

2011-08-28

Effects of Graphene on Electrochemical Behaviors of Ni(OH)₂ as Supercapacitor Material

Zhen-zhen ZHAO

Wen-bin NI

Neng-yue GAO

Hong-bo WANG

Jian-wei ZHAO
zhaojw@nju.edu.cn

Recommended Citation

Zhen-zhen ZHAO, Wen-bin NI, Neng-yue GAO, Hong-bo WANG, Jian-wei ZHAO. Effects of Graphene on Electrochemical Behaviors of Ni(OH)₂ as Supercapacitor Material[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2843

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

石墨烯对 Ni(OH)₂ 超级电容器材料 电化学行为的影响

赵真真, 倪文彬, 高能越, 王洪波, 赵健伟*

(南京大学 化学化工学院, 生命分析国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 研究了氧化缺陷石墨烯对 Ni(OH)₂ 电化学性能的增强作用. 实验上, 由恒电位沉积法在石墨烯基底上制备 Ni(OH)₂ 纳米粒子/石墨烯复合材料. TEM 观察和电化学测试表明, Ni(OH)₂ 纳米粒子均匀地分散在石墨烯基底上, 其粒径为 5.0 ± 0.5 nm, 体系的质量比电容值为 $1928 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 量化计算表明, 上述复合材料乃是通过 Ni(OH)₂ 与石墨烯表面功能基团的强化学作用相结合而导电的, 电子则是自石墨烯基底经氧化缺陷向 Ni(OH)₂ 传递, 导致 Ni(OH)₂ 带负电, 从而形成 Ni(OH)₂ 纳米粒子的单向导电行为.

关键词: 石墨烯; 氢氧化镍纳米粒子; 电化学沉积; 超级电容器

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

近年来, Ni(OH)₂ 作为超级电容器电极材料因其价格低廉, 电化学氧化还原特性稳定等而受到越来越多的关注. Ni(OH)₂ 的电化学电容特性与其粒子的尺寸、形貌以及晶格类型紧密相关. 为了提高它的比电容值, 人们做出了许多努力, 合成了许多具有不同纳米结构的 Ni(OH)₂ 材料, 如纳米带^[1], 三维纳米花^[2-3], 空心结构^[4] 以及纳米多孔膜^[5-7] 等等. 然而对具有较大有效比表面积 Ni(OH)₂ 纳米粒子则因容易发生团聚而不易合成. 为了缓解团聚出现且提高粒子的分散程度, Vidottim 等利用有机分子修饰 Ni(OH)₂ 粒子使形成保护层以阻止粒子的相互聚集^[8]. 但是这样的外层有机分子无疑会阻碍 Ni(OH)₂ 粒子和电极基底之间的电子传递作用.

石墨烯具有超高的电子导电性和极大比表面积, 理论值高达 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9], 这使得石墨烯非常适合作为复合材料的基质材料. 目前, 还原氧化石墨是制备批量石墨烯较为可行的方法之一^[10-13]. 但这种方法的明显缺点是还原不完全, 即制成的石墨烯表面有许多缺陷^[14].

石墨烯对活性物质的电化学性能有增强作用. 据 Honma 等^[15] 报道, 石墨烯可以增强含 SnO₂

的锂离子电池的储电能力; Nakamura 等^[16] 指出石墨烯对 Pt 纳米团簇电化学活性具有增强作用, 其原因可能与金属或金属氧化物对石墨烯电子结构的改变有关. 为了研究这种增强作用的机理, 本文采用一种简单的电化学沉积法, 借助石墨烯的诱导作用, 直接在石墨烯基底上沉积高分散的 Ni(OH)₂ 纳米粒子, 并且优化制备条件, 得到高度分散的 Ni(OH)₂ 纳米粒子 (粒径为 5.0 ± 0.5 nm). 且因粒子与基底之间有较强的相互作用, 从而使该 Ni(OH)₂ 材料的电化学性能得到很大提高. 此外, 还应用量化计算的方法以阐明 Ni(OH)₂ 与不同氧化态的石墨烯基底之间的相互作用, 以及 Ni(OH)₂ 纳米粒子的电化学行为与其电子结构的关系.

