

煅烧温度对超级电容器用 CuCo_2O_4 电极材料形貌及电容性能影响的研究

李明伟 管莹 兰天 彭丽华 谷贞臣

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院,阜新 123000)

摘要 通过水热法制备了钴酸铜(CuCo_2O_4)电极材料,研究了煅烧温度对 CuCo_2O_4 电极材料结晶度、形貌和电容性能的影响。结果表明:煅烧 350°C 制备的 CuCo_2O_4 材料的结晶度比煅烧 300°C 和 400°C 的结晶度更好;煅烧温度为 350°C 时, CuCo_2O_4 材料呈片层状结构,片层之间交叉连接形成更多的间隙和孔道,结构更加疏松;煅烧温度为 300°C 和 400°C 时, CuCo_2O_4 集聚在一起互相重叠堆积,间隙和孔道较少;煅烧温度为 350°C 时制备的 CuCo_2O_4 材料的比电容最大。

关键词 煅烧温度,钴酸铜,形貌,电容性能,超级电容器

Influence of calcination temperature on morphology and capacitance of CuCo_2O_4 for supercapacitor

Li Mingwei Guan Ying Lan Tian Peng Lihua Gu Zhenchen

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000)

Abstract CuCo_2O_4 electrode materials were synthesized by hydrothermal method. The effects of calcination temperature on the crystallinity, FESEM and capacitance property of CuCo_2O_4 were investigated. The results showed that the crystallinity of CuCo_2O_4 calcined at 350°C was better than that of 300°C and 400°C . FESEM of CuCo_2O_4 showed that the morphology of CuCo_2O_4 was lamellar structure. And cross-linking between them, more gaps and holes were formed, the structure was more loose, when the calcination temperature at 300°C and 400°C . The layered material overlap gathered with each other, gaps and holes was less. The calcination temperature of 350°C , the specific capacitance of prepared CuCo_2O_4 material was the largest.

Key words calcination temperature, CuCo_2O_4 , morphology, capacitance property, supercapacitor

随着能源需求的不断增加、化石燃料的日益枯竭以及愈加恶劣的环境污染问题,人类迫切需要高效、清洁并且可以循环使用的新型能源,同时也需要新型高效的能量存储装置^[1],在这种形势下电池、电容器这些能量存储装置得到了快速发展。超级电容器又称电化学电容器,具有高功率密度、长循环寿命和充电能力快速的特点,已引起研究者的高度关注。根据存储机理,电化学电容器可以分为两类^[2]。一类为双电层电容器,此类电容器使用的电极(例如碳材料)没有电化学活性,即在充电和放电时不发生电化学反应,只是单纯的物理过程,电容是由电极材料和电解质溶液之间界面吸附的静电荷产生的。另外一类被称为法拉第电容器(也称赝电容器),此类电

容器所用的电极材料(例如金属氧化物)具有电化学活性,可以直接在充电和放电过程中存储电荷,电容是由电极表面的电解质和电极材料之间快速可逆的氧化还原反应产生的,能够提供比双电层电容器更高的比电容和能量密度。电极材料的性能是决定超级电容器性能的重要因素。传统的赝电容材料主要包括过渡金属氧化物^[3-4]和聚合物^[5]。最常见的赝电容器用电极材料氧化钌(RuO_2)具有良好的可逆性和较大的比电容,但是高成本和毒性限制了其大规模应用。

近年来, RuO_2 的替代品如 NiO ^[6-7]、 MnO_2 ^[8]、 Co_3O_4 ^[9]受到更多的关注。研究证明,这些过渡金属氧化物具有优异的氧化还原活性、较高的理论能

基金项目:辽宁省大学生创新创业训练计划项目资助(201610147000050)

作者简介:李明伟(1969-),女,硕士,研究方向为新能源材料。

量储存能力,而且储量丰富、成本较低,是应用前景广阔的电极材料。除了这些过渡金属氧化物,二元过渡金属氧化物包含至少一个过渡金属离子和一个或多个电化学活性/非活性离子,可以发挥协同作用。由于二元过渡金属氧化物可通过拓宽点位窗口、改善导电性、提供更多的活性点位来改善电容性能,因此二元过渡金属氧化物及其复合材料在超级电容器的应用引起广泛关注。本研究采用水热法制备了钴酸铜(CuCo_2O_4)材料,考察了煅烧温度对 CuCo_2O_4 材料形貌和电化学性能的影响,为二元过渡金属氧化物制备及应用提供科学依据,对拓宽超级电容器电极材料的研究领域具有重要的意义和应用价值。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

