

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.004

## 花状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备及其电化学性能研究

苏展<sup>1,2</sup>, 于金山<sup>1,2</sup>, 董浩<sup>3</sup>, 石昕<sup>3</sup>, 王宏智<sup>3\*</sup>

(1. 国网天津市电力公司电力科学研究院, 天津 300384; 2. 天津市电力物联网企业重点实验室, 天津 300384; 3. 天津大学 化工学院 应用化学系, 天津 300350)

**摘要:** 以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用简单的水热法, 借助表面活性剂CTAB成功合成了 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。研究表明, 该材料具有以纳米片相互穿插构成的花状分层微米球结构, 比表面积高达 $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学测试表明材料具有良好的电化学性能, 在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比容量达到 $505 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在超级电容器领域具有良好的应用前景。

**关键词:** 超级电容器;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; 水热法

**中图分类号:** TQ152      **文献标识码:** A

## Preparation and Electrochemical Properties of Floral $\text{Ni}(\text{OH})_2$

SU Zhan<sup>1,2</sup>, YU Jinshan<sup>1,2</sup>, DONG Hao<sup>3</sup>, SHI Xin<sup>3</sup>, WANG Hongzhi<sup>3\*</sup>

(1. Tianjin Electric Power Research Institute, State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Internet of Things in Electricity, Tianjin 300384, China; 3. Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Using  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as raw materials,  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  was successfully synthesized by a simple hydrothermal method with surfactants CTAB. The material had a flower-like layered micron ball structure composed of nanoscale sheets interspersed with each other, with a specific surface area up to  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Electrochemical tests showed that the material had good electrochemical performance. Under the charge-discharge current density of  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , the specific capacity of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  reached  $505 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ , showing a good application prospect in the field of supercapacitors.

**Keywords:** supercapacitor;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; hydrothermal method

超级电容器作为近年来被广泛研究的电化学储能设备, 具有快速充放电、功率密度高、使用寿命长以及环境友好等优点, 对解决煤炭、石油、天然气等化石能源枯竭的现状具有重要意义。一般来说, 超级电容器分为依靠静电积累来存储能量的双电层电容器和利用法拉第过程来储能的赝电容器两种, 前者主要材料有石墨烯、碳纳米管以及碳气凝胶等, 而

后者则多使用过渡金属氧化物以及导电聚合物, 利用氧化还原过程来储能。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在开发之初被广泛应用于各类镍基电池之中<sup>[1]</sup>, 后来其被发现是超级电容器电极的理想电极材料。Bhaumik M等<sup>[2]</sup>合成了 $\text{PANI}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料, 设计得到的非对称超级电容器在 $2 \text{ A/g}$ 的较高电流密度下, 比电容可达 $622 \text{ F/g}$ 。Zou Q等<sup>[3]</sup>使用

收稿日期: 2021-04-27

修回日期: 2021-06-17

作者简介: 苏展(1986—), 男, 本科, 高级工程师, email: 504020249@qq.com

通信作者: 王宏智(1973—), 男, 博士, 副教授, email: wanghz@tju.edu.cn

超临界乙醇在碳布上沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 阵列,在电流密度 $2\text{ mA/cm}^2$ 时的比容量约为 $918\text{ mC/cm}^2$ ,具有良好的电化学性能。Li J B等<sup>[4]</sup>在泡沫镍上采用原位生长 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 方法制备得到自支撑的无黏结剂的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 泡沫电极,组装 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NF}/\text{AC}$ 非对称超级电容器表现出 $74.2\text{ Wh/kg}$ 的高能量密度和 $776.9\text{ W/kg}$ 的功率密度。可以看出,相比于传统用的碳材料, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有较高的理论电容而备受关注<sup>[5]</sup>,因此,开发一种简单的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的合成方法也就成为重中之重。

本文采取简单的一步水热法,借助表面活性剂制备得到了花状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ,并对其进行了相关物理表征和电化学性能测试,结果表明材料拥有良好的电化学性能,是一种有潜力的正极材料。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料的制备

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别购于摩贝生物科技、偶合科技有限公司和元立化工有限公司,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和乙二醇均购于科密欧化学试剂有限公司,均为分析纯。

向 $40\text{ mL}$ 去离子水中加入 $107\text{ mg NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,随后滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH}$ 至 $11$ ,加入 $0.1\text{ g CTAB}$ 和 $0.2\text{ g PSS}$ 。将均一溶液转移至体积比为 $1:1$ 的 $20\text{ mL}$ 水/乙二醇混合溶液之中。搅拌均匀后转移至 $100\text{ mL}$ 水热反应釜中。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下溶剂热反应 $10\text{ h}$ 后取出,将产物离心洗涤,烘干后即得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

