

三维分级多孔结构钴镍复合微球的制备 及其电化学性能研究

张改妮 任莉君

(宝鸡文理学院化学化工学院,铁电功能材料工程中心,陕西省植物化学重点实验室,宝鸡 721013)

摘 要 以六水硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 为原料,采用水热法制备了分散性良好且尺寸均一的钴镍复合物微球(CoNi-CM)。独特的三维分级多孔结构有效提高了 CoNi-CM 在电化学中参与氧化还原反应及电解质离子传输的能力。三电极测试结果表明,CoNi-CM 电极材料表现出高比电容、高倍率性能及优异的循环稳定性,有望成为组装高性能超级电容器的备选电极材料。

关键词 三维分级结构,钴镍复合物微球,比电容,倍率性能

Preparation and electrochemistry of cobalt-nickel composite microsphere with three-dimensional porous structure

Zhang Gaini Ren Lijun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences,
Engineering Research Center of Advanced Ferroelectric Functional Materials,
Shaanxi Key Laboratory of Phytochemistry, Baoji 721013)

Abstract Cobalt-nickel composite microspheres (CoNi-CM) with good dispersity and uniformity in size were synthesized by hydrothermal method using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as precursors. The unique three-dimensional architecture greatly improved the faradaic redox reaction and electrolyte ions transfer. The results of electrochemical measurements in three-electrode configuration showed that CoNi-CM electrode exhibited the high specific capacitance, good rate performance and superior cycle stability. CoNi-CM was expected to be the optional electrode material for high performance supercapacitor.

Key words three-dimensional architecture, CoNi-CM, specific capacity, rate performance

超级电容器亦称电化学电容器,是一种集传统电容器和锂离子电池优点为一体的新型储能装置^[1],具有功率密度大(10kW/kg)、充放电快速、循环寿命长(100000 次循环以上)、库伦效率高及瞬时大电流充放电等特性。超级电容器作为未来能源存储器件显示了强大的应用优势,受到了高度关注^[2]。

在构成超级电容器的所有部件中,电极材料是影响电容器性能的关键。理想的电极材料应具有大比表面积、高电导率、适宜的孔径分布、强电化学活性和稳定的结构^[3]。碳材料、金属(氢)氧化物和导电聚合物是目前常见的 3 种超级电容器用电极材料。碳材料主要利用电极材料/电解液两相界面之间形成的双电层来储存能量,所以增加碳材料的比

表面积、提高导电性能可显著改善碳材料的储能性质^[4-5]。而具有强电化学反应活性的金属(氢)氧化物[如 RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 MoO_3 等]和导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯等)通过伴随有离子嵌入/脱出的氧化还原机制来储存能量。由于氧化还原反应不仅可以在电极表面发生,还可以进一步深入到电极内部,将电荷存储在材料的三维空间中,因此与以双电层储能为主的碳材料相比,金属(氢)氧化物和导电聚合物比电容大幅度提高^[6-7]。

在众多电极材料中,双金属复合材料兼具 2 种金属的优点,具有优异的化学和物理性质,如导电性、结构与组成的可调控性等。特殊结构的双金属

基金项目:宝鸡文理学院博士科研启动费项目(ZK2017028;ZK2017031)

作者简介:张改妮(1985-),女,讲师,主要从事超级电容器电极材料及器件组装研究工作。

复合材料为双电层电容及法拉第赝电容的产生提供了大比表面积和丰富的电化学活性位点。钴镍复合物微球 (CoNi-CM) 作为二元的双金属复合材料, 具有成本低、氧化还原活性高、环保等优点。与单一材料相比, CoNi-CM 具有更高的理论比电容 (3200F/g)^[8]。近年来, 尽管研究者对 CoNi-CM 在超级电容器中的应用进行了大量研究, 但制备的材料依然存在一定缺陷。如制备的材料结构致密、氧化还原动力受限于材料的低传质扩散, 导致参与电化学反应的活性位点暴露有限^[9]; 电沉积法制备的材料产量小, 无法规模化生产等^[10]。因此, 大批量制备具有高比表面积和介孔分布微/纳米分级结构材料, 使电活性物质充分参与法拉第氧化还原反应, 加速离子扩散动力, 以提高材料的电化学性能具有重要意义。基于以上设想, 本研究采用水热法制备了三维分级多孔结构 CoNi-CM, 并考察了其在超级电容器电极材料应用方面的潜力。

