

水热法制备花状 NiCo_2O_4 及其 电化学性能研究

柯 稳¹, 王会强^{1*}, 田志平¹, 马 强¹, 张天博¹, 刘 军²

(1. 河北农业大学机电工程学院, 河北 保定 071001; 2. 保定市新市区热诚机械加工厂, 河北 保定 071001)

摘要:以氯化镍、氯化钴为原料, 采用水热法和后续煅烧处理过程制备纳米片组装的 3D 类花状 NiCo_2O_4 。利用 XRD、SEM 等手段对合成的样品进行物相组成、形貌结构表征, 并利用电化学工作站对其进行循环伏安、恒直流充放电和交流阻抗等性能测试。结果表明, 制备出的 3D 花状结构 NiCo_2O_4 由多个纳米片组装而成, 各单一纳米片的厚度为 40~70 nm, 并且纳米片上分布着微孔, 可以增大电极与电解液的接触面积。 NiCo_2O_4 电极材料在电流密度 1 A/g 的条件下的比电容为 508 F/g; 在电流密度 8 A/g 的条件下经过 3 000 次循环后, 其比电容保持率为 98.5%, 表明花状结构表现出高比电容以及良好的循环稳定性。

关键词: NiCo_2O_4 ; 水热法; 电化学性能

中图分类号: TB383; TM53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0116-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.023

Preparation of flowerlike NiCo_2O_4 by hydrothermal method and study on its electrochemical properties

KE Wen¹, WANG Hui-qiang^{1*}, TIAN Zhi-ping¹, MA Qiang¹, ZHANG Tian-bo¹, LIU Jun²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China;

2. Baoding Xinshiqu Recheng Machining Plant, Baoding 071001, China)

Abstract: 3D flower-like NiCo_2O_4 is assembled by nanometer sheets that are prepared by hydrothermal method and subsequent calcination process with nickel chloride and cobalt chloride as raw material. XRD, SEM and other means are employed to characterize the phase composition, morphology and structure of the synthesized samples, and electrochemical workstation is used to test the cyclic voltammetry, constant DC charge and discharge, and AC impedance. The results show that the 3D flower-like NiCo_2O_4 is composed of several nanometer sheets, each sheet has a thickness of 40~70 nm and mesoporous are distributed on each sheet, which can increase the contact area between electrode and electrolyte. The specific capacitance of the NiCo_2O_4 electrode material prepared is 508 F·g⁻¹ under a current density of 1 A·g⁻¹, and the specific capacitance retention rate is 98.5% after 3 000 cycles under a current density of 8 A·g⁻¹, indicating a high specific capacitance and good cycling stability.

Key words: NiCo_2O_4 ; hydrothermal method; electrochemical performance

为了缓解传统能源消耗及其使用过程中环境污染的问题, 急需研究更加安全、清洁的新型储能器件来提供能量。在各种储能系统中, 锂电池、超级电容器、燃料电池被视为是重要的储能装置^[1-3]。超级电容器因具有功率密度高、使用寿命长、充放电速率快等特点, 引起人们的广泛关注^[4-6]。电极材料是超级电容器组成部分中最核心的部分, 目前, 超级电容器电极材料主要有碳电极材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料 3 大类。与导电聚合物和碳电极材料相比, 金属氧化物电极材料具有制备工艺简单、成本相对较低等优势^[7-9]。在金属氧化物材料中,

NiCo_2O_4 由于可转化价态多以及良好的电化学活性和导电率而受到广泛研究^[10-11]。目前科研工作者已经制备出了各种形貌、性能优越的 NiCo_2O_4 电极材料, 如纳米片、纳米花、纳米花阵列等。Gao 等^[12]通过水热法制备了负载在碳布上的介孔 NiCo_2O_4 纳米片(NWM NiCo_2O_4)。Chen 等^[13]采用溶剂热法和后热处理相结合的方法制备出了多孔的 NiCo_2O_4 纳米片。郑文庆等^[14]通过水热加煅烧处理法合成了类似蒲公英的 NiCo_2O_4 介孔微球, 其微球结构由纤细的纳米线均匀地组装而成。

为了获得电化学性能优异的超级电容电极材

收稿日期: 2020-11-18; 修回日期: 2021-01-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(3207257); 华北作物改良国家重点实验室开放课题; 河北省重点研发计划(20312201D); 国家级大学生创新创业计划训练项目(202010086009)

作者简介: 柯稳(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为超级电容器电极材料与金属材料热处理研究, 838107051@qq.com; 王会强(1978-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为金属材料热处理, 通讯联系人, 317395437@qq.com。

