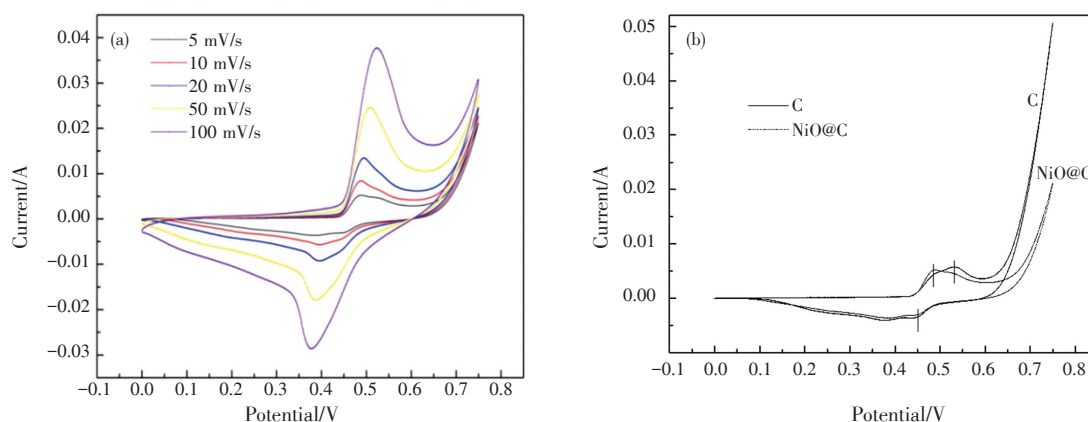


图2 (a)NiO 包覆石墨循环伏安曲线图; (b)NiO 包覆前后在 5 mV/s 下的循环伏安曲线图

Fig. 2 (a) cyclic voltammetry curves of nickel oxide coated graphite; (b) cyclic voltammetry curves at 5 mV/s before and after nickel oxide coating

2.3 恒流充放电测试(CP)

图3是石墨和NiO 包覆石墨的CP图。可以看出在不同电流密度下的充放电曲线均呈现出良好的对称性,表明电极材料在充放电过程中具有较好的库仑效率。在放电曲线中,所有的曲线都显示了2个变化范围,在大于0.45 V时,电势和时间基本呈线性关系,表明放电过程是双电层电容行为;在电势小于0.45 V时,相关性呈非线性,表现出典型的赝电容行为特性。说明电极材料的电容来自于赝电容和双电层电容的组合。

图3(a)是NiO 包覆石墨在电流密度不同情况下的恒流充放电图,由比电容公式 $C = (I \cdot \Delta t) / m \cdot \Delta V$ 得,材料在电流密度上升时,比电容分别变为 203.13、187.22、172.44、154.28、130.45 F/g,据此可知电流密度不断增大,NiO 包覆石墨材料的比电容慢慢有所减小,因为材料自身的传递电荷和离子的阻抗随反应进行慢慢变大,材料的比电容保有率为 64.22%。图3(b)是石墨及NiO 包覆石墨在电流密度 5 A/g 下的恒流充放电图,NiO 包覆后石墨的充放电时间变长,在电流密度 5 A/g 下各材料的比电容的值分别为 90.02 和 130.45 F/g,由此得到 NiO 包覆后材料的比电容显著增加,和石墨相比增加 45%,这说明 NiO 包覆让活性物质在充放电过程中更加充分和彻底反应^[10]。