1 实验部分

1.1 原料

六水硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、氢氧化钾 (KOH), 均为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水, 电阻率为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 钴镍双金属复合微球的制备

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为原料, 通过水热法制备 CoNi-CM。分别称取一定量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 50mL 烧杯中, 加入 30mL 蒸馏水, 搅拌至充分溶解, 然后向上述溶液中加入一定量 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 搅拌溶解后转入水热反应釜中, 于 140°C 保温 24h, 反应完成后, 冷却至室温, 真空抽滤, 用水和乙醇交替洗涤, 最后将所得产物在 60°C 真空干燥 12h, 收集样品, 标记为 CoNi-CM-140。为考察反应温度对制备产物结构、形貌及性能的影响, 在其他条件保持不变的情况下, 改变水热反应温度, 将 120°C 、 160°C 制备的产物标记为 CoNi-CM-120、CoNi-CM-160。

1.3 结构与性能测试

采用台式粉末 X 射线衍射仪 (XRD, MiniFlex 600 型, 日本理学株式会社) 对样品进行物相结构分析。测试条件: Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, 波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$, 电压 40kV , 电流 15mA , 扫描范围 $5 \sim 70^\circ$, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$; 采用台式扫描电子显微镜 (SEM, TM3000 型, 日本日立公司) 对样品的微观形貌进行

分析; 采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010 型, 日本电子光学公司) 对样品进行微观形貌表征。

1.4 电化学性能研究

电极制备: 将制备的 CoNi-CM、导电剂 (乙炔黑) 和粘结剂聚四氟乙烯按质量比 $85:10:5$ 均匀混合, 将得到的浆料涂抹在泡沫镍集流体 (规格 $1.5\text{cm} \times 1.0\text{cm}$) 一端, 与规格相同的另一片泡沫镍在压片机上压制, 压力为 $100\text{kPa}/\text{cm}^2$, 得到三明治状电极。将制备的电极于 100°C 烘箱中干燥 6h, 得到工作电极, 活性电极材料的负载量约为 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

采用电化学工作站 (CHI600E 型, 上海辰华仪器有限公司) 测试材料电化学性能。以 Ag/AgCl 电极做参比电极、Pt 电极做辅助电极、CoNi-CM 为工作电极, 构成三电极测试体系, 电解液为 2mol/L KOH 溶液。对所制电极材料进行循环伏安、恒流充放电及阻抗测试。电极材料比电容计算方法见式 (1):

$$C = I \times \Delta t / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

式中, C 为电极材料的比电容, F/g ; I 为放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; m 为活性物质的质量, g ; ΔV 为放电过程中的电位变化 (扣除电压降), V 。

2 结果与讨论

2.1 CoNi-CM 的表征

图 1 为利用水热法在不同温度条件下制备的 CoNi-CM 的 XRD 谱图。从图可以看出 3 种材料具有相似的衍射谱图, 且随着反应温度的升高, 衍射峰强度有所增强。在衍射角 2θ 为 10° 、 12.9° 、 17.5° 、 26.7° 、 30.4° 、 33.8° 、 35.5° 、 36.5° 和 39.5° 处均出现明显的衍射峰, 这些峰归属于碱式碳酸镍 (JCPDS 29-0868) 和碱式盐酸钴 (JCPDS 48-0083) 的特征峰^[11]。

