

氢氧化镍/还原氧化石墨烯复合物的超级电容性能*

黄振楠¹, 寇生中¹, 金东东², 杨杭生², 张孝彬²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 浙江大学 材料科学与工程学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用共沉淀法制备了氢氧化镍/还原氧化石墨烯复合材料, 并以此为电极研究了其超级电容性能。实验发现, 六方氢氧化镍纳米片被成功插入到还原氧化石墨烯的层间, 这有效抑制了还原氧化石墨烯和氢氧化镍的团聚, 提高了电极的稳定性。当氢氧化镍和还原氧化石墨烯的质量比为 5.5 : 1 时, 显示了最佳的电化学性能: 在 -0.1~0.37 V 的电位窗口, 1 A/g 的电流密度下, 比电容高达 1 036 F/g; 4 A/g 的电流密度下快速循环 3 000 次后, 仍然保持 70% 的比电容。

关键词: 超级电容器; 氢氧化镍; 还原氧化石墨烯

中图分类号: O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.05.017

1 引言

超级电容器作为一种贮能器件, 充放电速度快, 功率密度巨大, 循环寿命长, 可靠性高, 在性能上远优于传统电容器^[1]。美国能源部的报告也指出, 在未来, 超级电容器将和电池同等重要^[2], 极具发展前景。

按照储能机理的不同, 超级电容器可分为电化学双电层电容器和准法拉第电容器。双电层电容是电极材料与电解液界面间由离子与电子通过物理吸附形成的电容, 电极主要采用具有高比表面积的碳材料^[3], 尤其是石墨烯, 具有良好的化学稳定性、快速的电子传递性和极大的理论比表面积 ($2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$)^[4], 是理想的电极材料。但是, 石墨烯容易发生团聚, 使有效比表面积减小, 导致石墨烯超级电容的比电容迅速衰减, 制约了其应用。准法拉第电容是由电极材料中的电活性成分在界面上发生可逆的氧化还原反应而产生的, 可以获得比双电层电容更高的比电容^[5]。其电极材料主要有 RuO_2 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等, 其中氢氧化镍具有理论比电容高、氧化还原反应明确, 成本低廉等优点, 是一种极具潜力的超级电容器的电极材料^[6]。然而, 纳米级的氢氧化镍颗粒同样容易发生团聚, 稳定性不好, 限制了它作为超级电容器电极材料的应用。

将石墨烯与氢氧化镍制备成复合物, 可以同时抑制石墨烯和氢氧化镍的团聚, 有效提高氢氧化镍的化学稳定性, 并集合了电化学双层电容和准法拉第电容的优点, 受到了极大的关注^[7]。最近的研究发现, 利用

氧化还原法制得的还原氧化石墨烯 (rGO)^[8] 直接和氢氧化镍复合制成 $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO})$ 复合材料, 显示了优异的电化学性能。例如, Sun 等^[9] 利用固态反应法制备的 NiOH/rGO 复合材料, 比电容达到 820 F/g, 并在循环 1 000 次后保持 75% 的比电容。Xie 等^[10] 采用水热法制备逐层 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 纳米复合材料, 其比电容达到 660.8 F/cm³, 并显示了良好的电化学稳定性。

本文采用共沉淀法, 以硝酸镍和氧化石墨为原料, 制备了 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料, 成功将六方氢氧化镍纳米片插入到 rGO 的层间, 将超级电容器的比电容提高到 1 036 F/g, 快速循环 3 000 次后, 仍然能够保持 70% 以上的比电容。

2 材料制备与表征方法

采取共沉淀法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料, 具体步骤如下:

(1) 称取 Hummers 法^[11] 制备的 200 mg 氧化石墨 (GO) 溶于 150 mL 蒸馏水中超声 0.5 h, 倒入圆底三口烧瓶中加热至 100 °C;

(2) 称取一定量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水中, 向其中倒入 12 mL 氨水生成蓝色溶液。将此溶液缓慢倒入第一步中加热至 100 °C 的 GO 溶液中, 回流 8 h;

(3) 取出所得溶液真空抽滤, 之后再用 1 L 蒸馏水清洗, 然后在真空干燥箱中 80 °C 下干燥 5 h, 得到所制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合电极材料。