料,笔者以简单的水热法获得 3D 类花状 NiCo_2O_4 材料,该花状结构由纳米片组装而成,具有较高的比电容和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 类花状 NiCo_2O_4 的制备

将 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.5 mmol H_2NCONH_2 和 2.5 mmol NH_4F 分别依次加入 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min 使其充分溶解。将溶液倒入 100 mL 材质为聚乙烯的水热反应釜中,在电热干燥箱中 140°C 保温 7 h,冷却至室温后分别用去离子水和无水乙醇洗涤所得沉淀物;之后在 60°C 真空干燥箱中干燥 12 h,最后在马弗炉中 400°C 煅烧 2 h (升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$),得到的黑色粉末产物即为 NiCo_2O_4 。

1.2 电极的制备

首先将泡沫镍裁剪成大小为 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的矩形,将其放在浓度为 3 mol/L HCl 溶液中超声清洗 20 min,以除去其表面的氧化层,然后用去离子水和无水乙醇分别对其进行清洗,在真空干燥箱中 60°C 烘干 12 h 后称重,记录质量为 m_1 ;将活性物质、导电剂、粘结剂按照 70:25:5 的质量比进行配比,配比后添加数滴 NMP 并搅拌得到混合均匀的溶液。滴涂好的泡沫镍放在真空干燥箱中 80°C 干燥 12 h,取出后进行称重,质量记为 m_2 ,电极片的涂覆质量 $\Delta m = m_2 - m_1$ 。

1.3 材料的表征

利用德国 Bruker D2 Phaser 型 X 射线衍射仪定性分析所制备物品的物相组成和结晶度,工作电压和工作电流分别为 30 kV 和 10 mA, 2θ 扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。利用 TESCAN VEGA3 SBH 型扫描电子显微镜 (SEM) 和其相应的 DES 功能对材料的形貌和元素分布进行分析。

1.4 电化学性能测试

利用武汉科思特 CS350 电化学工作站进行电化学测试。在电解液为 2 mol/L 的 KOH 溶液中,以铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行循环伏安测试 (CV)、恒流充放电 (GCD) 测试和交流阻抗 (EIS) 测试。循环伏安中的电压区间为 $0 \sim 0.4\text{ V}$,扫描速率为 5、10、20、30、50 mV/s。恒流充放电测试过程所采用的电流密度为 1、3、5、8 A/g 和 10 A/g。交流阻抗的测试条件为振幅为 5 mV,频率为 0.01 Hz ~ 100 kHz。

2 结果与分析讨论

2.1 电极材料的 XRD 表征

所制备的 NiCo_2O_4 粉末材料 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所制备的 NiCo_2O_4 材料在 2θ 为 18.9° 、 31.1° 、 36.7° 、 38.4° 、 44.6° 、 55.4° 、 59.1° 和 65.0° 处有较强的衍射峰,分别对应 NiCo_2O_4 (JCPDS No.20-0781 $a = 8.110\text{ \AA}$) (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面,并未出现其余的杂质峰,说明所制备出的材料结晶性良好。

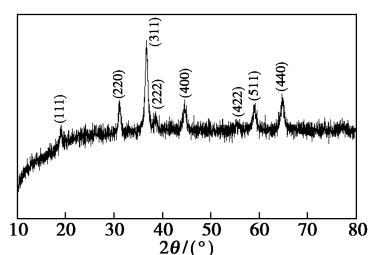
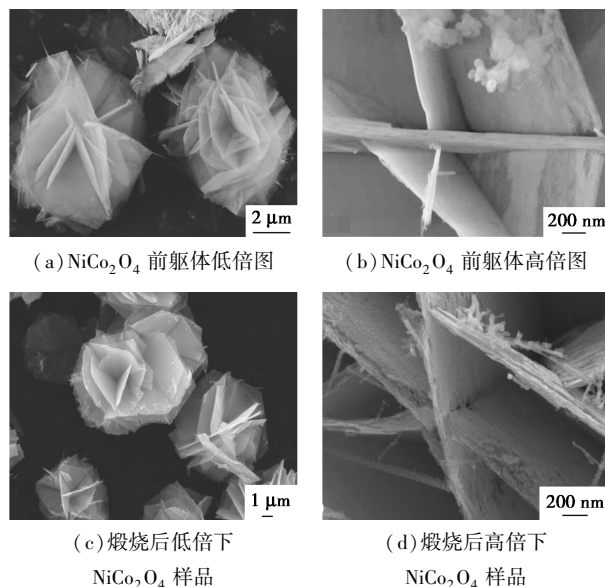


