石墨烯/氧化镍复合材料的微波法制备及电化学性能研究

陈 思 毕玉红 罗居杰 张新宇*

(太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 采用微波法快速制备了石墨烯/氧化镍(MWGO/NiO)复合材料,利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱仪对其结构和形貌进行了表征。通过循环伏安法和恒电流充放电测试了 MWGO/NiO 复合材料的电化学性能,考察了微波功率、微波时间、投料比对复合材料性能的影响。结果表明:氧化石墨烯与硝酸镍质量比为 5∶4、微波功率为 1000W、微波时间为 2min 时,制备的复合材料电化学性能最好;在充放电电流密度为 1A/g 及 KOH 电解液浓度为 6mol/L 时,复合材料的最大比电容为 360.5F/g。

关键词 微波,石墨烯,超级电容器,氧化镍

Preparation of MWGO/NiO composite by microwave and its electrochemical property

Chen Si Bi Yuhong Luo Jujie Zhang Xinyu

(College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract The graphene/nickel oxide composites were prepared by microwave method. The structure and morphology of MWGO/NiO were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The electrochemical properties of MWGO/NiO were measured by cyclic voltammetry and constant current charge-discharge. The effects of microwave power, microwave reaction time and feed ratio on the properties of the composites were investigated. The results shown that the electrochemical performance was the best when the mass ratio of GO to $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ was 5∶4, microwave power was 1000W and microwave time was 2min. The maximum specific capacitance was 360.5F/g when the current density of charge and discharge was 1A/g and 6mol/L KOH electrolyte.

Key words microwave, graphene, supercapacitor, NiO

超级电容器作为一种新型的高效储能装置,其存储电容量高于传统的电解质类电容器,同时具有功率密度大、循环寿命长、充放电效率快、稳定性好、对环境污染小等优点,被广泛应用于通讯技术、信息技术和航天科技等领域[1-5]。超级电容器按照存储机理分为两类:一类是双电层超级电容器,其电极材料主要是碳材料,如活性炭、碳纳米管、石墨烯等[6];一类是赝电容电容器,其电极材料主要是金属氧化物和导电聚合物,如氧化镍(NiO)、氧化锰、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等[7-8]。电极材料对超级电容器的性能有着极为重要的影响,所以开发性能优异的电极材料成为研究重点[9]。

NiO 作为一种过渡金属氧化物,具有合成简单、价格低、理论比电容高(2573F/g)等优点[10],可以用作超级电容器的电极材料。目前有关 NiO 超级电容器的报道非常多。黄涛等[11]通过热分解前驱化合物的方法合成了多孔状 NiO 纳米颗粒,利用其独特的空间结构,提高 NiO 的电化学性能,在 500mA/g 电流密度下循环 120 圈,NiO 纳米颗粒的比容量保持在 835mAh/g。Patil 等[12]使用简单的

基金项目:国家自然科学基金(21306124)

作者简介:陈思(1994-),男,硕士,主要从事超级电容器研究工作。

联 系 人:张新宇(1974-),男,教授,博士生导师,主要从事导电高分子、新能源材料研究工作。

化学方法合成了纳米晶型 NiO 薄片。电化学测试表明,氢氧化钾(KOH)电解液浓度为 2mol/L 时,其最大比电容为 167F/g。虽然通过改变形貌可以提高 NiO 的比电容,但与 NiO 的理论比电容相比仍有较大的差距。金属氧化物电极材料导电性能差,在充放电过程中容易发生变化和脱离电极的现象,因此影响材料的电化学性能和稳定性能[13]。进一步的研究发现,NiO 复合材料作为超级电容器,能够克服单一材料的缺陷,提高复合材料的电化学性能。Li 等[14]采用简易异构自组装方法及热还原法合成了片状氧化镍/还原氧化石墨烯(NiO/RGO)复合材料,在 KOH 电解液浓度为 6mol/L、电流密度为 0.5A/g 条件下,NiO/RGO 复合材料比电容达到 782F/g。Lamiel 等[15]采用液相回流再煅烧的方法制备出还原氧化石墨烯/氧化镍(RGO/NiO)纳米复合电极材料。在 KOH 电解液浓度为 6mol/L、电流密度为 0.8A/g 条件下,RGO/NiO 电极材料的比电容达到 689F/g。本研究采用微波法快速在热膨胀石墨烯的缺陷上原位合成 NiO 纳米颗粒,制备出石墨烯/氧化镍(MWGO/NiO)复合材料,研究了复合材料的电化学性能。