1 实验部分

1.1 材料制备

氧化石墨 (GO) 由 Hummer 方法^[17] 制备. 取其 50.0 mg 分散于 100.0 mL 去离子水中, 超声分散 2 h 得到氧化石墨烯 (GNOs). 泡沫镍电极首先用丙酮超声除油, 经 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 刻蚀 10 s 后, 去离子水清洗. 将处理过的泡沫镍电极于 0.05% (by mass) GNOs 溶液中浸泡 4 h, 然后用

去离子水多次清洗,晾干。

将以上 GNOs 修饰的泡沫镍电极在 -0.9 V 电位下电化学还原数分钟后,即可得到还原的氧化石墨烯(rGNOs)。使用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为缠绕的铂丝电极,电化学反应所用电解液为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, $\text{pH}=7$ 。将 rGNOs 修饰的泡沫镍电极于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液恒电位 -0.7 V 下沉积 1000 s 制得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米粒子。作为比较,另以未经修饰的泡沫镍电极于同一实验条件下直接电沉积得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜。

1.2 形貌表征及电化性能

材料的形貌表征使用 S-4800 扫描电子显微镜(日本 Hitachi)和 JEM-2100 透射电子显微镜(日本 Joel)。电化循环伏安和恒电流充放电测试使用 CHI660b 型电化工作站(上海辰华),以饱和甘汞电极作参比电极,缠绕的铂丝为对电极,电解液为 3% (by mass) KOH 溶液。

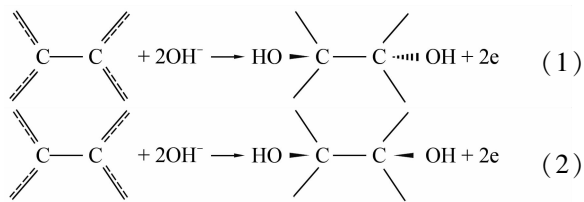
2 分子模型和计算方法

为了从理论上揭示 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与石墨烯之间的相互作用方式,作者设想石墨烯的结构模型:在完美石墨烯(Graphene Sheet, GS)的表面中心处引入双羟基(Diol)、环氧基(Epoxy)和双羰基(Dione),并考虑两个基团处于同侧和不同侧的状态。构型优化结果表明,在石墨烯中间位置上引入功能基团后,石墨烯的平面结构发生扭曲,如图 1。

以上模型构建设计步骤依次为:

1) 以 44 个苯环构成的平面模拟石墨烯,氢原子处在石墨烯的边缘;

2) 模拟的石墨烯相邻的两个碳原子上各引入一个羟基,碳原子的轨道杂化由 sp^2 变为 sp^3 ,如式(1)、式(2);



3) 按式(2),两个羟基进行缩合形成一个环氧基;

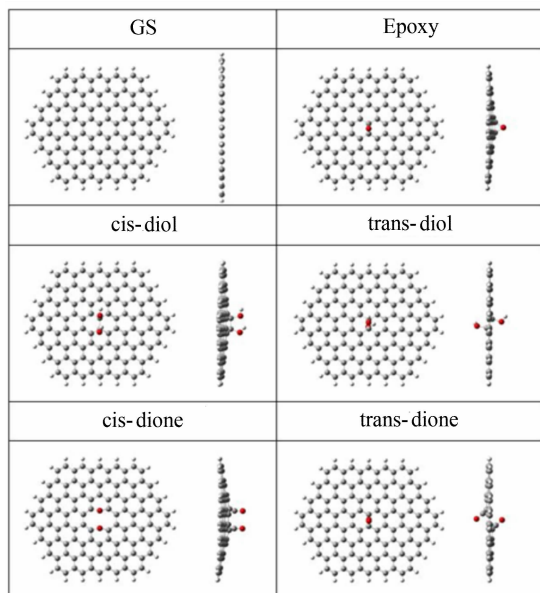
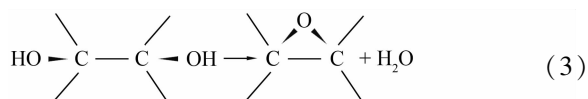


