

Co₃O₄/Ni 泡沫复合材料的制备及其在超级电容器的应用研究

杜晓军*, 武文革, 成云平

(中北大学机械与动力工程学院, 山西 太原 030051)

摘要:通过水热和煅烧两步法在集流体镍泡沫上直接生长 Co₃O₄, 得到 Co₃O₄/Ni 泡沫复合材料, 并应用于超级电容器的电极材料, 研究其结构形貌对电化学性能的影响。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜 (SEM) 和辰华电化学工作站等对其结构和性能进行了表征。结果表明, 在集流体镍泡沫上直接生长形成的多孔结构复合电极材料显示了优异的比电容量 (332.5 F/g) 和良好的电化学稳定性 (500 次循环后比电容量保持 85%), 在高性能电化学存储器件方面具有广泛的应用前景。

关键词: Ni 泡沫; Co₃O₄; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: O484.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.026

Preparation of composite materials of Co₃O₄/Ni foam for application in supercapacitors

DU Xiao-jun, WU Wen-ge, CHENG Yun-ping

(School of Mechanical and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Co₃O₄/Ni foam composite material is prepared by directly growing Co₃O₄ on the current collector of nickel foam through hydrothermal method combined with calcination, which is then used as the electrode material for supercapacitor. The effect of structural morphology on the electrochemical properties is studied. X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and Chen Huadian workstations are used to characterize the chemical structure and properties of the obtained Co₃O₄/Ni foam composite material. The results show that the Co₃O₄/Ni foam composite material formed by directly growing Co₃O₄ on the current collector of nickel foam exhibits excellent specific capacitance (332.5 F/g) and good electrochemical stability (maintaining 85% of the initial capacity after 500 cycles). It has broad application prospects in terms of high performance electrochemical storage device.

Key words: Ni foam; Co₃O₄; super capacitor; electrochemical performance

超级电容器也称电化学电容器 (EC), 以卓越的电化学性能、高功率密度、快速充电速率和优异的循环稳定性, 是近年迅速发展起来的一种介于传统电容器与电池之间的理想新型储能元件, 电极材料是决定超级电容器性能最关键因素^[1]。目前应用于超级电容器的电极材料有多孔炭材料、过渡金属氧化物及导电聚合物等^[2-3]。RuO₂ 具有很高的比电容和优异的可逆性, 是最有前途的过渡金属氧化物电极材料, 然而, 由于其成本高, 孔隙率低, 有毒性, 很多商业应用受到限制^[4]。值得注意的是, 由于 Co₃O₄ 理论比容量高达 3 560 F/g, 电化学性能好, 环境友好, 成为更好的替代材料^[5-11]。因此, 许多 Co₃O₄ 纳米结构在不同衬底上合成, 对其电化学性能进行研究成为热点。如 Hui 等以微波辅助无模板法在泡沫镍上合成了四氧化三钴纳米线^[12]; Qing 等研究了具有优越电化学性能的四氧化三钴

纳米花在泡沫镍上生长的简便合成, 考察了反应温度、反应物浓度、反应时间对所制备的纳米线形貌和晶体结构的影响^[13]。而 Co₃O₄ 直接生长在泡沫镍上形成的电极材料结构形貌对电化学性能影响的研究较少。

针对上述问题, 笔者通过两步法——水热法和煅烧法在镍泡沫上合成得到 6、8、10 h 下 Co₃O₄/NF 电极材料, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对 Co₃O₄/NF 电极晶型和微观结构形貌进行表征; 并通过辰华电化学工作站对 Co₃O₄/NF 电极进行电化学性能测试, 研究表明, 不同时间得到结构形貌不同的电极材料对性能的影响明显。