1　实验部分

1.1　氧化石墨烯的合成

用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)[16],制备过程如下:在干燥的圆底烧瓶中加入 2g 鳞片石墨,1g 硝酸钠,46mL 浓硫酸,将盛有混合物的烧瓶移至冰浴中,缓慢加入 6g 高锰酸钾,搅拌 2h 并保持温度低于 10℃。将盛有混合物的烧瓶移至油浴中,温度调至 35℃,搅拌 30min。升温加去离子水,将反应液温度控制在 95℃左右,持续搅拌 30min。移去油浴后,分别加入去离子水、质量分数 30%的过氧化氢和质量分数 10%的盐酸。最后,进行离心洗涤,直到悬浮液的上层 pH 接近 7,超声处理 40min,于 60℃干燥 48h,得到 GO 样品。

1.2　MWGO/NiO 复合材料的制备

将 50mg GO 和 40mg 硝酸镍放入研钵中研磨并混合均匀,然后将混合物放入玻璃瓶中。在功率 1000W 的微波炉中反应 2min,得到 MWGO/NiO 复合材料样品 C[17-18]。采用相同的方法,在 GO 与硝酸镍质量比(简称投料比)、微波功率及微波时间不同条件下,制备出复合材料样品 A—G 及微波还原氧化石墨烯(MWGO)。在充放电电流密度为 1A/g 条件下,MWGO/NiO 复合材料样品及 MWGO 的比电容见表 1。

表 1　充放电电流密度为 1A/g 时 MWGO/NiO 复合材料样品及 MWGO 的比电容

样品	GO/mg	硝酸镍/mg	投料比	微波功率/W	微波时间/min	比电容/(F·g^{-1})
A	50	40	5∶4	600	2	226.3
B	50	40	5∶4	800	2	301.8
C	50	40	5∶4	1000	2	360.5
D	50	40	5∶4	1000	1	245.1
E	50	40	5∶4	1000	3	299.5
F	50	30	5∶3	1000	2	224.8
G	50	50	5∶5	1000	2	234.3
MWGO	50	0	5∶0	1000	2	134.7

1.3　样品表征及电化学性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700 型,丹东浩元仪器有限公司)分析样品的晶体结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Bruker Tensor Ⅱ型,德国 Bruker 公司)表征样品的分子结构;采用扫描电子显微镜(SEM,S4800 型,日本日立公司)分析样品的微观结构和表面形貌。

三电极体系下,以 MWGO/NiO 复合材料为工作电极,Hg/HgO 电极为参比电极,Pt 电极为对电极,KOH 水溶液为电解质(浓度 6mol/L),考察了复合材料的电化学性能。在电化学工作站(CHI660e 型,上海辰华仪器科技有限公司)上进行循环伏安法、恒流充放电测试。循环伏安测试电压为 0～0.5V;恒电流充放电测试电压为 0～0.5V,电流密度分别为 1A/g、2A/g、3A/g、5A/g 和 10A/g。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 GO、MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品的 XRD 谱图。由图可以看出:GO 在衍射角 $2\theta=12.12°$ 和 42.3°处出现的谱峰对应于 GO 的(001)和(111)晶面。与 GO 相比,MWGO 的 XRD 谱图中,没有很强的衍射峰,在衍射角 $2\theta=23°$ 处出现了 1 个微弱的衍射峰,该峰为石墨烯的特征峰,表明 MWGO 为不定型结构碳。经过微波反应后,MWGO/NiO 在衍射角 $2\theta=37.16°$、44.52°和 62.3°处出现了新的特征峰,分别对应于 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面,表明合成的 NiO 纳米粒子具有

