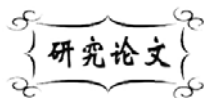


中图分类号: O64
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0357-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.07.005



纳米片层状氢氧化钴/泡沫镍复合材料的 超级电容性能研究

李长振¹, 张超¹, 朱科宇¹, 曹进峰¹, 张森宇¹, 戴玉明^{1,2}

¹ 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167

² 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167

摘要: 本文在 2.3 V 电压、30 mA 电流、120 s 沉积时间条件下, 采用控电位电沉积方法在泡沫镍基体上沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 制备了复合电极材料并研究了其超电容性能。结果表明: 所获得的复合电极材料表面为纳米片层状 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 且保留了泡沫镍的三维网状结构。这一结构促进了电极活性物质与电解液之间的充分接触以及离子在电极体相中的吸附与脱附, 使复合材料具有优异的超电容特性, 比电容值高达 975.8 F/g (50 mV/s), 内阻仅为 0.74 Ω 。

关键词: 超级电容器; 氢氧化钴; 泡沫镍; 电沉积

超级电容器 (Supercapacitor) 作为一种新型储能元件, 与传统电容器相比具有充电时间短、使用寿命长、温度特性好、节约能源和绿色环保等优点, 在电力系统、电动汽车、储能等许多方面得到广泛应用^[1-4]。

超级电容器优异的性能取决于其电极材料的电学性能。超级电容器电极材料主要有碳材料^[5]、金属氧化物 (氢氧化物)^[6,7] 和导电聚合物^[8]。 RuO_2 是最先发现具有赝电容的金属氧化物, 其理论质量比电容高达 1358 F/g, 研究报道的实测值多在 700 F/g 以上^[9], 但昂贵的价格及高污染的制备过程限制了其应用范围。一些贱金属 (Mn、Ni、Co 等) 的氧化物或氢氧化物, 同样具有赝电容特性, 且具有理论电容值大、成本低廉、环境友好等特点, 因而广受众多研究者的关注。由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的理论比容量为 3458 F/g, 以氢氧化钴作为超级电容活性物质的应用也越来越多。

简单方便、成本低、绿色环保的制备工艺是超级电容电极材料的研究热点之一。目前, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的合成方法主要有均匀沉淀法^[10,11]、水热合成法^[12]、沉淀转化法^[13]等。杨幼平等^[10]采用均匀沉淀法

收稿日期: 2016-07-31

收到修改稿时间: 2016-09-20

基金项目: 南京工程学院高层次引进人才科研启动基金 (ZKJ201404); 南京工程学院创新基金重大项目 (CKJA201502); 江苏省大学生实践创新训练项目 (201511276022Z, 201611276051X)。

第一作者: 李长振 (1994 -), 男, 山东新泰人, 本科在读。E-mail: 1205497167@qq.com。

通讯作者: 戴玉明 (1982 -), 男, 江苏盐城人, 高级实验师。E-mail: dym@njit.edu.cn。

合成了 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, 5 mA 电流充放电是初始比电容值为 184.28 F/g, 经 800 次循环后比容量仍保持 90% 以上。张永起等^[12]采用水热合成法在泡沫镍基体上制备了厚度约为 20 nm 的多孔氢氧化钴薄膜, 电流密度为 2 A/g 时比容量达 935 F/g, 循环 1500 周期后容量仍保持 82.6%。这些方法制备的 Co(OH)_2 电极材料具有独特的纳米结构和良好的电化学特性, 但其制备工艺复杂, 不能一步合成 Co(OH)_2 , 反应时间长, 制备效率低, 因此不具有良好的应用前景。

本文采用控电位电沉积法在泡沫镍表面制得一种结合强度高、比表面积大、电化学性能稳定的纳米片层状 Co(OH)_2 /泡沫镍复合电极材料。 Co(OH)_2 直接沉积在泡沫镍基体上, 无需使用粘结剂或导电剂, 工艺过程简单, 大大提高了制备效率, 且避免了传统电极制备过程中人为操作涂覆不均匀而导致电学性能不稳定的问题。