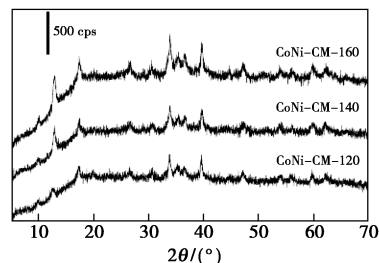


图 1 不同温度条件下所制 CoNi-CM 的 XRD 谱图

图 2 为不同温度条件下制备的 CoNi-CM 的 SEM 图。从图 2(a) 可以看出, 120°C 制备的材料呈海胆状形貌, 表面由相互交织的纳米线组成, 与文献^[12]报道的结果相比, 该材料具有疏松的多孔结构。

反应温度升至 140℃ 时,晶粒生长速率加快,材料表面纳米线有所增长,但依然保持海胆状形貌,且分散性良好,尺寸均一,直径约为 3 μm [见图 2(b)]。当反应温度为 160℃ 时,材料的海胆状形貌有所塌陷,且形貌不规则[见图 2(c)]。

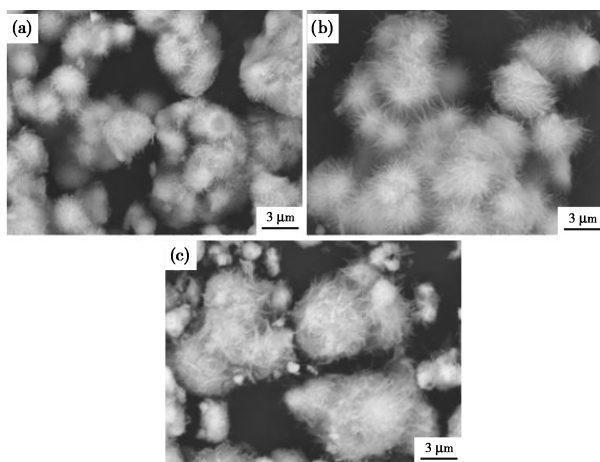


图2 不同温度条件下所制 CoNi-CM 的 SEM 图
[(a)120℃;(b)140℃;(c)160℃]

图3为不同温度条件下制备的 CoNi-CM 的 TEM 图。由图可知:制备的材料均呈海胆状形貌,内核直径约为 1 μm,表面呈纳米针状结构[见图 3(a)、图 3(d)、图 3(g)]。从高倍 TEM 图可以明显看出,随着反应温度的升高,纳米针由初始的 ~0.5 μm 增加至 ~1.0 μm,且光滑的纳米针表面

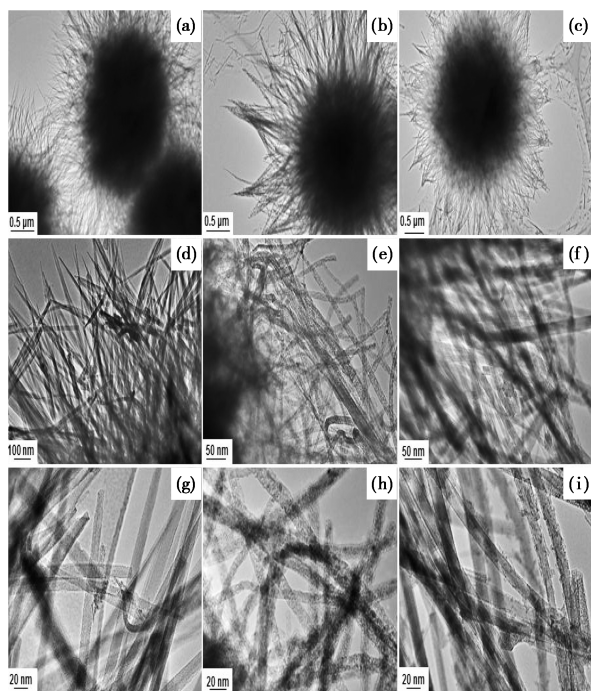


图3 不同温度条件下所制 CoNi-CM 的 TEM 图
[(a,b,c)120℃;(d,e,f)140℃;(g,h,i)160℃]

