

多孔氢氧化钴薄膜的制备及其超级电容器性能

张永起, 夏新辉, 康婧, 涂江平*

浙江大学材料科学与工程学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: tujp@zju.edu.cn

2011-12-08 收稿, 2012-02-23 接受

中国博士后科学基金(20100481401)资助

摘要 采用水热合成法在泡沫镍基体上制备了多孔氢氧化钴薄膜. 薄膜由厚度约为 20 nm 的氢氧化钴片层组成. 通过循环伏安法、恒电流充放电测试法等多孔氢氧化钴薄膜电极在 2 mol/L KOH 电解液中进行电化学性能的测试. 结果表明, 多孔氢氧化钴薄膜具有良好的赝电容性能. 在室温条件下, 当电流密度为 2 A/g 时, 多孔氢氧化钴薄膜比容量达到 935 F/g, 且其大电流放电性能优良, 电流密度为 40 A/g 时其比容量达到 589 F/g. 多孔薄膜还表现出良好的循环特性, 在电流密度 2 A/g 循环 1500 周期后, 容量保持率为 82.6%.

关键词

超级电容器
氢氧化钴薄膜
电化学性能
水热合成

超级电容器(super capacitor)又称超级电化学电容器(electrochemical capacitor, EC). 作为一种储能元件, 超级电容器的性能介于传统电容器和蓄电池之间, 与传统电容器相比具有更高的比容量和能量密度; 与电池相比具有更高的功率密度、可快速充放电、寿命长、工作温度范围宽、绿色无污染等优点^[1-3].

电化学超级电容器的电极材料主要包括碳材料、过渡金属氧化物、氢氧化物和导电聚合物材料等^[2,4,5]. 根据储能机理, 超级电容器可分为双电层电容器和赝电容器(又称法拉第电容)^[2], 其中赝电容器具有比双电层电容器更高的比容量, 更大发展潜力^[2-6]. 在过渡金属氧化物中, 氧化钨具有理想的电化学性能, 其单电极比电容高达 760 F/g^[7]. 尽管氧化钨在比容量和导电性方面具有优良的性能, 昂贵的价格限制了其实际应用. 因此, 发展其他高性能廉价过渡金属氧化物或氢氧化物已成为目前超电容研究的热点^[8-17]. 赝电容主要来自于电极表面或者体相中的二维或准二维空间上发生的高度可逆氧化还原反应. 因此, 制备多孔电极材料是提高赝电容的一个有效途径. 通过多孔结构可以明显提高电极材料和电解液的接触面积, 从而增大电极材料的利用率, 并缩短

电子和离子的传输通道, 获得更大的比电容^[2,3,5]. Co(OH)₂ 作为超级电容器的电极材料已有报道^[14,15], 如 Yuan 等人^[15]制备出高比表面积粉体, 然后添加粘结剂涂覆到基体上制成电极, 获得了较好的电化学性能. 但是这样降低了材料与基体的结合力进而降低了导电性, 也不能够充分利用其高的比表面积.

本文采用水热合成法, 直接在泡沫镍基体上生长多孔氢氧化钴薄膜, 并在 2 mol/L KOH 溶液中研究了其电化学性能. 电化学测试结果表明, 氢氧化钴薄膜的多孔结构有效提高了氢氧化钴的利用率, 获得良好的电化学性能.

1 实验

(i) 实验材料. 六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6(H₂O)]、六次甲基四胺(C₆H₁₂N₄)、氢氧化钾(KOH)等试剂均为分析纯, 所有溶液均采用去离子水配制. 基底为纯度 99.99% 的泡沫镍, 其外形尺寸为 4.5 cm×2 cm, 经乙醇、丙酮清洗, 一面用绝缘胶带保护备用.

(ii) 实验步骤. 配置 0.1 mol/L Co(NO₃)₂·6(H₂O)和 0.05 mol/L C₆H₁₂N₄ 的混合溶液, 搅拌均匀.

将溶液转移到水热反应釜中,把泡沫镍浸入溶液中,90℃反应 5 h.将沉积有 Co(OH)₂ 的样品取出,用去离子水冲洗,干燥.

(iii) 性能表征.采用 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对材料样品进行扫描,用 Philips-FEI 公司的 SIRION-100 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行观察,CHI660C 电化学工作站(上海辰华)表征其电化学行为.以制备的电极作为工作电极,泡沫镍电极为辅助电极,Hg/HgO 电极为参比电极,2 mol/L KOH 为电解液.

