

α -Co(OH)₂的制备及其超级电容特性

谢莉婧, 金小青, 付国瑞, 解玉龙, 王耀先, 胡中爱
(西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要 以氯化钴为原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 采用化学沉淀的方法制备出由纳米粒子组成的片状 α -Co(OH)₂. 用红外光谱对所制样品的组分进行分析, 用X射线衍射和场发射扫描电子显微镜表征产物的结构和形貌, 用循环伏安和恒电流充放电等测试方法对其电化学性能进行研究. 研究表明, 由纳米粒子组成的片状 α -Co(OH)₂表现出优良的电化学性能, 单电极比电容高达1220 F/g.

关键词 α -Co(OH)₂; 聚乙烯吡咯烷酮; 化学沉淀

中图分类号 O646; O631.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0353-04

超级电容器填补了传统电容器(如平板电容器、电解电容器)和电池之间的空白, 能够提供比传统电容器更高的比电容及能量密度和比电池更高的功率密度, 并具有充放电效率高、寿命长、温度范围宽、免维护和环境友善等特点^[1], 可用来满足电动汽车在加速、启动、爬坡时的瞬时高功率要求, 以保护蓄电池系统, 也可作为移动通讯和计算机的备用电源等^[2,3]. 超级电容器按储能机理可分为双电层电容器和法拉第赝电容器两种. 近年来研究较多的是法拉第赝电容器^[4], 其电极材料多采用金属氧化物或金属氢氧化物. RuO₂因其过高的成本限制了它的应用^[5], 目前研究者正致力于寻找用廉价的过渡金属氧化物或氢氧化物取代或部分取代氧化钨, 如NiO^[6,7], CoO_x^[7], MnO₂^[8], Ni(OH)₂^[9]和Co(OH)₂^[10]等. 其中, Co(OH)₂由于具有独特的层状结构、多电子的反应特征以及良好的氧化还原反应活性^[11], 在超级电容器电极材料方面具有潜在应用价值. Co(OH)₂理论比电容为3458 F/g, 而采用传统方法制得的Co(OH)₂比电容在200~341 F/g范围内^[12]. 其原因可能为: (1) 传统方法制得的Co(OH)₂粒径大、易团聚; (2) Co(OH)₂的晶型对电容特性也有很大影响. 因此, 研究人员通过控制合成及电化学等方法制备特定形貌或晶型的Co(OH)₂. 例如Wu等^[13]采用沸石担载方法制备的Co(OH)₂, 比电容高达3108 F/g. 尽管该方法所制备的Co(OH)₂比电容接近理论值, 但引入沸石对电极质量及稳定性等方面的影响不容忽视. Zhou等^[14]采用电化学沉积方法制备的Co(OH)₂, 比电容高达1084 F/g, 但在该方法中, 活性物质Co(OH)₂直接沉积到导电基体上, 所得Co(OH)₂薄膜厚度只有10 μ m左右, 难以进行批量生产. 我们曾以聚乙二醇为结构导向剂, 用化学沉淀的方法合成了一种钴镍掺杂的双金属氢氧化物电活性物质^[15]. 本文采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作分散剂, 通过化学沉淀法制备出具有超电容特性的纳米粒子构成的片状 α -Co(OH)₂, 其单电极的比电容高达1220 F/g.

1 实验部分

1.1 试剂

CoCl₂·6H₂O(天津市天昊精细化学品有限公司, A. R. 级), KOH(天津市致远化学试剂有限公司, A. R. 级), NH₄OH(西安化学试剂厂, A. R. 级), 二次蒸馏水.

1.2 实验过程

1.2.1 α -Co(OH)₂的制备 取50 mL CoCl₂·6H₂O水溶液(0.3 mol/L)置于反应器中, 加入5 g 聚乙

收稿日期: 2009-05-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20963009)和甘肃省自然科学基金(批准号: 0803RJ2A005)资助.

