

用于光储一体化器件的低内阻电极材料研究*

郭秉霖,高屹豪,李永越,米倡华,吕小军,李美成

(华北电力大学 新能源学院,北京 102206)

摘要: 光储一体化器件能够将太阳能转化后直接以化学能的形式储存在储能材料中,实现对太阳能的直接利用。提升光储一体化器件的总能量转化效率是目前一大研究重点。研究制备了还原氧化石墨烯(rGO)原位负载氢氧化镍纳米颗粒低内阻复合材料用于超级电容器正极并组装光储一体化器件。该电极在2和20 A/g的电流密度下放电比容量分别为1 586.4和1 108 F/g,保持率高达70.0%。而未经负载的纯氢氧化镍电极在2和20 A/g的电流密度下放电比容量分别为622.8和304 F/g,保持率仅为48.8%。另外,在2 A/g电流密度下,复合电极的库仑效率为96.5%,而纯氢氧化镍电极的库仑效率仅为48.4%。复合电极中的薄片状氢氧化镍纳米颗粒相较于纯氢氧化镍具备更大的电极-电解液界面,有利于电子、质子在界面处地快速交换;同时,复合电极中的rGO能够在充放电过程中迅速将电子导出,降低电极内阻。将复合电极材料用于光储一体化器件,获得高达14.21%的总能量转换效率。对光储器件中储能材料的设计提供新思路。

关键词: 光储一体化;硅基太阳能电池;还原氧化石墨烯;氢氧化镍;超级电容器

中图分类号: TM914.4;TM53

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2022.10.001

0 引言

太阳能具有清洁、可持续等诸多优势,但其时空分布不均等特点使得光伏发电设备存在并网输电不稳定等问题,因此为光伏设备添加储能功能是解决这类问题的有效方法之一。光储一体化器件是指通过原位或者分布式设计结合光伏与储能功能,将太阳能直接转化、储存的一类器件。该类器件能够高效、低成本地利用太阳能,同时根据需求还能够制备出高效利用空间的小型化^[1-2]、柔性设备^[3-4],在高集成设备、可穿戴设备等诸多高精尖领域有着重要应用。

光储一体化器件的结构设计、材料制备是目前的研究热点,Yuan等^[5]开发出一种自供电集成系统。采用硅基太阳能电池作为能量收集装置,CoS_x混合超级电容器作为储能装置构建光储系统作为电源直接为ZnO光电探测器供电。Weng等^[6]通过碳涂层的应用提高了储能电极的倍率性能,并将高效钙钛矿太阳能电池与水系锂或钠(Li/Na)离子电池结合创建高性能光伏电池系统。在2 C的高放电率下该体系具备约9.3%的高能量转换和存储效率。Hu等^[7]通过将钙钛矿太阳能电池的最大功率点与高效铝离子电池充电电压合理匹配,获得高达12.04%的总能量转换效率。

为制备具有高能量转换效率的光储一体化器件,

除了光伏器件需要具备高效率外,通常还要求储能部分具备高效充放电、快速充放电能力和优异的稳定性等特征。相较于电池等传统储能器件^[1,8],超级电容器充放电效率、倍率性能优异,循环稳定性好^[9-12],因此适用于光储器件的制备。而电极材料的性能在很大程度上决定了超级电容器的性能。超级电容器的电极材料根据储能机理的不同通常分为三类:双电层电容材料,赝电容材料和电池型材料。其中双电层电容材料的储能方式主要以物理吸附脱附为主,循环性能好,但容量相对较小,常见的有多孔炭^[13-14],石墨烯及其衍生物^[15-17]等。赝电容和电池型材料主要以氧化还原反应的方式储能,两者最大的区别在于电池型材料在电化学过程中受到扩散控制。赝电容材料如导电聚合物^[18-19]、MOF^[20-21]、金属氧化物^[22-23]等,其电荷存储基于快速的法拉第反应,不受固态扩散的控制^[24],电化学行为与材料块体大小无关。电池型材料如钴酸锂^[25-26]、氢氧化镍^[27-28]等制备成电极时容量相对较大,氧化还原反应受到传质过程的控制,反应动力学较慢,电化学行为与块体大小呈现相关性。随着纳米材料的发展^[29],电池型材料经过纳米化后获得了更大的比表面积^[30],同时由于离子扩散距离显著缩短,其电化学行为基本只涉及表面氧化还原反应。对于纳米材料,大部分氧化还原活性位点位于电极电解液界面处,界