图 1 NiCo_2O_4 的 XRD 图谱

2.2 SEM 微观形貌分析

利用 SEM 对所制备的样品进行微观结构和元素组成分析,结果如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b) 中可以看到,煅烧前的微观形貌为多个纳米片相互支撑连接在一起的 3D 纳米花结构,尺寸为 $8\text{ }\mu\text{m}$,组成纳米花的单个纳米片的厚度为 $40 \sim 70\text{ nm}$ 。从图 2(c)、图 2(d) 中可以看出,其前躯体经过煅烧后仍保持着 3D 纳米花结构并且出现了微孔,说明合成材料的形貌表现出良好的结构稳定性。由图 2(e) 中可以看出,Ni、Co、O 3 种元素均匀分布在 3D 纳米花的表面。

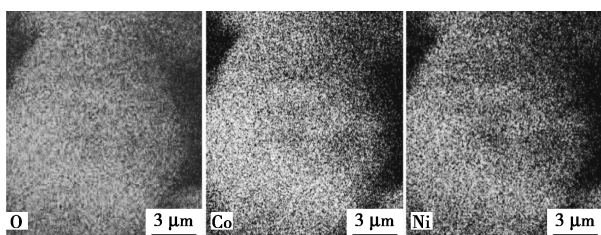


(a) NiCo_2O_4 前躯体低倍图

(b) NiCo_2O_4 前躯体高倍图

(c) 煅烧后低倍下 NiCo_2O_4 样品

(d) 煅烧后高倍下 NiCo_2O_4 样品

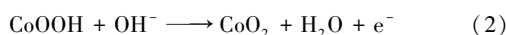
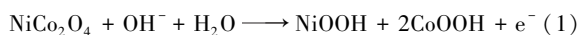


(e) mapping 分析图

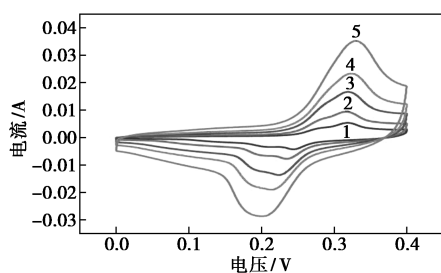
图 2 NiCo₂O₄ 样品 SEM 图和 mapping 分析图

2.3 电化学性能分析

利用电化学工作站对制备的 NiCo₂O₄ 电极材料进行循环伏 (CV) 安测试, 3D 类花状 NiCo₂O₄ 在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 3 所示, 电压为 0~0.4 V。从图 3 中可以看出, NiCo₂O₄ 电极材料的 CV 曲线形状完全不同于双电层的矩形形状, 不同的扫描速率下出现的氧化还原峰说明, 电极材料具有快速的、可逆的氧化还原反应, 其中在碱性 KOH 溶液中发生的氧化还原反应如下:



从式 (1) 和式 (2) 中可以看到, 充放电过程中能量的储存和释放过程伴随着钴镍 2 种元素价态的变化。扫描速率从 5 mV/s 增至 50 mV/s 的过程中出现氧化峰向正方向移动, 还原峰向负方向移动, 并且在高扫描速率下 CV 曲线未发生改变, 说明所制备的材料具有良好的倍率特性。



1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—30 mV/s; 5—50 mV/s

图 3 NiCo₂O₄ 在不同扫描速率下的 CV 曲线

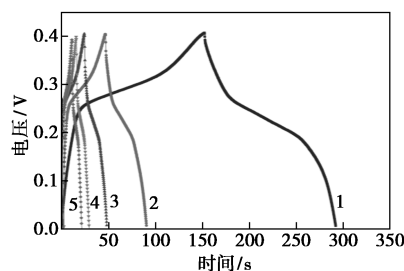
NiCo₂O₄ 材料的 GCD 曲线及比电容变化曲线如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, GCD 曲线都是非线性的, 由充电和放电平台组成, 这与 CV 曲线中所出现的氧化反应峰相一致, 说明其电容量来源于电极材料氧化还原反应而产生的赝电容。不同电流密度下的比电容为:

$$C_m = I\Delta t / (m\Delta V) \quad (3)$$

式中: C 为比电容, F/g; I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为活性物质总质量, g; ΔV 为电势窗口, V。