图 1 石墨烯及氧化缺陷石墨烯的模型示意(应用 Hatree-Fock 方法与 6-31G* 基组的优化结果,其中白色、灰色和红色球分别代表氢原子、碳原子和氧原子)

Fig. 1 Models of the graphene and the oxidation defected graphene (optimized by Hatree-Fock at 6-31G* level, white balls for H, gray for C, and red for O)

4) 由式(2)或式(1),两个羟基被氧化,导致 C—C 单键断裂,形成两个羰基。

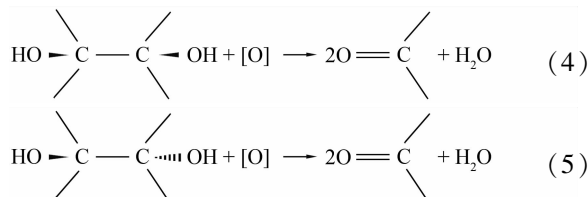


图 2 给出纯石墨烯及氧化缺陷石墨烯表面引入(吸附) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分子后的结构模型示意。

以上各模型的几何结构优化及其电子结构计算均采用 Hatree-Fock 方法,且由 Gaussian03 程序完成, Ni 取 LANL2DZ 的赝势基组,其它取 6-31G* 基组^[18]。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

图 3 分别给出直接电沉积在泡沫镍基底上的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /石墨烯复合材料的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片。如图,直接沉积在泡沫镍上的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a) 存在疏松多孔的团簇,使用更高分辨率的 TEM (c) 和 HRTEM (e),则可观察到该 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 呈现不规则的团簇状。但对于 rGNOs 基

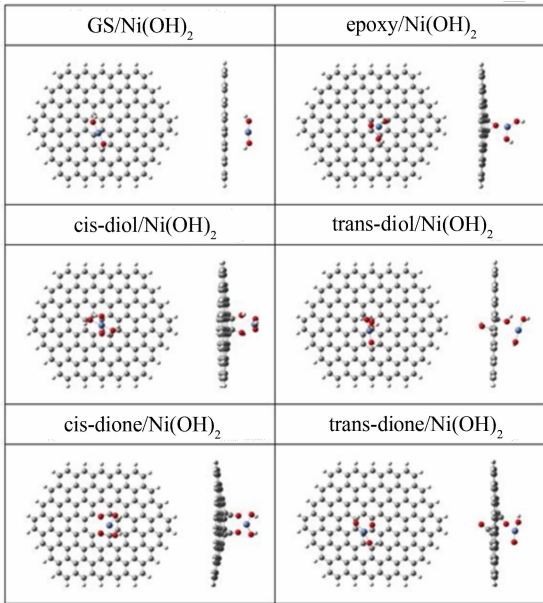


图 2 吸附氢氧化镍后的石墨烯及氧化缺陷石墨烯优化模型示意(白、灰、红和蓝色球分别代表氢、碳、氧和镍原子)

Fig. 2 Models of the graphene adsorbed Ni(OH)₂ and the oxidation defected graphene adsorbed Ni(OH)₂ (optimized at 6-31G* level except Ni at LANL2DZ, via Hatree-Fock method, white balls for H, gray for C, red for O, and blue for Ni)

