

NiCo₂O₄ 修饰活性炭纤维作为超级电容器 正极材料及其性能研究

许世超, 穆春盛*, 朱天哲, 乔 阳
(天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘要:为了改善活性炭纤维的电化学性能、提高比电容,以硝酸镍和硝酸钴为金属源、尿素为碱源,采用水热法对一步活化法制备出的 PAN 基活性炭纤维(ACF)进行修饰,使其表面均匀负载海胆状的镍钴氧化物(ACF/NiCo₂O₄),通过扫描电镜、X 射线衍射等对样品进行形貌和成分表征,采用三电极体系对材料进行电化学性能测试。结果表明,在 1 A/g 的电流密度下,其质量比电容达到 469.4 F/g,而电压降只有 -0.004 5 V,恒流充放电循环 5 000 圈后,其电容保持率为 97.87%,证明 ACF/NiCo₂O₄ 材料具有较大的比电容和良好的循环稳定性,可用作超级电容器电极材料。

关键词:一步活化法;海胆状;超级电容器;电极材料

中图分类号:TM53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0143-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.030

Study on performance of NiCo₂O₄ modified activated carbon fiber as anode material of supercapacitor

XU Shi-chao, MU Chun-sheng*, ZHU Tian-zhe, QIAO Yang

(School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract:In order to improve the electrochemical performance of activated carbon fiber and increase its specific capacitance, PAN-based activated carbon fiber (ACF) prepared by one-step activation method is modified by means of hydrothermal method using nickel nitrate and cobalt nitrate as metal sources and urea as alkali source, which has its surface uniformly loaded with urchin-like nickel-cobalt oxide (ACF/NiCo₂O₄). The morphology and composition of the sample are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and its electrochemical performance is tested by using a three-electrode system. The results show that the mass specific capacitance of the sample reaches 469.4 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹, and the voltage drop is only -0.004 5 V. After 5 000 cycles of charge-discharge, the capacitance retention rate is 97.87%, proving that ACF/ NiCo₂O₄ material has a larger specific capacitance and a good cycle stability, and can be used as a good supercapacitor electrode material.

Key words: one-step activation; urchin-like; supercapacitor; electrode material

全球变暖和化石燃料枯竭使开发可持续和可再生能源成为目前学者亟需解决的难题^[1]。超级电容器因其出色的电化学性能,如高功率密度、长循环寿命和快速充放电速度而备受关注。然而,由于便携式能耗设备的快速发展,超级电容器的低能量密度阻碍了其进一步发展^[2-3]。而超级电容器正极材料是影响其能量密度的重要因素,因此,发掘一种良好的电极材料是保证功率密度和循环寿命并且提升能量密度的关键。提升能量密度的方法通常为增大比电容。然而,在众多的电极材料中,二元金属氧化物受到企业以及学者的广泛关注,如 ZnCo₂O₄、

NiCo₂O₄ 和 CuCo₂O₄ 等^[4-7]。值得注意的是,在这些二元金属氧化物中,NiCo₂O₄ 被认为是有前景的电极材料,因为其具有比镍氧化物或钴氧化物更高的电子传导性和可逆法拉第反应的电化学活性。

虽然 NiCo₂O₄ 的电容性能良好,但是自身的低导电性也受到很多专家的摒弃,较低的导电性会使装置在充放电过程中容量衰减,导致性能低下。因此,改善其导电性也是保证性能的一种方式。笔者采用一步活化法对 PAN 基预氧丝进行活化并将其作为基底,采用水热法合成了海胆状 ACF/NiCo₂O₄ 电极材料,通过对其进行物理和电化学分析,结果表

收稿日期:2018-11-10;修回日期:2019-05-21

基金项目:天津市自然科学基金项目(12JCZDJC22300);天津市外专局项目基金(Y2012061)

作者简介:许世超(1975-),男,博士,副教授,研究方向为电化学,xushichao@tjpu.edu.cn;穆春盛(1990-),男,硕士,研究方向为电化学,通讯联系人,chunshengmu@qq.com。

