

醇-水热法制备钴镍双金属氢氧化物 及其电化学性能研究

冯艳艳^{1,2} 黄宏斌¹ 杨 文^{1,2*} 夏义郎¹ 黄文露¹

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004;

2. 桂林理工大学化学与生物工程学院广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林 541004)

摘 要 以六水合氯化钴、六水合氯化镍和六次甲基四胺为原料, 通过引入乙醇溶剂, 利用醇-水热法合成钴镍双金属氢氧化物。采用扫描电子显微镜、电化学工作站等对所制材料的形貌及电化学性能进行表征。从扫描电子显微镜可以看出, 利用醇-水热法合成的钴镍双金属氢氧化物具有较薄的片状结构; 电化学测试结果表明合成的双金属氢氧化物具有较优异的电化学性能, 在电流密度为 1A/g 时, 其比电容达到 586.7F/g。

关键词 醇-水热法, 双金属氢氧化物, 比电容

Synthesis of Co-Ni layered double hydroxide by solvo-thermal method and their electrochemical property

Feng Yanyan^{1,2} Huang Hongbin¹ Yang Wen^{1,2} Xia Yilang¹ Huang Wenlu¹

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004;

2. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Co-Ni layered double hydroxides were synthesized via solvo-thermal method using cobalt chloride and nickel chloride as cobalt and nickel sources with hexamethylenetetramine as the precipitant and ethanol as the template. The morphology of the samples was characterized by scanning electron microscopy and the electrochemical properties were performed by electrochemical workstation. The results indicated that Co-Ni layered double hydroxides had thinner sheet structure and more excellent electrochemical properties with a specific capacitance 586.7F/g under a current density of 1A/g.

Key words solvo-thermal method, layered double hydroxide, specific capacitance

随着科学技术的快速发展, 人类已经步入了信息化时代。计算机、移动通信设备和其他电子产品的普及, 使得人们迫切需要高性能的储能设备^[1-2]。目前, 常见的储能设备包括锂离子聚合物电池、锂离子电池、镍铬电池、铅蓄电池等, 这类储能设备虽然具有较高的比能量, 但比功率低, 充放电过程中容易引起电池内部发热, 缩短电池的使用寿命, 同时废旧电池容易对环境产生污染^[3]。超级电容器是介于传统电容器和电池之间的储能设备, 主要依靠双电层

和氧化还原反应来存储电能, 因而具有比传统电容器更高的能量密度以及比电池更高的功率密度和更长循环使用寿命^[4-6]。因此, 超级电容器在电子产品储能设备中具有广阔的应用前景^[7]。

超级电容器主要由电极材料、集流体、隔膜和电解液四部分组成, 其中影响超级电容器电容性能的主要因素是电极材料^[4,8]。目前超级电容器电极材料主要有依靠双电层电容存储电量的碳材料、依靠氧化还原反应存储电量的金属氧化物及其氢氧化

基金项目: 国家自然科学基金(21606058); 广西自然科学基金(2017GXNSFBA198193, 2017GXNSFBA198124); 广西中青年教师基础能力提升项目(2017KY0268)

作者简介: 冯艳艳(1988-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为能源催化材料。

联系人: 杨文(1984-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为能源催化材料。

物、导电聚合物等^[9]。金属氧化物及其氢氧化物具有较高的理论比电容,所以得到了较为广泛的研究与应用。其中,钴镍氢氧化物因价格低廉、毒性较低,故而可以作为超级电容器电极材料的替代品^[9-13]。但是,由于纳米尺寸效应,在水热合成过程中,钴镍氢氧化物极易发生团聚,使得合成的电极材料比表面积缩小、电化学性能较差。针对上述问题,本研究考虑在水热合成钴镍氢氧化物过程中引入适宜的溶剂,以缓解钴镍氢氧化物团聚的问题。通过文献调研,发现乙醇可以提高溶液的过饱和度,使溶液短时间内就会形成大量的晶核,从而有效阻止钴镍金属氢氧化物片层的团聚^[14]。

本研究以六水合氯化钴、六水合氯化镍和六次甲基四胺为原料,以乙醇为模板剂,利用醇-水热法制备钴镍双金属氢氧化物,并通过扫描电子显微镜、循环伏安法、恒电流充放电法、交流阻抗等方法研究该材料的形貌和电化学性能。

1 实验部分

1.1 钴镍双金属氢氧化物的制备

醇-水热法:称取 2mmol 六水合氯化钴、1mmol 六水合氯化镍依次加入 100mL 烧杯中,向烧杯中加入 30mL 去离子水和 30mL 无水乙醇,待其溶解后,加入 4.5mmol 六次甲基四胺,继续搅拌 15min,将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,于 100℃ 反应 10h。待反应结束,将所得产物进行抽滤,并用去离子水和乙醇洗涤多次,之后置于 80℃ 恒温干燥箱中干燥 12h。收集样品并命名为 Co-Ni(B)。