1 实 验

1.1 Co(OH)_2 /泡沫镍复合电极材料制备

使用泡沫镍 (经过除油脂除氧化物预处理; 纯度 99.99%; 尺寸 30 mm × 10 mm) 作为阴极 (工作面积 1 cm²), 石墨片 (30 mm × 10 mm) 做阳极, 电解液为 0.1 mol/l 的 $\text{Co(NO}_3)_2$ 溶液。使用深圳必达 BetaTeQ 型横流充放电测试仪进行控电位电沉积制备 Co(OH)_2 /泡沫镍复合电极。沉积过程控制电压为 2.3 V, 控制电流为 30 mA, 沉积时间为 120 s。沉积过程发生如下反应:



将制得的 Co(OH)_2 /泡沫镍复合材料用去离子水超声清洗 10 min (清洗过程中无活性物质脱落), 50°C 烘干即制得复合电极材料。

试样无需另加粘结剂或导电剂, 即可直接进行形貌、结构表征和电化学性能测试。

1.2 形貌和结构表征

采用日本电子株式会社的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌, 工作电压为 5 kV。采用英国 Renishaw 公司的 InVia 型激光共聚焦拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试, 激光波长为 532.8 nm, 功率为 10 mW, 扫描范围为 150 cm⁻¹ ~ 1500 cm⁻¹。

1.3 电化学性能测试

使用美国 Ametek 公司的 PARSTAT 2273 电化学工作站进行循环伏安测试和交流阻抗测试。测试采用三电极体系: 工作电极为 Co(OH)_2 /泡沫镍复合电极, 对电极为铂片 (2 cm × 2 cm), 参比电极为 Hg/HgO 电极。使用美国 Arbin 公司的 SCTS 超电容测试仪进行恒流充放电测试。测试采用二电极体系: Co(OH)_2 /泡沫镍复合电极材料为工作电极, 石墨片 (30 mm × 10 mm) 为对电极。

2 结果与讨论

2.1 结构及表面形貌表征

图 1 是所制备的复合电极材料的拉曼光谱图。图中 186.0 cm⁻¹、468.9 cm⁻¹、512.2 cm⁻¹ 及 667.6 cm⁻¹ 均为 Co(OH)_2 的拉曼位移峰, 峰位峰主要是由于 Co-O 键的振动收缩、-OH 的变形偏振导致^[14]。

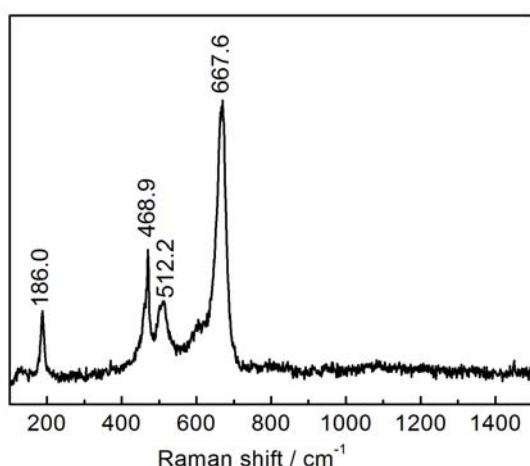


图 1 复合电极材料的拉曼光谱图
Figure 1 Raman spectra of the composite material

注意到拉曼光谱图中没有出现杂峰,这表明在泡沫镍表面成功了沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质且其纯净度较高,与反应式 (1) 和 (2) 相对应。

图 2 为所制备的复合电极材料的 SEM 照片。由图 2 (a) 可以看出, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 均匀沉积在泡沫镍表面,且试样仍具有泡沫镍基体的三维网状结构,有利于电解质离子在电极中的传输。图 2 (b) 为进一步放大的 SEM 照片,可以看出,沉积在泡沫镍骨架上的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质为具有纳米片层状结构,片层宽 50 nm ~ 100 nm。制得的复合电极材料具有三维网状及纳米片层状结构,促进了电极活性物质与电解液的充分接触以及离子在电极体相中的吸附与脱附,有利于其电化学性能的提升。