完整的晶格结构。同时 MWGO 在衍射角 $2\theta=23°$ 处的衍射峰向 24°偏移，说明 MWGO 上的含氧官能团进一步分解，使得石墨烯层间距缩小。

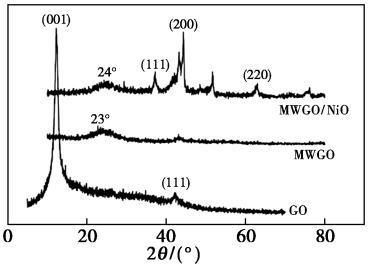

图 1 GO、MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 GO、MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品的 FT-IR 谱图。从 GO 的 FT-IR 谱图可以看出：3429cm^{-1} 附近为—OH 的伸缩振动峰；1721cm^{-1}和 l632cm^{-1}处分别为羧基的 C═O 伸缩振动峰和水分子的变形振动峰。此外，在 1388cm^{-1}和 1049cm^{-1}处出现了 C—O 和 C—O—C 的微弱振动吸收峰。与 GO 相比，MWGO 的 FT－IR 谱图中所有含氧官能团的吸收峰强度均明显下降，同时 1721cm^{-1}处的 C═O 伸缩振动峰几乎消失，说明羧基彻底被还原。从 MWGO/NiO 的 FT-IR 谱图可以看出，经过微波反应后，含氧基团的峰强度更加微弱，只在 1090cm^{-1}和 1632cm^{-1}处出现 2 个微弱的小尖峰，表明在微波还原过程中含氧官能团分解得更彻底，同时在 472cm^{-1}处出现微弱的新吸收峰，该峰与 Ni—O 的晶格振动有关。

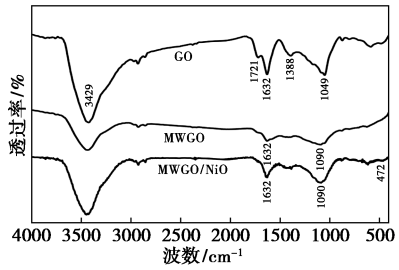

图 2 GO、MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 3 为 MWGO/NiO 复合材料样品的 SEM 图。从图可以看出，MWGO 表面被大小不等的 NiO 纳米粒子覆盖，说明其与 NiO 纳米粒子复合得很好，形成了紧密的复合材料。这也要归因于带正电的 Ni 通过静电吸引作用和配位作用与 GO 表面带负电的含氧官能团结合，在微波加热下生成的 NiO 纳米粒子。

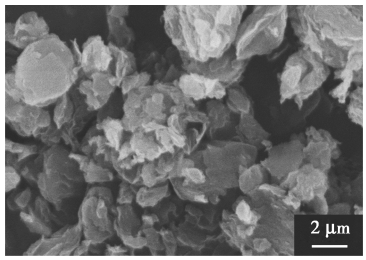

图 3 MWGO/NiO 复合材料样品的 SEM 图

2.4 电化学性能研究

2.4.1 微波功率对 MWGO/NiO 复合材料比电容的影响

在微波功率不同条件下，测试了 MWGO/NiO 复合材料样品的比电容（见图 4）。由图可以看出：样品 C 的比电容高于样品 A 和样品 B，在投料比和微波时间保持不变的条件下，微波功率为 1000W 时，样品 C 的比电容最高，达到 360.5F/g。当微波功率低时，因能量不足，会导致 GO 还原不完全，同时硝酸镍不能完全转化成 NiO 纳米粒子，因此微波功率低时复合材料的比电容较小。

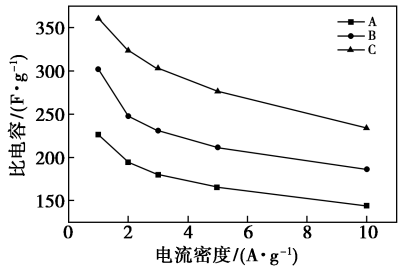

图 4 微波功率不同时 MWGO/NiO 复合材料样品比电容随电流密度变化的曲线图

2.4.2 微波时间对 MWGO/NiO 复合材料比电容的影响

在微波时间不同条件下，测试了 MWGO/NiO 复合材料样品的比电容（见图 5）。由图可以看出，

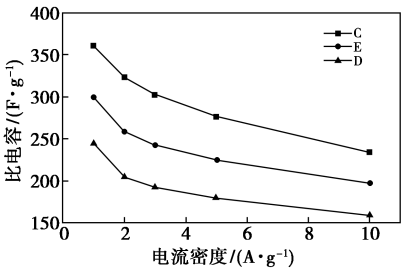

图 5 微波时间不同时 MWGO/NiO 复合材料样品比电容随电流密度变化的曲线图

样品 C 的比电容高于样品 D 和样品 E,在投料比和微波功率保持不变的条件下,微波时间为 2min 时,样品 C 的比电容最大。原因是微波时间过短,反应不完全,NiO 纳米粒子没有完全形成,因此样品 D 的比电容小于样品 C。微波时间过长,导致 NiO 纳米粒子团聚,缩小了 MWGO/NiO 复合材料的比表面积,也会降低复合材料的性能,所以样品 E 的比电容也小于样品 C。