水热法:制备步骤同上,只是将 30mL 去离子水和 30mL 乙醇更换为 60mL 去离子水。收集样品并命名为 Co-Ni(A)。

1.2 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU5000 型, 日本日立公司)对所制样品的形貌进行分析。

1.3 电化学性能测试

将制备的样品、乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 85:10:5 进行混合,加入少量的氮甲基吡咯烷酮溶剂后,进行研磨、涂片、干燥和称量,即制得电极材料。

以石墨片为对电极、制备的电极材料为工作电极、Hg/HgO 电极为参比电极,电解液为 2mol/L 氢氧化钾溶液,使用三电极体系在电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华公司)上进行循环伏安、恒电流充放电以及交流阻抗等电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为采用 2 种方法制备的钴镍双金属氢氧化物的 SEM 图。从图 1(a)和图 1(b)可以看出:利用传统水热法合成的钴镍双金属氢氧化物呈片状结构,片层之间紧密堆积在一起,密实的结构提供了较小的比表面积,使得参与氧化还原反应的活性位点较少。利用醇-水热法合成的钴镍双金属氢氧化物 SEM 图如图 1(c)和 1(d)所示。由图可以明显看出:醇-水热法合成的钴镍双金属氢氧化物呈纳米片层结构,与传统水热法合成的材料相比,片层厚度大大降低,且片层与片层之间有较大的空隙。这种多孔薄片的形貌结构既为氧化还原反应提供了丰富的活性位点,又有利于电解液中离子的快速扩散^[15]。

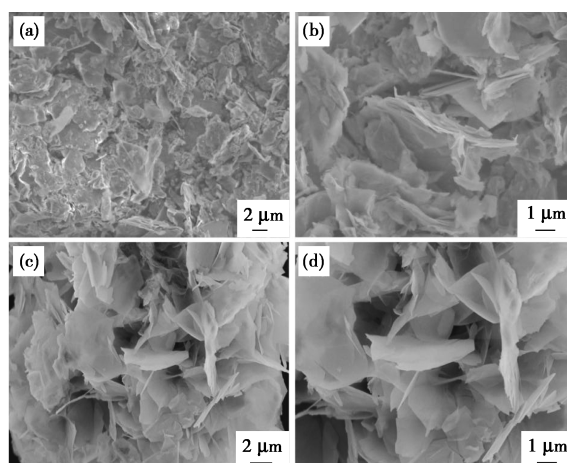


图 1 采用 2 种方法制备的钴镍双金属氢氧化物的 SEM 图

[(a) Co-Ni(A) ($\times 5000$); (b) Co-Ni(A) ($\times 8000$); (c) Co-Ni(B) ($\times 5000$); (d) Co-Ni(B) ($\times 8000$)]

2.2 电化学性能分析

2.2.1 循环伏安测试

为考察溶剂乙醇对所制电极材料电化学性能的影响,对 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 电极材料分别进行循环伏安、恒流充放电以及交流阻抗测试。在不同扫描速度下 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的循环伏安测试结果如图 2 所示。从图可以看出:2 组电极材料都有一对明显的氧化还原峰,说明 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 均体现了基于氧化还原反应而产生的赝电容特性^[16]。在同一扫描速度下,与 Co-Ni(A) 相比,Co-Ni(B) 有着更大的电流响应值,同时 Co-Ni(A) 的循环伏安曲线围成的面积明显小于 Co-Ni(B) 的面积,表明采用醇-水热法制备的 Co-Ni(B) 具有更高的比

电容量。

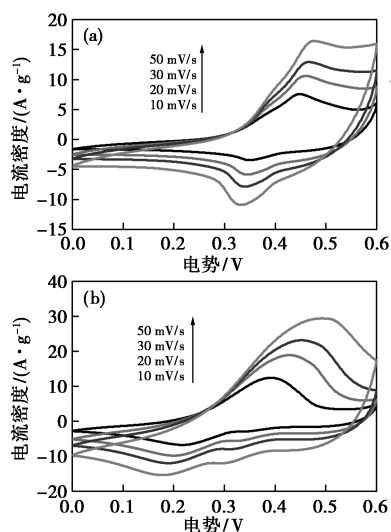


图 2 不同扫描速度下 Co-Ni(A)(a) 和 Co-Ni(B)(b) 电极材料的循环伏安曲线图

2.2.2 恒流充放电测试

在不同电流密度条件下(1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 A/g), Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 电极材料的恒流充放电曲线图见图 3。由图可知, Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的充放电曲线均出现充放电平台, 说明都是以赝电容方式进行储能。Co-Ni(A) 的充放电时间较短, 说明其氧化还原反应程度较低。而 Co-Ni(B) 的充放电时间较长, 说明其氧化还原反应程度较高。通过上述分析可知, 水热法制备的 Co-Ni(A) 因结构密实, 电解液不能进入材料的内部, 故能提供的氧化还原反应的活性位点较少, 导致材料电化学性能较差; 乙醇的引入改变了材料的内部结构, 使 Co-Ni(B) 变得更为

