

两步法原位制备 NiO/N-RGO 复合材料及其电化学性能

李子庆, 赫文秀*, 张永强, 刘斌, 蒋梦

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古包头 014010)

摘要:采用两步法制备了氧化镍/掺氮石墨烯(NiO/N-RGO)复合材料,通过X射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、拉曼光谱(Raman)和X射线光电子能谱(XPS)对样品的形貌和结构进行表征。利用循环伏安、电化学交流阻抗和恒电流充放电测试了复合电极材料的电化学性能。结果表明,线状NiO均匀地负载在N-RGO片层上,呈三维网络结构。NiO/N-RGO复合材料呈现出良好的倍率性能和循环稳定性。

关键词:氮掺杂石墨烯;氧化镍;水热法;电化学性能

中图分类号:TQ127.1+6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0138-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.030

Preparation of NiO/N-RGO composite by two-step in-situ method and its electrochemical properties

LI Zi-qing, HE Wen-xiu*, ZHANG Yong-qiang, LIU Bin, JIANG Meng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Nickel oxide/nitrogen-doped graphene (NiO/N-RGO) composites are synthesized by two-step in-situ method. The morphology and structure of the prepared sample are characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performances of the samples are tested by cyclic voltammetry, AC impedance and constant current charge and discharge methods. The results show that the linear NiO is uniformly supported on the N-RGO sheets and exhibits a three-dimensional network structure. The NiO/N-RGO composites show good magnification performance and cyclic stability.

Key words: nitrogen-doped graphene; nickel oxide; hydrothermal method; electrochemical properties

近年来,随着对储能装置各项要求指标的不断提高,当前电池的标准已无法满足人们对高性能环保电源的要求。目前市场上常见的电池体系如碱锰等一次电池,铅酸、镍镉、镍氢、锂离子等二次电池的共同特点是能量密度较大^[1-4],能满足许多场合的应用需要。但这些体系普遍充电时间长,功率密度相对较低^[5]。

石墨烯因其大比表面积、高导电性、优异的化学稳定性,以及优异的机械和热性能而成为研究新宠^[6-8]。然而石墨烯通常在实际应用中由于范德华相互作用而遭受严重聚集和再堆叠,导致比表面积、扩散速率和电导率的大幅下降^[9-10]。限制了石墨烯基材料在超级电容器中的进一步应用。因此,当前

科研界的努力已经指向石墨烯的优化,氮掺杂可以有效地防止石墨烯纳米片的团聚或再堆叠,改善石墨烯的导电性和表面活性位点^[11-13]。此外,掺杂的氮原子可以作为活性位点的锚定金属粒子,这加强了金属氧化物-石墨烯的相互作用^[14]。石墨烯/金属氧化物复合材料中石墨烯与金属氧化物之间的协同作用^[15],克服了单一材料的缺点,在保留氮掺杂石墨烯高比表面积、出色的导电性和导热性及金属氧化物大容量等优点的基础上,氮掺杂石墨烯的三维网状形貌有效地抑制了金属氧化物颗粒的团聚,同时弥补了金属氧化物导电性能差的缺点,金属氧化物颗粒的分散也可减少石墨烯的重叠^[16]。

氧化镍因来源广泛、容易制备、价格低廉等特点

收稿日期:2017-08-16

基金项目:内蒙古自然科学基金(2015MS0208);内蒙古自治区高等学校青年科技英才计划-青年科技领军人才A类项目(NJYT-14-A08);包头市科技计划项目(2015C2004-1,2016-4)

作者简介:李子庆(1992-),男,硕士生,主要从事石墨烯复合材料的研究,2470610971@qq.com;赫文秀(1971-),女,博士,教授,主要从事镍氢电池材料以及石墨烯复合材料的研究,通讯联系人,nmghwx@sina.com。

被认为是理想的超级电容器材料^[17]。不同方法制备的氧化镍材料的形貌结构及其电容性能差别很大^[18]。闪星等^[19]采用络合沉淀法制备了 Ni(OH)₂, 经过加热分解得到纳米氧化镍粉末, 用该粉末作活性物质制得的电极具有 90~110 F/g 的比容量。Nam 等^[20]通过电化学沉积-热处理法制备的 NiO 的最高比电容达到 278 F/g。笔者采用化学沉淀-热分解两步法制备 NiO/N-RGO 复合材料, 并通过两步法研究了 NiO/N-RGO 复合材料的结构和电化学性能。

