

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.06.010

正交试验法优化Ni(OH)₂超电材料溶剂热法制备工艺

苏展^{1,2}, 于金山^{1,2}, 董浩³, 石昕³, 王宏智^{3*}

(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: 采用溶剂热法并设计正交试验, 以NiCl₂·6H₂O为原料在不同条件下制备得到了9组Ni(OH)₂电极材料, 对其进行了物理表征和电化学性能测试。选取3 A·g⁻¹下材料的质量比容量值为评价指标, 确定了最佳制备条件: 水热温度180 °C, 反应时间10 h, 加入200 mg 聚苯乙烯磺酸钠(PSS), 体积比为1:1的水/乙二醇溶液作为溶剂。

关键词: 超级电容器; 氢氧化镍; 溶剂热法; 正交试验

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

Preparation Process of Ni(OH)₂ Positive Electrode Materials by Solvothermal Method and Orthogonal Test

SU Zhan^{1,2}, YU Jinshan^{1,2}, DONG Hao³, SHI Xin³, WANG Hongzhi^{3*}

(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: By solvothermal method and orthogonal experiment design, the nine Ni(OH)₂ electrode materials were prepared from NiCl₂·6H₂O. The physical characterization and electrochemical tests were carried out. The mass specific capacity of the material under 3 A·g⁻¹ was selected as the evaluation index, and the optimal preparation conditions were determined as follows: the hydrothermal temperature was 180 °C, the hydrothermal time was 10 h, 200 mg poly sodium styrene sulfonate (PSS) was added, and the solvent was 1:1 water/glycol solution by volume.

Keywords: supercapacitor; Ni(OH)₂; solvothermal method; orthogonal experiment

超级电容器具有快速储能/释放, 耐用性好以及可进行高功率密度输送等优点, 可有效填补传统电容器和电池之间功率和能量密度差异的空白, 因而备受研究者的关注^[1]。根据电荷存储机制的不同, 可将超级电容器分为两种主要类型: 借助电极表面形成的双电层来存储能量的双电层电容器, 和依赖可逆的法拉第反应来存储电荷的赝电容电容器^[2]。

双电层电容器的电极材料主要是各种高比表面积的碳材料^[3-4], 现已得到广泛的应用, 但其相对低的能量密度阻碍了其实际应用^[5-6]; 因此具有高比电容的赝电容材料逐渐得到了科研人员的关注。

赝电容超级电容器的电极材料主要为过渡金属氧化物或氢氧化物^[7-9]以及各类导电聚合物^[10-11]。Ni(OH)₂电容特性良好, 循环稳定性优异, 已逐渐成为

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

为超级电容器正极的候选材料。Li L 等^[12]利用水热法制备了 α -Ni(OH)₂ 纳米片阵列。充放电测试表明,材料表现出 1759 F·g⁻¹ 的高比电容以及良好的倍率能力和循环稳定性。Hou C 等^[13]通过可控化学镀的方法开发了 NP Au/VA Ni(OH)₂ 混合电极。制备的高性能非对称超级电容器有着 31.4 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度。

本实验中镍源使用 NiCl₂·6H₂O, 添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作为改性剂,采用简单溶剂热法成功制备得到了 β -Ni(OH)₂ 材料。设计四因素三水平正交试验,探究了 β -Ni(OH)₂ 材料的最佳制备条件。对正交试验得到的 Ni(OH)₂ 材料进行了物理表征和电化学性能测试。

1 实验

1.1 Ni(OH)₂ 电极材料的制备及正交试验设计

称取 0.45 mmol NiCl₂·6H₂O, 加入至 40 mL 去离子水中,搅拌均匀。缓慢加入 NH₃·H₂O, pH 至 11 时停止滴加,加入 100 mg CTAB 和一定量 PSS, 搅拌至溶液均一后转移至 100 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,反应釜中已事先盛有总量为 20 mL 但体积比不同的水/乙二醇混合溶液。在 120~180 °C 的条件下,水热反应 6~14 h, 反应结束后冷却至室温,离心洗涤并烘干得到最终产物。

设置 PSS 含量、溶剂中水与乙二醇的体积比、溶剂热反应时间和水热温度为四个因素,每个因素均设置三个水平,具体见表 1 和 2。设定在 3 A·g⁻¹ 电流密度下材料的质量比容量值为评价标准。