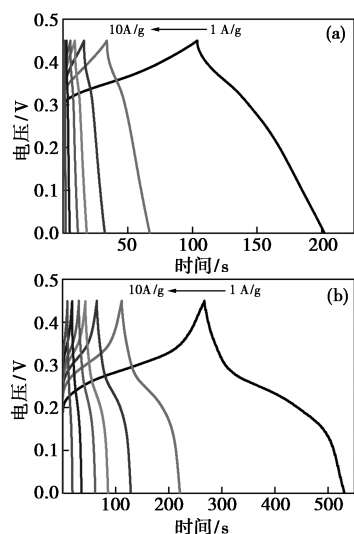


图 3 不同电流密度条件下 Co-Ni(A)(a) 和 Co-Ni(B)(b) 的恒流充放电曲线图

疏松多孔, 可以提供更多的活性位点和离子移动通道, 从而使其电化学性能提高。

图 4 为不同电流密度条件下 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的比电容与电流密度关系曲线图。由图可知: 当电流密度为 1 A/g、2 A/g、3 A/g、4 A/g、5 A/g、7 A/g 和 10 A/g 时, Co-Ni(A) 的比电容分别为 218, 147, 106.3, 80.71, 62.4, 39.5, 22 F/g; 而 Co-Ni(B) 的比电容分别为 586.7, 487.6, 421.3, 382.2, 340.2, 275.1, 205.8 F/g。当电流密度为 10 A/g 时, Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的比电容剩余率分别为 10.1% 和 35.1%, 说明加入乙醇后, 所制电极材料的电容性能和倍率性能都有了很大的提升。

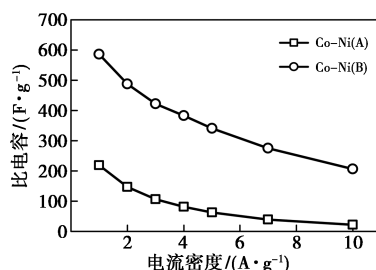


图 4 不同电流密度条件下 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的比电容与电流密度关系曲线图

2.2.3 交流阻抗测试

图 5 为 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的交流阻抗谱图。一般情况下, 交流阻抗谱图由 3 部分构成^[10, 12, 17-19]: 高频区半圆形区域(反映电子在材料中的转移阻力); 中频区近 45° 直线部分(代表电解液在材料中的扩散阻力); 低频区近垂直线部分(反映材料的电容性能, 斜率越大材料的电容性能越好)。从图可以看出, Co-Ni(B) 比 Co-Ni(A) 具有更小的电子转移阻力和溶液扩散阻力以及更好的电容性能。

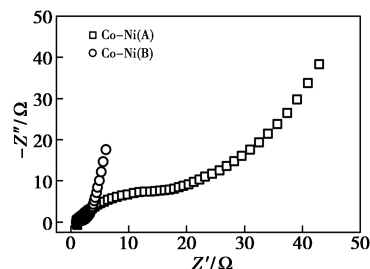


图 5 Co-Ni(A) 和 Co-Ni(B) 的交流阻抗谱图

(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

分别采用传统水热法和醇-水热法制备钴镍双

金属氢氧化物。对2种方法制备的材料形貌和电化学性能进行分析,结果表明反应体系中加入乙醇后,所制备的材料呈纳米片层结构,且片层与片层之间较大的空隙,这种特殊的结构提供了氧化还原反应所需要的丰富的活性位点以及较大的电解液离子扩散通道,从而使得材料具有更好的电容性能。