1 实验

1.1 实验材料

六水氯化钴、尿素、盐酸、无水乙醇、镍泡沫 (110

PPI,面质量密度为40.0 mg/cm²,厚度为0.5 mm,西安临潼泡沫厂生产)。

1.2 样品制备

将镍泡沫(20 mm×40 mm)用6 mol/L的盐酸超声15 min,去除镍泡沫表面的氧化层,然后用去无水乙醇和离子水洗净,放在60℃烘箱中烘干备用。称量0.95 g CoCl₂·6H₂O和1.20 g CO(NH₂)₂溶解于50 mL蒸馏水中并超声10 min形成均匀的粉红色溶液。然后将溶液和镍泡沫(20 mm×40 mm)转移到50 mL聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,在95℃条件下反应一定时间(6.0、8.0 h和10.0 h)。当其冷却到室温之后,镍泡沫上得到粉红色超薄前驱体,随后分别用蒸馏水、无水乙醇彻底洗涤,于60℃下干燥6 h,最后在250℃气氛炉中煅烧1 h取出。观察所制得样品的形态和结构,检测该电极材料的电化学性能。

1.3 材料结构表征

利用Rigaku Dmax-r C X射线衍射仪(Cu Kα, λ=0.154 nm)对样品的XRD衍射谱进行分析;利用扫描电子显微镜(SEM)(SU-4700型,日本HITACHI)对样品的表面形貌进行表征。

1.4 电化学性能表征

电化学性能测试在辰华电化学工作站三电极体系下进行:以所制备的Co₃O₄/NF为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,室温下以6 mol/L KOH为电解液进行电化学性能测试。循环伏安测试(CV)条件:电势区间为0.1~0.6 V(vs. SCE),扫描速率分别为10、30、50、80 mV/s和100 mV/s。恒流充放电测试电势区间为0.1~0.6 V(vs. SCE),电流密度分别为0.5、1.0、2.0 mA/cm²。交流阻抗(EIS)的频率范围为100 kHz~0.05 Hz,且扰动电压为5 mV。通过恒流充放电测试计算比电容:

$$C_s = I\Delta t/cm^2\Delta U \quad (1)$$

其中, I 为充放电电流,A; Δt 为放电时间;cm²为电活性面积; ΔU 为电压降。

2 实验结果与分析

不同反应时间(6、8、10 h)所获得产物的X射线衍射图如图1所示。由图1可知,衍射图中44.4°、51.8°和76.3°位置上出现了3个较强的衍射峰,分别对应着镍金属的(111)、(200)和(220)3个晶面(JCPDS card No. 04-0850)。此外,衍射图中32.4°、36.8°、44.4°、52.6°、59.2°和66°等位置出现了新

峰,这些弱峰分别归属于Co₃O₄的(220)、(311)、(400)、(221)、(511)、(440)晶面(JCPDS, No. 41-1445),说明形成Co₃O₄/镍复合泡沫。除此之外,在XRD图谱中Co₃O₄衍射峰都较弱及较宽,原因是Co₃O₄样品的晶粒尺寸较小,晶化程度不高。

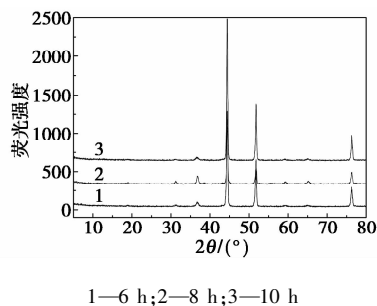


图1 不同水热时间下Co₃O₄/NF的XRD衍射图

不同水热时间下Co₃O₄/NF的纳米结构SEM图如图2所示。由图2可以看出,不同水热时间对产物形貌结构影响较大,在6 h水热反应中,Co₃O₄附着在镍泡沫的骨架上,而8、10 h水热反应中,Co₃O₄堆叠在镍泡沫的孔洞中和骨架上。从放大图可以看出,在反应时间6 h下生成的Co₃O₄微观结构类似