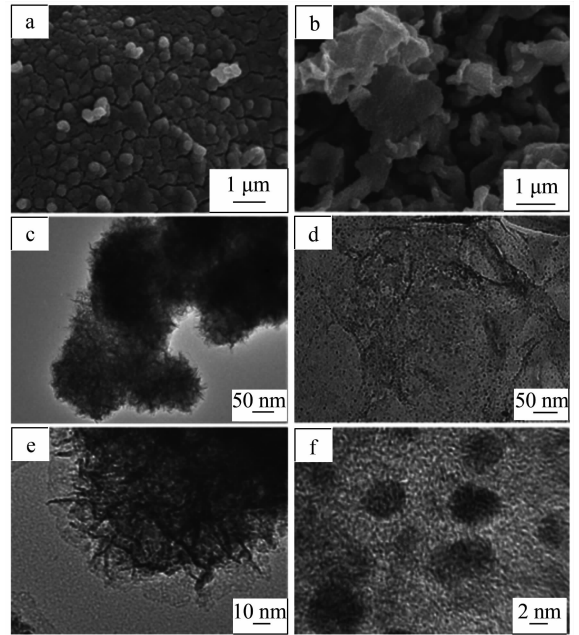


图 3 沉积在泡沫镍基底的 Ni(OH)₂ 团簇(a, c, e)及沉积在石墨烯基底的 Ni(OH)₂ 纳米粒子(b, d, f)的 SEM(a, b), TEM(c, d)和 HRTEM(e, f)照片

Fig. 3 SEM(a, b), TEM(c, d) and HRTEM(e, f) images of the Ni(OH)₂ clusters deposited on nickel foam substrate(a, c, e) and the Ni(OH)₂ nanoparticles/ deposited on graphene substrate(b, d, f)

底上电沉积的 Ni(OH)₂ 纳米粒子(b)不仅没有出现 Ni(OH)₂ 的纳米团簇,而且从 TEM(d)和 HRTEM(f)可以看出该 Ni(OH)₂ 纳米粒子,粒径约为 5.0 ± 0.5 nm,形态较为规整,并均匀地分布在 rGNOs 基底上,与基底的结合也非常紧密.与泡沫镍上沉积的 Ni(OH)₂ 相比,这显著的形貌差异可能与二者之电沉积机理不同相关.因为直接在泡沫镍基底上电沉积 Ni(OH)₂ 时,NO³⁻ 在阴极表面被还原成 NH₄⁺,同时生成的 OH⁻ 可与 Ni²⁺ 在电极表面直接结合,从而形成疏松多孔 Ni(OH)₂ 团簇^[19-20].但在 GNOs 或者 rGNOs 基底上,Ni²⁺ 离子可能通过化学作用吸附在石墨烯的氧化缺陷处,还原时与 OH⁻ 形成 Ni(OH)₂ 纳米粒子.由于生成的 Ni(OH)₂ 在氧化缺陷处仍然存在较强的吸附作用,从而不致使 Ni(OH)₂ 纳米粒子发生团簇作用.

图 4 分别给出沉积在泡沫镍基底和 rGNOs 基底上的 Ni(OH)₂ 在 3% (by mass) KOH 电解液中的循环伏安曲线(a)及其恒电流放电曲线(b).如图 a,二者 CV 扫描都出现一对氧化还原峰,氧化峰表征 Ni(OH)₂ + OH⁻ → NiOOH + H₂O + e 反应,

子分散性好,有利于反应物向体相扩散,材料利用还原峰则对应于其逆过程.可以看出,沉积在 rGNOs 基底上的 Ni(OH)₂ 呈现更宽的氧化还原峰和更大的峰电流密度,这是因为该 Ni(OH)₂ 纳米粒率高.与沉积在泡沫镍基底的 Ni(OH)₂ 相比,虽然二者的氧化峰起波电位都约在 0.3 V,但在 0.3 V ~ 0.35 V 电势之间,前者的 CV 曲线斜率比后者大,其氧化速率较快,界面电阻小.这可能是因为 Ni(OH)₂ 与石墨烯表面功能基团强化学作用结合所致,纳米颗粒之间的电子传递具有更高的电子传递效率.而其放电电位正移(b),原因是在 rGNOs 基底上, Ni(OH)₂ 的分散性好,活性强,从而使还原峰的活化电势较低.石墨烯可消除 Ni(OH)₂ 充放电曲线的不对称,在 rGNOs 基底上 Ni(OH)₂ 充电曲线的斜率与放电曲线斜率相当,而且充放电速率快,功率密度高.而在泡沫镍基底上 Ni(OH)₂ 充电曲线斜率小于放电曲线斜率,其充电过程也较慢.由此可见,石墨烯对 Ni(OH)₂ 超级电容器材料的电化学性能确有明显改善.