1 实验部分

1.1 氧化石墨(GO)制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO), 缓慢地将石墨粉(325目, 1.0 g)、硝酸钠(0.5 g)、高锰酸钾(3.0 g)加入到用冰水冷却的浓硫酸(23 mL)中。移去冰水浴, 在 35℃ 下搅拌混合物 1 h。缓缓加入去离子水(46 mL), 温度升至 98℃ 并保持 15 min, 再加入去离子水(140 mL)使温度降至 60℃, 加入过氧化氢(5 mL)并搅拌 2 h。之后趁热用盐酸(质量分数 5%)抽滤洗涤, 然后将得到的固体产物用 500 mL 去离子水搅拌溶解 2 h, 超声 1 h。高速离心至溶液 pH 为 6~7 左右。经冷冻干燥后得到棕黑色固体产品 GO。

1.2 N-RGO/Ni(HCO₃)₂ 复合材料的制备

以 GO 为原料, 一步水热反应得到 N-RGO/Ni(HCO₃)₂ 复合材料, 具体过程为: 取 200 mg GO 超声分散到 200 mL 的去离子水中, 得到质量体积比为 1 mg/mL 的 2 份褐色悬浊液。根据 $m(\text{GO}) : m(\text{NiO}) = 1 : 6$, 得六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O) 质量为 4.656 g, 将其水溶液滴加到 GO 水溶液中, 搅拌 1 h。按 $m(\text{GO}) : m(\text{尿素})$ 为 1 : 30 的质量比加入尿素, 磁力搅拌 30 min, 将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的自压式反应釜中, 保持 180℃ 反应 10 h 后, 待冷却至室温, 用去离子水反复抽滤洗涤后, 经冷冻干燥得到 N-RGO/Ni(HCO₃)₂ 复合材料。对比实验, 在没有 GO 存在时, 同样的方法得到纯 Ni(HCO₃)₂。

1.3 N-RGO/NiO 复合材料的制备

将得到的上述样品经高温管式反应炉, 以氮气作为保护气, 恒温 400℃ 保持 2 h, 自然冷却到室温, 得到 NiO/N-RGO 复合材料及纯 NiO。

1.4 样品表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型粉末 X 射线衍射(XRD)仪对样品进行物象结构分析,

分析条件为: Cu K α 靶($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 工作电流为 300 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描范围为 10~80°, 扫描速率为 5°/min。利用德国 Carl Zeiss 公司生产的 Sigma 500 AMCS 型的场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的微观形貌。利用德国 Bruker 公司生产的 SENTERRA 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman)对样品进行测试, 其中激光波长为 532 nm。利用英国 Thermo Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)定量分析氮含量及掺氮类型。