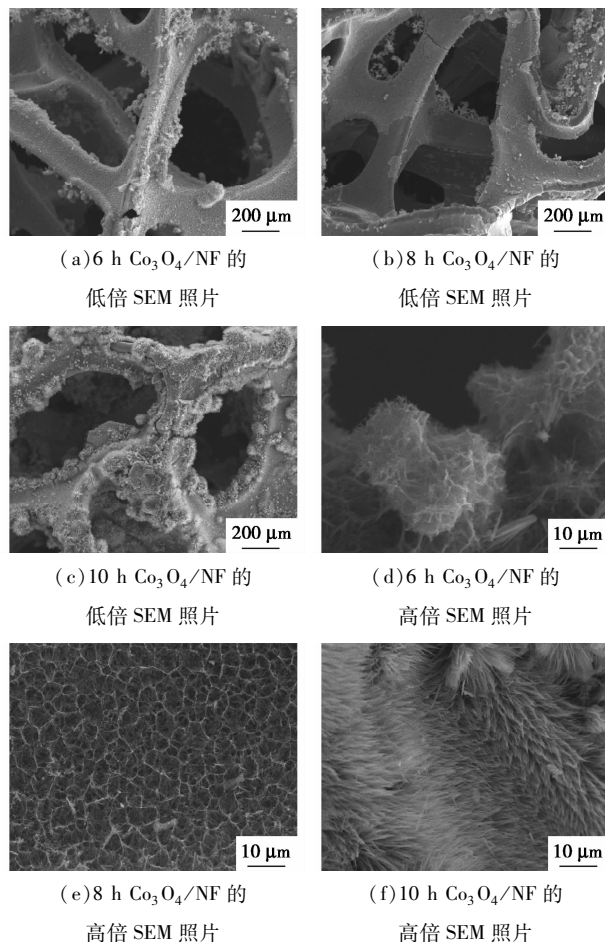
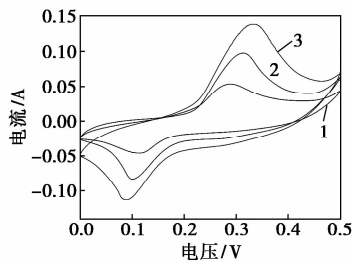


图2 Co₃O₄/NF在不同水热时间下的SEM图

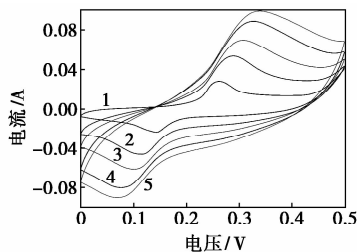
于纳米花球,且花球大小均匀;反应时间为 8 h 下生成的 Co_3O_4 具有纳米草的微观结构;反应时间为 10 h 时,镍泡沫骨架上形成了多孔结构的 Co_3O_4 膜,该结构类似绒毛且大小均匀、结构完整。这种特殊结构有利于材料电化学存储能力的提高。从图 2 (c) 中可以看出, Co_3O_4 纳米片生长在镍泡沫上,且纳米片相互连接,交错复杂,长度约为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 。这些纳米片有很大的表面积,能够使电解液充分渗透到纳米材料中,促进溶液中离子迁移,增强电化学电容器性能。同时这样的结构可以增强离子传输效率和电极的电子传导性。

不同反应时间制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 可知,不同反应时间下,样品的 CV 曲线形状类似,且不同于双电层 CV 的准矩形状,都存在 1 对明显的氧化还原峰,阳极峰在 0.32 V 左右,阴极峰在 0.08 V 左右,表明该复合电极材料为法拉第存储原理^[6]。随着反应时间增加,所得产物的 CV 曲线面积也随之增加,说明随着反应时间的增加, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料具有更好的电化学存储能力,这归功于延长反应时间,形成类似绒毛多孔结构,有利于增加单位面积 Co_3O_4 活性物质质量和电化学活性接触面积。反应 10 h 制得产物的不同扫描速率 CV 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,在不同扫描速率下, CV 曲线的形状相似,但略有差异,这是由于电解液离子参与氧化还原反应时不同样品的表面微观结构造成比表面积、孔径分布不同所致。尤其在高扫描速率(100 mV/s)下仍然显示明显的氧化还原峰,说明该复合电极材料具有优异的高倍率充放电特性^[7]。氧化还原峰随着扫描速率发生明显移动,这是由于在较大扫描速率下,活性物质未完全氧化就达到析氧电位,电活性物质利用率低,而在扫描速率较小时,活性物质能够发生较为完全的可逆氧化反应。同时 10 mV/s 扫描速率下 CV 曲线阳极峰和阴极峰分别为 0.25 V 和