联系人简介: 胡中爱, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事新能源材料研究. E-mail: zhongai@nwnu.edu.cn

烯吡咯烷酮,用磁力搅拌器剧烈搅拌,待完全溶解后,用一定浓度的氨水将溶液的 pH 调至 9.0 左右,静置 12 h 得到绿色沉淀.抽滤,用二次水和无水乙醇反复淋洗,将所得产物在 60 °C 烘箱中干燥 12 h,研磨,得到 α -Co(OH)₂ 粉末.

1.2.2 样品的表征 采用日本 JEM-5600LV 低真空扫描电子显微镜 (FESEM) 观察样品的形貌及颗粒大小;采用日本理学 D/max-2400X 射线衍射仪 (XRD) 对制得的样品进行晶型结构分析,衍射条件: Cu 靶, $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15418$ nm), 管压 40 kV, 管流 60 mA, 扫描范围为 5° ~ 80°; 采用 Nicolet NEXUS 670 红外光谱仪 (FTIR) 对粉体进行 KBr 压片后测定红外光谱, 光谱范围 4000 ~ 400 cm^{-1} ; 采用 Perkin-Elmer 热分析仪对样品进行热重 (TG) 和差热 (DTA) 分析, 测试在氮气 (20 mL/min) 保护下进行, 将 α -Co(OH)₂ 粉末样品由室温逐渐加热到 750 °C, 升温速率为 10 °C/min.

1.2.3 材料的电化学测试 将制备的 α -Co(OH)₂、乙炔黑、导电石墨和聚四氟乙烯按质量比 75:10:10:5 混合并滴加几滴乙醇调和成浆, 挥发后, 将浆料压制在带导线的镍网上, 然后在室温下干燥 12 h. 将所得电极作为工作电极, 铂丝和饱和甘汞电极分别作为辅助电极和参比电极, 6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液组成三电极体系. 将工作电极在电解液中浸泡 0.5 h 后, 在 -0.1 ~ 0.4 V 电位范围内, 采用 CHI660B 电化学工作站对其进行循环伏安和恒流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为所制 α -Co(OH)₂ 样品在不同倍率下的 SEM 图片. 由图 1 可见, 样品的基元形貌是均匀的纳米粒子, 这些纳米粒子通过自组装作用堆砌成疏松状薄片. 这有利于反应产生的 H⁺ 或 OH⁻ 及时迁移, 使材料得以充分利用. 从图 1 还可见, 纳米粒子均匀细小, 晶粒尺寸约为十几纳米, 无明显团聚.

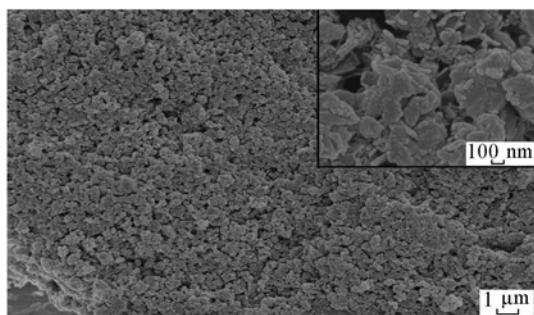


Fig. 1 FESEM images of the α -Co(OH)₂ sample

Inset is high magnified image.

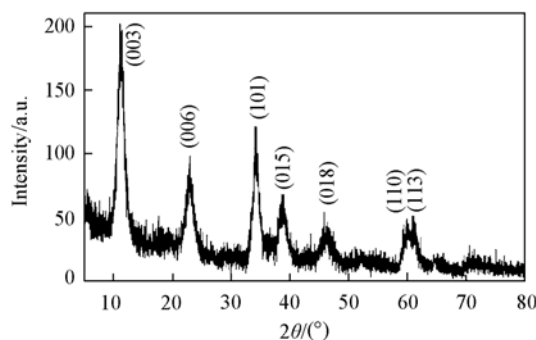


Fig. 2 XRD pattern of the α -Co(OH)₂ sample

2.2 XRD 分析

样品的 XRD 图谱 (图 2) 中, 在 11.2° (0.786 nm), 22.9° (0.387 nm), 34.2° (0.262 nm), 38.7° (0.232 nm), 46.0° (0.197 nm), 59.9° (0.154 nm) 和 61.4° (0.151 nm) 处出现衍射峰, 对照 α -Co(OH)₂ 的标准衍射图谱, 可将其分别归属为 (003), (006), (101), (015), (018), (110) 和 (113) 晶面^[16], 结合样品的颜色 (绿色), 可推断其为 α -Co(OH)₂, 属层状六方晶系. 此外, 图 2 中不同晶面 (hkl) 的衍射峰不但强度大, 而且相当对称, 表明样品的结晶度好. 利用图中主要衍射峰的半峰宽数据, 根据 Scherrer 公式 ($D = 0.89\lambda / B \cos\theta$) 估算出样品的平均晶粒尺寸约为 15 nm.