为了方便阐述, 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{GO} = 0.01\ \text{mol} : 200\ \text{mg}$ 的复合比例记为 NG10。同理, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的使用量为 0.008, 0.005, 0.003 mol 的电极材料, 分别记为 NG8、NG5 和 NG3。

所制备的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料的结构和形貌, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Shimadzu XRD-6000, 衍射条件: $\text{Cu K}\alpha 1, \lambda = 0.15406\ \text{nm}$, Ni 滤波片, 管流为 30 mA、管压为 40 kV, 扫描区间为 5~90°, 扫描速度为 4 °/min)、扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, JASCO FT/IR-700) 和热重分析仪 (TG, 温度范围为室温

* 基金项目: 中国医疗垃圾可持续发展管理基金资助项目 (C/V/S/10/251); 浙江省自然科学基金重点资助项目 (Z4080070)

收到初稿日期: 2014-07-30

收到修改稿日期: 2014-11-05

通讯作者: 寇生中, E-mail: kousz@lut.cn

作者简介: 黄振楠 (1989-), 男, 杭州人, 在读硕士, 师承寇生中教授, 从事碳纳米材料研究。

所制备的 Ni(OH)₂/rGO 复合材料电化学性能采用电化学工作站(CHI660B)进行测试分析。工作电极片的具体制备方法是称取一定量的 Ni(OH)₂/rGO 复合材料作为电极活性材料, 和作为导电剂的乙炔黑及作为粘结剂的 PVDF 按 8 : 1 : 1 的质量比混合, 再用氮-甲基-吡咯烷酮作分散剂搅拌均匀。将其在 15 mm × 15 mm 的正方形泡沫镍片上, 于 60 °C 的干燥箱中干燥 5 h, 最后取出并压片作为电极。电化学测试在三电极体系中进行, 其中参比电极为甘汞电极, 对电极为空白泡沫镍片, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。

3 结果及讨论

3.1 XRD 分析

图 1 中曲线(a)、(b)分别为 NG8 用盐酸处理前后的 XRD 图谱, 作为对比, 曲线(c)则为 GO 的 XRD 图。已知石墨的(002)特征峰约在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处^[12], 而 GO 的 XRD 图中该峰已消失, 取而代之的是对应于 GO (001)晶面的 $2\theta = 10.2^\circ$ 衍射峰, 说明石墨氧化后改变了原有的结构。根据布拉格公式估算, GO 的层间距约 0.85 nm, 比石墨片间距 0.34 nm 大得多, 这是因为石墨氧化后含氧官能团的嵌入而使得层间距增大。在 GO 中复合 Ni(OH)₂ 后, 如 XRD 曲线(a)所示, 6 个衍

射峰分别对应于六方 β -Ni(OH)₂ 的(001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)晶面^[13], 并且位于 10.2° 的衍射峰消失, 说明六方 Ni(OH)₂ 被成功插入到还原氧化石墨烯(rGO)的层间。用盐酸除去 NG8 中的 Ni(OH)₂ 后, 测得曲线(b), 可以看到位于 24.0° 的宽衍射峰, 说明 NG8 中含有无序堆积的石墨烯, 而衍射峰相对于石墨略向小角度偏移, 说明片层间仍含有少量含氧官能团。

