

超级电容器 NiCo_2O_4 材料的水热法合成及其电化学性能

武金珠, 卢丹丹, 张 瑞, 朱彦荣, 杨双瑗, 诸荣孙, 伊廷锋*

(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:在不使用任何模板和催化剂的条件下,采用简单的水热法成功制备出花状结构的纳米线阵 NiCo_2O_4 材料,并利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、电化学测试等手段对材料的结构和电化学性能进行了表征。结果表明,该方法合成的 NiCo_2O_4 材料呈现出直径约为 $10\ \mu\text{m}$ 的花状结构的纳米线阵,纳米线尺寸均一,纳米线直径约为 $150\ \text{nm}$,长度约为 $5\ \mu\text{m}$,且为多孔结构。电化学测试结果显示,在电流密度为 $1\ \text{A/g}$ 进行充放电时,放电比容量高达 $983.5\ \text{F/g}$,库伦效率基本保持在 98.5% 以上,在 500 次循环充放电后,仍有较高的容量保持率, NiCo_2O_4 材料作为超级电容器电极材料展现出良好的容量属性和循环稳定性。

关键词:超级电容器; NiCo_2O_4 ;比电容;水热合成

中图分类号:TM912.9;TG456

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0080-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.020

Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of NiCo_2O_4 as supercapacitor material

WU Jin-zhu, LU Dan-dan, ZHANG Rui, ZHU Yan-rong, YANG Shuang-yuan, ZHU Rong-sun, YI Ting-feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Flower-like NiCo_2O_4 nanostructures are synthesized *via* a simple hydrothermal method free of any template and catalyst. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical tests are applied to study the structure and electrochemical properties of the material. The results indicate that NiCo_2O_4 flower-like nanowire array has diameters of about $10\ \mu\text{m}$, which consists of numerous nanowires with $150\ \text{nm}$ of uniform diameters and about $5\ \mu\text{m}$ of lengths. Electrochemical tests show that the discharge specific capacity is as high as $983.5\ \text{F/g}$ at a current density of $1\ \text{A/g}$, and the coulombic efficiencies keep above 98.5% . After 500 cycles, it also has higher capacity retention rate. The NiCo_2O_4 samples as electrode material for supercapacitors exhibits good capacity properties and cycle stability.

Key words: supercapacitor; NiCo_2O_4 ; specific capacitance; hydrothermal synthesis

随着能源危机和全球变暖的日趋严重,开发清洁、可持续的能源显得尤其重要。超级电容器因具有较高的功率密度和能量密度、充放电快、循环寿命长等特点成为电化学储能领域的研究焦点^[1-3]。超级电容器分为双电层电化学电容器和法拉第准电容器。其中双电层电容器主要以碳材料为主,因其具有较高的功率密度,通常情况下其比电容较低,约为 $200\ \text{F/g}$ ^[4]。相比之下,具有典型法拉第准电容特性的过渡金属氧化物因具有较高的理论比电容,电化学可逆性好等特点,有望成为下一代超级电容器的电极材料^[5-6]。近年来,过渡金属氧化物 NiCo_2O_4 作为超级电容器电极材料,因价格低,毒性低,且具

有特定的晶形结构,拥有较高的电化学活性等特点,越来越受到研究者的高度重视^[7-12]。在不使用任何模板和表面活性剂的条件下,笔者采用简单的水热法成功制备出花状结构的纳米线阵 NiCo_2O_4 ,并研究了该材料的电化学性能。由该法制备的材料结构为纳米线状,且为多孔结构,因此为电化学反应提供了更大的活性表面积,从而使材料表现出良好的电化学性能和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 材料的制备

利用水热法制备 NiCo_2O_4 材料,所用化学药品

收稿日期:2015-08-03

基金项目:安徽工业大学研究生创新研究基金(2014036);国家自然科学基金资助项目(51404002,51274002);安徽省大学生创新创业训练计划项目(AH201410360153);地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201410360022);安徽工业大学优秀创新团队项目(TD201202)

作者简介:武金珠(1991-),女,硕士生,主要从事化学电源方面的研究,1074730968@qq.com;伊廷锋(1979-),男,教授,博士生导师,主要从事电化学等方面的研究,通讯联系人,tfyihit@163.com。

均为分析纯。按化学计量比将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶于去离子水中,搅拌 10 min,获得透明粉红溶液。将溶液倒入反应釜中,密闭反应釜,加热至 120°C 并保持 12 h,冷却至室温。获得沉淀物,用去离子水和乙醇循序清洗数次,然后真空干燥 6 h,冷却至室温。取出样品并放置坩埚中, 300°C 下灼烧 3 h,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 工作电极的制备