2.4.3　投料比对 MWGO/NiO 复合材料比电容的影响

在投料比不同条件下,测试了 MWGO/NiO 复合材料样品的比电容(见图 6)。从图可以看出,样品 C 的比电容大于样品 F 和样品 G,在微波时间和微波功率保持不变的条件下,投料比为 5∶4时样品 C 的比电容最大。投料比过低,生成的 NiO 纳米粒子少,因此样品 F 的比电容小于样品 C。投料比过高,硝酸镍反应不完全,因此样品 G 的比电容也小于样品 C。

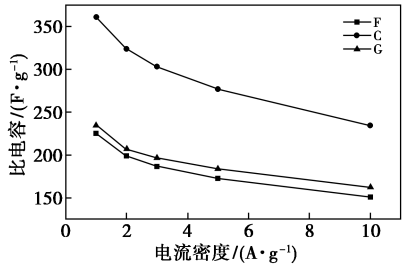

图 6　投料比不同时 MWGO/NiO 复合材料样品比电容随电流密度变化的曲线图

2.4.4　循环伏安测试

扫描速率为 5mV/s 时,MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品 C 的循环伏安曲线图见图 7。从图可以看出,复合材料样品 C 的循环伏安曲线出现了一对明显的氧化还原峰,说明复合材料在充放电过程中发生了可逆的氧化还原反应[19],并且复合材料的响应电流大于 MWGO,这说明复合材料比单纯的 MWGO 具有更好的电容性能。

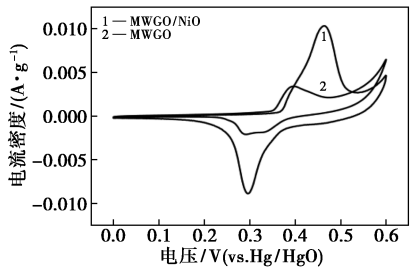

图 7　扫描速率为 5mV/s 时 MWGO 和 MWGO/NiO 复合材料样品 C 的循环伏安曲线图

在扫描速率分别为 5mV/s、10mV/s、20mV/s、50mV/s 和 100mV/s 条件下,MWGO/NiO 复合材料样品 C 的循环伏安曲线图见图 8。由图可以看出,随着扫描速率的提高,氧化峰和还原峰强度增加,并且出现氧化峰发生正移和还原峰发生负移的现象。原因是当扫描速率较低时,KOH 电解液能够充分渗入材料中,活性物质可发生完全的氧化还原反应,使得 MWGO/NiO 复合材料利用率提高。

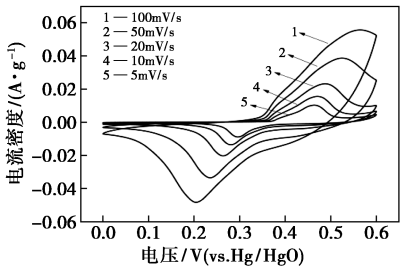

图 8　扫描速率不同时 MWGO/NiO 复合材料样品 C 的循环伏安曲线图

2.4.5　恒流充放电测试

在充放电电流密度分别为 1.0A/g、2.0A/g、3.0A/g、5.0A/g 和 10A/g 条件下,MWGO/NiO 复合材料样品 C 的恒流充放电曲线图见图 9。由图可以看出:电极的电位与时间不是线性关系,而是存在一个明显的放电平台,说明复合材料的容量主要由法拉第赝电容产生,这正好对应了循环伏安曲线上的还原峰。通过计算得出复合材料在上述电流密度条件下的比电容分别为 360.5,323.4,302.8,276.5,234F/g。

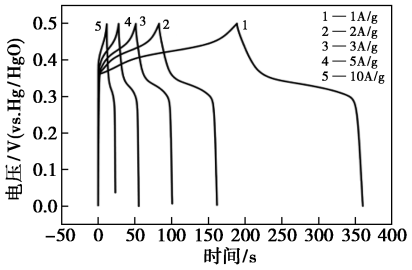

图 9　电流密度不同时 MWGO/NiO 复合材料样品 C 的恒流充放电曲线图

2.4.6　循环性能测试

在充放电电流密度为 1A/g 条件下,MWGO/NiO 复合材料样品 C 循环 1000 圈的循环曲线图见图 10。由图可知,复合材料具有良好的稳定性能,循环 1000 圈后,电容保持率大于 80%。