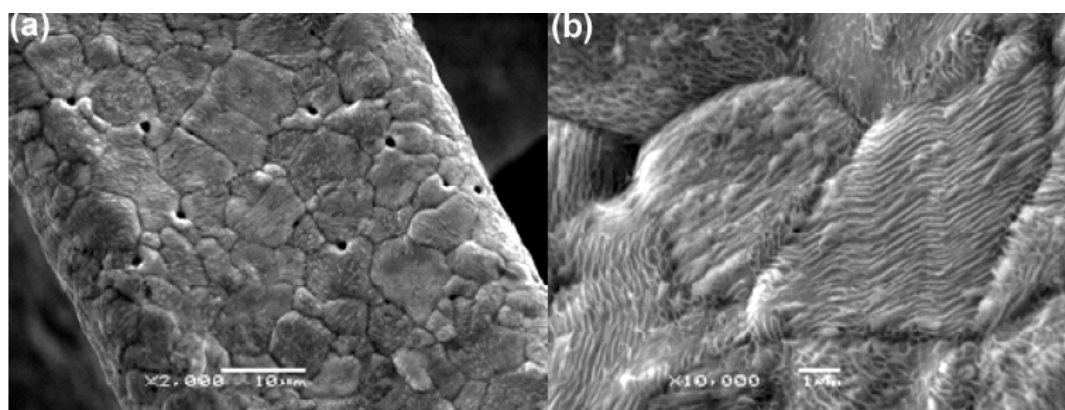


图 2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 复合电极材料的扫描电镜照片
Figure 2 SEM images of the prepared $\text{Co}(\text{OH})_2$ composite materials

2.2 电化学性能测试

图 3 为不同扫描速率下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /泡沫镍复合电极的循环伏安曲线图。电位窗口为 0 V ~ 0.5 V, 电解质溶液为 KOH (5 mol/l) 溶液,扫描速率分别为 50 mV/s、20 mV/s、15 mV/s、10 mV/s、和 5 mV/s。从图中可以看出, $\text{Co}(\text{OH})_2$ /泡沫镍复合电极工作时的电容特性是基于氧化还原过程的法拉第赝电容行为,其中 P1 峰和 P2 峰代表氧化过程, Q1 峰和 Q2 峰代表还原过程。

P1 与 Q1 代表一个可逆的氧化还原,反应式如下:



P2 与 Q2 代表另一个可逆的氧化还原,反应式如下:



由图可知曲线的氧化还原峰具有良好的对称性,且随着扫描速率的增加电流强度也随之增加,表明这两组氧化还原过程可逆性优异,有利于电化学性能的提升。

复合电极的比电容值可以由 CV 曲线计算得出,公式如下:

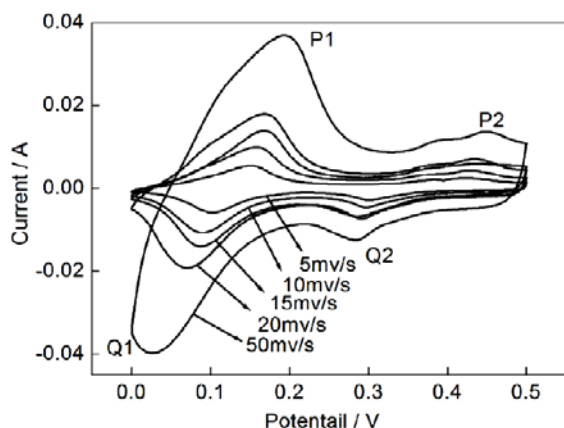


图 3 不同扫描速率下复合电极的循环伏安曲线
Figure 3 Cyclic voltammograms of composite electrode recorded at various scan rates