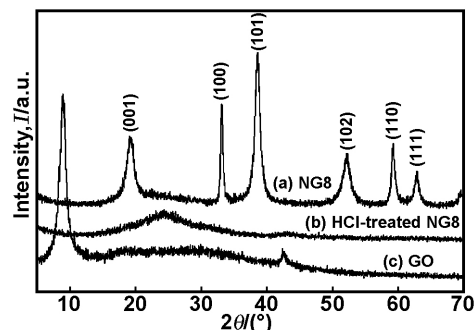


图 1 盐酸处理前后的 NG8 及 GO 的 XRD 图谱
 Fig 1 XRD patterns of NG8, HCl-treated NG8 and GO

3.2 SEM 分析

图 2(a)-(d)为 Ni(OH)₂/rGO 复合材料的 SEM 图。

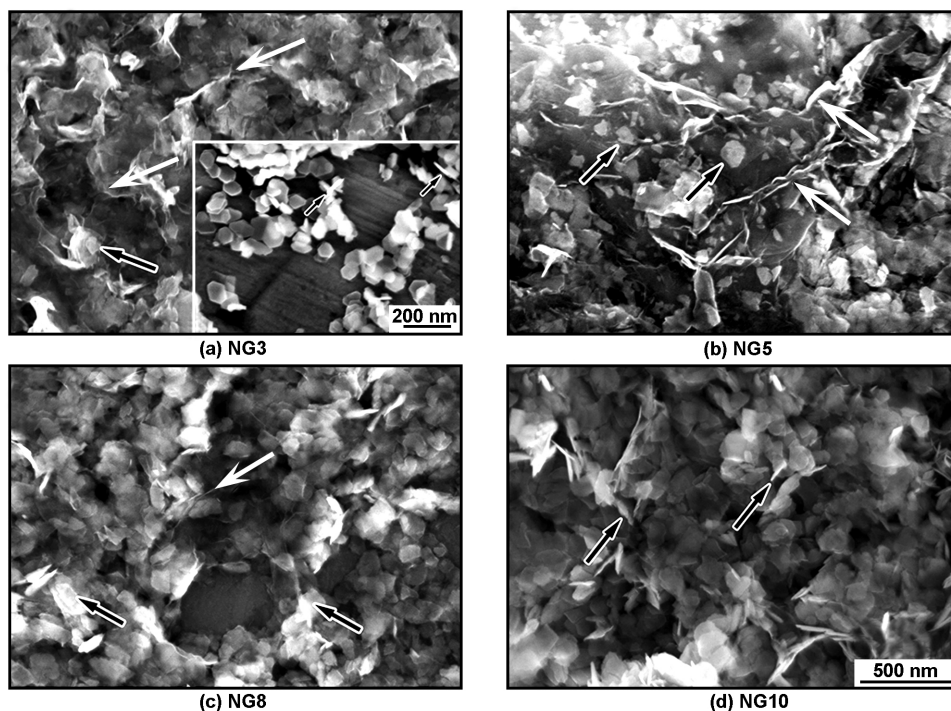


图 2 NG3、NG5、NG8、NG10 的 SEM 图; 图中黑色箭头指向 Ni(OH)₂, 白色箭头指向 rGO (放大倍数相同)。插图为与纯 Ni(OH)₂ 纳米片

Fig 2 SEM images of NG3, NG5, NG8 and NG10; The black arrows and red arrows are corresponding to Ni(OH)₂ and rGO, respectively. The inset shows the pure Ni(OH)₂ nanoplates

作为对比, 图 2(a) 中的插图为本所制备的纯氢氧化镍, 清晰显示 Ni(OH)₂ 呈规整的六边形片状结构, 大小均一, 边长约为 50 nm, 厚度约为数纳米。从

图 2(a) 可知, NG3 以 rGO 为主, 并可以观察到 rGO 的卷曲和皱褶, 少量的六边形的氢氧化镍片(白色箭头),

被 rGO 有效包覆隔离。随着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 含量的增加,在 NG5 中,可以看到有大量的孤立的六边形的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片附着在 rGO 上。在 NG8 中,虽然 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片含量剧增, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片之间仍然被 rGO 有效隔离。而在 NG10 中,大量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片已经完全覆盖 rGO 层,并且相互之间发生重叠团聚。

3.3 FT-IR 分析

图 3 为 NG8 与 GO 的红外光谱。对于 GO,位于 3413 和 1636 cm^{-1} 处的吸收峰分别为样品中吸附的水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; 2360 和 1726 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 —C=O 和 —COOH 中 C=O 的伸缩振动峰; 1387 cm^{-1} 处的吸收峰为 —C=C— 的弯曲振动吸收峰; 1169 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—OH 中的 C—O 伸缩振动峰; 1050 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O—C 环氧键中 C—O 伸缩振动峰; 550 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基晶格振动吸收峰^[14-15]。这些含氧官能基团使石墨层间距变宽,有利于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的插入。对于 NG8,除了位于 3411 和 1635 cm^{-1} 处的水的吸收峰, $1000\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 间较弱的吸收峰对应于羧基、羰基、环氧基等基团,这说明复合材料中的 rGO 只带有少量含氧官能团。在曲线(b)中还发现位于 516 cm^{-1} 的羟基晶格振动吸收峰; 3642 cm^{-1} 处附近的尖锐的无氢键的羟基伸缩振动峰; 2925 cm^{-1} 处附近的 $\text{—CH}_2\text{—}$ 反对称和对称振动吸收峰;以及 459 cm^{-1} 处的 Ni—O 的晶格振动峰^[16]。