### 1.2 物理表征

利用X射线衍射(XRD, D8-Focus)确定材料的组成(采用 $\text{Cu}$ 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=1.54056\text{ \AA}$ ),扫描范围为 $10\sim 80\text{ }^\circ$ 。使用BEL-Mini型分析仪进行 $\text{N}_2$ 吸脱附曲线测试。使用S4800型场发射扫描电子显微镜和Tecnai-G2F20型场发射透射电子显微镜观察微观形貌。借助Zeta电位仪测试 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶液的Zeta电位。

### 1.3 电化学测试

将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、导电碳黑和聚四氟乙烯( $5\text{ wt.}\%$ )按质量比 $8:1:1$ 分散在无水乙醇中,超声烘干后擗至薄膜,随后借助液压机将其压在泡沫镍上,即得到工作电极,其中活性物质质量约为 $1.5\text{ mg}$ 。使用三

电极体系进行循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试,辅助和参比电极分别为钨钛网和饱和甘汞电极,电解液采用浓度 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{KOH}$ 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构表征

XRD测试结果如图1所示,样品在 $19.3\text{ }^\circ$ 、 $33.1\text{ }^\circ$ 、 $38.5\text{ }^\circ$ 、 $52.1\text{ }^\circ$ 、 $59.0\text{ }^\circ$ 、 $62.7\text{ }^\circ$ 和 $70.5\text{ }^\circ$ ,均有明显的特征峰,可以和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的(001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)和(113)晶面很好的对应(PDF#14-0117)<sup>[6]</sup>,各个衍射峰高而尖,证明材料的结晶度较高。

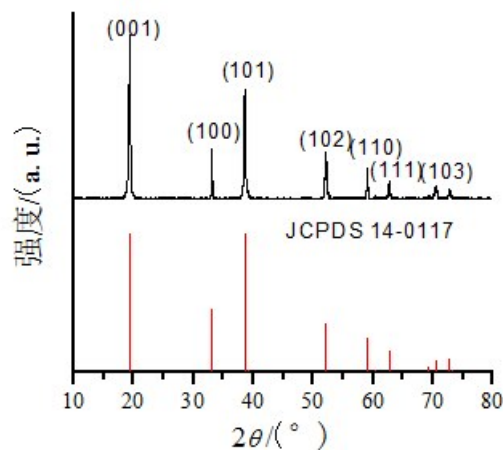


图1  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of as-prepared  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

图2为 $\text{N}_2$ 吸脱附等温线测定结果,曲线为典型的第II类。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 拥有 $45\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积。如插图所示,材料的孔径分布在 $2\sim 100\text{ nm}$ 之间,其孔容为 $0.17\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。较高的比表面积有利于提高材料的电化学性能。

$1\text{ g/L}$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶液的Zeta电位测试曲线如图3所示,Zeta电位的平均值为 $+29.0\text{ mV}$ 。CTAB有着带正电的氨基基团,与溶液中 $\text{OH}^-$ 相结合,形成内层。烷基基团的疏水性会使内层表面的烷基基团与其他CTAB分子的烷基基团相结合,这导致其氨基基团向外,即为外层。因此溶液整体表现出正电荷,溶液中粒子的静电斥力大于吸引力,粒子之间不易发生团聚,因而CTAB的添加使得体系可以稳定的存在,可使水热形成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面吸附CTAB,阻碍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 团聚,使其易形成规则形貌。