现出良好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: PAN 预氧丝, 3K, 唯多维科技有限公司生产; 二氧化碳, 工业纯, 天津静海县环宇制氧有限公司生产; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份公司生产; 氢氧化钾、无水乙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂科技有限公司生产。

仪器: SEM S-4800 型扫描电镜, 日本日立公司生产; VersaSTAT 3 型电化学工作站, 美国普林斯顿仪器公司生产; Rigaku-XRD 型 X-射线衍射仪, 日本理学公司生产; 全自动物理吸附仪, 美国康塔公司生产。

1.2 PAN 基活性炭纤维的制备

将 PAN 预氧丝放置在石英舟上, 将石英舟插入水平管式炉中; 实验过程中通入 CO_2 气体, 流量为 $80 \text{ cm}^3/\text{min}$, 以 $5^\circ/\text{min}$ 的升温速度升温至 1000°C , 进行 CO_2 直接活化反应, 活化 200 min 后, 自然冷却至室温。将制备的 PAN 基活性炭纤维取出、称重, 置于真空干燥箱中待用。

1.3 ACF/ NiCo_2O_4 复合材料的制备

将 20 mL 含有 0.290 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.582 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中加入 20 mL 分散好的活性炭纤维乙醇溶液, 超声 20 min, 形成 A 溶液; 将 12 mmol 尿素加入到 12 mL 去离子水中, 磁力搅拌溶解, 形成 B 溶液。将预先配制好的 A、B 液混合搅拌均匀后移入 100 mL 的水热釜中, 120°C 烘箱恒温 10 h。自然冷却至室温, 对得到的反应溶液进行抽滤, 并用无水乙醇和去离子水反复冲洗, 对得到的产物在 80°C 的鼓风干燥箱中干燥 10 h, 得到淡紫色的 Ni-Co 前驱体。将 Ni-Co 前驱体移入管式炉中, 以一定的速率升温至 350°C , 保温 2 h, 完成退火过程, 自然冷却后得到复合电极材料。

1.4 电化学性能表征

1.4.1 石墨纸的预处理

将石墨纸的尺寸裁剪为 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$, 并将其置于无水乙醇和去离子水中超声清洗多次, 每次 30 min, 直至无杂质析出, 清洗完成后在 60°C 的烘箱中干燥 24 h 备用。

1.4.2 超级电容器的制备及测试

取电极材料、聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶液 (质量分数为 1%)、导电炭黑以质量比 80:10:10 置于研钵

中, 充分研磨 10 min 得到均匀的浆料, 将其滴涂于预处理过的石墨纸上, 自然风干 10 h, 80°C 烘干 24h 备用。

使用的电化学测试装置为普林斯顿电化学工作站 (VersaSTAT 3), 在三电极测试体系下, Hg/HgO、铂片分别为参比电极、辅助电极, 2 mol/L KOH 溶液为电解液, 对复合电极材料进行循环伏安 (CV)、恒流充放电 (GCD) 和电化学阻抗 (EIS) 测试。

2 结果与讨论

2.1 电子扫描显微镜 (SEM) 分析

ACF 和 ACF/ NiCo_2O_4 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出, 纤维表面粗糙有褶皱出现, 这是因为活化过程中 CO_2 刻蚀的结果, 该形貌结构为 NiCo_2O_4 的附着提供了有利条件。从图 1(c)、图 1(d) 中可以看出, 这种海胆状结构形成了较多的孔隙, 促进了电解液的渗透以及电子的扩散^[8]。