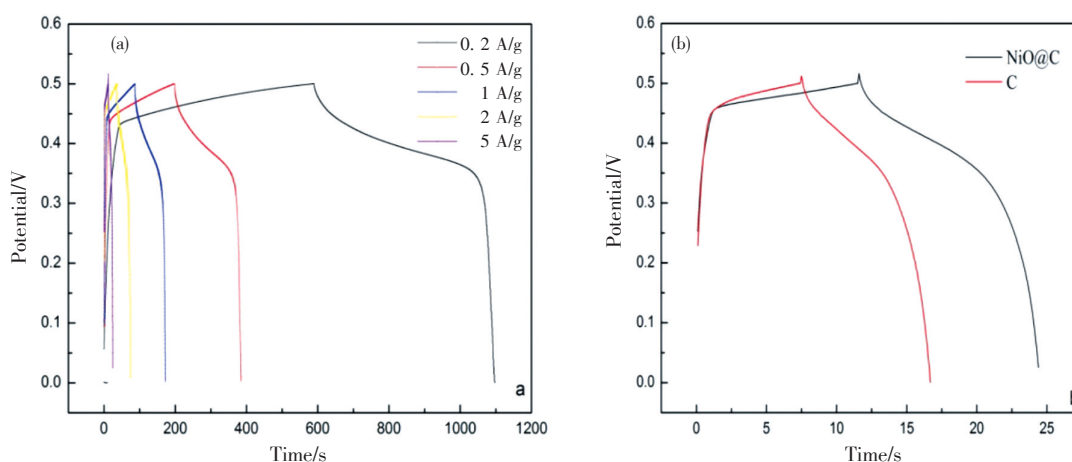


图3 (a)NiO 包覆石墨恒流充放电图; (b)NiO 包覆前后在 5 A/g 下的恒流充放电图

Fig. 3 (a) galvanostatic charge-discharge diagram of nickel oxide coated graphite; (b) galvanostatic charge-discharge diagram at 5 A/g before and after nickel oxide coating

2.4 交流阻抗测试(ESI)

图4是石墨和NiO包覆石墨的ESI图,该图中的插图表示高频半圆区的放大图。由图4可得石墨和NiO包覆石墨的阻抗图谱的曲线都可以分为半圆高频区和直线低频区两部分,高频区半圆直径表示的是该材料的电荷转移阻抗,低频区的一条斜线表示的是该材料内部迁移的本体阻抗。材料的内阻是高频区和X轴相交交点的值,NiO包覆石墨前后材料内阻大小大致相同,不过从图中可以看出NiO包覆后材料的电荷转移阻抗减小,因为NiO包覆石墨后形成的新孔道增多了离子以及电荷的转移通路,显著地降低了石墨的电化学阻抗^[11-12],使其电容性能有较大增强。

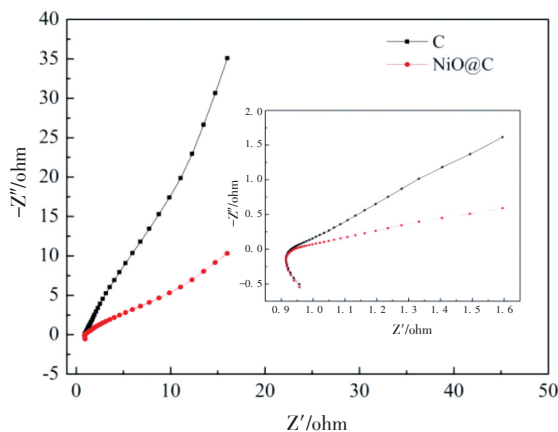


图4 NiO包覆前后材料交流阻抗图

Fig. 4 AC impedance diagram of materials before and after nickel oxide coating

2.5 循环性能测试

图5为石墨和NiO包覆石墨的循环性能图,从第20圈起,每隔20圈选取一个比容量值点作图,总计循环100圈。由图5可知100圈循环后,石墨的比容量稍稍减小,但比容量的保有率仍在94%以上。对于NiO包覆后的石墨材料来说,它的循环性能有所增强,100圈循环过后,材料的比电容还有高达95%以上的保有率。因为NiO包覆石墨材料不仅让自身获得大量的传递离子的孔洞和通道,还减少了材料在充放电反应过程里因为局部破坏导致的传递电荷和离子的阻力^[13]。该图很好地证明了NiO包覆石墨能在性能良好的碳材料基础上继续增强它的循环性能,同时也说明NiO包覆石墨的设计原理成功提升了碳材料和金属氧化物各自独立的性能特征,这是由于NiO和石墨材料在充放电过程中起到了协同作用。