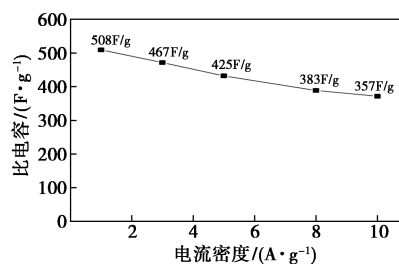
由式 (3) 得到 NiCo₂O₄ 材料在电流密度为 1、3、

5、8 A/g 和 10 A/g 下对应的比电容分别为 508、425、425、383 F/g 和 357 F/g。在电流密度为 1 A/g 时放电比容量高达 508 F/g, 表现出较高的比电容特性。因为 NiCo₂O₄ 花状多孔结构能为电化学反应提供更多的表面积, 因此这种多孔花状结构的 NiCo₂O₄ 表现出更好的电化学特性。从图 4(b) 中可以看出, 随着电流密度的增大, 比电容呈现下降的趋势, 这是由于在大电流密度情况下, 氧化还原反应只发生在电极与电解液的界面处, 并且并不是所有的活性物质都发生了法拉第电容氧化还原反应。



1—1 A/g; 2—3 A/g; 3—5 A/g; 4—8 A/g; 5—10 A/g

(a) NiCo₂O₄ 材料的 GCD 曲线



(b) NiCo₂O₄ 材料的比电容变化曲线

图 4 NiCo₂O₄ 材料的 GCD 曲线及比电容变化曲线

NiCo₂O₄ 电极材料的循环稳定性如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 经过 3 000 次充放电循环后, NiCo₂O₄ 电极材料比容量依然保持 98.5%, 其比电容的减小是由于充放电过程中部分活性物质失去活性, 使其参与的氧化还原点减少。

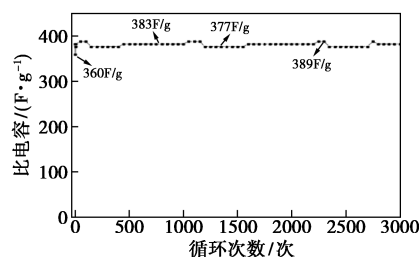


图 5 NiCo₂O₄ 电极材料经 3 000 次循环稳定性变化

2.4 交流阻抗测试

所制备材料的交流阻抗测试结果如图 6 所示。

交流阻抗曲线由高频区的半圆弧和低频区的斜直线两部分组成,高频区的圆弧直径对应着电极与电解液界面处的电化学阻抗,低频区的直线斜率对应着离子在电极中的扩散电阻。从图6中可以看出,高频区的半圆弧直径小,说明所制备的材料电化学阻抗较小,其相应的电荷转移能力较快。在低频区的直线与实轴大致呈 90°,表明电解液中的离子扩散电阻小,在材料中的扩散效率较高。电化学阻抗测试结果说明, NiCo₂O₄ 电极材料在发生氧化还原反应时,多孔结构能够为其提供较多的活性位点以便于离子在电解液中的扩散,因此电容性能和动力学性能更佳。

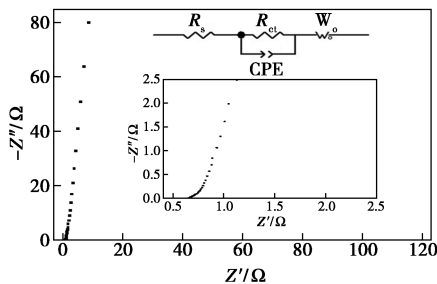


图6 NiCo₂O₄ 的交流阻抗图

3 结论

采用水热法合成了 3D 类花状结构 NiCo₂O₄ 电极材料,研究了其物相组成、微观结构以及电化学性能。3D 类花状结构 NiCo₂O₄ 由多个纳米片组装而成,纳米片结构增大电极与电解液之间的接触面积。NiCo₂O₄ 电极材料在 1 A/g 的条件下比电容为 508 F/g,并且在电流密度为 8 A/g 的条件下经过 3 000 次循环后,其比电容保持率为 98.5%。

(上接第 115 页)

- [2] 谷峪.CO₂ 气驱油藏耐温耐盐防气窜体系配方研究与性能评价 [D].北京:中国石油大学(北京)提高采收率研究院,2018.
- [3] 赵文越.低渗透裂缝油藏 CO₂ 驱气窜评价研究 [D].北京:中国石油大学(北京)提高采收率研究院,2015.
- [4] 段景杰,姚振杰,黄春霞,等.特低渗透油藏 CO₂ 驱流度控制技术 [J].断块油气田,2017,24(2):190-193.
- [5] 王庆,杨昌华,林伟民,等.中原油田耐温抗盐二氧化碳泡沫控制气窜研究 [J].油气地质与采收率,2013,20(4):75-78.
- [6] Wang Z,Zhang L,Yu T, et al.Study of corrosion behavior of oil gathering facilities with CO₂, flooding in low-permeability oilfields [J]. Chemistry & Technology of Fuels & Oils,2019,53(6):933-942.
- [7] 罗二辉,胡永乐,李保柱,等.国外 CO₂ 驱流度控制进一步扩大大波及体积方法 [J].油田化学,2013,30(4):613-619.
- [8] Cai S.Study of CO₂ mobility control using cross-linked gel conformance control and CO₂ viscosifiers in heterogeneous media [D]. Texas:Texas A&M University,2011.
- [9] 张磊.特低渗油藏 CO₂ 驱封窜体系优选及方法理论研究 [D].