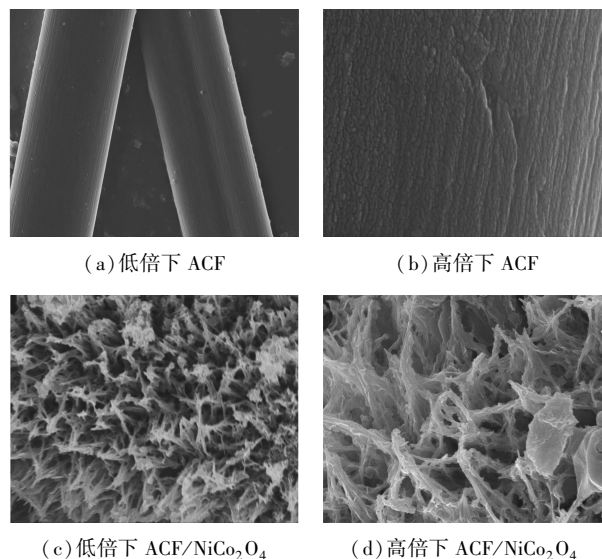


图 1 ACF 和 ACF/ NiCo_2O_4 的 SEM 图

2.2 ACF/ NiCo_2O_4 的 XRD 分析

ACF/ NiCo_2O_4 的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 衍射峰能够和 NiCo_2O_4 (JCPDS 20-

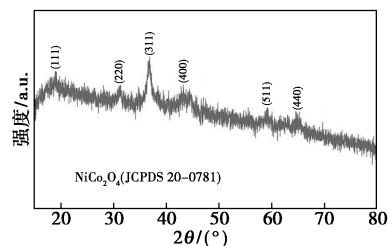
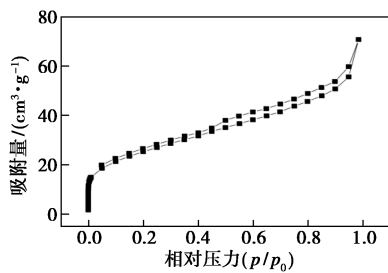


图 2 ACF/ NiCo_2O_4 的 XRD 图

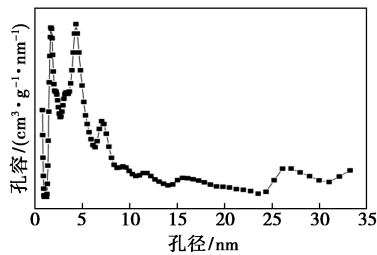
0781) 匹配良好, 特别是 2θ 为 18.9、31.2、36.7、36.5、44.6、59.1、64.9° 处分别对应于 NiCo₂O₄ 的 (1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(5 1 1) 和 (4 4 0) 晶面。所制备样品的半峰宽较宽, 表明 ACF/NiCo₂O₄ 粒径较小, 小颗粒有利于增大比表面积以及提高比电容^[9]。

2.3 ACF/NiCo₂O₄ 的孔径分布图

比表面积、孔径及其分布是电活性材料的重要参数, 因此进行氮吸附-脱附, ACF/NiCo₂O₄ 的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线如图 3 所示。从图 3 (a) 中可以看出, 曲线中存在滞后环, 表明介孔结构的存在^[10]。并且该材料的 BET 高达 90.068 m³/g。由图 3 (b) 可以看出, 海胆状 NiCo₂O₄ 孔径分布较为集中, 且以 5 nm 为中心, 进一步证明了他们的介孔结构。根据以上数据可以得出, NiCo₂O₄ 具有较高的比表面积, 这有助于电子和离子扩散, 提高了其电化性能。



(a) 氮气吸脱附曲线



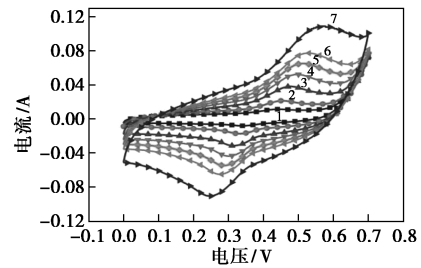
(b) 孔径分布曲线

图 3 ACF/NiCo₂O₄ 的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线

2.4 ACF/NiCo₂O₄ 电化学性能表征

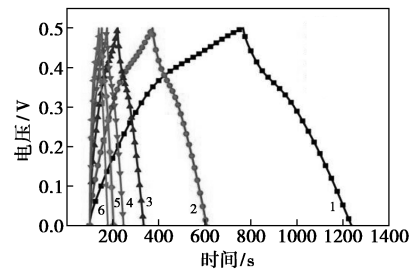
为了考察 ACF/NiCo₂O₄ 的电化学性能, 以 2 mol/L 的氢氧化钾为电解液, 0~0.7 V 为电压窗口, 测试了 ACF/NiCo₂O₄ 复合材料电极的电化学性能, 结果如图 4 所示。