三水硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,麦克林试剂公司;三水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,麦克林试剂公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),国药化学试剂有限公司;尿素,沈阳华东试剂有限公司;去离子水、无水乙醇,天津大茂化学试剂公司。所有原料均为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD,XRD-6100 型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型),日本岛津公司;电化学工作站(CHI660E 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 CuCo_2O_4 的制备

称取 1mmol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1g PVP, 12mmol 尿素,将 4 种原料溶于去离子水分散液,用玻璃棒搅拌待完全溶解后倒入不锈钢反应釜,于 180°C 烘箱中烘干 8h,取出反应物冷却至室温,用水和无水乙醇冲洗 3 次,然后置于恒温鼓风干燥箱,于 60°C 干燥 2h 直至烘干水分,把干燥后的固体倒入坩埚,在马弗炉中煅烧 2h(煅烧温度分别为 300°C 、 350°C 、 400°C),取出固体冷却至室温即得到黑色 CuCo_2O_4 粉末。

1.3 材料表征及电化学性能测试

采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对产物的晶体结构、结晶度以及形貌特征进行表征。

采用 CHI660E 型电化学工作站分别进行循环伏安性能测试和交流阻抗测试。循环伏安性能测试条件:所制 CuCo_2O_4 作为工作电极,对电极为 Pb 电极,参比电极为氧化汞(SCE)电极,电解液为浓度 3mol/L 的 KOH 溶液,电位区间 $0 \sim 0.8\text{V}$ 。交流阻

抗测试条件:频率 $1\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$,振幅 5mV 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同煅烧温度条件下制备的 CuCo_2O_4 样品 XRD 谱图。从图可以看出:经过煅烧处理的 3 个样品在衍射角为 18° 、 32° 、 37° 、 45° 、 59° 和 65° 附近出现较强的衍射峰,说明生成物都是 CuCo_2O_4 ;煅烧温度为 300°C 时,样品衍射峰高度和尖锐程度大于煅烧温度 350°C 和 400°C 的样品。表明 300°C 煅烧的样品结晶度较好, 350°C 煅烧的样品和 400°C 煅烧的样品结晶度差别不大。

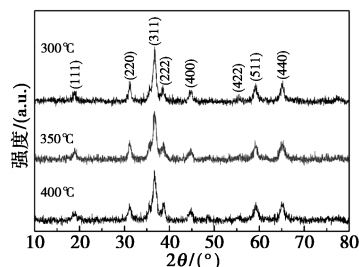


图 1 不同煅烧温度条件下 CuCo_2O_4 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为不同煅烧温度条件下制备的 CuCo_2O_4 样品 SEM 图。从图可以看出:煅烧温度为 300°C 和 400°C 时, CuCo_2O_4 聚集在一起互相重叠堆积,间隙

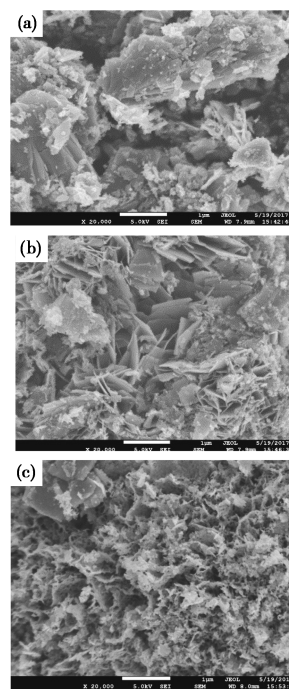


图 2 不同煅烧温度条件下 CuCo_2O_4 样品的 SEM 图

[(a) 300°C ; (b) 350°C ; (c) 400°C]

和孔道较少;而煅烧温度为 350℃时, CuCo_2O_4 呈二维片状结构, 片层状结构出现交叉连接, 片层之间形成更多的间隙和孔道, 结构更加疏松, 能够为电子传输提供更多的连接网络和活性位点, 缩短了离子扩散路径, 有利于电子传输, 从而有利于提高材料的电化学性能。

2.3 电性能测试分析

2.3.1 循环伏安性能测试

通过循环伏安性能测试对 CuCo_2O_4 样品的结构稳定性和循环性能进行研究。在扫描速率为 20mV/s 条件下, 对不同煅烧温度制备的 CuCo_2O_4 样品进行循环扫描, 样品的循环伏安曲线见图 3。从图可以看出, 循环测试刚开始时, 曲线未封闭, 性能表征不明显, 而第 2、第 3 次循环曲线正常封闭 [见图 3(a)]。由图 3 还可以看出, 样品循环伏安曲线形状明显偏离理想双电层电容对应的矩形, 随着循环次数的增加曲线形状无太大变化, 表明电极材料具有良好的循环稳定性。煅烧温度为 350℃时, CuCo_2O_4 样品循环伏安曲线围成的积分面积最大见图 3(b), 对应的容量也最大, 这与恒流充放电测试结果一致。