[见图 3(b)、图 3(c)]逐渐出现多孔结构[见图 3(e)、图 3(f)]。相比于块体结构,这种多孔结构具有更大的活性比表面积,为电解液离子在电极材料内部的扩散提供了有效的空间和传输路径^[13]。在电化学反应中能够提供更多的法拉第反应活性位点,因而能显著提高电极材料的比容量。当温度升高至 160℃ 时,材料的纳米针状结构有所破损,有细小的碎片吸附在结构表面[见图 3(h)、图 3(i)]。综合上述分析可知,反应温度为 140℃ 时,制备的 CoNi-CM 电极材料具有理想的三维分级多孔结构,这种结构有望在电化学反应中缩短电解液离子的传输路径,提高材料在大电流密度下的充放电能力^[14]。另外,三维分级多孔结构还可以有效地抑制电极材料在充放电过程中的体积变化^[15]。

2.2 CoNi-CM 的电容性质

为研究反应温度对 CoNi-CM 电极材料电化学性质的影响,在扫描速率为 10 mV/s 条件下采用循环伏安法对 CoNi-CM 电极材料进行测试,CoNi-CM 电极材料的循环伏安曲线图见图 4。由图可知,不同于碳材料的矩形形状,CoNi-CM 的循环伏安曲线为典型的赝电容曲线,有明显的氧化还原峰,表明电极是通过法拉第氧化还原反应实现电荷存储,反应机理^[16-17]如下:



从曲线包围面积看,CoNi-CM-140 电极材料的循环伏安曲线包围面积最大,说明该电极材料比电容最大。

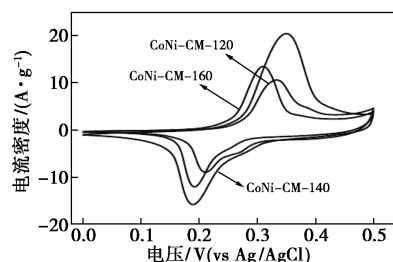


图4 不同反应温度条件下所制 CoNi-CM 电极材料的循环伏安曲线图

图 5(a)为 CoNi-CM-140 在不同扫描速率条件下的循环伏安曲线图,从图可以观察到明显的氧化还原峰。随着扫描速率的加快,扩散阻力增加,致使氧化峰的位置逐渐移向高电压方向,还原峰的位置逐渐移向低电压方向。将不同扫描速率条件下电极氧化峰和还原峰的峰电流值进行线性拟合,拟合图

见图 5(b), 得到相关系数 R^2 分别为 0.9863 和 0.9822, 表明电极内部发生的电化学反应是可逆的且由电解质离子扩散控制^[8,18]。

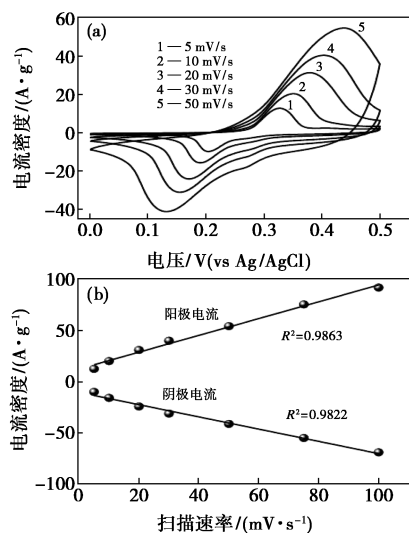


图 5 不同扫描速率条件下 CoNi-CM-140 的循环伏安曲线图(a)及其峰电流线性拟合图(b)