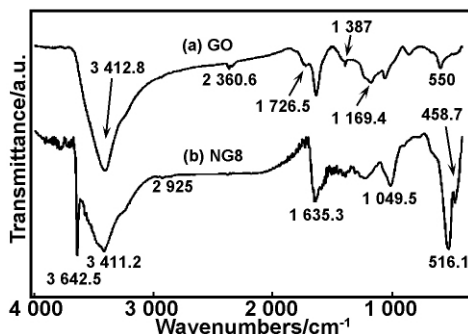


图 3 GO 和 NG8 的 FT-IR 谱

Fig 3 FT-IR spectra of GO and NG8

3.4 TG 分析

图 4 为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及复合物的热重曲线。图 4 曲线在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现第一次失重,对应于材料中吸附水的蒸发。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,除了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,其它复合材料均出现比较明显的第二次失重阶段,对应于复合材料中 rGO 上含氧官能团的分解^[17]。在 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 为第 3 次失重阶段,这是由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分解成为 NiO 和 rGO 完全氧化分解所造成的; $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后,所有热重曲线都基本趋于稳定,说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 rGO 已经完全分解。

根据热重曲线,可计算出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 rGO 的实际质量比,将其与配方中的理论值进行对比,如表 1 所示。表中, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 rGO 的实际质量比稍低于理

论值,这是由于复合材料中 rGO 上仍带有少量含氧官能团的缘故。

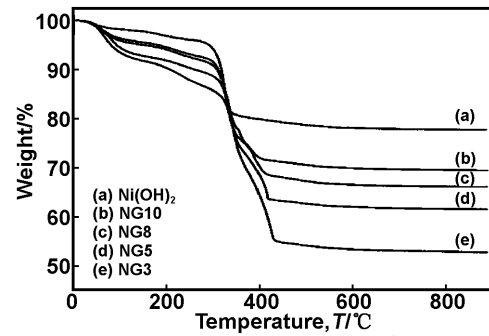


图 4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料的 TG 曲线

Fig 4 TG curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites

表 1 复合材料中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 rGO 质量的理论比与实际比

Table 1 Theoretical and practical mass ratios of $\text{Ni}(\text{OH})_2$: rGO of the composites

	NG3	NG5	NG8	NG10
Theoretical mass ratio	2.5 : 1	4.2 : 1	6.7 : 1	8.4 : 1
Practical mass ratio	2.1 : 1	3.7 : 1	5.5 : 1	8.1 : 1

3.5 电化学性能分析

3.5.1 循环伏安分析

图 5(a)是 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 5 mV/s 电压扫描速率下的循环伏安曲线。

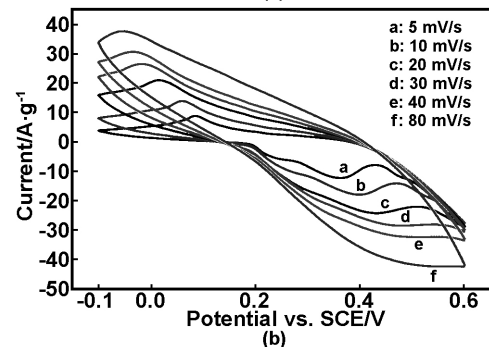
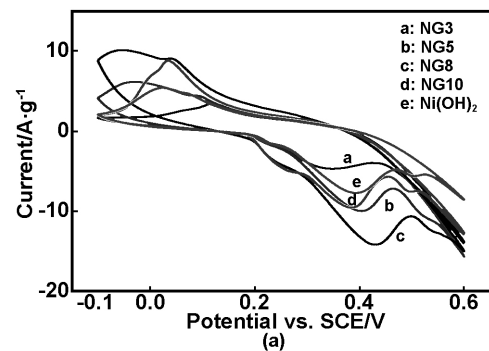


图 5 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 5 mV/s 电压扫描速率下的循环伏安曲线,

NG8 在不同电压扫描速率下的循环伏安曲线
Fig 5 CV curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at the scan rate of 5 mV/s and CV curves of NG8 depend on scan rates