2 结果与讨论

2.1 多孔氢氧化钴薄膜的组织结构

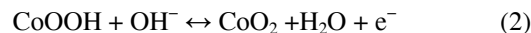
图 1 是所制备样品的 XRD 谱.在 2θ 值为 11.6°, 19.5°, 33.2° 和 59.0° 等处出现衍射峰,对应于(001), (002), (100)和(110)晶面.通过与标准的 JCPDS 卡对照可知,所得样品与 α-Co(OH)₂ 的衍射数据(JCPDS 74-1057)基本一致,表明所制样品为 α-Co(OH)₂.此外,(001)晶面衍射峰的强度明显高于其他峰,表明 α-Co(OH)₂ 的生长沿(001)轴有优先取向.

图 2 为所得材料的微观形貌,其中图 2(a)和(b)为泡沫镍基体的 SEM 照片.从图 2(a)中可以看出,泡沫镍基体存在大量微米级的孔洞,其整体呈现出均质的三维立体网状结构.图 2(b)为泡沫镍基体骨架结构的 SEM 照片,可以看出其骨架结构致密,表面光滑.图 2(c)和(d)为不同放大倍率下,Co(OH)₂ 薄膜的 SEM 照片.从图 2(c)中可以看出,Co(OH)₂ 均匀地生长在泡沫镍基体的骨架结构上,形成了具有大量微

孔结构的薄膜,负载量约为 4.3 mg/cm².图 2(d)显示了 Co(OH)₂ 的微观形貌,Co(OH)₂ 在基体上呈层片状生长.由 XRD 分析已知实验制得 α-Co(OH)₂ 的晶体结构为六角形,六角形晶体易生长为层片状,各层片聚集形成了多孔结构的薄膜.Co(OH)₂ 层片的厚度为 20~30 nm.层片聚集形成的孔洞结构则大小不均,从几十到几百纳米不等.层片状结构可以有效增大比表面积,层片聚集成孔洞结构则更加能够大幅提高比表面积,有效增大材料活性反应面积,同时利于电化学反应过程中离子的短距离运输,提高电化学反应动力学.

2.2 多孔氢氧化钴薄膜的电化学性能

图 3(a)为多孔 Co(OH)₂ 薄膜电极的前 10 个循环伏安曲线,扫描速率 10 mV/s,工作电压 0~0.6 V (vs. Hg/HgO).在扫描电压区间内,曲线上有 2 对明显的氧化还原峰,这是由于 Co(OH)₂ 发生氧化还原反应而引起,因此,该材料表现出赝电容特性而非双电层电容特性,后者的 CV 曲线为矩形.电极的比容量主要来自于活性物质的氧化还原反应.P1(0.3 V)/P2(0.45 V)和 P3(0.55 V)/P4(0.25 V)对应的法拉第反应分别如下:



P1 氧化峰为 Co(II)(OH)₂ 氧化 Co(III)OOH 的过程,P2 为其逆过程;在第二对氧化还原峰中,P3 氧化峰为 Co(III)OOH 氧化为 CoO₂(IV)的过程,而还原峰为其逆过程.2 对氧化还原峰具有较好的对称性,且氧化还原峰电流密度接近,显示出该材料具有较好的电化学可逆性.从第 5 个循环开始,曲线基本重合,表明反应开始趋于稳定.

将多孔 Co(OH)₂ 薄膜电极充电至 0.6 V,对其进行非原位 XRD 测试,如图 4,发现只有 CoOOH 的衍射峰,没有 CoO₂ 的衍射峰.猜测在充电过程生成的 CoO₂ 相在空气中不稳定,测试过程中发生自放电,转化为 CoOOH,这个现象需要进一步的研究.