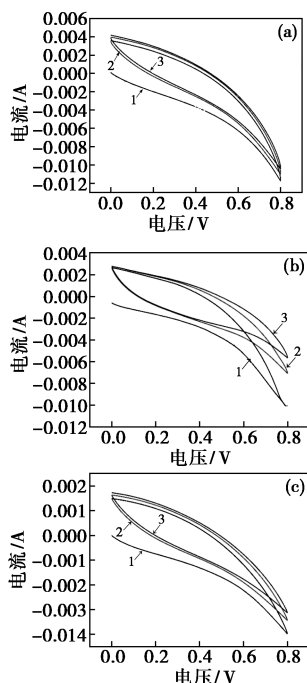


图 3 不同煅烧温度条件下 CuCo_2O_4 样品的循环伏安曲线图
[(a)300℃;(b)350℃;(c)400℃]

2.3.2 恒流充放电能力分析

图 4 为不同煅烧温度条件下制备的 CuCo_2O_4 样品恒流充放电曲线图。从图可以观察到, 样品首

次循环的充电时间较长, 其中煅烧温度 300℃所制样品首次循环时间在 0~5min [见图 4(a)]、煅烧 350℃所制样品首次循环时间在 0~15min [见图 4(b)]、煅烧 400℃所制样品首次循环时间在 0~8min [见图 4(c)]。这是因为 CuCo_2O_4 电极材料充电初期是激活过程, 阴阳极离子迁移速度不同, 导致充放电不对称, 随着循环次数的增加, 充电时间逐渐趋于稳定。各循环的放电时间没有明显差异, 电极进入稳定过程, 基本成三角形对称分布。在煅烧温度为 300℃、350℃、400℃, 电流密度为 1A/g 条件下, 根据图 4 得到所制 CuCo_2O_4 材料的比电容分别为 112, 221, 165F/g。从图 1 的 XRD 谱图可知, 煅烧温度 350℃制备的 CuCo_2O_4 材料结晶度最低, 而结晶度与电导率及离子的传输有重要的联系。结晶度良好的材料, 由于晶粒扩张和收缩受到限制而影响了离子扩散, 因此电荷转移的电阻增加。煅烧温度 300℃和 400℃制备的 CuCo_2O_4 材料, 由于结晶度高于 350℃制备的材料, 活性点位数量因结晶度较高而降低, 电极材料的电容较小, 而 350℃煅烧的材料结晶度较低, 其多孔、疏松的结构为氧化还原反应提供了连续的网络和更多的活性位点, 有利于电解质的电子传输, 因此比电容最大^[10], 达到 221F/g。

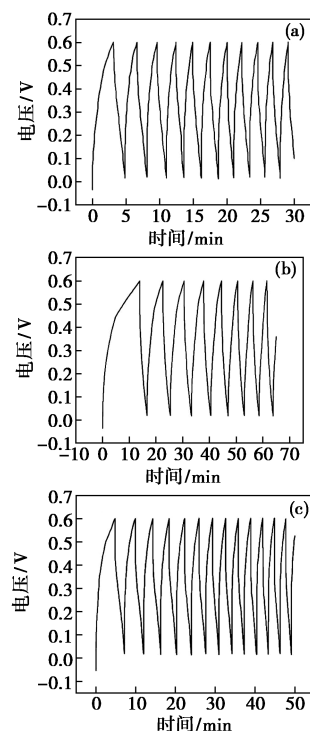


图 4 不同煅烧温度条件下 CuCo_2O_4 样品的恒流充放电曲线图
[(a)300℃;(b)350℃;(c)400℃]