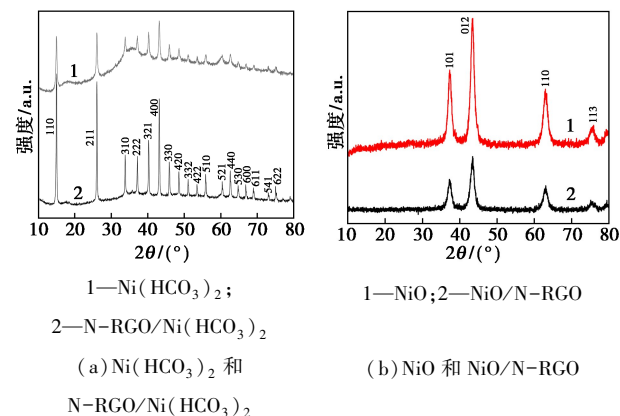
1.5 电极制备及其电化学性能测试

将制备的以上样品与聚四氟乙烯乳液(PTFE, 60%, AR)和乙炔黑(AR)按照质量比 8 : 1 : 1 混合, 在玛瑙研钵中充分研磨, 最后调成糊状, 均匀地涂抹粘在泡沫镍网上, 60℃ 干燥 0.5 h 后于 20 MPa 压力下压片, 并保持 2 min, 压制成面积为 1 cm² 的电极片。电化学测试采用三电极体系, 并在上海辰华仪器有限公司生产的 CH1760E 型电化学工作站上进行循环伏安、交流阻抗及恒流充放电测试。其中, 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 铂电极为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 研究电极为上述制备的电极片。循环伏安(CV)的扫描速率设置为 2、5、10、20、50 mV/s, 交流阻抗采用 5 mV 的扰动正弦信号, 测试范围从 100 kHz 到 0.01 Hz。分别在 1、2、5 A/g 电流密度下进行恒流充放电。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征分析

Ni(HCO₃)₂、N-RGO/Ni(HCO₃)₂、NiO 和 NiO/N-RGO 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, 样品所有衍射峰与体心立方相 Ni(HCO₃)₂ 的标准图谱 JCPDS15-0782 相对应。没有其他杂峰,



1—Ni(HCO₃)₂; 1—NiO; 2—NiO/N-RGO

2—N-RGO/Ni(HCO₃)₂

(a) Ni(HCO₃)₂ 和

(b) NiO 和 NiO/N-RGO

图 1 Ni(HCO₃)₂、Ni(HCO₃)₂/N-RGO、NiO 和 NiO/N-RGO 的 XRD 图谱

说明制备的样品纯度较高。由图 1(b)可以看出,样品的衍射峰与 NiO 的标准图谱(JCPDS44-1159)匹配,在样品的图谱中没有其他杂峰,说明其前驱体 Ni(HCO₃)₂ 完全分解得到了纯相的 NiO。

NiO 和 NiO/N-RGO 材料的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,NiO 为多孔线状结构,长度约为几微米,直径约为 30 nm。从图 2(b)中可以看出,线状结构为 NiO,薄纱层状结构为 N-RGO 片层,NiO 纳米线均匀地负载在 N-RGO 片层上,复合材料为三维网络结构。

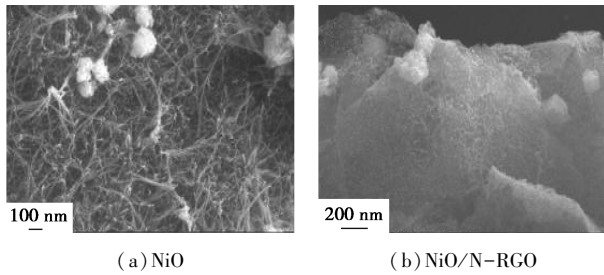


图 2 NiO 和 NiO/N-RGO 的 SEM 图

样品 NiO 和 NiO/N-RGO 的 Raman 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 510 cm⁻¹附近的峰由 Ni—O 键振动引起,在 1 350 cm⁻¹和 1 590 cm⁻¹有 2 个明显的峰,分别对应于掺氮石墨烯的 D 峰和 G 峰,这证实了复合材料中含有 NiO 和 N-RGO。D 峰表示掺氮石墨烯边缘处的缺陷和无定形结构,G 峰表示掺氮石墨烯中 sp² 碳原子的面内伸缩振动,通常用 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)来分析纳米碳材料的缺陷度和无序度。样品 NiO 和 NiO/N-RGO 的 I_D/I_G 值分别为 1.03 和 1.05,表明掺氮复合后无序度增加。

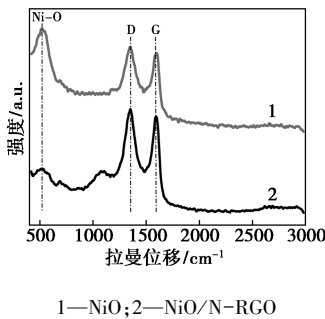


图 3 NiO 和 NiO/N-RGO 的 Raman 谱图

NiO/N-RGO 复合材料的 Ni2p 谱图和 C1s 谱图如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,在结合能为 879.2 eV 和 854.6 eV 处有 2 个明显的峰,他们分别对应的是 NiO 的 2P1/2 和 2P3/2 峰,这 2 个峰各有 1 个伴随峰,称为卫星峰或者伴峰。因此,所合成的