参考文献

- [1] Goodenough J B.Electrochemical energy storage in a sustainable modern society [J].Energy and Environmental Science,2014,7(1):14-18.
- [2] González A,Goikolea E,Barrena J A, et al.Review on supercapacitors: Technologies and materials [J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2016,58:1189-1206.
- [3] Simon P,Gogotsi Y.Materials for electrochemical capacitors [J].Nature Materials,2008,7(11):845-854.
- [4] Simon P,Gogotsi Y.Materials for electrochemical capacitors [J].Nature Materials,2008,7:845-854.
- [5] 刘小军,卢永周.超级电容器综述 [J].西安文理学院学报:自然科学版,2011,14(2):69-73.
- [6] Kim M,Hwang Y,Kim J.Graphene/MnO₂-based composites reduced via different chemical agents for supercapacitors [J].Journal of Power Sources,2013,239:225-233.
- [7] 徐斌,张浩,曹高萍,等.超级电容器炭电极材料的研究 [J].化学进展,2011,23(2):605-611.
- [8] 曹迪,文浩,罗斌,等.超级电容器电极材料的研究进展 [J].机电工程技术,2019,48(5):224-227.
- [9] Zhu Y,Murali S,Stoller M D, et al.Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J].Science,2011,332(6037):1537-1541.
- [10] Ma F X,Yu L,Xu C Y, et al.Self-supported formation of hierarchical NiCo₂O₄ tetragonal microtubes with enhanced electrochemical properties [J].Energy and Environmental Science,2016,9:862-866.
- [11] Xu X Y,Hong W,Zhao H L, et al.3D hierarchical dandelion-like NiCo₂O₄/N-doped carbon/Ni foam for an effective binder-free supercapacitor electrode [J].Materials Chemistry and Physics,2017,186:280-285.
- [12] Gao S,Liao F, Ma S, et al.Network-like mesoporous NiCo₂O₄ grown on carbon cloth for high-performance pseudocapacitors [J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3:16520-16527.
- [13] Chen H C,Jiang J J,Zhang L, et al.Facilely synthesized porous NiCo₂O₄ flowerlike nanostructure for high-rate supercapacitors [J].Journal of Power Sources,2014,248:28-36.
- [14] 郑文庆,郑玉婴,张祥,周珺.NiCo₂O₄ 微球的制备及其电化学性能 [J].复合材料学报,2017,34(9):1982-1988.■
- 北京:中国石油大学(北京)提高采收率研究院,2013.
- [10] 张海林,曹毅,刘峰刚,等.CO₂ 驱复合凝胶封窜剂微观结构及配方优化 [J].油田化学,2017,34(1):74-78.
- [11] 朱荣娇,郝纪双,刘淑参,等.疏水缔合聚丙烯酰胺的性能评价 [J].天津大学学报,2012,45(6):540-545.
- [12] Sydansk R D,Argabright P A.Conformance improvement in a subterranean hydrocarbon-bearing formation using a polymer gel: US, 4683949A [P].1987-08-04.
- [13] 巴勒斯,赫顿,瓦尔特斯著,等.流变学导引 [M].北京:石油工业出版社,1992.
- [14] 孙斐斐,林梅钦,王玉功,等.聚丙烯酰胺 Cr³⁺ 凝胶的结构与性能关系 [J].石油学报(石油加工),2014(6):1065-1071.
- [15] 卢祥国,谢坤,曹豹,等.Cr³⁺ 聚合物凝胶成胶效果及其影响因素 [J].中国石油大学学报(自然科学版),2015(3):170-176.
- [16] 刘玉莉,欧阳云丽,孔嫦娥,等.一种低成本 HPAM-酚醛凝胶体系深部调剖堵剂的合成 [J].应用化工,2014(5):883-886.
- [17] 王晓丽.新型复合凝胶调剖体系的评价研究 [J].当代化工,2014(9):1708-1710.■