图 6(a)为 CoNi-CM-140 在不同电流密度时的恒流充放电曲线图。从图可以看出, 每条曲线均出现充放电平台, 这与循环伏安曲线的氧化还原峰相对应, 且两者发生氧化还原反应的电位区间相同。此外, 充放电曲线具有很好的对称性, 表明电极的氧化还原反应具有良好的可逆性。当电流密度为 1 A/g 时, 比电容可达 807 F/g, 该值与文献^[19-22]报道的 CoNi 纳米复合材料的比电容有一定差距, 这主要是由于电解质离子在海胆状形貌的 CoNi-CM-140 实心核结构中嵌入脱出受限, 从而使其赝电容的发挥受到抑制。因此在制备三维分级多孔

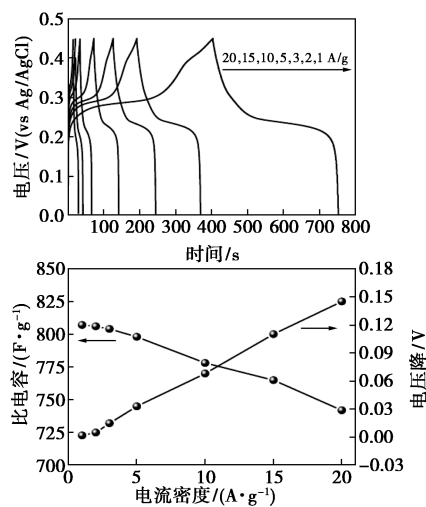


图 6 CoNi-CM-140 的恒电流充放电曲线图(a)及比电容、电压降与电流密度的关系(b)

CoNi-CM 电极材料的基础上, 开发新的实验方案如制备空心结构 CoNi-CM 或碳基复合电极材料, 对提高比电容具有重要意义。随着电流密度增大, 充放电时间缩短, 比电容变小。当电流密度增大至 20 A/g 时, CoNi-CM-140 的比电容为 742 F/g, 表现出较好的倍率性能(电容保持率为 92%)。而且 CoNi-CM-140 有相当低的电压降(称为“IR drop”), 即使在 20 A/g 的高电流密度下, 电压降仅为 0.145 V 左右[见图 6(b)], 表明材料的内阻较小, 这些现象都归因于电极材料的三维分级多孔结构可加快电子与离子在电极材料内部的传输, 缩短了离子的传输路径。

在电流密度为 5 A/g 条件下对 CoNi-CM-140 进行循环稳定性测试, 电容保持率与循环次数的关系如图 7(a)所示。由图可知, 在三电极体系中循环充放电 5000 次, CoNi-CM-140 的电容保持率为 96.1%, 该值优于文献^[8]报道的 CoNi 复合材料的电容保持率, 表明 CoNi-CM-140 具有良好的循环稳定性, 是一种有应用潜力的超级电容器电极材料。测试前后 CoNi-CM-140 的阻抗谱图[见图 7(b)]可进一步验证循环稳定性结果。从图 7(b)可以看出, 循环稳定性测试前后 CoNi-CM-140 的阻抗谱图没有发生明显变化, 表明 CoNi-CM-140 是理想的电化学电容器电极材料, 具有潜在的应用价值。

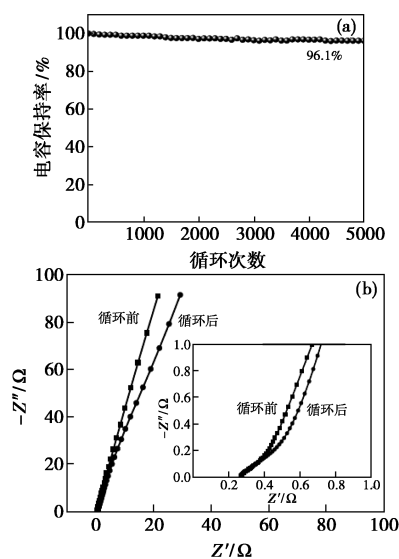


图 7 CoNi-CM-140 的循环稳定性(a)及循环前后的阻抗谱图(b)(插图高频区放大部分)

(注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; $-Z''$ 为组成电极交流阻抗的虚部。)