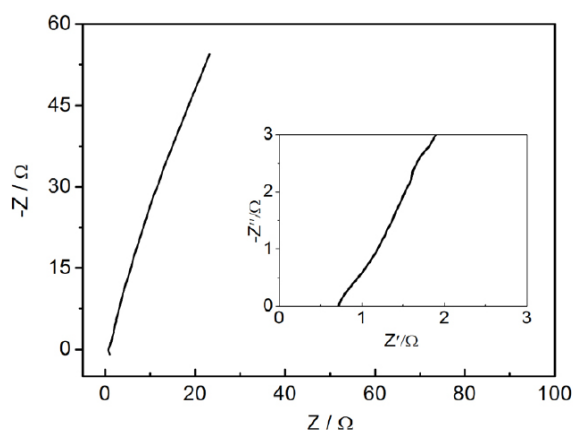


图 4 复合电极的交流阻抗图
Figure 4 The electrochemical impedance spectra of composite electrode

$$C = \frac{S}{m(\psi_1 - \psi_2)\nu} \quad (5)$$

式中: C 为比电容值, S 为循环伏安曲线所包围的面积, m 为工作电极材料的质量, ν 为循环测试时的扫描速率, $\psi_1 - \psi_2$ 为电极材料的扫描范围 (电压窗口)。计算得到不同扫描速率下比电容值分别为 975.8 F/g、463.7 F/g、351.8 F/g、249.5 F/g、131.2 F/g。比电容主要是由泡沫镍上沉积的活性纳米片状 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 提供。

由图 3 还可以看出, 曲线上的阳极峰并不尖锐且具有扩散尾, 这表明氧化还原机制中电解质的传导占主导地位^[15], 与图 2 显示的三维网状及纳米片层状结构相一致, 表明该结构有利于电极在氧化还原过程中电解质离子在电极体相中的扩散, 使其具有优异的电化学性能。

图 4 为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /泡沫镍复合电极的交流阻抗谱 (测试频率范围为 10^{-2} Hz ~ 10^5 Hz), 插图为高频区的放大图。曲线的斜率随频率的减小而减小, 说明在电极表面发生的主要是氧化还原过程, 这与循环伏安测试结果相一致。在高频区几乎观察不到阻抗弧, 表明电解质离子在电极体相中传递的阻力非常小。电极表面电荷的转移电阻能够表现出活性区域大小, 电阻越小电极活性区域越大。高频

区曲线与实轴的焦点即电荷转移电阻。由实验测得该电阻仅为 0.74Ω , 远小于采用均匀沉淀法制得的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的内阻 (1.6Ω ^[11])。这也进一步说明了三维网状及纳米片层状结构促进了该复合电极体相中电荷的快速转移。

为了进一步研究 $\text{Co}(\text{OH})_2$ /泡沫镍复合电极的电化学性能, 对该电极进行了恒流充放电测试。测试所采用的电解质溶液及电压窗口与前面的循环伏安测试相同, 电流密度分别为 5 A/g、2 A/g、1 A/g、0.5 A/g 和 0.1 A/g。测试结果如图 5 所示。显然, 该复合电极具有较好的充放电对称性, 图中曲线电压与时间成非线性关系部分表明此过程中电极表面发生电解质离子的吸附/脱附

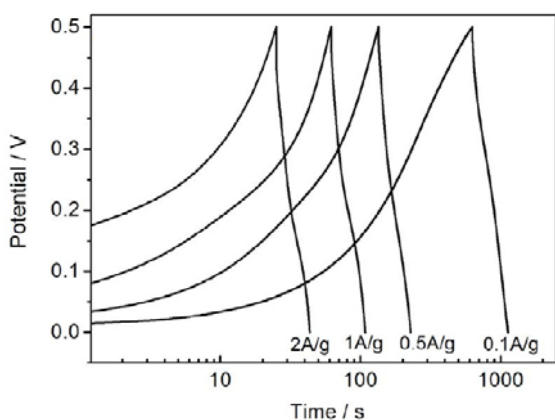


图 5 不同电流密度下复合电极的充放电曲线
Figure 5 Charge/discharge curves of composite electrode material at various current densities

进而产生氧化/还原过程形成法拉第赝电容, 与循环伏安曲线相对应。

图 6 所示为复合电极的循环寿命曲线, 测试所采用的电流密度为 0.5 A/g, 电压窗口为 0 V ~ 0.5 V。测试结果表明, 5000 圈后比复合电极的电容值仍高达 848.9 F/g, 比电容保持率为 87.46 %, 表明该复合电极具有良好的电化学稳定性。