根据以下公式:

$$C_s = I_t / (\Delta E_m) \tag{6}$$

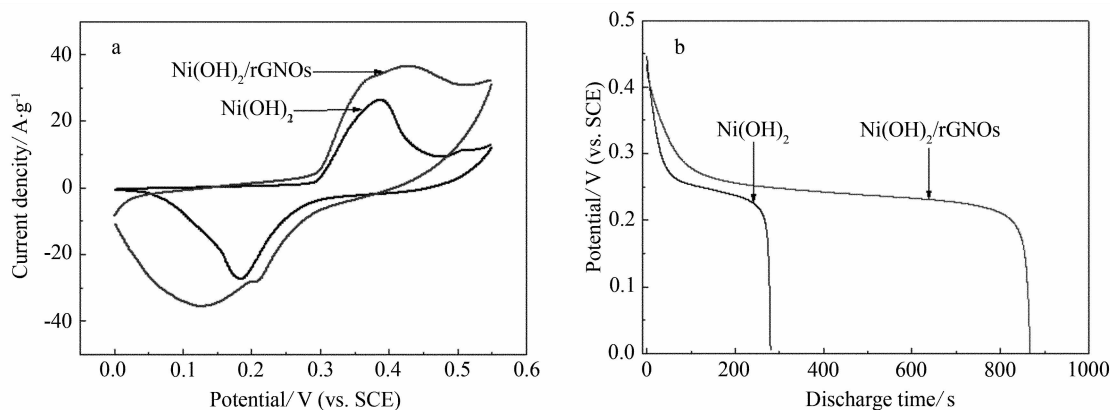


图4 于石墨烯和泡沫镍基底上沉积的 Ni(OH)₂ 在 3% (by mass) KOH 溶液中的循环伏安曲线(a)和恒电流放电曲线(b)比较(CV扫速:10 mV·s⁻¹,恒电流放电:1.0 A·g⁻¹,0~0.45 V)

Fig. 4 CV curves(a) and constant current discharge curves(b) of the Ni(OH)₂ deposited at rGNOs or Nickel foam substrates in 3% (by mass) KOH solution (scan rate:10 mV·s⁻¹, current density:1.0 A·g⁻¹, 0~0.45 V)

I 为放电电流, t 为放电时间, ΔE 为放电的电位区间, m 为活性物质的质量. 从图 4b 中恒电流放电曲线即可看出在相同的放电电流密度下, 在 rGNOs 基底上 Ni(OH)₂ 的放电时间要比泡沫镍电极上约长 2 倍, 即可算得二者的比电容值分别为 1928 F·g⁻¹ 和 622 F·g⁻¹. 表明在 rGNOs 基底上 Ni(OH)₂ 的电化学活性显著提高.

3.2 量化计算

据图 2, 应用 Hartree-Fock 方法计算, 结果表明, 将 Ni(OH)₂ 的初始构型设置在 GS 表面的任意位置上, 经结构优化之后, Ni(OH)₂ 吸附都出现在相邻两个 C 原子之间的桥位, Ni(OH)₂ 与 GS 平面之间的距离为 0.2628 nm, 吸附能为 11.60 kJ·

mol⁻¹, 并且 GS 依旧保持平面结构, 仅是靠近 Ni(OH)₂ 的碳原子电荷有微小的变化. 这意味着 Ni(OH)₂ 与 GS 之间没有强烈的化学吸附, 而且 Ni(OH)₂ 对 GS 的几何结构和电子结构几乎无影响.

表 1 列出 Ni(OH)₂ 在氧化缺陷石墨烯(GS-O)表面不同吸附模型的吸附行为, 包括吸附前后的吸附能、构型及电子结构的变化. 可以看出, 吸附在 rGNOs 上的 Ni(OH)₂, 不仅 Ni—O 键变长, 而且 rGNOs 分子上的 C—O 键间距离也变长, 这表示 Ni(OH)₂ 的吸附主要是通过 Ni(OH)₂ 与 rGNOs 氧化基团之间的相互作用引起. 并且, Ni(OH)₂ 与不同构型的氧化缺陷石墨烯之间都有较大的吸附