1—6 h;2—8 h;3—10 h

图 3 不同水热时间制得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料的循环伏安曲线

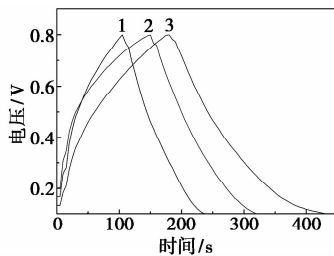


1—10 mV/s;2—30 mV/s;3—50 mV/s;4—80 mV/s;5—100 mV/s

图 4 10 h 制得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料的不同扫描速率循环伏安曲线

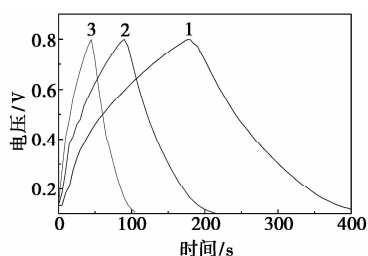
0.16 V,而 100.0 mV/s 扫描速率下 CV 曲线的阳极峰和阴极峰分别为 0.35 V 和 0.06 V,扫描速率增加了 10 倍,但是氧化还原峰只有 100.0 mV 的变化,电化学极化现象较少,说明该电极材料的结构和性能稳定性较好^[6]。

不同反应时间制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料样品在电流密度为 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下的恒电流充放电曲线如图 5 所示,从图 5 中可以看出,所有曲线为对称的三角形状,说明材料具有良好的电化学存储性能^[6]。在相同电流密度下,不同水热时间下制备的样品放电时间不同,显然 10 h 制备的样品放电时间最长,反应 6、8、10 h 下制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料样品的比电容依次为 0.250 、 0.242 、 $0.228 \text{ F}/\text{cm}^2$ 。这是因为随着反应时间增加,负载在镍泡沫上 Co_3O_4 的颗粒尺寸增加,形成多孔网状结构的膜,单位面积质量更多,具有较大电化学活性面积。同时测试了反应 10 h 下样品在不同电流密度下的充放电曲线,如图 6 所示。由图 6 可以看出,在电流密度为 0.5 、 $1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下,表现出三角形对称的恒流充放电图形,说明在充放电过程中发生了氧化还原反应。当电流密度分别为 0.5 、 $1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,相应的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料比电容为 0.250 、 $0.208 \text{ F}/\text{cm}^2$ 和 $0.192 \text{ F}/\text{cm}^2$,质量比电容为 332.5 、 $277.68 \text{ F}/\text{g}$ 和



1—6 h;2—8 h;3—10 h

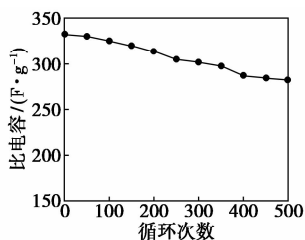
图 5 不同水热时间制得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极材料在 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的恒流充放电曲线

1—0.5 mA/cm²; 2—1 mA/cm²; 3—2 mA/cm²图6 水热10 h制得Co₃O₄/NF电极材料

在不同电流密度下的恒流充放电曲线

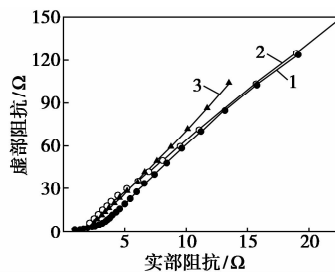
255.84 F/g,结果显示,电流密度增加4倍,Co₃O₄/NF电极材料比电容保存了76.8%,显示出良好的电化学稳定性和较长寿命,在恒流充放电过程中结构稳定性好。

Co₃O₄/NF电极材料在电流密度为0.4994 A/g时循环了500个周期的充放电性能如图7所示。由图7可知,Co₃O₄/NF电极材料电极在循环500次充放电后,材料的比电容量从332.5 F/g降低到282.65 F/g,比容量仍能保持其初始容量的85%左右,说明这个电极具有良好的电化学稳定性和较长使用寿命。这归因于Co₃O₄直接沉积在Ni泡沫骨架上,且具有多孔网状结构,增加了比表面积,提供了许多电活性位点,使催化剂能充分地电解液接触,有利于电解液离子的氧化还原反应,在恒流充放电过程中结构稳定性好。