将制备的电极材料、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按照质量比为 7:2:1 混合研磨。研磨均匀后涂抹于泡沫镍集流体上,用压片机将涂有电极材料的泡沫镍压成厚度为 0.20 mm 的薄片,将制备好的电极放入 3 mol/L 的 KOH 电解液中浸润 2 h 后再进行测试。

1.3 材料的结构与形貌分析

利用岛津 XRD-6100 射线衍射仪对所得粉末样品进行 XRD 分析,辐射源为 Cu 靶;利用日本电子公司生产的 SU8000 型扫描电子显微镜进行 SEM 分析;利用日本 JEOL LTD 生产的 JEOL JEM-2010 高分辨率透射电子显微镜进行 TEM 测试。

1.4 样品的电化学表征

采用饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 为对电极,制备的材料为工作电极的三电极体系进行电化学测试;循环伏安测试系统为 Parstat 4000 电化学工作站;恒流充放电测试及循环性能测试系统为 Land CT2001A 测试系统。以上电化学测试均在 3 mol/L 的 KOH 电解液中进行。

2 结果与讨论

NiCo_2O_4 材料的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,制备的活性物质的衍射峰与 NiCo_2O_4 标准谱图 (JCPDS, No. 20-0781) 一致。 2θ 为 18.9° 、 31.1° 、 36.7° 、 38.4° 、 44.6° 、 59.0° 、 65.0° 分别对应于 NiCo_2O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(511)、(440) 晶面的衍射峰。图谱中显示的尖锐峰说明了制备的材料有较高的晶化强度。

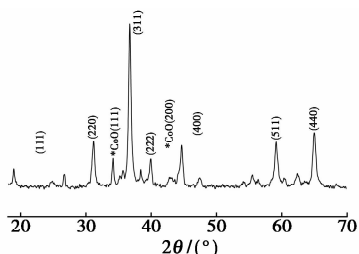


图 1 NiCo_2O_4 材料的 XRD 图

NiCo_2O_4 材料的 SEM 和 TEM 图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,水热法合成的 NiCo_2O_4 材料呈现出直径约为 $10\ \mu\text{m}$ 的花状结构的纳米线阵,纳米线尺寸均一,纳米线直径约为 $150\ \text{nm}$,长度约为 $5\ \mu\text{m}$,且针尖锋利,较为细长。这种特殊的形貌结构为活性材料在电化学反应过程中提供更大的反应表面积,因此可以获得较高的比电容。从图 2(c) 和图 2(d) 中可以看出,纳米线的直径约为 $150\ \text{nm}$,由约 $20\ \text{nm}$ 的纳米晶粒组成多孔结构,纳米线的表面均匀分布着孔隙,且孔隙的孔径在 $1\sim 2\ \text{nm}$ 之间。

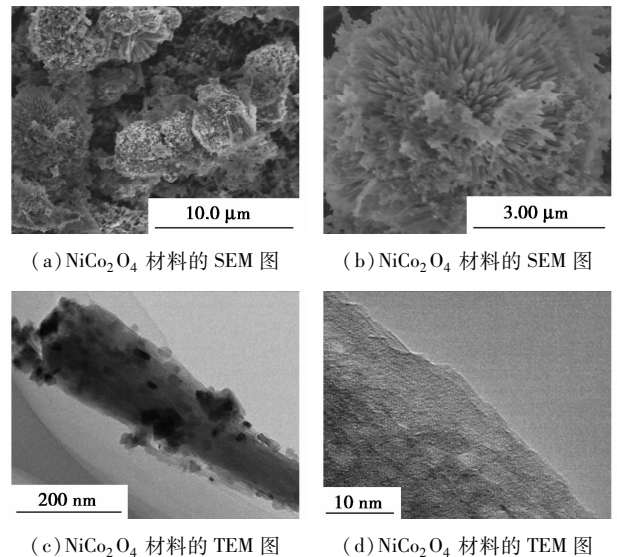
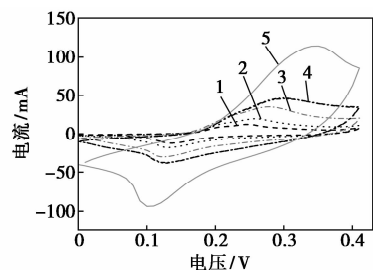