表 1 氧化缺陷石墨烯吸附 Ni(OH)₂ 前后的吸附能、构型及电子结构的变化

Tab. 1 Variations of the adsorption energy, geometry and electronic structure for the oxidation defected graphene before and after adsorbing Ni(OH)₂

Sample	Adsorption energy /kJ·mol ⁻¹	$\Delta(C_1 - O_1)$ /nm	$\Delta(Ni - O_2)$ /nm	$\Delta q(Ni(OH)_2)$ /e	$\Delta q(C_1)$ /e	$\Delta q(O_1)$ /e
cis-diol/Ni	-94.79	0.0013	0.0026	-0.100	0.032	-0.083
cis-dione/Ni	-34.80	0.0014	0.0061	-0.200	0.037	-0.100
trans-diol/Ni	-40.98	0.0021	0.0059	-0.069	0.040	-0.170
trans-dione/Ni	-62.18	0.0050	0.0058	-0.110	0.079	-0.280
epoxy/Ni	-7.22	0.0036	0.0048	-0.096	0.110	-0.180

* O₁ is the atom on GS-O near Ni, O₂ is the atom on Ni(OH)₂ near Ni, C₁ is the atom on GS-O connected with O₁

能,因而此时的吸附作用较强,可认为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中的 Ni 与石墨烯表面氧化基团存在一定的耦合作用.

据表 1,比较 GS-O 在吸附 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前后电荷分布变化可知,电子由 GS-O 传递给 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. GS-O 的氧化程度越大, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 上的负电荷越多. 又从 C_1 和 O_1 的电荷变化不妨推测,石墨烯的电子乃向氧化基团移动. 说明电子可以经由氧化缺陷从石墨烯基底传递给 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分子,使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 带负电. 电子的不对称移动促使了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的单向导电行为,具有一定的整流效应,提高了电子传递效率,增加了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的反应活性,使其充电速率加快,放电电位正移,充放电速率趋向一致,从而提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能.

依据自然轨道(NBO)分析,表 2 给出氧化缺陷石墨烯上 O 原子与吸附 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的键级(Wiberg Bond Index, WBI)变化. 可以看出, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 Ni 与石墨烯表面氧化基团的 O 存在较强的相互作用,并且随着氧化程度的增加, Ni—O 的键级增大,亦即二者的相互作用增强.

图 5 示意不同模型的分子轨道的能级分布(a)及其部分轨道的空间分布(b). 图中,各模型的 HOMO 以下并在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 GS-O 上都有分布的分子轨道,其能量都接近 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 HOMO 轨道能量,说明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与石墨烯表面氧化

基团存在化学耦合,但轨道分布节面较多,成键作用并不十分强烈. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 GS-O 间的化学吸附可以减小电子在此二者间传输的界面电阻,提高电子传递效率,降低反应活化势垒,提升 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能. 而在 GS/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 模型中却不出现分布在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 GS 之上的分子轨道,暗示 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 GS 间不存在强烈的化学吸附,或者说完美的石墨烯对增强 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电学活性影响较小.

4 结 论

在石墨烯基底上应用恒电位沉积法制备出的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米粒子(粒径约 $5.0 \pm 0.5 \text{ nm}$),能够均匀地分散在石墨烯基底上. 以其作为超级电容器电极材料,质量比电容值高达 $1928 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而且充电速率加快,放电电位正移,充放电速率趋向一致,说明石墨烯基底可以增强 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米材料的电化学性能. 作者认为, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在石墨烯基底上的电沉积包含 2 个过程,首先是溶液中的 Ni^{2+} 离子与石墨烯表面含氧功能基团之间的耦合,然后才在电极表面与电解产生的 OH^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀. 量化计算表明, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与石墨烯基底表面的功能基团之间存在着较强的相互作用,有着不可忽略的电荷传递.