参考文献

- [1] Li R Z, Peng R, Kihm K D, et al. High-rate in-plane micro-supercapacitors scribed onto photo paper using in situ femtolas-er-reduced graphene oxide/Au nanoparticle microelectrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1458-1467.
- [2] Chen J, Xu J, Zhou S, et al. Amorphous nanostructured FeOOH and Co-Ni double hydroxides for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2016, 21: 145-153.
- [3] 吴中, 张新波. 高容量超级电容器电极材料的设计与制备 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(2): 305-313.
- [4] Wang K, Xu M, Gu Y, et al. Symmetric supercapacitors using urea-modified lignin derived N-doped porous carbon as electrode materials in liquid and solid electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 180-186.
- [5] 田晓冬, 李肖, 杨桃, 等. 双金属氧化物和复合材料的合成及其在超级电容器中的应用进展 [J]. *无机材料学报*, 2017, 32(5): 459-468.
- [6] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 312-316.
- [7] Zhang X, Zhang Z, Pan H, et al. A portable high-efficiency electromagnetic energy harvesting system using supercapacitors for renewable energy applications in railroads [J]. *Energy Conversion & Management*, 2016, 118: 287-294.
- [8] Yang W, Feng Y Y, Xiao D, et al. Fabrication of microporous and mesoporous carbon spheres for high-performance supercapacitor electrode materials [J]. *International Journal of Energy Research*, 2015, 39(6): 805-811.
- [9] Zhao C, Wang Q, Zhang H, et al. Two-dimensional titanium carbide/RGO composite for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15661.
- [10] Yang W, Feng Y Y, Wang N, et al. Facile microwave-assisted synthesis of sheet-like cobalt hydroxide for energy-storage application: effect of the cobalt precursors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644: 836-845.
- [11] 严琳, 孔惠, 李在均. 3D 石墨烯/镍铝层状双金属氢氧化物的制备及超级电容性能 [J]. *化学学报*, 2013, 71(5): 822-828.
- [12] 冯艳艳, 黄宏斌, 张心桔, 等. 高性能镍钴层状双金属氢氧化物的制备及其电化学性能研究 [J]. *物理学报*, 2017, 66(24): 248202-248208.
- [13] 李宫, 陈昆峰, 金京一, 等. La^{3+} 掺杂 NiCo 层状双金属氢氧化物纳米片的合成及其电化学性能 [J]. *应用化学*, 2017, 34(1): 71-75.
- [14] Zhang L, Zhao K, Luo Y, et al. Acetylene black induced heterogeneous growth of macroporous CoV_2O_6 nanosheet for high-rate pseudocapacitive lithium-ion battery anode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7139.
- [15] Bao L, Zang J, Li X. Flexible $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{MnO}_2$ core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 1215.
- [16] Zhang Z, Wang Q, Zhao C, et al. One-step hydrothermal synthesis of 3D petal-like $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{RGO}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ composite on nickel foam for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4861-4868.
- [17] Sun X, Wang G, Sun H, et al. Morphology controlled high performance supercapacitor behaviour of the Ni-Co binary hydroxide system [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(28): 150-156.
- [18] Wang R, Yan X. Superior asymmetric supercapacitor based on Ni-Co oxide nanosheets and carbon nanorods [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3712.
- [19] 牛玉莲, 金鑫, 郑佳, 等. 石墨烯/钴镍双金属氢氧化物复合材料的制备及电化学性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(9): 1878-1884.
- 收稿日期: 2018-01-06
修稿日期: 2019-02-21
- *****
- (上接第 139 页)
- [7] Adams M C. Recent advance in ablation [J]. *ARS Journal*, 1959, 29(9): 625-632.
- [8] Hidalgo H, Kadanoff L P. Comparison between theory and flight ablation data [J]. *AIAA Journal*, 1963, 1(1): 41-45.
- [9] 孙冰, 林小树, 刘小勇, 等. 硅基材料烧蚀模型研究 [J]. *宇航学报*, 2003, 24(3): 282-286.
- [10] 张长贵, 鲁国林, 张劲松, 等. 硅橡胶热防护材料的烧蚀性能 [J]. *有机硅材料*, 2005, 19(1): 1-4.
- [11] 王书贤, 李江. 硅橡胶绝热材料热化学烧蚀特征试验分析 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(15): 18-21.
- [12] 刘洋, 关铁文, 吴育飞, 等. 颗粒冲刷条件下硅橡胶绝热材料烧蚀特性实验研究 [J]. *推进技术*, 2017, 38(1): 227-234.
- [13] Bizot J C. Turbulent boundary layer with mass transfer and pressure gradient in solid propellant rocket motors; report of AIAA [R]. Ottawa: AIAA, 1995.
- [14] Taylor, Robert P C, Walid M. Heat transfer in the turbulent boundary layer with a short strip of surface roughness [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1993, 7(1): 183-185.
- [15] Yichuan F, William L. Skin friction prediction for high-speed turbulent boundary layers with ablation [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2004, 41(5): 893-895.
- [16] 王书贤, 何国强, 刘佩进, 等. 气相燃气速度对 EPDM 绝热材料烧蚀的影响 [J]. *推进技术*, 2010, 31(2): 235-239.
- 收稿日期: 2018-01-23