图 2 NiCo_2O_4 材料的 SEM 和 TEM 图

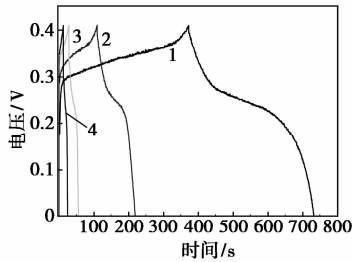
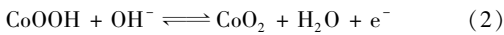
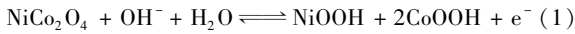
NiCo_2O_4 电极材料在扫描速率分别为 1、2、5、10、20 mV/s 下的循环伏安曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着扫描速率的增大,氧化峰和还原峰发生明显的正移与负移,峰电流的强度也随之增强,该电极材料循环伏安曲线的形状也体现出了基于法拉第反应而产生的赝电容特性。扫描速率增大到 20 mV/s 时,曲线未发生明显变形,说明该材料具有良好的倍率性能。图中的氧化还原峰对应着以下



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

图 3 NiCo_2O_4 电极材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线

氧化还原反应:



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—5 A/g; 4—8 A/g

图 4 NiCo_2O_4 电极材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线

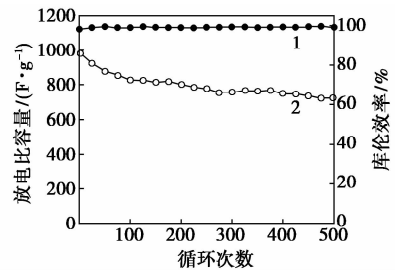
NiCo_2O_4 电极材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,电压与时间不呈直线相关,表明电容主要来源于 NiCo_2O_4 电极材料在充放电过程中发生的氧化还原反应而产生的赝电容。不同电流密度下的放电比容量的计算式为:

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

其中, I 为放电电流(A); Δt 为放电时间(s); m 为电极活性物质的质量(mg); ΔV 为放电电压降(V)。由式(3)可以计算出 NiCo_2O_4 电极材料在 1、2、5、8 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 893.1、532.5、334.6、244.4 F/g,在 1 A/g 充放电循环过程中,放电比容量甚至高达 983.5 F/g,表现出超高的比容量特性。较高的放电比容量与合成材料的形貌有很大的关系。花状结构的纳米线阵尺寸较小且具有介孔结构。这为电化学反应提供了更多的表面积,因此这种多孔结构的纳米线状材料表现出更好的电化学特性^[13-14]。放电比容量随着电流密度的增大有所降低,这是因为可逆的氧化还原反应其实是一个高度扩散的过程,大电流放电时,材料不能有效利用,电极内阻导致电势降较大,是因活性物质不能完全反应所致^[15-16]。

在 0 ~ 0.41 V 电压范围内,电流密度为 1A/g 下, NiCo_2O_4 电极材料的循环性能曲线和库伦效率曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在循环充放电过程中,放电比容量高达 983.5 F/g,随着循环次数的增加,比电容出现了缓慢的降低,经过 500 次循环后,容量保持率为 73.5%。从图 5 中还可以看出,库伦效率基本保持在 98.5% 以上,最高可达 99.4%,在 500 次循环过后,库伦效率仍保持在 99.1%,显示出出色的电化学稳定性。表明该形貌

的 NiCo_2O_4 材料存在着潜在的应用前景。



1—库伦效率; 2—放电比容量

图 5 NiCo_2O_4 材料的充放电循环性能曲线和库伦效率曲线

3 结论

采用简单的水热法成功合成了花状结构纳米线形貌的 NiCo_2O_4 材料,在水热过程中不需要任何模板和表面活性剂。这种特殊的形貌结构为活性材料在电化学反应过程中提供更大的反应表面积,因此可以获得较高的比电容,表现出良好的电化学性能。电化学测试结果显示,在电流密度为 1 A/g 进行充放电时,放电比容量高达 983.5 F/g,库伦效率基本保持在 98.5% 以上,该材料还显示出优异的倍率性能,因此, NiCo_2O_4 材料作为超级电容器电极材料展现出良好的电化学性能。

参考文献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [2] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [4] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Letter, 2009, 9(5): 1872-1876.
- [5] Wang B, Chen J S, Wang Z Y, et al. Green synthesis of NiO nanobelts with exceptional pseudo-capacitive properties[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(10): 1188-1192.
- [6] 朱修锋, 景晓燕, 张密林. 金属氧化物超级电容器及其应用研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 325-330.
- [7] Wang X, Liu W S, Lu X, et al. Dodecyl sulfate-induced fast faradic process in nickel cobalt oxide-reduced graphite oxide composite material and its application for asymmetric supercapacitor device[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(43): 23114-23119.