表 2 氧化缺陷石墨烯与吸附的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间的键级分析

Tab. 2 Natural bond orbital analysis of the oxidation defected graphene with adsorbed $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Sample	Mulliken charge Ni	Wiberg bond index Ni-O ₁	Wiberg bond index Ni-O ₂
cis-diol/Ni	1.128	0.0612	0.0507
cis-dione/Ni	1.058	0.1252	0.1073
trans-diol/Ni	1.155	0.0930	0.0002
trans-dione/Ni	1.159	0.1278	0.0002
epoxy/Ni	1.127	0.1069	0.1069

* O₁ is the atom on GS-O near Ni, O₂ is the atom on GS-O far from Ni

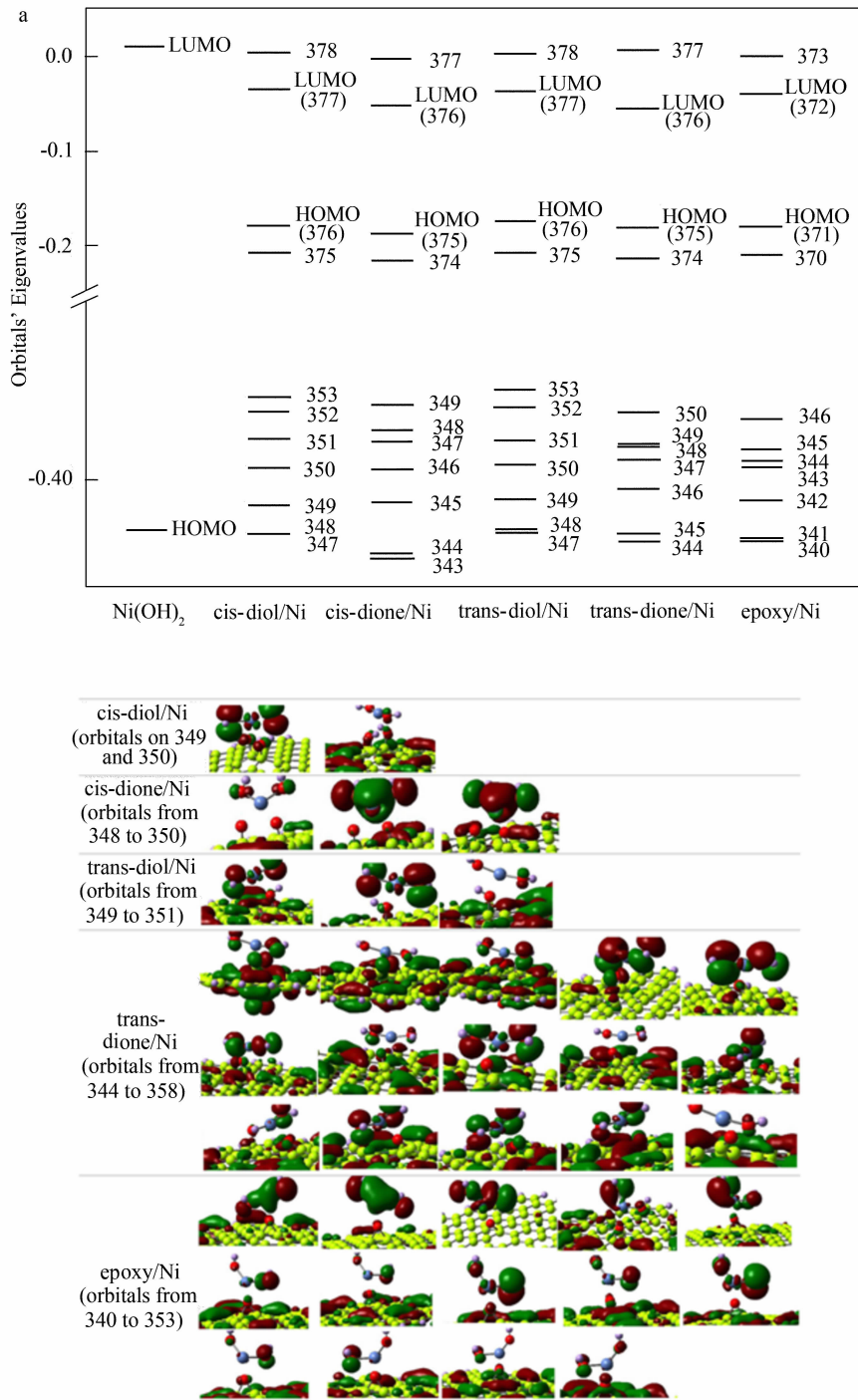


图 5 不同模型的分子轨道能级分布(a)及其部分轨道的空间分布(b),主要表示在 HOMO 附近且于 Ni(OH)₂ 和 GS-O 上都有分布的分子轨道

Fig.5 The energy level distribution (a) and the spatial distribution of some molecular orbitals (b) (mainly consists of the orbitals under HOMO and spreading over Ni(OH)₂ and GS-O)