* 基金项目:国家自然科学基金项目(51972110,52102245,52072121);北京市自然科学基金项目(2222076,2222077),北京市科技计划项目(Z211100004621010),新能源电力系统国家重点实验室自主课题项目(LAPS21004,LAPS202114);华能集团科技项目(HNKJ20-H88);中央高校基本科研业务费项目(2021MS028,2020MS023,2020MS028)

收到初稿日期:2022-04-13

收到修改稿日期:2022-06-20

通讯作者:李美成,E-mail:mcli@ncepu.edu.cn

作者简介:郭秉霖(1993—),男,博士生,师承李美成教授,从事超级电容器及光储器件的研究。

面附近的活性位点将会比块体内部更分散^[31],这将导致其电化学反应与电容型材料更接近^[32-33]。因此,一些电池材料的 CV 和 GCD 曲线表现出赝电容特征,成为所谓的外在赝电容材料^[34]。即在体相中表现为电池行为,尺寸减小后呈现出赝电容行为。氢氧化镍可以通过纳米化提高反应速率,成为外在赝电容材料。

氢氧化镍具有出色的理论比容量,在强碱性电解液中具有优良的稳定性,且廉价易得等诸多优点^[35]使其备受青睐。但本征电导率低(约 $10^{-5} \sim 10^{-9}$ S/cm)导致的高内阻^[36],半导体特性对倍率性能的限制以及纳米化后易团聚导致的循环性能下降限制了其在光储一体化器件中的应用。为解决上述问题,研究人员经常将此类材料纳米化后负载在导电性良好的基底材料上,形成纳米复合材料。

氧化石墨烯(GO)是一种由单层氧化石墨组成的碳材料,一般是通过对石墨进行化学氧化处理,然后在合适的溶剂中分散和剥离而制成^[37]。石墨烯具有高电子电导率和高比表面积的特性,这使得其十分适合用作导电基底进行负载^[38],但在其表面直接进行负载难度较大。借助 GO 表面的官能团进行负载,再对 GO 进行一定程度的还原,既能保持基底材料的高电导率,又能实现活性材料的成功负载。在 GO 中存在各种含氧官能团,其中具有极性的含氧官能团主要以羟基和环氧基为主,另有少量的羧基、羰基等官能团存在于片层边缘^[39-41]。这些官能团使得 GO 具有强亲水性,有利于电极-电解液界面的良好接触^[42-43],同时又可作为 GO 活性位点进行原位负载^[44]。

本文采用 GO 作为基底,将氢氧化镍纳米片通过水热法进行原位负载制备出具备超低内阻的还原氧化石墨烯(rGO)-氢氧化镍复合材料(GN),将其用于正极,配合活性炭(ACs)负极制备不对称电容器。采用硅基太阳能电池,镍基不对称电容器制备光储一体化设备,获得了高达 14.21% 的总效率。

1 实验

1.1 主要实验试剂

氧化石墨烯、氢氧化钠、硫酸镍、氢氧化钾均采购自阿拉丁化学公司,均为分析纯。所有实验用水均为去离子水。

1.2 复合材料的合成

将 0.1 g 氧化石墨烯加入 100 mL 去离子水中超声 1 h,加入一定质量的硫酸镍,溶解后静置 1 h。将一定量氢氧化钠配制成稀溶液,逐滴滴入上述溶液中同时搅拌。而后将混合液转移到不锈钢高压反应釜中,180 °C 下加热 6 h。将所得混合物抽滤,取沉淀反复清洗至上清液呈中性,冷冻干燥获得复合材料 GN。水热合成的氢氧化镍(NH)除不加入氧化石墨烯外,其余合成步骤与 GN 完全一致。

1.3 材料及其性能表征

采用日立公司的 SU-8100 进行 SEM 表征,XRD 分

析测试采用 Bruker 8 Advance 型 X 射线衍射仪进行。太阳能电池的 J-V 曲线扫描范围为 0~2 V,扫描速率为 100 mV/s,测试条件为大气质量 1.5 AM,环境温度(25 ± 1)°C,太阳辐照度(P_s)为 $1\ 000\ \text{W}/\text{m}^2$,太阳能电池的光电转换效率(PCE)采用式(1)计算^[45]:

$$PCE = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s} \quad (1)$$

式中: J_{sc} 为短路电流密度(mA/cm^2), V_{oc} 为开路电压(V), FF 为填充因子。将所合成的材料与导电剂乙炔黑、粘结剂 PTFE 以 8:1:1 的比例混合制成电极材料,将材料冲压成圆片以 10 MPa 压力压在泡沫镍集电极上。电极材料的电化学性能测试在上海辰华的 CHI660e 上进行,采用三电极体系,其中铂片用作对电极,汞-氧化汞电极用作参比电极,电解液采用 6 mol/L 氢氧化钾溶液。全电池的恒流充放电测试及光充放电、暗放电测试采用武汉蓝电公司生产的 LAND M340A 进行。不对称电容器采用商业活性炭作为负极,6 mol/L 氢氧化钾溶液作为电解液,正负极质量比按照式(2)、(3)、(4)计算^[46]:

$$C_m = \frac{i \Delta t}{\Delta V} \quad (2)$$

$$q_+ = q_- \quad (3)$$

$$q = C_m \times m \times \Delta V \quad (4)$$

式中: C_m 是三电极测试体系下正/负极的放电比容量(F/g), i 为恒流放电电流密度(A/g), Δt 为放电时间(s), ΔV 为工作电压范围(V), m 为活性物质质量(g)。

不对称电容器能量密度(E)通过全电池体系下的恒流放电测试计算:

$$E = \frac{I \times \int V dt}{m} \quad (5)$$

式中: I 为恒流放电电流(A), m 为正负极活性物质总质量(kg), $\int V dt$ 为恒流放电曲线面积。

2 性能

2.1 太阳能电池性能

本实验采用硅基太阳能电池组进行光电转化。太阳能电池为 PERC 结构,为匹配不对称电容器部分的充电电压,采用三节电池串联形成电池组。电池组总面积 $3.26\ \text{cm}^2$,其短路电流密度、开路电压、填充因子和光电转换效率分别为: $18.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, 1.96 V, 69.55%, 24.67%, 在 AM 1.5G 标准太阳光模拟器(XES-301S+EL-100)光照条件下,用 Keithley 2400 表测得电流密度-电压曲线如图 1 所示。

2.2 超级电容器电极材料及器件性能

材料微观结构采用扫描电子显微镜进行表征,结果如图 2 所示。NH 表现为小颗粒团聚形成的大块体,如图 2(a),其团聚原因是相较于块体氢氧化镍,小颗粒氢氧化镍具有更高的表面能。团聚会降低材料与

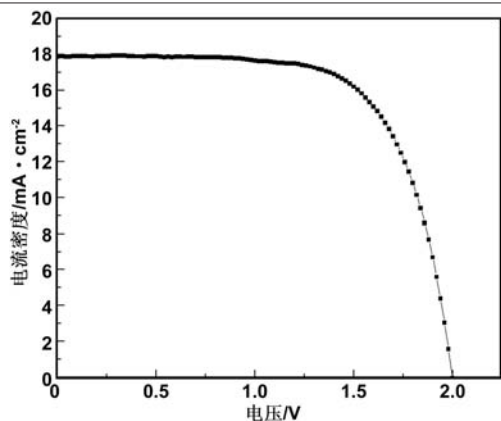


图1 太阳能电池的电流密度-电压曲线

Fig.1 Photovoltaic characterization of the solar cell

电解液之间的接触面积,从而导致传质过程受阻,电极内阻增大^[47]。小颗粒氢氧化镍形貌均一,直径约200 nm,具有一定厚度,如图2(c)所示。GN表面形貌如图2(b)、(d),纱巾状氧化石墨烯表面有丰富的含氧官能团,在水热过程中镍离子能够通过静电力吸附在其表面,并以其为骨架生长^[48]。GN表面的氢氧化镍成薄片状,由于水热过程中氧化石墨烯表面官能团的诱导呈铺展形态,片层相对较薄。

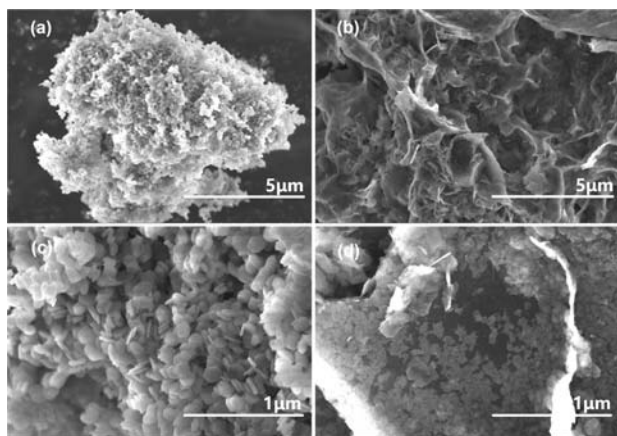


图2 两种正极材料的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of two types of materials