可发现复合材料在充放电过程中都各产生一个峰: 充电曲线的峰对应于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化反应 ($\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$), 而放电曲线的峰对应于 NiOOH 的还原峰^[6,18]。

在相同的电压区间和电压扫描速率下, 循环伏安曲线包围的面积越大, 则比电容也越大。由此可知, NG3 的比电容最小。随着复合物中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的含量的增加, 比电容逐渐变大, NG8 的比电容最大。继续增加 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的含量, 比电容开始减小。而纯的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比电容甚至小于 NG10。图 5(b) 为 NG8 在不同扫描速率下的循环伏安曲线, 随着电压扫描速率增大, 法拉第反应的速度逐渐跟不上电子迁移的速度, 曲线逐渐扭曲, 氧化峰与还原峰分别向两边移动, 并导致比电容的衰减(图 6), 在所有的扫描速率下, NG8 的比电容最高, 并远远高于纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比电容, 显示 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 rGO 的正向协同作用。

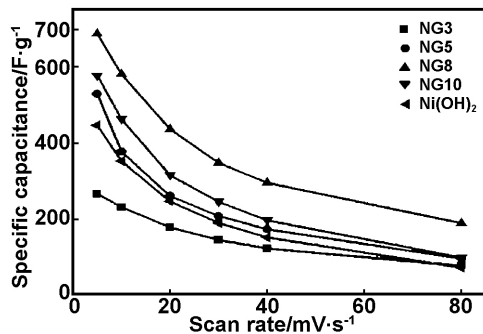


图 6 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在不同电压扫描速率下的比电容

Fig 6 Specific capacitance of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depends on scan rates

3.5.2 恒流充放电分析

图 7(a) 是 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 1 A/g 电流密度下的恒电流充放电曲线。图 7(a) 进一步证实, NG8 比电容最大。图 7(b) 为 NG8 在不同电流密度下的恒流充放电曲线。随着电流密度的减小, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{NiOOH}$ 之间的氧化还原反应所对应的平台变得越来越明显, 比电容也相应增大。在 1 A/g 的电流密度下, NG8 的比电容达到 1 036 F/g。远远高于相同条件下测定的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比电容 (538 F/g)。图 8 为不同电流密度下测定的比电容特性。随着电流密度的增加, 虽然比电容有所下降, NG8 在 10 A/g 的巨大工作电流下, 实验结果显示仍然有 600 F/g 的比电容。

比电容随着电流密度增大而下降, 可能是因为随着电流密度增大, 电极片内阻上的分压相应增大, 导致发生法拉第反应的有效工作电位窗口减小, 导致氧化还原反应进行得越来越不彻底, 贡献出的法拉第电容越来越减少。

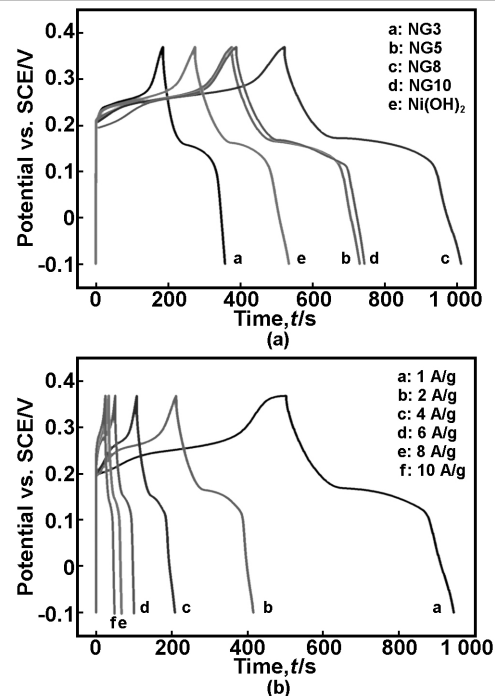


图 7 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 1 A/g 电流密度下的充放电曲线, NG8 在不同电流密度下的充放电曲线

Fig 7 Galvanostatic charge-discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at the current density of 1 A/g and Galvanostatic charge-discharge curves of NG8 depend on current densities