2.3.3 倍率性能曲线分析

在扫描速率为 20, 40, 60, 80 mV/s 条件下对 CuCo_2O_4 样品进行循环伏安测试, 不同煅烧温度制备的 CuCo_2O_4 样品倍率性能曲线见图 5。从图可知, 随着扫描速率的增大, 350℃ 煅烧制备的 CuCo_2O_4 样品其循环伏安曲线开始逐渐变形, 但循环伏安曲线的基本特征没有改变, 而且扫描速率不同时循环伏安曲线形状相似, 说明即使在高扫描速率下氧化物仍然能发生氧化还原反应。在不同扫描速率下, 尤其在扫描速率大幅增加情况下, 样品循环伏安曲线仍无剧烈变化, 而且电流峰值随着扫描速率的增加而增大, 说明该电极材料具有优良的倍率充放电特性。煅烧温度为 300℃ 和 400℃ 时, 随着扫描速率的增大, 材料循环伏安曲线发生了扭曲变形, 而且随着扫描速率的增加, 电流峰值增加较少, 样品的倍率性能较煅烧温度 350℃ 的样品差。这是因为 350℃ 煅烧制备的 CuCo_2O_4 结晶度较低, 活性点位数量因结晶度降低而增加, 有利于电解质质子在晶体内部扩散, 使活性物质利用率较高, 从而具有较好的倍率性能; 而煅烧温度为 300℃ 和 400℃ 时, 由于结晶度较高, 只能在材料表面发生反应, 存在极化现象, 导致活性物质利用率下降, 因此样品倍率性能较差。

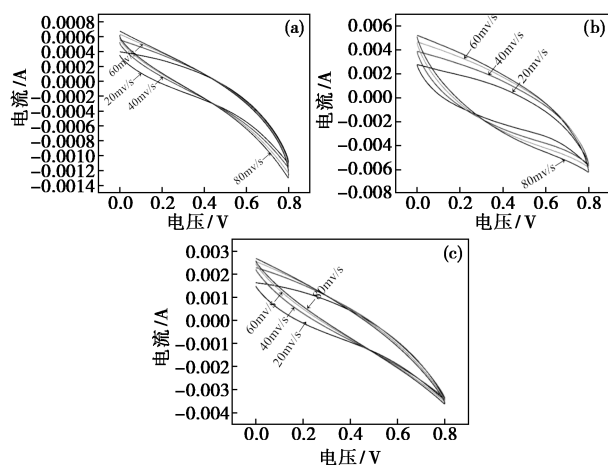


图 5 不同煅烧温度条件下 CuCo_2O_4 样品的倍率性能曲线图
[(a) 300℃; (b) 350℃; (c) 400℃]

3 结论

(1) 通过水热法制备了 CuCo_2O_4 电极材料, 350℃ 煅烧制备的 CuCo_2O_4 材料结晶度最低。

(2) SEM 分析表明: 煅烧温度为 300℃ 和 400℃ 时, CuCo_2O_4 集聚在一起互相重叠堆积, 间隙和孔道较少; 而煅烧温度为 350℃ 时, CuCo_2O_4 呈二维片状结构, 片层状结构出现交叉连接, 片层之间形成更多的间隙和孔道, 结构更加疏松, 能够为电子传输提供更多的连接网络和活性位点, 有利于提高材料的电化学性能。

(3) 煅烧温度为 350℃ 时制备的 CuCo_2O_4 材料比电容达到 221 F/g, 倍率性能最好。

参考文献

- [1] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.
- [2] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology [J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 37-50.
- [3] Yu Z, Duong B, Abbitt D, et al. Highly ordered MnO_2 nanopillars for enhanced supercapacitor performance [J]. Advanced Materials, 2013, 25(24): 3302-3306.
- [4] Yuan C, Wu H B, Xie Y, et al. Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications [J]. Chem Int Edit, 2014, 53(6): 1488-1504.
- [5] Liu X, Wu D, Wang H, et al. Self-recovering tough gel electrolyte with adjustable supercapacitor performance [J]. Advanced Materials, 2014, 26(25): 4370-4375.
- [6] Cao F, Pan G, Xia X, et al. Synthesis of hierarchical porous NiO nanotube arrays for supercapacitor application [J]. Power Sources, 2014, 264(264): 161-167.
- [7] Yang Z, Xu F, Zhang W, et al. Controllable preparation of multishelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application [J]. Power Sources, 2014, 246(3): 24-31.
- [8] Li F, Xing Y, Huang M, et al. MnO_2 nanostructures with three-dimensional (3D) morphology replicated from diatoms for high-performance supercapacitors [J]. Mater Chem A, 2015, 3(15): 7855-7861.
- [9] Feng C, Zhang J, He Y, et al. Sub-3 nm Co_3O_4 nanofilms with enhanced supercapacitor properties [J]. ACS Nano, 2015, 9(2): 1730-1739.
- [10] Ren L, Chen J, Wang X, et al. Facile synthesis of flower-like CoMn_2O_4 microspheres for electrochemical supercapacitors [J]. RSC Advances, 2015, 5(39): 30963-30969.

收稿日期: 2017-08-04

修稿日期: 2018-08-29