3 结 论

(1) 采用控电位电沉积法在泡沫镍基体上沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 制备了复合电极材料, 制备过程流程短、成本低。

(2) 电沉积得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性材料与泡沫镍基体结合稳固无脱落现象发生, 且该复合电极具有纳米片层及三维网状结构, 能有效促进电解质离子在电极体相中的扩散, 提升其电化学性能。

(3) 循环伏安测试该复合电极比电容值可达 975.8 F/g (50 mV/s), 交流阻抗测试其电荷转移电阻仅为 0.74 Ω , 远小于其它制备方法制得的电极电阻。而且该复合电极循环寿命优异, 充放电测试循环 5000 圈后仍能有 87.46% 的容量保持率。

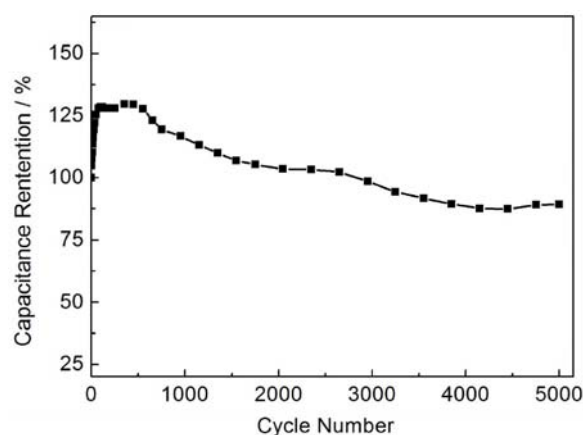


图 6 电容保留百分比与循环周期数的关系曲线

Figure 6 Capacitance retention percentage as a function of the number of cycles

参考文献

- [1] 张熊, 马衍伟. 电化学超级电容器电极材料的研究进展[J]. 物理, 2011, 40 (10): 656-663.
- [2] 刘春娜. 超级电容器应用展望[J]. 电源技术, 2010, 34 (9): 979-980.
- [3] 朱磊, 吴伯荣, 陈晖, 等. 超级电容器研究及其应用[J]. 稀有金属, 2003, 27 (3): 385-390.
- [4] 张国驹, 唐西胜, 齐智平. 超级电容器与蓄电池混合储能系统在微网中的应用[J]. 电力系统自动化, 2010, 34 (12): 85-89.
- [5] 牛强, 张孝彬, 程继鹏, 等. 多孔纳米碳纤维的制备及其在超级电容器中的应用研究[J]. 功能材料, 2009, 40 (2): 314-316.
- [6] WANG GP, ZHANG L, ZHANG JJ. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41 (2): 797-828.
- [7] 于维平, 杨晓萍, 孟令款, 等. 电沉积法制备掺杂钴的氢氧化镍电极材料及其容量特性[J]. 材料热处理学报, 2005, 26 (6): 30-33.
- [8] 闻俊峰, 蒋亚东, 杨亚杰, 等. 化学气相沉积导电聚合物复合纳米薄膜及性能[J]. 功能材料, 2014, 45 (16): 16101-16106.
- [9] ZHENG JP, CYGEN PJ, JOW TR. Hydrrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. Journal of Electrochemical Society, 1995, 142: 2699-2703.
- [10] 杨幼平, 赵世兴, 黄可龙, 等. $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的合成及其电化学电容行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18 (E01): 326-330.
- [11] 叶向果, 张校刚, 王兴磊, 等. 均匀沉淀法制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及其超电容特性[J]. 无机化学学报, 2007, 23 (10): 1729-1732.
- [12] 张永起, 夏新辉, 康婧, 等. 多孔氢氧化钴薄膜的制备及其超级电容器性能[J]. 科学通报, 2012, 57 (27): 2644-2648.
- [13] 张密林, 刘志祥. 沉淀转化法制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的超级电容特性[J]. 无机化学学报, 2002, 18 (5):