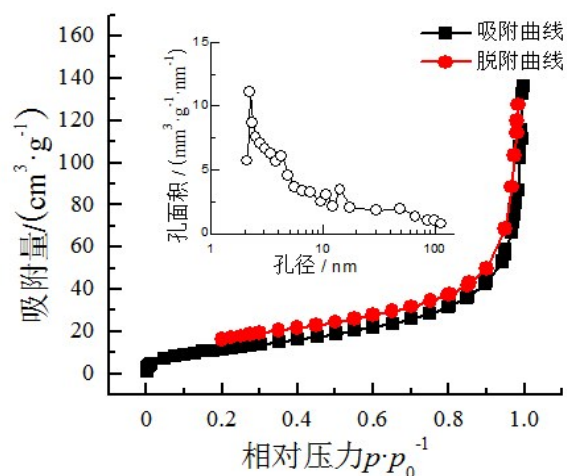
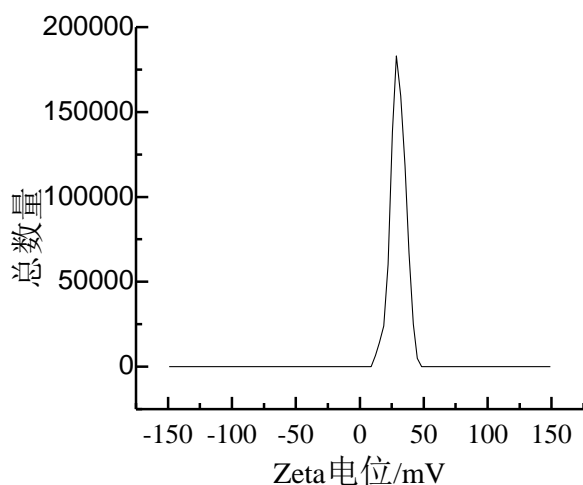
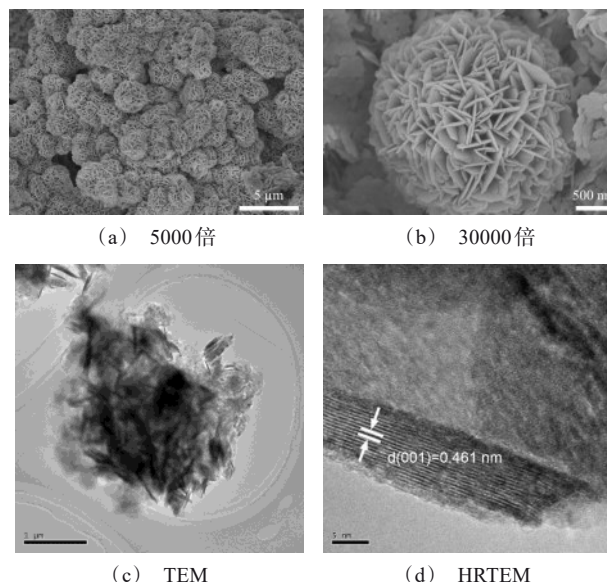
图2  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的 $\text{N}_2$ 吸脱附等温曲线图Fig.2  $\text{N}_2$ -adsorption-desorption isotherms of as-prepared  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 图3  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的Zeta 电位测试曲线Fig.3 Zeta potential test curve of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 

图4(a)、(b)为材料的SEM图像, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以纳米片相互穿插构成的花状分层微米球结构存在,微球直径集中在 $1.7 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 之间。材料拥有较多的介孔和大孔结构,与BET测试结构一致。花状结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 拥有较大的比表面积和孔容,可以显著改善材料的比容量和倍率性能。图4(c)、(d)为样品的TEM图像,可以看出纳米片沿着球体径向排列相互连接,形成独特三维结构,与SEM测试中的花状结构相一致。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格条纹的间距为 $0.461 \text{ nm}$ ,与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的(001)晶面相一致。同时,HRTEM图中晶格条纹清晰可见,证明制备得到

的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料具有较高的结晶度,与XRD测试结果相符。

图4  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的不同放大倍数下的SEM图和TEM图Fig.4 SEM images at different magnification and TEM images of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 

## 2.2 电化学性能

图5为电化学测试结果。由图5(a)可知,CV曲线存在着一对明显的氧化还原峰,说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料主要依靠法拉第过程来储存和释放能量<sup>[7]</sup>。扫速逐渐增大时,由于极化效应的存在,氧化峰和还原峰分别向正向和负向移动,这是由于在扫速增大的过程中,材料由表面和体相均可发生电化学反应逐渐变为只有表面能来得及发生氧化还原反应,因此低扫速下的CV曲线反映出的材料电容性能更为准确。

图5(b)为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的GCD曲线。曲线均拥有明显的充放电平台,与CV曲线出峰位置相一致,代表着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 发生的氧化还原过程。通过放电时间可以计算得到材料在不同电流密度下的比容量,结果如图5(c)所示。在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料拥有 $505 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,当电流密度不断提升至 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,材料保持着初始容量的41%左右,为 $207 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为充放电电流密度增大时,材料只有表面的部分参与了法拉第过程,这导致了比容量值的大幅度下降。