在实际应用中,倍率性能是衡量电容器性能的一个重要指标.根据放电电流曲线,比容量可以由下面的公式计算得到,

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}, \quad (3)$$

其中,C 是电容器的比容量,F/g;I 是放电电流,A;Δt

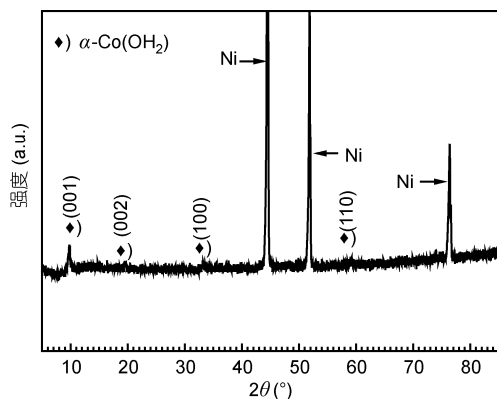


图 1 水热法制备、泡沫镍基体支撑的多孔氢氧化钴薄膜的 XRD 谱

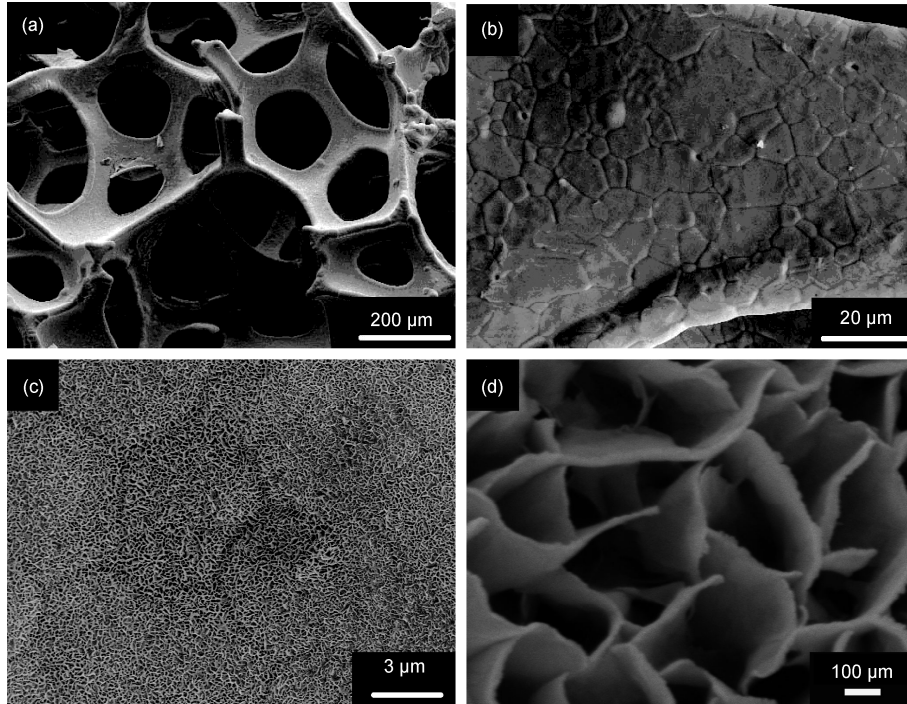


图2 泡沫镍基体((a), (b))和泡沫镍基体上多孔氢氧化钴薄膜((c), (d))的SEM照片

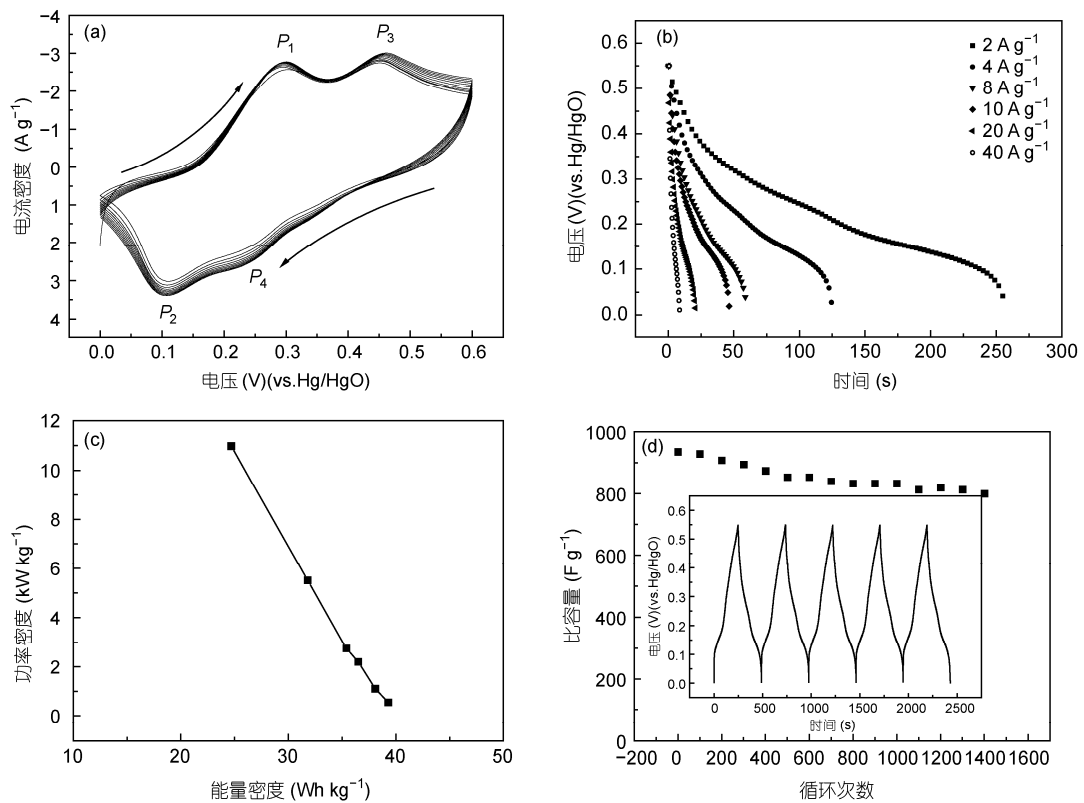


图3 多孔氢氧化钴薄膜电极在 2 mol/L KOH 溶液中的电化学测试曲线

(a) 以 10 mV/s 扫描速率所得的循环伏安曲线; (b) 不同电流密度下的放电曲线; (c) Ragone plots 图(能量密度和功率密度的关系); (d) 在 2 A/g 电流密度下的循环曲线, 插图是充放电曲线

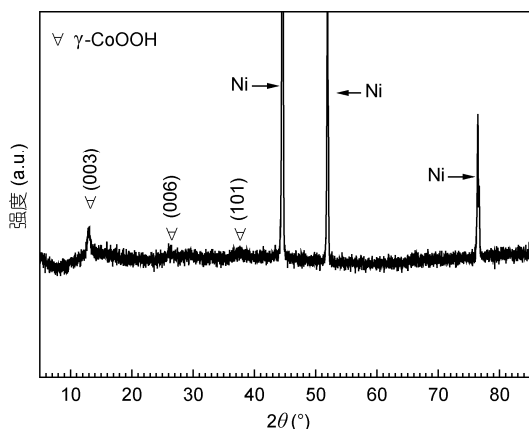


图4 多孔氢氧化钴薄膜充电至 0.6 V 的非原位 XRD 谱

是放电时间, s ; m 是活性物质的质量, mg ; ΔV 是放电电压差, V . 图 3(b) 是多孔氢氧化钴薄膜电极在不同放电电流密度下的放电曲线, 充电电流密度均为 2 A/g , 电压窗口为 $0\sim 0.55 \text{ V}$. 