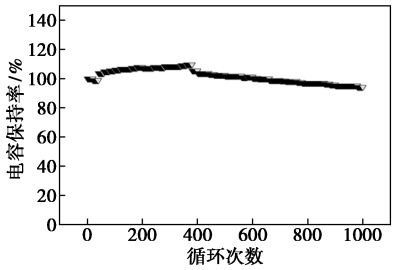

图 10 MWGO/NiO 复合材料样品 C 的循环曲线图

3 结论

以硝酸镍和 GO 为前驱体，采用微波法成功合成 MWGO/NiO 复合材料。考察了微波功率、微波时间和投料比对复合材料性能的影响。结果表明：当硝酸镍 GO 与质量比为 5∶4、微波功率为 1000W、微波时间为 2min 时，制备的复合材料性能最佳。在充放电电流密度为 1A/g 时，复合材料比电容为 360.5F/g 且循环 1000 圈后其电容保持率维持 80%以上。微波法为石墨烯基复合电极材料的制备提供了一种有效的方法，在各种储能器件中有着广阔的应用前景。

参考文献

[1] Sk M M, Yue C Y, Ghosh K, et al. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 308: 121-140.

[2] Naseri F, Farjah E, Ghanbari T. An efficient regenerative braking system based on battery/supercapacitor for electric, hybrid, and plug-in hybrid electric vehicles with BLDC motor [J]. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 2017, 66 (5): 3724-3738.

[3] González-Gil A, Palacin R, Batty P. Sustainable urban rail systems: strategies and technologies for optimal management of regenerative braking energy [J]. Energy Conversion & Management, 2013, 75(5): 374-388.

[4] 陈婵娟，张雅迪，郭秉淑，等. MnOOH/石墨纳米片阵列复合电极的制备及其对称型超级电容器的性能[J]. 化工新型材料，2017，45(1)：219-222.

[5] 朱杨军，代芳，王姣姣，等. 高比表面积活性炭基水系 Na_2SO_4 电化学电容器的制备[J]. 化工新型材料，2016，44(11)：143-145.

[6] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520.

[7] Wei W, Cui X, Chen W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(3): 1697-1721.

[8] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.

[9] 林煦呐，宋朝霞，曾森，等. 氢氧化镍/氧化石墨烯复合电极材料的研究[J]. 电源技术，2016，40(1)：117-120.

[10] Wang Y, Guo J, Wang T, et al. Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors [J]. Nanomaterials, 2015, 5(4): 1667-1689.

[11] 黄涛，李晓娜，杨则恒. 多孔氧化镍纳米颗粒的制备及其电化学性能研究[J]. 中国科学技术大学学报，2017，47(5)：385-391.

[12] Patil U M, Salunkhe R R, Gurav K V, et al. Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2603-2607.

[13] Zhu J, He J. Facile synthesis of graphene-wrapped honeycomb MnO_2 nanospheres and their application in supercapacitors [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1770.

[14] Li Q, Wei Q, Xie L, et al. Layered NiO/reduced graphene oxide composites by heterogeneous assembly with enhanced performance as high-performance asymmetric supercapacitor cathode[J]. RSC Advances, 2016, 6(52): 46548-46557.

[15] Lamiel C, Nguyen V H, Tuma D, et al. Non-aqueous synthesis of ultrasmall NiO nanoparticle-intercalated graphene composite as active electrode material for supercapacitors[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 83(16): 275-283.

[16] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

[17] Bi Yuhong, Nautiyal Amit, Zhang Huaiping, et al. Facile and ultrafast solid-state microwave approach to MnO_2-NW @ graphite nanocomposites for supercapacitors[J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 5402-5410.

[18] Bi Yuhong, Nautiyal Amit, Zhang Huaiping, et al. One-pot microwave synthesis of NiO/MnO_2 composite as a high performance electrode material for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2018, 260(17): 952-958.

[19] Liu K C, Anderson M A. ChemInform abstract: porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors[J]. Cheminform, 1996, 27(19): 124-129.

收稿日期：2018-04-18

修稿日期：2019-05-18