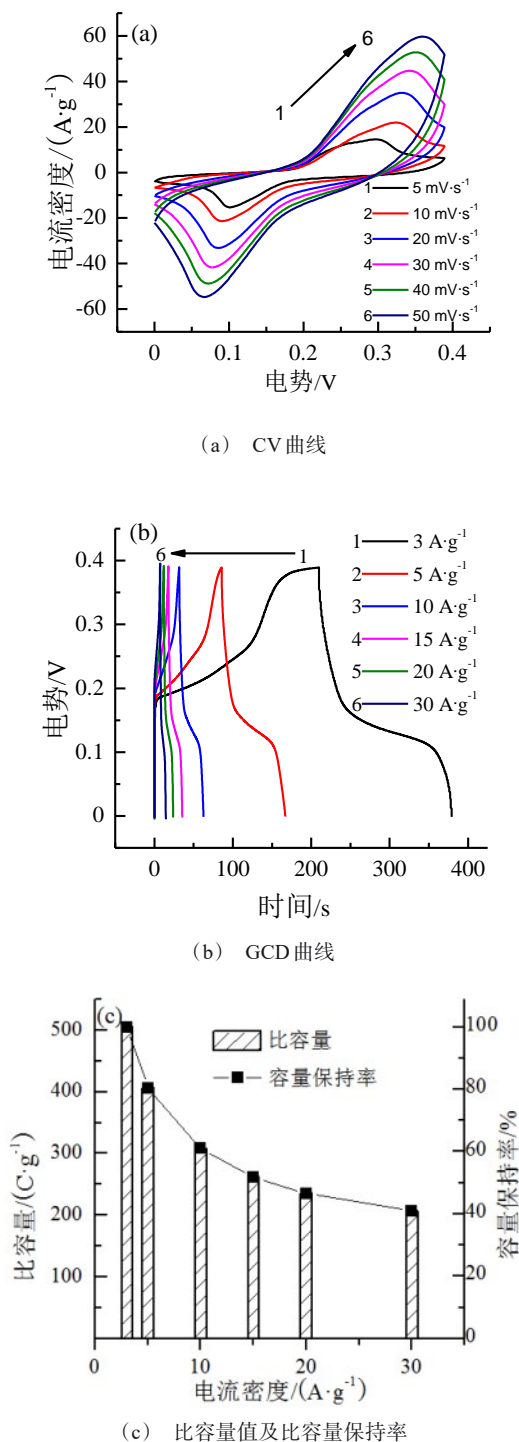


图 5 电化学测试结果图

Fig.5 Graphs of electrochemical test results

### 3 结论

本论文采用水热法,以  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

为原料,借助表面活性剂 CTAB 和 PSS 成功合成了花状分层结构  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。对制备得到的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  进行了 Zeta 电位测试,Zeta 电位为 +29.0 mV。电化学测试表明,在  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  拥有  $505 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比容量。本论文为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  应用于超级电容器正极材料提供了思路。

### 参考文献

- [1] 魏莹,夏熙. 纳米级电极材料的制备及其电化学性质研究(IV)—纳米级  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  正极材料的研究[J]. 电源技术, 1998, (4): 3-5.
- Wei Y, Xia X. The preparation of nano cathode material and study of its electrochemical performance-Study of nm- $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  cathode materials [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1998, (4): 3-5 (in Chinese).
- [2] Bhaumik M, Raju K, Arunachellam I, et al. High-performance supercapacitors based on S-doped polyaniline nanotubes decorated with  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanosponge and on-ion-like carbons derived from used car tyres [J]. Electrochimica Acta, 2020, 342: 136111.
- [3] Zou Q, Khalafallah D, Wu Z, et al. Supercritical ethanol deposition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanosheets on carbon cloth for flexible solid-state asymmetric supercapacitor electrode [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 159: 104774.
- [4] Li J B, Liu Y, Cao W, et al. Rapid in-situ growth of  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  nanosheet arrays on nickel foams as integrated electrodes for supercapacitors exhibiting high energy density [J]. Dalton Transactions, 2020, 49: 4956-4966.
- [5] Zhao C, Han S, Ding Y, et al. One-step synthesis of amino acid-derived HTC/ $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$  cathode for high performance supercapacitors [J]. Applied Surface Science, 2021, 558: 149853.
- [6] Hao C X, Wen F S, Xiang J Y, et al. Controlled incorporation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoplates into flowerlike  $\text{MoS}_2$  nanosheets for flexible all-solid-state supercapacitors [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(42): 6700-6707.
- [7] Hu B, Qin X, Asiri A M, et al. Fabrication of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoflakes array on Ni foam as a binder-free electrode material for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 339-342.