两种电极材料的XRD图谱如图3所示。NH在 19.3° 、 33.05° 、 38.5° 、 52.1° 、 59° 、 62.7° 处的衍射峰分别对应 β 相氢氧化镍的(001)、(100)、(101)、(102)、(110)和(111)晶面。其结果与标准卡片(PDF # 14-0117)一致,证明对应材料为 β 相氢氧化镍^[49]。氢氧化镍按照晶体结构划分可以分为 α 和 β 两种相,主要是层间距和层间插入的粒子不同。 α 相层间距更宽,通常层间插入水分子和其他离子。 β 相则几乎没有层间粒子的插入,层间距也更窄,使其质子扩散能力相较于 α 相更弱,容量和充放电效率也更低。但由于 α 相在强碱性电解液中稳定性较差,将会导致器件循环性能不理想。GN在 26.5° 处对应的峰为还原氧化石墨烯的特征峰,表明氧化石墨烯在水热过程中被还原。其余峰位置与 β 相氢氧化镍特征峰对应,表明氢氧化镍-还原氧化石

墨烯复合材料成功合成。

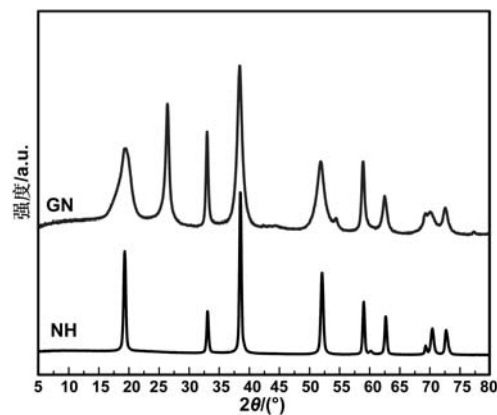


图3 两种正极材料的XRD图谱

Fig.3 XRD of two types of materials

为确定两种电极工作电位窗口,对其进行循环伏安测试,测试结果如图4(a)、(b)所示。两种材料的CV曲线都存在一对清晰的氧化还原峰,响应电流随着扫描速率的增加而增大,说明两种材料均是以赝电容形式储能^[50]。电极反应为: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ 。相同扫描速率下,以电流密度为纵轴的CV曲线所围成的面积与电极比容量成正比。GN复合材料电极的CV曲线面积显著大于相同扫速下NH电极的曲线面积,说明GN电极具备更大的比容量。

两种电极材料的恒流充放电测试结果如图4(c)、(d)所示,其中NH电极在2 A/g的电流密度下充电时间明显长于放电时间,且有显著的电压降,最终表现为622.8 F/g的放电比容量。其原因是NH内阻较大,在充放电过程中具有较大的能量损失。GN电极在2 A/g的电流密度下充放电时间都明显长于NH电极,说明其比容量显著大于NH电极,最终表现为1586.4 F/g的放电比容量,这与CV测试结果相一致。且充放电时间接近,电压降相较于NH电极更小。在电流密度20 A/g的情况下进行恒流充放电,GN电极的放电比容量高达1108.2 F/g,而NH电极的放电比容量仅为304.1 F/g,且在2 A/g的电流密度下,GN电极的库仑效率为96.5%,而NH电极的库仑效率仅为48.4%。一方面在水热过程中,由于氧化石墨烯表面官能团的引导,以及降低表面能的趋势,最终复合材料表面的氢氧化镍呈薄片状分布在还原氧化石墨烯表面而非团聚成较厚六边形颗粒。这大大增加了电解液与电极活性物质之间的接触面积,降低了传质过程的阻力^[51]。另一方面,水热过程中氧化石墨烯在碱性环境下被还原,导电性进一步增强。因此将氢氧化镍负载在高导电还原氧化石墨烯基底上,使两种材料良好地结合,能够实现电子和质子的高速传导,显著降低电极材料的内阻,增加电容器容量的同时提升充放电效率。