图7 Co₃O₄/NF电极材料的比电容量与循环充放电次数关系

不同反应时间制得Co₃O₄/NF电极材料的电化学阻抗图如图8所示。由图8可以看出,高频区的圆弧和低频区的直线共同组成了交流阻抗(EIS)曲线^[12]。高频区半圆弧对应的是与双电层电容相关的电荷转移限制过程,代表电极与电解液之间的电荷传递阻抗,圆弧直径越小说明阻抗数值越小。另外,低频区直线的斜率数值越大说明阻抗数值越小^[13]。在低频区出现1个半圆弧,代表在Co₃O₄/NF发生电化学反应时,在Co₃O₄/NF的界面上形成界面电阻,有利于电解液中离子向电极内活性物质

表面扩散。综上所述,因为Co₃O₄均紧密负载在镍泡沫骨架上,其电容等效串联电阻和界面电阻都较小,因而具有更好的电化学储能性能。



1—6 h; 2—8 h; 3—10 h

图8 不同反应时间制得Co₃O₄/NF电极材料的阻抗曲线

3 结论

通过两步法——水热和煅烧在镍泡沫上合成了三维多孔的电化学活性的金属氧化物Co₃O₄,并直接作为超级电容的电极材料,并通过不同的方法表征了其形貌特征,详细研究了形貌对其的电化学性能的影响。该复合电极材料优异的比电容量(332.5 F/g)和良好的电化学稳定性(500次循环后比电容量保持85%)。研究表明,在集流体镍泡沫上直接生长形成的多孔结构电活性物质Co₃O₄,具有高的比电容,快速充放电能力和良好的循环稳定性,将在高性能电化学储能器件方面具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management[J]. Science, 2008, 321(5889): 651–652.
- [2] Wang Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797–828.
- [3] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(9): 2520–2531.
- [4] Cheng K, Yang F, Wang G, et al. Facile synthesis of porous (Co, Mn)₃O₄ nanowires free-standing on a Ni foam and their catalytic performance for H₂O₂ electroreduction[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(1): 1669–1676.
- [5] Fang Z, Yuan C, Lu X, et al. Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2012, 203(4): 250–256.
- [6] Wang X, Fan Y, Susantyoko R A, et al. High areal capacity Li ion battery anode based on thick mesoporous Co₃O₄ nanosheet networks[J]. Nano Energy, 2014, 5(1): 91–96.

酸)的形式存在^[6-7]。基于模型化合物的热解研究表明,氨基酸热解气相 N 产物以 NH_3 为主;含 N 杂环如吡咯、吡啶热解 HCN 生成量较大^[8-9]。

Leppalahti^[7]利用固定床进行树皮、泥煤慢速热解研究,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从 250°C 升至 910°C ,发现 NH_3 的产率大于 HCN,随着升温速率的提高,HCN 转化率的增加量大于 NH_3 。高温速率的生物质热解实验表明,燃料 N 转化为气相 N 的主要物种为 HCN^[12]。

周建强等^[11]用甘氨酸酐热解来研究金属盐对 N 转化的影响,发现 K、Ca、Fe 盐均对甘氨酸酐热解 N 转化具有催化作用,其中 K、Ca 有利于促进 NH_3 、HCN 的生成,Fe 对 HCN 的生成具有促进作用,但对 NH_3 的生成起到抑制作用。Ren 等^[12]利用热重红外研究金属离子对生物质 N 转化的催化作用,发现 Fe、Si、Al 会抑制生物质 N 向 NH_3 转化,Fe、Si 会抑制生物质 N 向 HCN 转化。

为明晰高、中、低 3 种 N 含量生物质在较高升温速率条件热解气化的 N 迁移规律,笔者选取麦秆、松木、砂光粉为研究对象,管式炉反应器为实验器(样品升温速率达几百 $^\circ\text{C}/\text{min}$),考察了反应温度($550 \sim 950^\circ\text{C}$)、反应气氛(Ar 、 CO_2 、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)等条件对燃料 N 转化为 NH_3 及 HCN 的影响,并对比研究了上述条件下半焦 N 的质量分数及 N 在气、液、固三相产物中的分布规律。