由图 4 (a) 可以看出, 存在明显的氧化还原峰, 体现了 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Co²⁺/Co³⁺ 氧化还原反应的发生。随着扫速的增加, 峰电流对应的电压分别向两侧移动, 表明 ACF/NiCo₂O₄ 复合材料具备良好的氧化还



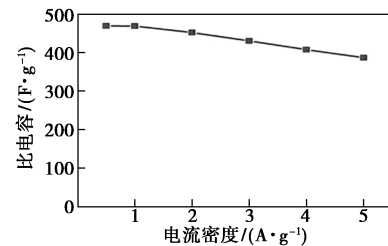
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—30 mV/s; 5—40 mV/s; 6—50 mV/s; 7—80 mV/s

(a) ACF/NiCo₂O₄ 不同扫速下的 CV 曲线

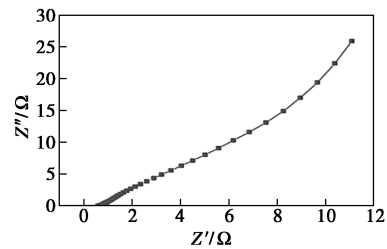


1—0.5 A/g; 2—1 A/g; 3—2 A/g; 4—3 A/g; 5—4 A/g; 6—5 A/g

(b) ACF/NiCo₂O₄ 不同电流密度下的恒流充放电曲线



(c) ACF/NiCo₂O₄ 不同电流密度下的比电容



(d) ACF/NiCo₂O₄ 的交流阻抗图

图 4 ACF/NiCo₂O₄ 复合材料电极的电化学性能原可逆性以及较小的阻抗^[11-13]。

从图 4 (b) ~ 图 4 (c) 中可以看出, ACF/NiCo₂O₄ 电极材料在恒流充放电测试中, 电压和时间之间无明显线性关系, 出现两个明显的平台, 证明了充放电过程中 ACF/NiCo₂O₄ 复合电极双重氧化还原过程的发生, NiCo₂O₄ 的氧化还原反应对电容大小做出了贡献, 该现象与 CV 曲线中的氧化还原峰相匹配。从图 4 (b) 可以看出, 较大的电流密度下, 放电时间明显缩短, 这是由于大电流密度下, 只有材料的表面为电容做出贡献, 电荷不能进入到材料内部, 电极材

料的利用率较低^[14]。另外,恒流充放电曲线展现出良好的对称性,说明 ACF/NiCo₂O₄ 作为电极材料时,展现出较高的库伦效率。由充放电比电容计算公式^[15]:

$$C = I\Delta t/mV$$

计算得出如图 4(c) 所示的倍率曲线。其中: I (A) 为放电电流值, m (g) 为活性电极材料的质量, V 为电压窗口范围。当恒流充放电的电流密度分别为 0.5、1、2、3、4 A/g 和 5 A/g 时,得到 ACF/NiCo₂O₄ 的比电容分别为 470、469.4、452.4、430.8、408 F/g 和 387 F/g,相比单纯纤维的电容 190 F/g,性能有了明显的提升。

由图 4(d) ACF/NiCo₂O₄ 电极的交流阻抗图谱可以看出,在低频区,ACF/NiCo₂O₄ 复合电极的阻抗曲线具有较大的斜率,该现象是电极材料低扩散阻抗、高离子扩散速度的体现,表明其具有优异的电容性能。在高频区,ACF/NiCo₂O₄ 复合电极阻抗图谱的横截距仅有 0.61 Ω ,说明电极材料与集流体界面接触电阻更小,导电性良好^[16]。

为了探究 ACF/NiCo₂O₄ 的循环稳定性,在 7 A/g 的电流密度下对其进行 5 000 圈恒流充放电测试,循环测试的结果如图 5 所示。从图中可以看出,循环 5 000 圈的测试后,该电容器的电容衰减率仅有 2.13%,优于很多电极材料。