表 1 正交试验因素水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal tests

因素 水平	A PSS 含 量/mg	B V(H ₂ O): V((CH ₂ OH) ₂)	C 水热时间/ h	D 水热温 度/°C
1	0	1:1	6	120
2	100	1:2	10	150
3	200	1:3	14	180

1.2 物理表征

利用 X 射线衍射(XRD, D8-Focus)确定材料的组成(Cu 靶 K α 射线, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), 扫描范围为 10~80 °。借助场发射扫描电子显微镜(SEM, S4800)观测材料的微观形貌。

表 2 正交试验方案

Tab.2 Arrangement of orthogonal tests

序号	因素			
	A	B	C	D
1	0	1:1	6	120
2	0	1:2	10	150
3	0	1:3	14	180
4	100	1:1	10	180
5	100	1:2	14	120
6	100	1:3	6	150
7	200	1:1	14	150
8	200	1:2	6	180
9	200	1:3	10	120

1.3 电化学测试

将 Ni(OH)₂、导电碳黑和聚四氟乙烯(5 wt.%) 按质量比 8:1:1 混合后分散在无水乙醇中,超声均匀后烘干,将其擻至薄膜,随后借助液压机将其压在泡沫镍上,即得到工作电极,活性物质质量约为 1.5 mg。利用三电极体系对材料进行恒电流充放电(GCD)测试,辅助电极和参比电极分别为钉钛网和饱和甘汞电极,电解液为 6 mol·L⁻¹ KOH。电压窗口 0~0.39 V, 电流密度为 3~30 A·g⁻¹。

2 结果与表征

2.1 正交结果分析

表 3 为正交试验结果对比结果。借助极差分析来讨论各因素对于正交试验结果的影响程度,同时确定每个因素下的最优水平。表 4 为上述正交试验的极差分析结果,图 1 为各因素对 Ni(OH)₂ 比容量影响趋势曲线图。根据趋势图和极差分析结果可知,正交试验设定的四个因素中,PSS 的加入量影响最大,为影响材料性能的主要因素,其极差值可达 286.900,水热温度次之,水热时间再次之,溶剂比影响最小。材料的容量随着 PSS 的添加量增加逐渐升高,这是因为随着 PSS 添加量的提高,与之络合的 Ni²⁺ 也随之增加,产物生长速度变缓,更易形成有规则的晶体结构。材料的容量随着溶剂中乙醇含量的上升呈现先下降后上升的趋势,且整体趋势较为平缓,极差仅为 34.400,是对材料性能影响最小的因素。随着水热时间的提高,材料的容量先上升后下降,时间过长会导致材料的晶体结构过大,材料内部无法充分参与反应,从而导致性能的下降,因此 10 h

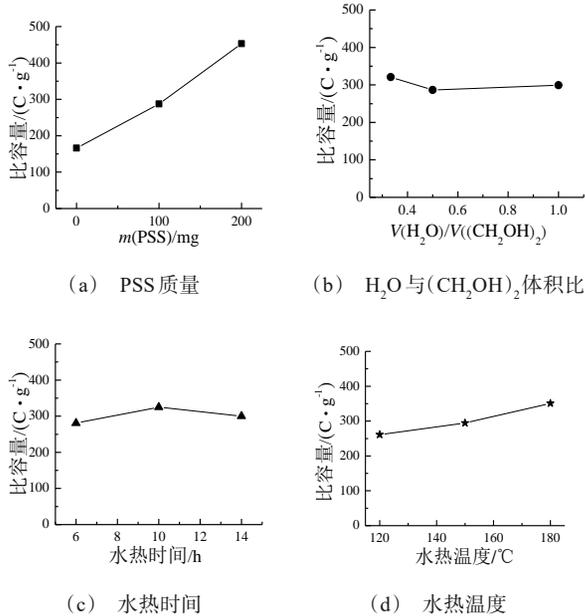
为最佳。当水热温度由 120 °C 逐渐提高到 180 °C 时,材料的容量也随之增加。因此可以确定最佳制