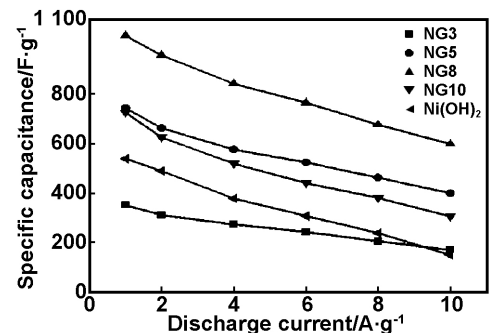


图 8 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在不同电流密度下的比电容

Fig 8 Specific capacitance of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depends on charge-discharge current densities

3.5.3 循环寿命分析

图 9 是以 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为电极材料的超级电容器的循环寿命图。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能稳定性较差, 循环 500 次后比电容已降至原来的 60%, 1 500 次后甚至低于 50%。随着材料中 rGO 含量的增加, 复合材料的电化学稳定性逐渐变好, NG8 在循环 3 000 次后仍能保持 70% 以上的比电容; 这说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合 rGO 后, 材料的电化学稳定性得到了显著的增加。

综上所述, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在复合 rGO 后, 比电容与循环寿命都显著增加。这是因为把 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 插入 rGO 层间, 一方面克服了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片的长大和团聚, 另一方面也使得 rGO 片层的团聚受到抑制。正是这种正向协同作用, 使得 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料的比电容和循环稳定性都明显优于纯石墨烯和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

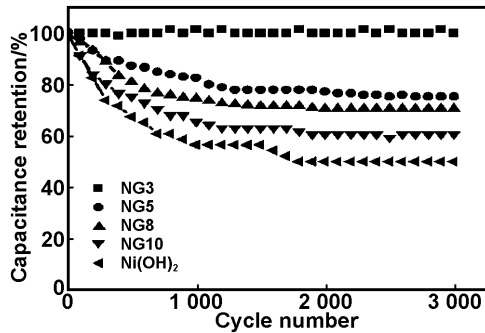


图9 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ 复合材料及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 4 A/g 电流密度充放电过程中的比电容变化

Fig 9 Specific capacitance versus cycle number of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ composites and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at a galvanostatic charge and discharge current density of 4 A/g

4 结 论

采用共沉淀法, 还原氧化石墨烯包覆氢氧化镍的复合材料被成功制备, 这不仅简化了制备步骤、显著降低成本并提高产量, 还可以有效抑制还原氧化石墨烯和氢氧化镍的团聚、提高它们的稳定性。以此复合材料为电极制备的超级电容器, 比电容达到 1 036 F/g。在 4 A/g 的电流密度下快速充放电 3 000 次后, 仍保持 70% 的比电容。

参考文献:

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications [M]. Kluwer: Springer, 1999.
- [2] US department of energy. basic research needs for electrical energy storage [EB/OL]. <www.sc.doe.gov/bes/reports/abstracts.html#EES2007>. [2007].
- [3] Preparation and properties of graphene for supercapacitor application [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44 (19): 2810-2813.
- [4] Chae H K, Siberio-Perez D Y, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 2004, 427: 523-527.
- [5] Lokhande C D, Dubal D P, Joo O S. Metal oxide thin film based supercapacitors [J]. Current Applied Physics, 2011, 11: 255-270.
- [6] Yang G W, Xu C L, Li H L. Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance [J].

- Chemical Communications, 2008, 48: 6537-6539.
- [7] Chang J, Xu H, Sun J, et al. High pseudocapacitance material prepared via in situ growth of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes on reduced graphene oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 11146-11150.
- [8] Zhu Zhenfeng, Cheng Sha, Dong Xiaonan. The preparation and application of graphene [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3060-3064.
- [9] Sun Z P, Lu X M. A Solid-state reaction route to anchoring $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles on reduced graphene oxide sheets for supercapacitors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 9973-9979.
- [10] Xie J F, Sun X, Zhang N, et al. Layer-by-layer $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{graphene}$ nanohybrids for ultraflexible all-solid-state thin-film supercapacitors with high electrochemical performance [J]. Nano Energy, 2013, 2: 65-74.
- [11] Hummers W, Offeman R. Preparation of graphite oxide [J]. Journals of American Chemical Society, 1958, 80: 1339-1339.
- [12] Li Z Q, Lu C J, Xia Z P, et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon [J]. Carbon, 2005, 45: 1686-1695.
- [13] Wang Y, Zhu Q S, Zhang H G. Fabrication of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and NiO hollow spheres by a facile template-free process [J]. Chemical Communications, 2005, 41: 5231-5233.
- [14] Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(18): 5856-5857.
- [15] Peng Liqiong, Xie Jinhua, Guo Chao, et al. Review of characterization methods of graphene [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3055-3058.
- [16] Fu G R, Hu Z A, Xie L J, et al. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009, 4: 1052-1062.
- [17] Shen J F, Shi M, Li N, et al. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite [J]. Nano Research, 2010, 5(3): 339-349.
- [18] Wehrens-Dijksma M, Notten P H L. Electrochemical quartz microbalance characterization of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based thin film electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3609-3621.