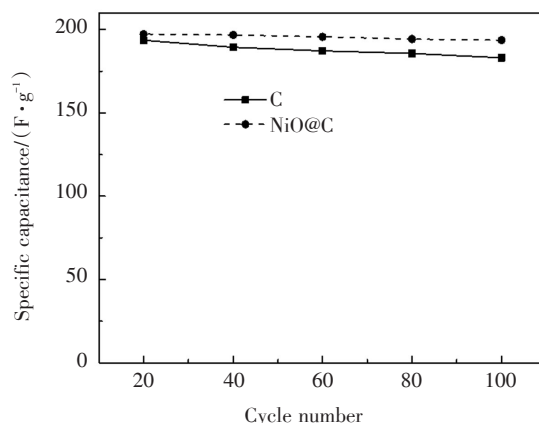


图5 NiO包覆前后材料的循环性能图

Fig. 5 Cyclic performance of materials before and after nickel oxide coating

3 结论

(1)以石墨为碳材料,采用溶胶凝胶法制备了NiO包覆石墨复合材料,比表面积和孔容显著增加。

NiO 包覆在石墨表面,并不改变其物理结构。

(2) 石墨表面包覆 NiO 后表现出非常明显的赝电容性能。在 5 A/g 电流密度下石墨和 NiO 包覆石墨的比电容大小分别为 90.02 和 130.45 F/g, 相较于石墨提升了 45%, 表明 NiO 包覆使得更多的活性物质发生反应, 进而表现出更高的比电容。NiO 包覆后有效减小了石墨的电化学阻抗, 同时, NiO 包覆也提升了循环性能。

(3) NiO 和石墨具有很好的相容性, 包覆层一定程度上提供了更多的氧化还原反应位点, 同时更加发达的孔隙也使得材料拥有更多离子传质的通道, 从而提升了材料的比电容以及循环性能。

参考文献 (References)

- [1] WEN Y, PENG S, WANG Z, et al. Facile synthesis of ultrathin NiCo₂S₄ nano-petals inspired by blooming buds for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(15): 7144-7152.
- [2] CHANG J, GAO Z, WANG X, et al. Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 290-298.
- [3] TANG Y, CHEN S, MU S, et al. Synthesis of capsule-like porous hollow nanonickel cobalt sulfides via cation exchange based on the kirkendall effect for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9721-9732.
- [4] 陈谷芳. 金属氧化物包裹纳米碳纤维的电化学制备及超级电容性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [5] ZHU K X, GAO H Y, HU G X, et al. Scalable synthesis of hierarchical hollow Li₄Ti₅O₁₂ microspheres assembled by zigzag-like nanosheets for high rate lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 263-272.
- [6] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498-3502.
- [7] SHARMA R K, RASTOGI A C, DESU S B. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor[J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 268-269.
- [8] 王晓峰, 孔祥华, 刘庆国, 等. 氧化镍超电容器的研究[J]. *电源技术*, 2000, 19(5): 26-27.
- [9] 胡志锋, 杨飞. 氧化镍三维纳米电极的制备及其超级电容性能研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(11): 85-93.
- [10] 解勤兴, 周姝雯, 张宇峰, 等. NiO 纳米片/石墨烯复合材料的电容性能[J]. *电池*, 2015, 45(4): 186-189.
- [11] 陈玉洁, 王秋去, 胡明庆. 氧化镍/活性炭复合材料的制备及其电化学性能的研究[J]. *重庆理工大学学报*, 2014, 28(7): 67-70.
- [12] 贾巍, 徐茂文, 雷超, 等. NiO/CNTs 的制备及其电化学电容行为研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(15): 1773-1779.
- [13] SHEEHAN M K, RUDDEN M, CAI H, et al. Carbon coated metal nanoparticles for electrocatalysis [J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(2): 309-318.

(责任编辑: 曾 婷)