备条件:200 mg PSS,溶剂比为 1:1,温度 180 °C,溶剂热反应时间 10 h。

表3 正交试验结果

Tab.3 Results of orthogonal tests

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
比容量/(C·g ⁻¹)	122.4	165.6	210.0	378.0	228.6	255.2	462.0	465.0	431.7

图1 各因素对Ni(OH)₂比容量值影响趋势曲线图Fig. 1 The curves of effect of each parameter on the specific capacity of Ni(OH)₂表4 Ni(OH)₂比容量值极差分析Tab.4 Range analysis of Ni(OH)₂ specific capacity value

项目	比容量/(C·g ⁻¹)			
	A	B	C	D
K ₁	166.000	320.800	280.867	260.900
K ₂	287.267	286.400	325.100	294.267
K ₃	452.900	298.967	300.200	351.000
极差R	286.900	34.400	44.233	90.100
因素主次	ADCB			
优水平	A ₃	B ₁	C ₂	D ₃

2.2 形态结构表征

为确定不同条件下制备得到的材料组成,对材料进行了XRD表征,9组实验的XRD测试结果基本相同,第8组实验产物Ni(OH)₂的XRD谱图如图2所示,样品在2θ=19.3°、33.1°、38.5°、52.1°、59.0°、62.7°和70.5°,均有明显的特征峰,对应β-Ni(OH)₂

的(001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)和(103)晶面(PDF#14-0117),各个衍射峰高而尖,证明材料的结晶度较高。

9组样品的SEM测试结果如图3所示。图3(a)~(c)为实验1~3号得到的Ni(OH)₂的SEM图,图中插图为对应的高倍放大图。3组实验中均未加入PSS,材料整体为片状结构,材料的片层逐渐由不规则变为六边形结构,片层间距变大,片层之间的堆叠现象减少,在图3(c)中出现了Ni(OH)₂片层相互搭建而成的三维结构,这使得材料在电解液中拥有良好的浸润效果。在充放电过程中,片层间距大的材料内部可以与电解液离子及时反应以提供容量。因此,1~3号样品的比容量依次增大。

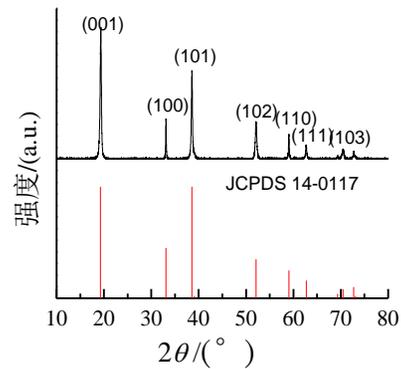
图2 制备的Ni(OH)₂的XRD谱图Fig.2 XRD pattern of as-prepared Ni(OH)₂

图3(d)~(f)为4~6号样品的SEM测试结果。Ni(OH)₂的整体形貌仍然表现为片层的堆积,但是局部发生了Ni(OH)₂的自组装,出现了球状结构,这主要归因于PSS的加入。PSS上荷负电的磺酸基会与Ni²⁺相结合,形成了有机-无机混合结构,之后聚合物PSS诱导其发生聚集,并与Ni(OH)₂纳米片的各向异性相互作用,使得材料自发组装成为三维球状结构^[14]。但是PSS的添加量较少,导致大部分Ni(OH)₂仍然以片层结构存在。说明PSS对三维球状结构的形成具有主导作用。4号样品的水热温度