(下转第 84 页)

条件下烘干,最后在马弗炉空气气氛中于 600℃ 下焙烧 4 h。 CeO_2 、 Co_2O_3 及 Cr_2O_3 改性的复合氧化物催化剂的制备方法同上,仅需配制一定比例的硝酸铜和改性金属硝酸盐的混合溶液。各组分的质量分数以催化剂的总质量为计算基准。

2 催化剂活性评价

利用固定床微型反应器装置评价催化剂的催化活性,反应器的内径为 6 mm,催化剂装填量为 1.0 g,管式电炉加热,控温仪控制反应温度。反应原料气由流量控制器控制并在线配制,空速为 $9\ 800\ \text{h}^{-1}$,反应气体的组成(体积分数)为: $\varphi(\text{NO}) = 0.10\%$, $\varphi(\text{CO}) = 0.12\%$,载气为 N_2 。反应尾气每隔 30 min 收集 1 次,用烟气分析仪检测其组成,求其平均值作为计算 NO 脱除率的依据,NO 脱除率(x)计算公式: $x = [(C_0 - C_x)/C_0] \times 100\%$,其中, C_0 为反应器入口 NO 的浓度; C_x 为反应器出口 NO 的浓度。以 NO 的脱除率高低评价各催化剂的脱硝性能,NO 的脱除率越高,表明催化剂的脱硝活性越好。

3 催化剂样品表征

利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 静态氮吸附仪进行催化剂样品的比表面积(BET)测试,样品在 350℃、1.33 Pa 条件下脱气 4 h 后,在 -196℃ 条件下将液氮与吸附质接触,达到静态吸附平衡。利用催化剂低温单层物理吸附,由吸附质的吸附量,按照 BET 吸附理论计算催化剂样品的比表面积,并测定催化剂样品的孔体积。

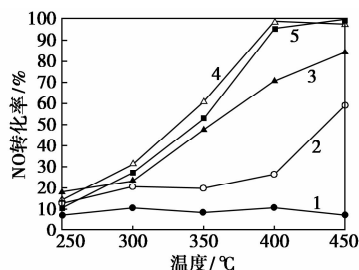
利用德国 Bruker-D8 型 X 射线衍射仪进行催

化剂样品的 XRD 测试,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描范围: $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 。

4 结果与分析

4.1 CuO 负载量对催化剂活性的影响

不同 CuO 负载量的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在不同温度条件下对 CO 催化还原 NO 反应的影响如图 1 所示。



1— $w(\text{CuO}) = 3\%$; 2— $w(\text{CuO}) = 5\%$; 3— $w(\text{CuO}) = 7\%$;
4— $w(\text{CuO}) = 8\%$; 5— $w(\text{CuO}) = 10\%$

图 1 具有不同 CuO 负载量催化剂的催化活性

由图 1 可知,在相同的反应温度下,CuO 负载量越高,催化剂的活性越好,但是 CuO 负载量为 8% 的催化剂活性略高于负载量为 10% 的催化剂,这是因为 CuO 在负载量为 8% 的催化剂表面分散度较好所致。在不同的反应温度条件下,除了负载量为 3% 的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在不同反应温度下活性变化不大外,其他较高负载量的催化剂活性均随着反应温度的升高而增加。

不同 CuO 负载量催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。

(上接第 82 页)

[8] Li Y, Hasin P, Wu Y. $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (17): 1926 - 1929.

[9] Zhang G, Xia B Y, Wang X. Strongly coupled NiCo_2O_4 -r-GO hybrid nanosheets as a methanol-tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (15): 2408 - 2412.

[10] Zhang D, Yan H, Lu Y, *et al.* Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanoneedle/carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9 (1): 1 - 9.

[11] Zhang H, Qiao H, Wang H Y, *et al.* Nickel cobalt oxide/carbon nanotubes hybrid as a high-performance electrocatalyst for metal/air battery [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (17): 10235 - 10242.

[12] Yuan C, Wu H B, Xie Y, *et al.* Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (6): 1488 - 1504.

[13] Liu J, Cao G Z, Yang Z G, *et al.* Oriented nanostructures for energy conversion and storage [J]. *Chem Suschem*, 2008, 1 (8/9): 676 - 697.

[14] Yuan C Z, Gao B, Shen L F, *et al.* Hierarchically structured carbon-based composites: Design, synthesis and their application in electrochemical capacitors [J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 529 - 545.

[15] Subramanian V, Zhu H, Vajtai R, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO_2 nanostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (43): 20207 - 20214.

[16] Xu M W, Zhao D D, Bao S J, *et al.* Mesoporous amorphous MnO_2 as electrode material for supercapacitor [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, 11 (8): 1101 - 1107. ■