由公式(3)计算, 在电流密度为 $2, 4, 8, 10, 20$ 和 40 A/g 时, 多孔氢氧化钴薄膜电极的比容量分别为 $935, 908, 870, 842, 756$ 和 589 F/g , 在 $2\sim 40 \text{ A/g}$ 之间容量保持率为 63% . 与 Yuan 等人^[15]制备的粉体材料相比, 比容量有较大提高. 放电电流密度的增加会造成电压降增加和部分活性物质来不及发生反应, 由此导致大倍率充放电比容量的下降^[12,18]. 结果表明, 多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜电极具有良好的倍率性能, 决定了其能够提供较高的功率密度.

以 C , U , I 和 m 分别表示电化学电容器的容量(F)、储能电压(V)、电流(A)和电容器的总质量(kg), 则电容器的能量密度 E (Wh/kg)为

$$E = \frac{CU^2}{2m}, \quad (4)$$

功率密度 P (W/kg)为

$$P = \frac{UI}{m}. \quad (5)$$

显然, 能量密度和功率密度是相互矛盾的. 在使用大电流放电而获得高功率密度时, 必然同时导致电容

内阻压降的增加, 从而使能有效储存电荷的电压 U 降低; 同时, 大电流充放电还将导致比容量 C 下降, 根据式(4), U 和 C 的降低都导致能量密度 E 的降低. 图 3(c) 是 Ragone plots 图(能量密度和功率密度的关系), 在 11 kW/kg 的功率密度下, 多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜电极可以获得 24.7 Wh/kg 的能量密度.