参考文献(References):

- [1] Yang D N, Wang R M, He M S, et al. Ribbon and board-like nanostructures of nickel hydroxide: Synthesis, characterization, and electrochemical properties [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(16): 7654-7658.
- [2] Cao M H, He X Y, Chen J, et al. Self-assembled nickel hydroxide three-dimensional nanostructures: A nanomaterial for alkaline rechargeable batteries [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(1): 170-174.
- [3] Xu L P, Ding Y S, Chen C H, et al. 3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(1): 308-316.
- [4] Wang D B, Song C X, Hu Z S, et al. Fabrication of hollow spheres and thin films of nickel hydroxide and nickel oxide with hierarchical structures [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(6): 1125-1129.
- [5] Zhao D D, Bao S J, Zhou W J, et al. Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor [J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(5): 869-874.
- [6] Zhao D D, Xu M W, Zhou W J, et al. Preparation of ordered mesoporous nickel oxide film electrodes via lyotropic liquid crystal templated electrodeposition route [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(6): 2699-2705.
- [7] Zhao D D, Zhou W J, Li H L. Effects of deposition potential and anneal temperature on the hexagonal nanoporous nickel hydroxide films [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(16): 3882-3891.
- [8] Vidotti M, Greco C V, Ponzio E A, et al. Sonochemically synthesized $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(4): 554-560.
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [10] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 270-274.
- [11] Lotya M, Hernandez Y, King P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3611-3620.
- [12] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. Solution properties of graphite and graphene [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 7720-7721.
- [13] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon* 2007, 45(7): 1558-1565.
- [14] Obraztsov A N. Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale [J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 212-213.
- [15] Paek S M, Yoo E J, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 72-75.
- [16] Yoo E J, Okata T, Akita T, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(6): 2255-2259.
- [17] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 03, Revision C. 02 [M]. Gaussian Inc: Wallingford CT, 2004.
- [19] Corrigan D A, Bendert R M. Effect of coprecipitated metal-ions on the electrochemistry of nickel-hydroxide thin films: cyclic voltammetry in 1M KOH [J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(3): 723-728.
- [20] Zhao D D, Zhou W J, Li H L. Effects of deposition potential and anneal temperature on the hexagonal nanoporous nickel hydroxide films [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(16): 3882-3891.

Effects of Graphene on the Electrochemical Behaviors of Ni(OH)₂ as Supercapacitor Material

ZHAO Zhen-zhen, NI Wen-bin, GAO Neng-yue, WANG Hong-bo, ZHAO Jian-wei*

(*Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science (MOE), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008, China*)

Abstract: The enhanced electrochemical properties of Ni(OH)₂ by the oxidation defected graphene were studied by both experimental method and theoretical calculation. The composite material of nano-Ni(OH)₂/graphene was prepared by potentiostatic deposition on the graphene substrate. Observed by TEM, the Ni(OH)₂ nanoparticles were well dispersed on the graphene substrate with the diameter of 5.0 ± 0.5 nm. The capacitance of the system measured by the electrochemical test was $1928 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. As indicated by the theoretical calculations, the composite material becomes conductive since Ni(OH)₂ is combined with surface functional groups of the graphene through the strong chemical interaction. The electrons transfer from the graphene substrate to the Ni(OH)₂ through the oxidation defects, which makes the Ni(OH)₂ nanoparticles negatively charged and results in the unilateral conduction phenomenon.

Key words: graphene; Ni(OH)₂ nanoparticle; electrochemical deposition; supercapacitor