最高,相较于5号和6号样品Ni(OH)₂球体的分层结构最明显,堆叠情况也较轻,说明水热温度对Ni(OH)₂球的形貌结构具有一定影响。

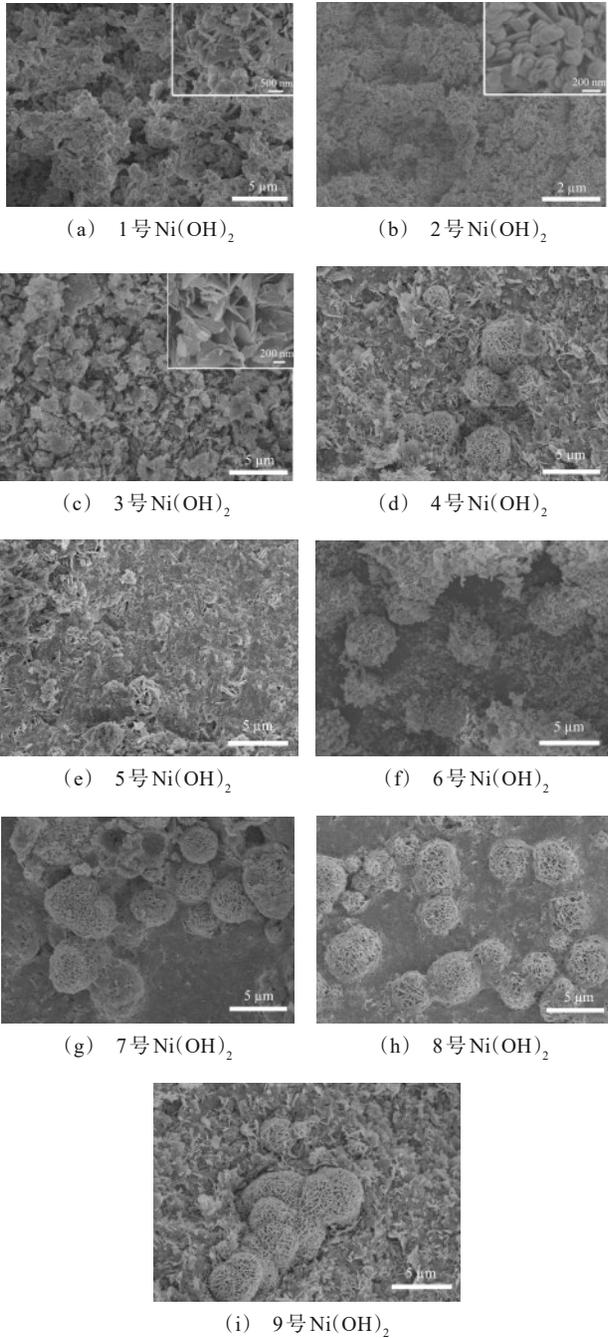


图3 9组Ni(OH)₂正交样品的SEM图
Fig.3 SEM images of nine groups of Ni(OH)₂ samples

图3(g)~(i)为样品7~9号的SEM图。PSS的添加量相较于上组有所增加,更多的Ni²⁺离子与PSS结合形成络合物,溶液中游离的Ni²⁺离子浓度降低,

晶体的生长速度减缓,Ni(OH)₂纳米片更易生长为球状结构,因此SEM图中Ni(OH)₂微球的数量也明显上升。

2.3 电化学测试

各组Ni(OH)₂材料在3 A·g⁻¹时的充放电曲线如图4所示。各组Ni(OH)₂在充放电过程中均存在明显的充放电平台,证明材料主要依靠氧化还原反应提供法拉第电容。其中7~9组实验得到的Ni(OH)₂的放电时间最长且基本接近,拥有最好的电化学性能,与SEM图结果相一致。

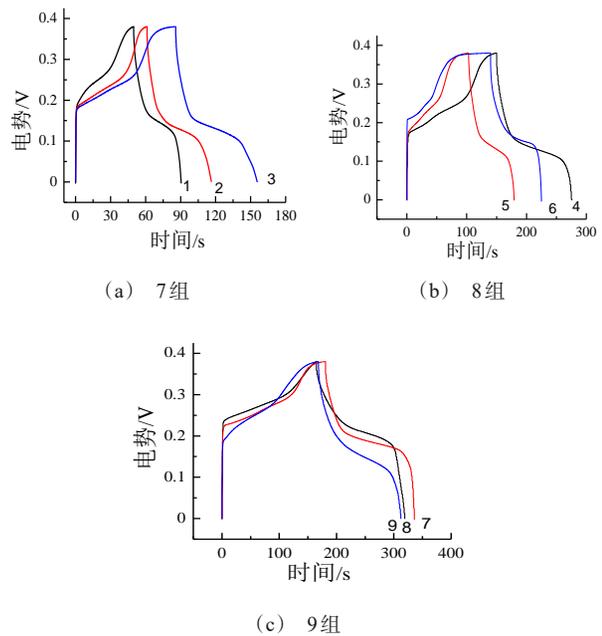


图4 各组正交试验制得的Ni(OH)₂样品的充放电曲线
Fig.4 Charge-discharge curves of each orthogonal Ni(OH)₂ samples