3 结论

(1) 采用水热法制备了三维分级多孔 CoNi-CM-140 电极材料, 该材料分散性良好且尺寸均一, 具有海胆状形貌。

(2) 独特的三维分级多孔结构大幅度提高了材料参与氧化还原反应及离子传输的能力。三电极测试结果表明, CoNi-CM-140 在电流密度为 1 A/g 时的比电容为 807 F/g; 电流密度增加至 20 A/g 时, 电容保持率高达 92%; 在电流密度为 5 A/g 条件下, 恒电流充放电 5000 次, 电容保持率为 96.1%。

(3) CoNi-CM-140 电极材料优异的电化学性质归因于其独特的三维分级多孔结构, 由于过渡金属 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子提供了法拉第赝电容, 因此使 CoNi-CM-140 电极材料具有高比容量、优异的倍率性能及循环稳定性, 该材料在组装高性能超级电容器电极材料方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Manthiram A, Vadivel Murugan A, Sarkar A, et al. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2008, 2(1): 621-638.
- [2] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [3] Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(8): E28-E62.
- [4] Lin T, Chen I W, Liu F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [5] Kim H K, Bak S M, Lee S W, et al. Scalable fabrication of micron-scale graphene nanomeshes for high-performance supercapacitor applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1270-1281.
- [6] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(5): 1597-1614.
- [7] Shi F, Li L, Wang X L, et al. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(79): 41910-41921.
- [8] Nagaraju G, Raju G S, Ko Y H, et al. Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: a cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 812-825.
- [9] 谢莉婧, 孙国华, 谢龙飞, 等. 基于 CoNi-双金属氢氧化物//AC 非对称超级电容器的构筑[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(1): 37-45.
- [10] Liu Y, Fu N, Zhang G, et al. Design of hierarchical Ni-Co@Ni-Co layered double hydroxide core-shell structured nanotube array for high-performance flexible all-solid-state battery-type supercapacitors[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(8): 1605307.
- [11] Leng X, Ding X, Hu J, et al. In situ prepared reduced graphene oxide/CoO nanowires mutually-supporting porous structure with enhanced lithium storage performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 276-284.
- [12] Coudun C, Hochepeid J F. Nickel hydroxide "stacks of pancakes" obtained by the coupled effect of ammonia and template agent[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(13): 6069-6074.
- [13] Liu Z, Ma R, Osada M, et al. Selective and controlled synthesis of α - and β -Cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets[J]. *J Amer Chem Soc*, 2005, 127(40): 13869-13874.
- [14] 严涛, 李在均. 花瓣状镍钴层状双金属氢氧化物微球的制备及其超级电容性能[J]. *江南大学学报: 自然科学版*, 2013, 12(6): 719-724.
- [15] Zhang K, Han X P, Hu Z, et al. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(3): 699-728.
- [16] Qi L, Hu X, Qian Y, et al. Electrocapacitive performance of graphene/ Co_3O_4 hybrid material prepared by a nanosheet assembly route[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 119: 184-191.
- [17] Zhang G, Ren L, Yan Z, et al. Mesoporous-assembled MnO_2 with large specific surface area[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 14567-14572.
- [18] Dong L, Liang G, Xu C, et al. Multi hierarchical construction-induced superior capacitive performances of flexible electrodes for wearable energy storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 242-248.
- [19] Chen H, Hu L, Chen M, et al. Nickel-Cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(7): 934-942.
- [20] Cheng P, Li T, Yu H, et al. Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(4): 2079-2086.
- [21] Jing M, Hou H, Banks C E, et al. Alternating voltage introduced NiCo double hydroxide layered nanoflakes for an asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2015, 7(41): 22741-22744.
- [22] Wang X, Li X, Du X, et al. Controllable synthesis of NiCo LDH nanosheets for fabrication of high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(5): 1286-1293.

收稿日期: 2017-10-20

修稿日期: 2018-11-18