在 $0\sim 0.55 \text{ V}$ 电位范围内, 电流密度为 2 A/g 时, 对多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜材料进行 1500 次充放电循环测试, 其放电比电容与循环次数的曲线如图 3(d) 所示. 1500 次循环后比容量为 772 F/g , 容量保持率为 82.6% , 说明多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜具有良好的循环稳定性. 图 3(d) 插图是电流密度为 2 A/g 时的恒流充放电曲线, 从图中还可以看出, 变化曲线具有明显的镜面对称特点, 即充电过程和放电过程的时间几乎相等, 由此说明所制备电极具有良好的电化学可逆性和充放电循环性能, 这也与 CV 测试结果一致. 多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜优异的电化学性能主要归因于其特殊的组织结构: (1) $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄膜的多孔结构提供了比较大的反应面积, 提高了活性物质的利用率, 并且缩短了离子的扩散距离, 加快了氧化还原反应的进行. (2) $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片直接生长在泡沫镍基体上, 有利于降低氢氧化钴和基体间的电阻, 进而提高了电极的导电性. 以上两个原因使得快速充分的氧化还原反应能够顺利进行.

3 结论

采用水热法制备出了分布均匀的、层片厚度为 $20\sim 30 \text{ nm}$ 的多孔结构 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 薄膜. 该多孔结构 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 表现出优异的电化学性能, 当电流密度为 2 A/g 时, 其比容量可以达到 935 F/g , 循环 1500 次后容量保持率为 82.6% . 高赝电容性能主要源自于其高比表面积的多孔结构. 实验表明, 制备高比表面积的活性材料是提高电容器性能的有效方法之一. 该方法制备过程简单, 具有应用于制备高比电容和良好电容性能电极的潜力.

参考文献

- 1 Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1539–1548
- 2 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 3 Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 2008, 321: 651–652

- 4 Sarangpani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 3791–3796
- 5 Zhang Y, Feng H, Wu X B, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *Int J Hydrogen Energ*, 2009, 34: 4889–4899
- 6 李方, 史建军, 秦学. PANI/CNTs 复合材料的合成及其超级电容器性能研究. *科学通报*, 2009, 54: 3900–3905
- 7 Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 2699–2703
- 8 Wang H, Casalongue H S, Liang Y. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7472–7477
- 9 Kim J H, Zhu K, Yan Y F, et al. Microstructure and pseudocapacitive properties of electrodes constructed of oriented NiO-TiO₂ nanotube arrays. *Nano Lett*, 2010, 10: 4099–4104
- 10 Wang D W, Li F, Cheng H M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor. *J Power Sources*, 2008, 185: 1563–1568
- 11 Ahn H J, Kim W B, Seong T Y. Co(OH)₂-combined carbon-nanotube array electrodes for high-performance micro-electrochemical capacitors. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1284–1287
- 12 Zhou W J, Zhang J, Xue T, et al. Electrodeposition of ordered mesoporous cobalt hydroxide film from lyotropic liquid crystal media for electrochemical capacitors. *J Mater Chem*, 2008, 18: 905–910
- 13 Wang X, Yuan A, Wang Y. Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol-gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte. *J Power Sources*, 2007, 172: 1007–1011
- 14 Xia X H, Tu J P, Wang X L, et al. Mesoporous Co₃O₄ monolayer hollow-sphere array as electrochemical pseudocapacitor material. *Chem Commun*, 2011, 47: 5786–5788
- 15 Yuan C Z, Hou L R, Shen L F, et al. A novel method to synthesize whisker-like Co(OH)₂ and its electrochemical properties as an electrochemical capacitor electrode. *Electrochim Acta*, 2010, 56: 115–121
- 16 曹林, 周盈科, 陆梅, 等. 纳米氧化钴的制备及其超电容特性. *科学通报*, 2003, 48: 668–670
- 17 于维平, 杨晓萍, 王光明. 电沉积-烧结制备掺杂 C, Co 的纳米 NiO 电极及其电容性能. *科学通报*, 2004, 49: 1052–1055
- 18 Kong L B, Liu M C, Lang J W. Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15: 571–577