NiO/N-RGO 材料具有完整的晶格结构,这结果与 XRD 结果一致。从图 4(b)中可看出,在结合能 284.5、285.7、285.9 eV 和 289.1 eV 处有 4 个特征峰,他们分别对应着 C=C、C—O、C=N 和 O—C=O 键。C=C 键的强度较高,而其他的键强度很低,表明所制备的 NiO/N-RGO 复合材料中,掺氮石墨烯得到较好的还原,其氮掺杂质量分数为 5.32%。

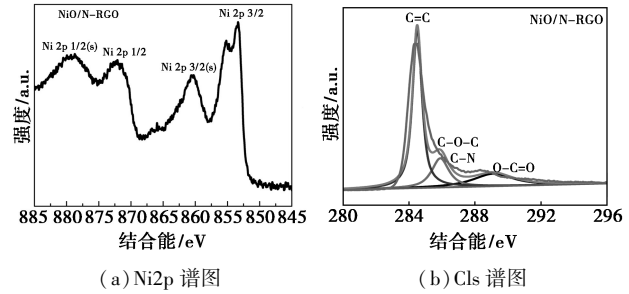


图 4 NiO/N-RGO 的 Ni2p 谱图和 C1s 谱图

2.2 电化学性能分析

NiO 和 NiO/N-RGO 材料在 20 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 0~0.7 V 之间每 1 个 CV 曲线都有 1 对明显的氧化还原峰。从 CV 曲线的面积可以看出,NiO/N-RGO 的放电比电容明显大于 NiO 的比电容。NiO/N-RGO 在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着扫描速率的增加,氧化峰向正电位移动,还原峰向负电位移动,其氧化峰电位逐渐增大,还原峰电位逐渐减小,氧化峰电位

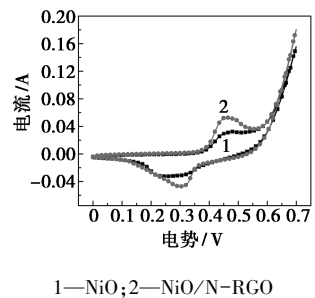


图 5 NiO 和 NiO/N-RGO 在 20 mV/s 扫速下的循环伏安曲线

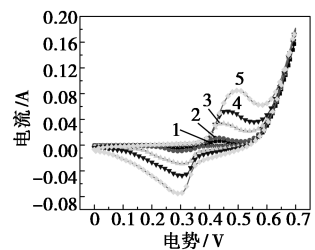


图 6 NiO/N-RGO 在不同扫速下的循环伏安曲线

与还原峰电位的电位差在不断增大,这是由于电极的极化引起的。在 2~50 mV/s 扫描速率下,样品 NiO/N-RGO 都有明显氧化还原峰,表明其具有赝电容特性。

NiO 和 NiO/N-RGO 复合材料的电化学交流阻抗曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,曲线与实轴 Z' 的交点为电解液电阻,扁半圆的直径为电极和溶液界面处的电荷转移电阻。Warburg 阻抗是低频区与 x 轴成一定角度的斜线,这是由电解液中离子扩散引起的。直线斜率越大,扩散越容易,Warburg 阻抗越小。NiO/N-RGO 的斜率大于 NiO 的斜率,说明 NiO/N-RGO 具有较高的电化学活性,表明掺氮增大了活性物质中质子传输速率,进而提高了氧化镍纳米线电极材料的电化学性能。

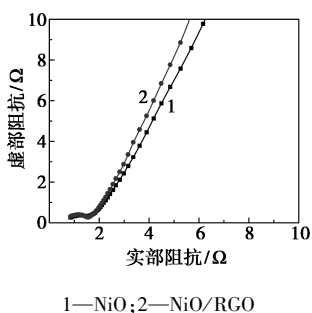


图 7 NiO 和 NiO/RGO 的交流阻抗谱图

NiO/N-RGO 复合材料的倍率放电图如图 8 所示,采用 1、2、5 A/g 的电流密度进行放电测试。从图 8 中可以看出,NiO/N-RGO 复合材料的放电比电容随着电流密度增大而减小,这是由于随着电流密度的增大,电极极化程度也随之增大,比电容减小。在电位窗口 0~0.5 V 范围内,受 NiO/N-RGO 中 NiO 赝电容影响,时间与电压近似线性关系,充放电曲线为近似等腰三角形。样品 NiO 和 NiO/N-RGO 在 1 A/g 电流密度下的循环稳定性曲线如图 9 所示。由图 9 可以看出,在 1 A/g 电流密度下,经过 1 000 次充放电循环,NiO/N-RGO 的放电比电容稳定在 357.1 F/g,NiO 的放电比电容稳定在 300.5 F/g,