(下转第 05094 页)

- NY: John Wiley & Sons, 2000. 7:202.
- [15] Kobayashi K. First-principles study of the electronic properties of transition metal nitride surfaces [J]. Surface Science, 2001, 493(1-3): 665-670.
- [16] Brik M G, Ma C G. First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides XN (X = Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb) [J]. Comput Mater Sci, 2012, 51(1): 380-388.
- [17] Ojha P, Aynyas M, Sanyal S P. Pressure-induced structural phase transformation and elastic properties of transition metal mononitrides [J]. J Phys Chem Solids, 2007, 68(2): 148-152.
- [18] Iskandarova I M, Knizhnik A A, Potapkin B V, et al. Bagatur'yants, L. R. C. Fonseca. First-principles investigation of the electronic properties of niobium and molybdenum mononitride surfaces [J]. Surface Science, 2005, 583(1): 69-79.
- [19] Henkelman G, Jónsson H. Long time scale kinetic monte carlo simulations without lattice approximation and predefined event table [J]. J Chem Phys, 2001, 115(21): 9657-9666.
- [20] Ren Y, Liu X J, Tan X, et al. Adsorption and pathways of single atomistic processes on TiN (111) surfaces: a first principle study [J]. Comput Mater Sci, 2013, 77: 102-107.

Surface adsorption and diffusion of Nb-Si-N nano-composite films: a first principles study

REN Yuan, ZHANG Chao, LIU Xue-jie, TAN Xin, WEI Huai

(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The adsorption and pathways processes of atomistic Nb, Si and N at some high symmetry sites on NbN(001) surface were studied with the first principle method which is based on density functional theory (DFT). The investigation presents some results. The potential energy surface (PES) was obtained by calculating the adsorption of Nb, Si and N atom on NbN(001). Nb atom on NbN(001) surface of the lowest energy position was HL, but, lowest energy position of N and Si atom between the HL and TopN. By the results of potential energy surface calculations, the minimum energy paths (MEP) of the single-atom on NbN(001) surface diffusion: Nb and Si atom were diffused from TopN to HL position; N atom was diffused from TopNb and the TopN-HL to HL position respectively. The diffusion energy of Nb, Si and N atom on NbN(001) surface were 0.32, 0.69 and 1.32 eV, respectively.

Key words: niobium nitride; surface adsorption; surface diffusion; density functional calculation

(上接第 05088 页)

Performance of Ni(OH)₂/reduced graphene oxides composites for supercapacitors

HUANG Zhen-nan¹, KOU Sheng-zhong¹, JIN Dong-dong²,
YANG Hang-sheng², ZHANG Xiao-bin²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In this paper, composites of Ni(OH)₂/reduced graphene oxides (rGO) were prepared by chemical co-precipitation method, by which Ni(OH)₂ hexagonal nanoplates were successfully inserted into the layers of reduced graphene oxides. As a result, the aggregation of rGO and Ni(OH)₂ is efficiently prevented and the stability of the composites are also improved. The electrochemical performance of Ni(OH)₂/rGO is further investigated as electrode materials for supercapacitors. We find that when the mass ratio of Ni(OH)₂ to rGO is 5.5 : 1, the composites achieve the best electrochemical performance (optimal specific capacitance of 1 036 F/g has been achieved at a current density of 1 A/g). In addition, the value of capacitance retention is above 70% after 3 000 cycles at the current density of 4 A/g.

Key words: supercapacitor; Ni(OH)₂; reduced graphene oxides