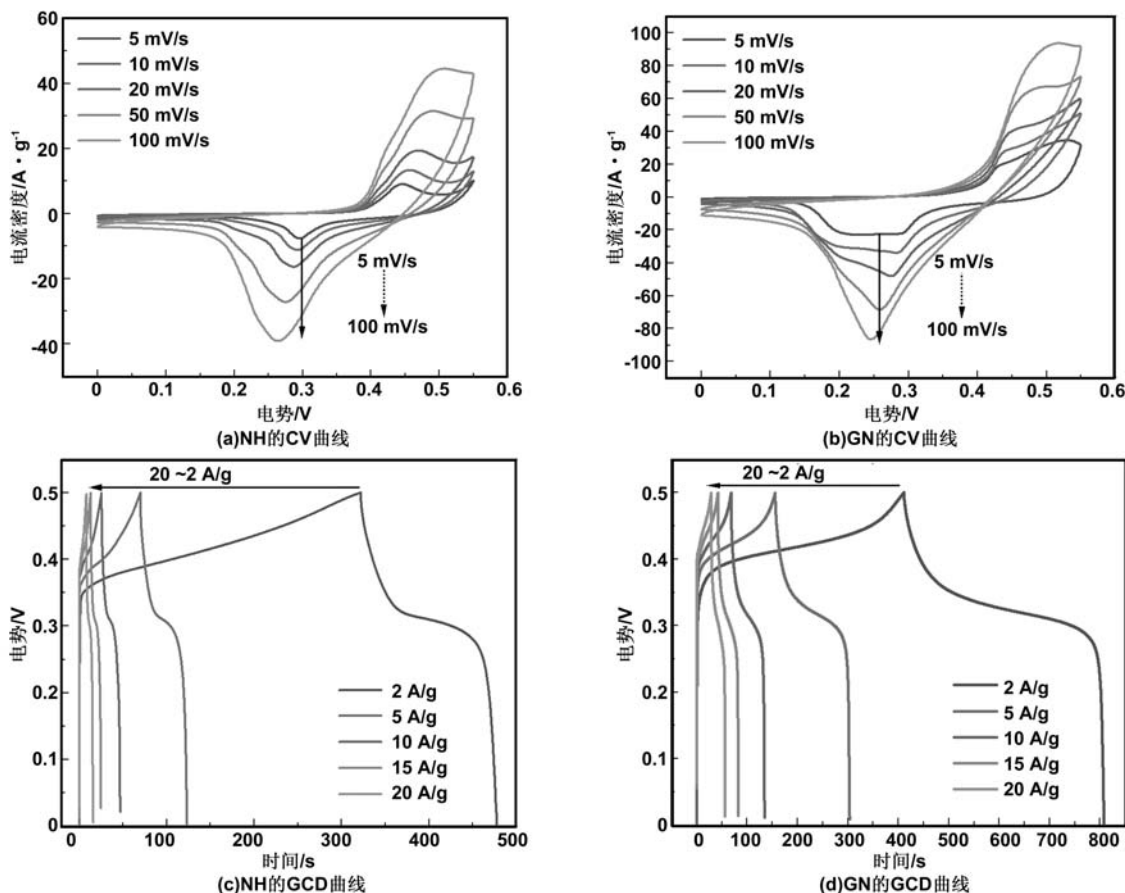


图4 两种正极材料的循环伏安和恒流充放电曲线
Fig.4 CV and GCD curves of two types of materials

两种电极材料的交流阻抗测试结果如图5所示。Nyquist图高频区的半圆主要对应着电极中的电荷转移电阻 R_{ct} ,主要与电极进行氧化还原反应的阻抗有关。GN电极的 R_{ct} 显著小于NH电极,其主要原因是经过负载后,还原氧化石墨烯骨架在氧化还原反应中能够更好地将电子导出,提升电子传输效率;同时薄片分布在还原氧化石墨烯表面的氢氧化镍形貌能够更高效地与电解液进行传质。这使得复合电极的电化学反应更接近于电容行为。而GN电极由于其本身电子电导率较低,在反应中存在较大的阻抗,使其Nyquist图高频区半圆较大。中低频区的直线主要与电极材料的电容特性有关,直线斜率越垂直于X轴,意味着其电容特性越好^[52]。显然,GN具备更加优异电容特性。

3 光储一体化器件组装测试

将太阳能电池(PV)与不对称电容器(SC)直接相连,进行光储一体化器件测试。光充电时,太阳能电池为不对称电容器进行充电,暗放电时,不对称电容器可以对负载(LOAD)进行供电。结构示意图如图6所示:

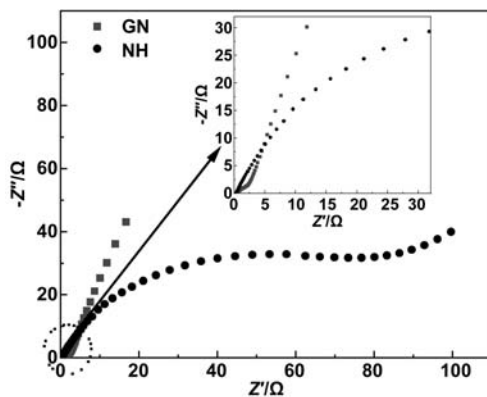


图5 两种正极材料的电化学阻抗谱
Fig.5 EIS of two types of materials

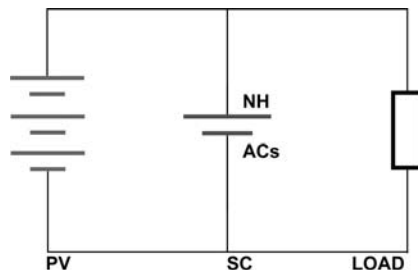


图6 光储一体化器件结构示意图
Fig.6 Structure diagram of the photovoltaic-storage device

使用蓝电电池测试仪监测不对称电容器电压,当电压到达 1.6 V 时断开太阳能电池与不对称电容器之间的连接,并进行恒流放电测试,放电电流密度为 2 A/g。整个体系的输入能量密度(E_{in})为太阳光模拟器的光照能量,输出能量为不对称电容器的放电能量。输入能量密度(E_{in})及总能量转换效率(η)可按照下式计算:

$$E_{in} = \frac{S_c P_s t}{M} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{E}{E_{in}} \quad (7)$$

式中: E_{in} 的单位为 Wh/kg, S_c 为太阳能电池的工作面积(m^2), P_s 为太阳辐照度(W/m^2), t 为光充电时间(h), M 为不对称电容器正负两极活性物质质量之和(kg)。NH 不对称电容器中正极的活性物质质量为 0.0022 g,正负极质量之和为 0.0048 g;GN 不对称电容器正极活性物质质量为 0.00096 g,正负极质量之和为 0.00384 g。测试结果如图 7 所示,NH 不对称电容器容量更小,因此充放电时间都更短,NH 不对称电容器的输入能量密度、输出能量密度及一体化器件总能量转换效率分别为 108.81、13.56 Wh/kg、13.31%;GN 不对称电容器的对应性能参数分别为 177.73 和 25.26 Wh/kg、14.21%。两种体系采用相同的太阳能电池,相同的电解液和负极材料,GN 不对称电容器具有更高的一体化器件总能量转换效率,其主要原因是将氢氧化镍负载在还原氧化石墨烯上能够显著降低电极材料的内阻,从而获得更高的充放电效率。

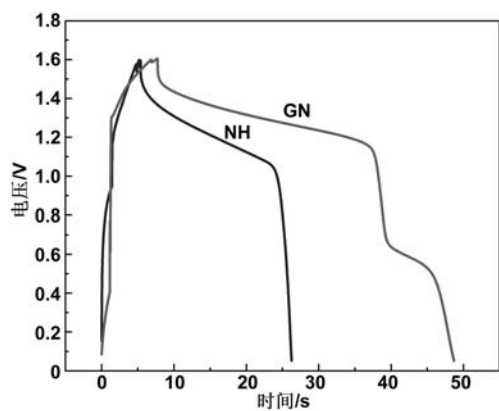


图 7 两种不对称电容器光充电暗放电曲线
Fig.7 Photocharge/discharge tests of two types of asymmetric supercapacitors

4 结论

采用硅基太阳能电池组进行光电转换,镍基不对称电容器进行储能,对光储一体化器件进行构建。使用商业活性炭作负极,氢氧化镍或氢氧化镍与 rGO 复合材料分别作正极,构建不对称电容器。其中使用复合材料构建的不对称电容器的光储一体化器件具备高达 14.21% 的总能量转换效率。将氢氧化镍与 rGO 复

合后,rGO 能够将电子快速导出,平衡电荷,改善了氢氧化镍本征电导率低、在电极反应中受质子扩散速率和电荷传输速率限制、容量和倍率性能都较差的问题。以 rGO 作为基底生长,能获得纳米薄片形貌的氢氧化镍,这使得活性物质-电解液界面相较于块体材料显著增大,能够显著提升电极倍率性能和充放电效率。由此可见,引入低内阻材料作为不对称电容器正极能够显著提升光储一体化器件的总能量转换效率,为后续进一步提升光储一体化器件效率提供了理论依据。

致谢:

感谢华北电力大学双一流建设项目的大力支持。

参考文献:

- [1] Xu J T, Chen Y H, Dai L M. Efficiently photo-charging lithium-ion battery by perovskite solar cell [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8103.
- [2] Xu X B, Li S H, Zhang H, et al. A power pack based on organometallic perovskite solar cell and supercapacitor [J]. ACS Nano, 2015, 9(2): 1782-1787.
- [3] Liu R Y, Takakuwa M, Li A L, et al. An efficient ultra-flexible photo-charging system integrating organic photovoltaics and supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(20): 2000523.
- [4] Li C, Islam M M, Moore J, et al. Wearable energy-smart ribbons for synchronous energy harvest and storage [J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 13319.
- [5] Yuan Y L, Wu Y H, Zhang T, et al. Integration of solar cells with hierarchical CoS_x nanonets hybrid supercapacitors for self-powered photodetection systems [J]. Journal of Power Sources, 2018, 404: 118-125.
- [6] Weng G M, Kong J, Wang H, et al. A highly efficient perovskite photovoltaic-aqueous Li/Na-ion battery system [J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 557-564.
- [7] Hu Y X, Bai Y, Luo B, et al. A portable and efficient solar-rechargeable battery with ultrafast photo-charge/discharge rate [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(28): 1900872.
- [8] Ahmad S, George C, Beesley D J, et al. Photo-rechargeable organo-halide perovskite batteries [J]. Nano Letters, 2018, 18(3): 1856-1862.
- [9] Liu L Y, Shen B S, Jiang D, et al. Watchband-like supercapacitors with body temperature inducible shape memory ability [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(16): 1600763.
- [10] Wang R T, Lang J W, Liu Y H, et al. Ultra-small, size-controlled $Ni(OH)_2$ nanoparticles: elucidating the relationship between particle size and electrochemical performance for advanced energy storage devices [J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(6): e183.
- [11] Xiao Y, Long C, Zheng M T, et al. High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors [J]. Chinese Chemical Letters, 2014,

- 25(6): 865-868.
- [12] Liu M X, Gan L H, Li Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of hierarchical porous carbons with 3D open-cell structure based on nanosilica-embedded emulsion-templated polymerization [J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(6): 897-901.
- [13] Keawploy N, Venkatkarthick R, Wangyao P, et al. Eco-friendly conductive cotton-based textile electrodes using silver- and carbon-coated fabrics for advanced flexible supercapacitors [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(7): 8977-8986.
- [14] Dieu H T T, Charoensook K, Tai H C, et al. Preparation of activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches and its modification by nitrogen doping for supercapacitors [J]. Journal of Porous Materials, 2021, 28(1): 9-18.
- [15] Shao Y L, El-Kady M F, Lin C W, et al. 3D freeze-casting of cellular graphene films for ultrahigh-power-density supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2016, 28(31): 6719-6726.
- [16] Wang Z L, Xu D, Wang H G, et al. In-situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage [J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2422-2430.
- [17] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2653-2659.
- [18] Sardana S, Gupta A, Singh K, et al. Conducting polymer hydrogel based electrode materials for supercapacitor applications [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 45: 103510.
- [19] Mo F N, Li Q, Liang G J, et al. A self-Healing crease-free supramolecular all-polymer supercapacitor [J]. Advanced Science, 2021, 8(12): 2100072.
- [20] Xia H C, Zhang J N, Yang Z, et al. 2D MOF nanoflake-assembled spherical microstructures for enhanced supercapacitor and electrocatalysis performances [J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(4): 96-106.
- [21] Liu S N, Zhou J, Cai Z Y, et al. Nb₂O₅ quantum dots embedded in MOF derived nitrogen-doped porous carbon for advanced hybrid supercapacitor applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(45): 17838-17847.
- [22] Borysiewicz M A, Wzorek M, Kwoka M, et al. Vacuum-deposited thin film porous ZnO-metal oxide hybrid systems for microsupercapacitor applications with Ir/IrO₂ in ZnO as a new, high-performance electrode [J]. Nanotechnology, 2022, 33(2): 025405.
- [23] Santhosh G, Nayaka G P, Bhatt A S. Ultrahigh capacitance of NiCo₂O₄/CeO₂ mixed metal oxide material for supercapacitor applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 899: 163312.
- [24] Bai Y, Liu C L, Chen T T, et al. MXene-copper/cobalt hybrids via lewis acidic molten salts etching for high performance symmetric supercapacitors [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(48): 25318-25322.
- [25] Gopi C V V M, Somasekha A, Reddy A E, et al. One-step facile hydrothermal synthesis of Fe₂O₃@LiCoO₂ composite as excellent supercapacitor electrode materials [J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 462-467.
- [26] Chen H Y, Zhu X F, Chang Y, et al. 3D flower-like CoS hierarchitectures recycled from spent LiCoO₂ batteries and its application in electrochemical capacitor [J]. Materials Letters, 2018, 218: 40-43.
- [27] Tang Z, Tang C H, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(6): 1272-1278.
- [28] Ji J Y, Zhang L L, Ji H X, et al. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor [J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 6237-6243.
- [29] Zou Q, Khalafallah D, Wu Z X, et al. Supercritical ethanol deposition of Ni(OH)₂ nanosheets on carbon cloth for flexible solid-state asymmetric supercapacitor electrode [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2020, 159: 104774.
- [30] Mei H, Huang Z D, Xu B, et al. NiSe₂/Ni(OH)₂ heterojunction composite through epitaxial-like strategy as high-rate Battery-type electrode material [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(5): 49-63.
- [31] Xie M J, Duan S Y, Shen Y, et al. In-situ-grown Mg(OH)₂-derived hybrid α -Ni(OH)₂ for highly stable supercapacitor [J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(4): 814-819.
- [32] Okubo M, Hosono E, Kim J, et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7444-7452.
- [33] Shin J Y, Samuelis D, Maier J. Sustained lithium-storage performance of hierarchical, nanoporous anatase TiO₂ at high rates: emphasis on interfacial storage phenomena [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(18): 3464-3472.
- [34] Chodankar N R, Pham H D, Nanjundan A K, et al. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors [J]. Small, 2020, 16(37): 2002806.
- [35] Xie M J, Xu Z C, Duan S Y, et al. Facile growth of homogeneous Ni(OH)₂ coating on carbon nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitor applications [J]. Nano Research, 2018, 11(1): 216-224.
- [36] Min S D, Zhao C J, Zhang Z M, et al. Synthesis of Ni(OH)₂/RGO pseudocomposite on nickel foam for supercapacitors with superior performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3641-3650.
- [37] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 5464-