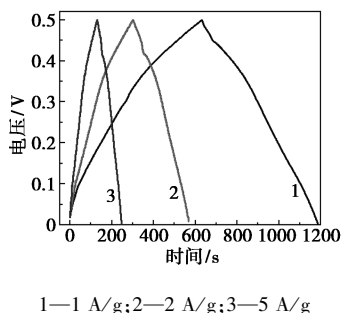


图 8 NiO/N-RGO 的恒流充放电曲线

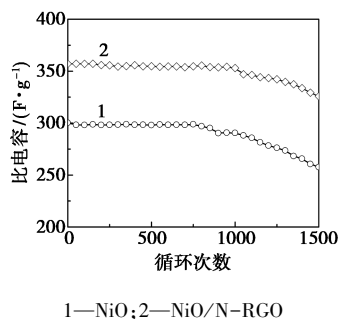


图 9 NiO 和 NiO/N-RGO 的循环寿命曲线

经过 1 500 次充放电循环后,NiO/N-RGO 的放电比电容为 320.2 F/g,仍可达 89.7%。说明 NiO/N-RGO 具有良好的循环稳定性。

3 结论

采用两步法制备 NiO/N-RGO 复合材料。通过表征发现:在 400℃ 下焙烧前驱体得到的 NiO/N-RGO 复合材料的 NiO 为多孔的线状结构,均匀地负载在 N-RGO 片层上,复合材料为三维网络结构,其中氮掺杂质量分数为 5.32%,且无序度较纯 NiO 增加。

NiO/N-RGO 复合材料具有较高的比电容和良好的倍率性能。在 1 A/g 电流密度下,NiO/N-RGO 电极材料的比电容为 357.1 F/g,且经过 1 500 次充放电循环后,其比电容保持率达 89.7%,呈现出良好的循环稳定性。

参考文献

- [1] Wang Y Q, Xia Y Y. Recent progress in supercapacitors: From materials design to system construction [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5336-5342.
- [2] Patrice S, Yury G. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Lu Q, Chen J Q, Xiao J Q. Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors [J]. *Angewandte Mini-reviews*, 2013, 52: 1882-1889.
- [4] Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging [J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 190-193.
- [5] Kim J, Kim Y, Park S J, et al. Preparation and electrochemical analysis of graphene nanosheets/nickel hydroxide composite electrodes containing carbon nanotubes [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 36: 139-146.
- [6] Bo X C, Zhang Y F, Guo L Q. Confined nanospace synthesis of less aggregated and porous nitrogen-doped graphene as Metal-Free Electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline solution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 3023-3030.
- [7] Zhang L H. Study on preparation, characterization and electrochemical performance of graphene [M]. Tianjin: Tianjin University, 2012. 156-204.

仪器:DF-101型集热式恒温加热磁力搅拌器;pHS-3C型数显酸度计;SHZ-D(Ⅲ)空气循环泵;DGG-101-2型电热恒温鼓风干燥箱;SX-2.5-12马弗炉;Nova Nano SEM 450型扫描电镜;AW220电子分析天平;PLO-A型真空抽滤机;GC-2010气相色谱仪; Nicolet Nexus型 FTIR 光谱仪;DK-98-1型恒温水浴锅;F-P1000型高能行星式球磨机。

1.2 样品的制备

1.2.1 AgNbO_3 的制备

将硝酸银(AgNO_3)和五氧化二铌(Nb_2O_5)按照摩尔比为2:1混合,用球磨机充分研磨后置于马弗炉中,880℃焙烧5 h,取出后继续充分研磨^[13-14],即得到 AgNbO_3 光催化剂。