1 实验部分

1.1 实验样品与处理

选取麦秆(MG)、松木(SM)、砂光粉(SGF)为生物质原料,粉碎处理后取 80~100 目作为实验样品,在 105°C 下干燥处理 12 h 后备用。3 种原料的工业分析和元素分析如表 1 所示。由表 1 可以看出,来自木材加工厂的废弃边角料 SGF 因含有脲醛树脂

等胶黏剂,其 N 质量分数明显高于 SM 及 MG。

表 1 生物质样品的工业分析与元素分析

样品	质量分数/%								
	工业分析			元素分析					
	V	A	FC	N	C	H	S	O	
MG	73.50	10.06	16.44	0.83	40.84	5.51	0.16	42.61	
SGF	78.35	3.43	18.22	5.30	42.74	5.57	0.02	48.24	
SM	81.48	1.15	17.37	0.07	47.53	6.47	0.02	44.83	

1.2 实验平台与装置

生物质热解/气化实验装置如图 1 所示。该装置主要包括卧式硅碳棒加热电炉、气源及水蒸气发生器系统、石英反应管、HCN/ NH_3 吸收瓶等。卧式电加热炉外径为 300 mm,内径为 60 mm,长为 700 mm,设置 4 根硅碳棒加热部件和 1 支 K 型控温热偶,电炉额定功率为 6 kW,控温 K 型热偶精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$,卧式电炉中部恒温段约为 300 mm。石英反应管长为 1200 mm,外径为 50 mm,壁厚为 3 mm,水平放置于卧式电炉中。由高压钢瓶提供的 Ar 或 CO_2 及由水蒸气发生器提供的蒸汽分别经流量计计量后进入石英反应管。热解/气化气中 HCN 与 NH_3 采用 2 个串联的装有吸收液的孟氏吸收瓶吸收。

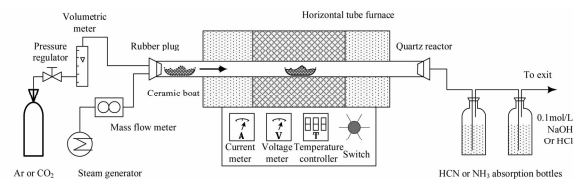


图 1 生物质热解/气化实验装置

1.3 实验方法

每组实验生物质用量为 3.0 g,气体流量为 $150 \text{ mL}/\text{min}$,吸收瓶中装入 100 mL 0.1 mol/L 的 NaOH(吸收 HCN 用)或 HCl 溶液(吸收 NH_3 用),当反应气氛为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 时, CO_2 体积流量为

(上接第 115 页)

- [7] Zhang H, Chen Y, Wang W, *et al.* Hierarchical Mo-decorated Co_3O_4 nanowire arrays on Ni foam substrates for advanced electrochemical capacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(30): 8593–8600.
- [8] Lee H, Kim Y J, Dong J L, *et al.* Directly grown Co_3O_4 nanowire arrays on Ni-foam; Structural effects of carbon-free and binder-free cathodes for lithium-oxygen batteries [J]. *J Mater Chem*, 2014, 2(30): 11891–11898.
- [9] Qiu K, Yan H, Zhang D, *et al.* Hierarchical 3D mesoporous conchlike Co_3O_4 nanostructure arrays for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 141(28): 248–254.

- [10] Qiu K, Lu Y, Cheng J, *et al.* Ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheets on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 62–68.
- [11] Zheng J, Zhang B. Facile chemical bath deposition of Co_3O_4 nanowires on nickel foam directly as conductive agent- and binder-free anode for lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11377–11380.
- [12] Hui K S, Hui K N, Yin C L, *et al.* Synthesis of Co_3O_4 nanowires on nickel foam by a novel microwave-assisted template-free method [J]. *Materials Letters*, 2013, 97(2): 154–157.
- [13] Qing X, Liu S, Huang K, *et al.* Facile synthesis of Co_3O_4 nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 4985–4991. ■