5519.

- [38] Ruoff R. Calling all chemists [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(1): 10-11.
- [39] Kim F, Cote L J, Huang J X. Graphene oxide: surface activity and two-dimensional assembly [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(17): 1954-1958.
- [40] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(22): 2392-2415.
- [41] Li X L, Zhang G Y, Bai X D, et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 538-542.
- [42] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials [J]. *Small*, 2010, 6(6): 711-723.
- [43] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [44] Chai H, Peng X, Liu T, et al. High-performance supercapacitors based on conductive graphene combined with Ni(OH)₂ nanoflakes [J]. *RSC Advances*, 2017, 58(7): 36617-36622.
- [45] Cui P, Wei D, Ji J, et al. Planar p-n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3% [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(2): 150-159.
- [46] Mai L Q, Minhas-Khan A, Tian X, et al. Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2923.
- [47] Jiang S H, Gui Z, Chen G H, et al. Ultrathin nanosheets of organic-modified β -Ni(OH)₂ with excellent thermal stability: fabrication and its reinforcement application in polymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(27): 14603-14613.
- [48] Hunt A, Dikin D A, Kurmaev E Z, et al. Epoxide speciation and functional group distribution in graphene oxide paper-like materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(18): 3950-3957.
- [49] Huang J C, Xu P P, Cao D X, et al. Asymmetric supercapacitors based on β -Ni(OH)₂ nanosheets and activated carbon with high energy density [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 371-376.
- [50] Patil U M, Gurav K V, Fulari V J, et al. Characterization of honeycomb-like " β -Ni(OH)₂" thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 338-342.
- [51] Lang J W, Kong L B, Wu W J, et al. A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(2): 333-340.
- [52] Upadhyay K K, Bundaleska N, Abrashev M, et al. Free-standing N-graphene as conductive matrix for Ni(OH)₂ based supercapacitive electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: 135592.

Research on low internal resistance electrode materials for integrated photovoltaic-storage device

GUO Binglin, GAO Yihao, LI Yongyue, MI Changhua, LYU Xiaojun, LI Meicheng
(School of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The integrated photovoltaic-storage device can convert solar energy into chemical energy for direct storage to achieve the direct use of solar energy. Improving the total energy conversion efficiency is a major research focus. A low internal resistance composite material that is *in-situ* grown nickel hydroxide nanosheets on reduced graphene oxide (rGO) was prepared for the cathode of supercapacitor and the integrated photovoltaic-storage device was assembled. The discharge specific capacitance of the composite electrode is 1586.4 F/g at 2 A/g and even 1108 F/g at 50 A/g, and the retention rate is as high as 70.0%. The discharge specific capacitance of the nickel hydroxide electrode is 622.8 F/g at 2 A/g and even 304 F/g at 50 A/g, and the retention rate is 48.8%. In addition, the coulombic efficiency of composite electrode is 96.5%, while that of nickel hydroxide electrode is only 48.4% at 2 A/g. Compared with the nickel hydroxide, the composite material has a larger electrode electrolyte interface, which is conducive to the rapid exchange of electrons and protons at the interface. Meanwhile, the electrons can be exported quickly in the charging-discharging process by rGO in electrode, which reduces the internal resistance of the device. The total energy conversion efficiency of 14.21% was obtained by using composite materials in integrated photovoltaic-storage device. It is expected to provide a new direction for the design of energy storage materials for the integrated photovoltaic-storage device.

Key words: integrated photovoltaic-storage; silicon-based solar cell; reduced graphene oxide; nickel hydroxide; supercapacitor