1.2.2 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 的制备

称取不同量的(CoNO_3)₃·6H₂O试剂溶解到2 mL去离子水中。并将1 g AgNbO_3 粉末加入其中,恒温水浴锅40℃加热,并用玻璃棒不断搅拌至水分完全蒸发,将样品放入马弗炉中,300℃焙烧3 h,随马弗炉冷却至室温,研磨,即得到 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 光催化剂^[15]。

1.2.3 海泡石纤维的改性

首先用去离子水将海泡石纤维洗涤5~6次后进行真空抽滤,然后置于干燥箱中90℃干燥24 h,充分研磨;取一定量洗涤后的海泡石纤维加入到1 mol/L的盐酸溶液中,磁力搅拌10 h,静置24 h,用去离子水洗涤至中性,干燥,然后放入马弗炉中

250℃烧结2 h,即得到改性海泡石纤维。

1.2.4 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维的制备

将不同量的 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 加入到一定量的改性海泡石纤维中,去离子水浸泡,恒温水浴锅40℃加热,同时磁力搅拌5 h,之后在80℃恒温干燥箱干燥8 h,即得到 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石新型复合材料^[16]。

1.3 实验过程

光催化反应试验在自制的气体反应瓶(250 mL)中进行,用200 W的高压汞灯作外照光源。首先在反应器内加入1 g复合材料,然后在不同位置处加入14.5 μL甲苯溶液。密封后常温静置,使其充分挥发成气体后打开循环泵。反应过程中每隔30 min取1次样^[17]。利用日本岛津GC-2010型气相色谱仪测定甲苯浓度,采用毛细管色谱柱BR-SWax(Carbowax[®] polyethylene glycol),检测条件:总流量为53 mL/min,氢气流量为47 mL/min,空气流量为400 mL/min,进样室温度为195℃,氢火焰检测器温度为200℃,柱温为40℃,停留时间为4 min。

1.4 样品的表征

利用扫描电镜(SEM)对 AgNbO_3 、 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 、天然海泡石纤维、改性海泡石纤维、 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石纤维复合材料进行表面结构分析;利用傅里叶红外光谱(IR)对材料的活性基团进行表征。

(上接第141页)

- [8] Park S, Ruoff, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. Nature. Nanotech, 2009, 4: 217-224.
- [9] Jeon K J, Lee Z, Pollak E, et al. Fluorographene: A wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence [J]. ACS Nano, 2011, 5 (2): 1042-1046.
- [10] He L M, Jing L Q, Luan Y B, et al. Enhanced visible activities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by coupling N-doped graphene and mechanism insight [J]. ACS Catal, 2014, (4): 990-998.
- [11] Guo B D, Liu Q, Chen E D, et al. Controllable N-doping of graphene [J]. Nano Letters, 2010, 10: 4975-4980.
- [12] Jiang B J, Tian C G, Wang L, et al. Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction [J]. Applied Surface Science, 2012 (8): 3438-3443.
- [13] Khaled P, Shubin Y, Yenny H, et al. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. ACS Nano, 2012, 6 (11): 9541-9550.
- [14] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, et al. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing [J]. ACS Nano, 2010, 4 (4): 1790-1798.

- [15] Wakeland S, Martinez R, Grey J K. Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent [J]. C. C. Carbon, 2010, 48: 3463-3470.
- [16] Sun L, Wang L, Tian C G, et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage [J]. RSC Adv, 2012, 2: 4498-4506.
- [17] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, et al. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. International Edition, 2012, 124: 11664-11668.
- [18] Xu L, Chen H, Shu K. Ni(OH)₂/RGO nanosheets constituted 3D structure for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77 (2): 463-469.
- [19] 闪星, 张密林, 董国君, 等. 纳米 MnO_2 的制备及在超大容量电容器中的应用 [J]. 电源技术, 2002, 26 (2): 92-94.
- [20] Nam K W, Kim K B, et al. A study of NiO_x electrode via electrochemical route for Supercapacitor applications and their charge storage mechanism [J]. Electrochim Soc, 2002, 149 (3): A346-A354. ■