3 最佳制备工艺下材料的表征

由上述正交试验确定了材料的最佳制备条件,即PSS加入量200 mg,溶剂比为1:1,水热时间10 h,水热温度180 °C。对该条件下制备得到的样品进行了SEM测试和电化学性能测试,结果如图5所示。可以看出材料为纳米片相互交联形成的三维球状结构,相比于正交试验的9组样品,该样品形貌更规则且分布更为均匀。图b为材料在3 A·g⁻¹下的充放电测试结果,材料比容量可达505 C·g⁻¹,优于正交试验得到的9组样品。

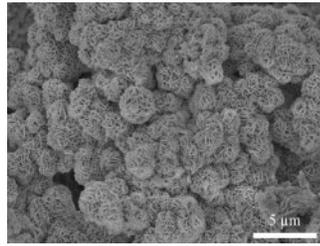
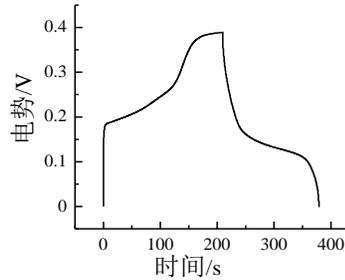
(a) Ni(OH)₂的TEM图(b) Ni(OH)₂的恒电流充放电曲线图(3 A·g⁻¹)

图5 最佳条件下制得的Ni(OH)₂样品的SEM和GCD测试结果

Fig.5 SEM and GCD results of Ni(OH)₂ samples prepared under the best conditions

4 结论

借助溶剂热法,设计正交试验,讨论PSS、溶剂比、水热时间和温度对材料比容量的影响,对其进行SEM和电化学测试,结果表明,PSS为影响材料性能的主要因素,PSS的增加会使得材料由片层结构向三维球状结构进行转变。同时根据GCD测试结果确定了材料的最佳制备条件,即PSS加入量200 mg,溶剂比为1:1,水热时间10 h,水热温度180 °C,材料为纳米片相互交联形成的三维球状结构,在3 A·g⁻¹时拥有505 C·g⁻¹的比容量。

参考文献

- [1] He D, Wan J, Liu G, et al. Design and construction of hierarchical α -Co(OH)₂-coated ultra-thin ZnO flower nanostructures on nickel foam for high performance supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 838: 155556.
- [2] González A, Goikolea E, Barrena J A, et al. Review on

- supercapacitors: Technologies and materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1189-1206.
- [3] Kötzt R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15): 2483-2498.
- [4] Chen Y, Zheng C G. New precursors derived activated carbon and graphene for aqueous supercapacitors with unequal electrode capacitances[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(2): 1904025.
- [5] Patrice Simon, Yury Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors.[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [6] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2):797-828.
- [7] Lokhande C D, Dubal D P, Joo O. Metal oxide thin film based supercapacitors[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 255-270.
- [8] Wang Y, Guo J, Wang T, et al. Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors[J]. Nanomaterials, 2015, 5(4): 1667-1689.
- [9] An C, Zhang Y, Guo H, et al. Metal oxide-based supercapacitors: Progress and perspectives[J]. Nanoscale advances, 2019, 1(12): 4644-4658.
- [10] Mohd Abdah M A A, Azman N H N, Kulandaivalu S, et al. Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108199.
- [11] Han Y, Dai L. Conducting polymers for flexible supercapacitors[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(3): 1800355.
- [12] Li L, Xia G, Yu W, et al. Low-energy hydrothermal fabrication of α -Ni(OH)₂ nanosheet arrays as efficient electrodes for sustainable supercapacitors[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 20: e85.
- [13] Hou C, Lang X, Wen Z, et al. Single-crystalline Ni(OH)₂ nanosheets vertically aligned on a three-dimensional nanoporous metal for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(46): 23412-23419.
- [14] Wang Y, Gai S, Li C, et al. Controlled synthesis and enhanced supercapacitor performance of uniform pompon-like β -Ni(OH)₂ hollow microspheres[J]. Electrochimica Acta, 2013, 90: 673-681.