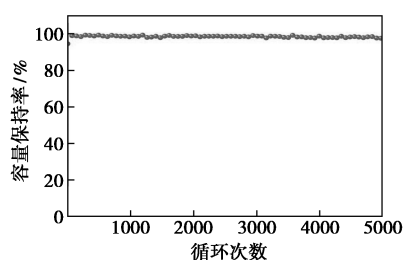


图 5 ACF/NiCo₂O₄ 在电流密度为 7 A/g 下的循环曲线

3 结论

通过水热-高温煅烧的方法制备了海胆状 ACF/NiCo₂O₄ 复合电极材料,经过一系列物相和电化学表征与测试分析表明,制备的 ACF/NiCo₂O₄ 复合电极材料具有均匀的海胆状结构,明显增大了电极材料与电解液的接触面积,为电荷的贮存创造了更多的活性位点,从而为优异的电化学性能奠定了基础。ACF/NiCo₂O₄ 复合电极在电流密度为 1 A/g 的条件下,比电容高达 469.4 F/g。同时循环稳定性良好,充放电 5 000 圈后,比电容衰减率仅为

2.13%,表明该材料作为高性能超级电容器电极具有广阔的前景。

参考文献

- [1] Xiao W, Zhou W, Yu H, *et al.* Template synthesis of hierarchical mesoporous δ -MnO₂ hollow microspheres as electrode material for high-performance symmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 264: 1-11.
- [2] Tran V C, Sahoo S, Shim J J. Room-temperature synthesis of NiS hollow spheres on nickel foam for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 105-108.
- [3] He X, Li R, Liu J, *et al.* Hierarchical FeCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1573-1583.
- [4] Pendashteh A, Moosavifard S E, Rahmanifar M S, *et al.* Highly ordered mesoporous CuCo₂O₄ nanowires, a promising solution for high-performance supercapacitors [J]. *Chem Mater*, 2015, 27 (11): 150420104203005.
- [5] Guan B, Guo D, Hu L, *et al.* Facile synthesis of ZnCo₂O₄ nanowire cluster arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (38): 16116-16123.
- [6] Samantara A K, Kamila S, Ghosh A, *et al.* Highly ordered 1D NiCo₂O₄ nanorods on graphene: An efficient dual-functional hybrid materials for electrochemical energy conversion and storage applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 147-157.
- [7] Xu K, Yang J, Hu J. Synthesis of hollow NiCo₂O₄ nanospheres with large specific surface area for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 511: 456-462.
- [8] Liu C, Wu X. NiCo₂S₄ nanotube arrays grown on flexible carbon fibers as battery-type electrodes for asymmetric supercapacitors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 103: 55-62.
- [9] Ye X D, Hu J G, Yang Q, *et al.* Preparation and properties of NiO/AC asymmetric capacitor [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(3): 250-256.
- [10] Luan Y, Zhang H, Yang F, *et al.* Rational design of NiCo₂S₄ nanoparticles@N-doped CNT for hybrid supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 165-172.
- [11] Wan H, Jiang J, Yu J, *et al.* NiCo₂S₄ porous nanotubes synthesis via sacrificial templates: High-performance electrode materials of supercapacitors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(38): 7649.
- [12] Jinlong L, Tongxiang L, Meng Y, *et al.* Performance comparison of NiCo₂O₄ and NiCo₂S₄ formed on Ni foam for supercapacitor [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 123: 28-33.
- [13] Li D, Gong Y, Pan C. Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo₂S₄ composite for high performance supercapacitors [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29788.
- [14] Zhao C, Ren F, Cao Y, *et al.* Facile synthesis of Co(OH)₂/Al(OH)₃ nanosheets with improved electrochemical properties for asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 112: 54-60.
- [15] Wang J, Zhang Y, Ye J, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional NiCo₂O₄ with different morphology for supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(74): 70077-70084.
- [16] Zhang X, Fan X, Yan C, *et al.* Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1543-1552. ■