2.3 差热和热重分析

图 3 为 α -Co(OH)₂ 样品的 TG-DTA 曲线. 由图 3 可见, TG 曲线在 30 ~ 145 °C 处失重 9.9%, 此范围内的失重应归结为样品 α -Co(OH)₂ 吸附水的脱附; 最大失重出现在 145 °C 处, 失重一直延伸到 330 °C, 这是由于氢氧化物层脱羟基作用而损失的水及部分阴离子 CO_3^{2-} 的分解和 Cl^- 的氧化造成的, 样品在这一区间失重 16.7%. 当温度超过 330 °C, 即在 330 ~ 450 °C 范围内, TG 曲线基本趋于稳定. 此外, 样品含水量主要依赖于其制备条件, 在实验中, α -Co(OH)₂ 样品中水的含量大约为 55% [摩尔

分数, 每摩尔 α -Co(OH)₂ 所含水分子的摩尔数].

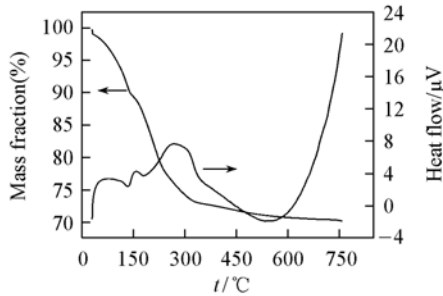


Fig. 3 TG/DTA curves of the α -Co(OH)₂ sample

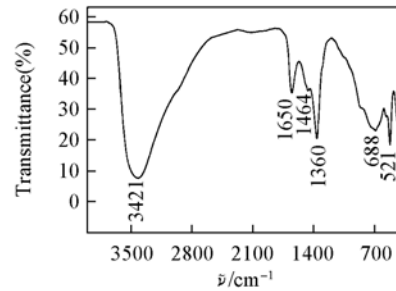


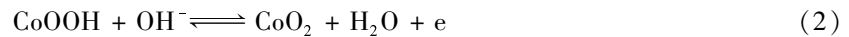
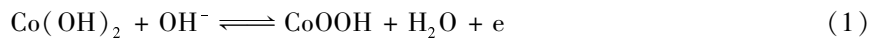
Fig. 4 FTIR spectrum of the α -Co(OH)₂ sample

2.4 红外光谱 (FTIR) 分析

图4为所制备样品的FTIR图. 在3421和1650 cm^{-1} 处的吸收峰对应氢氧化钴中O—H的伸缩振动和弯曲振动, 与 β -Co(OH)₂的特征吸收峰(3620 cm^{-1})相比发生明显红移, 这是羟基与水分子形成氢键所造成的, 意味着大量水分子通过氢键作用吸附于活性物质的插层中, 从而造成样品c轴方向的层间距增加, 有序性降低, 呈现 α 相态的典型特征, 与XRD结果相一致. 在1360和1464 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的吸收峰, 由于制备 α -Co(OH)₂是在敞口的碱液中进行, 因此很容易吸收空气中的 CO_2 . 位于700 cm^{-1} 以下的吸收峰归为Co(OH)₂中Co—O的伸缩振动和Co—OH的弯曲振动^[17].

2.5 电化学性能测试

2.5.1 循环伏安测试(CV) 图5为所制备的 α -Co(OH)₂电极在6 mol/L KOH溶液中不同扫描速率下得到的CV曲线, 工作电位为-0.2~0.5 V(vs. Hg/HgO), 电活性物质的量为7.4 mg. 该曲线显示了两电子传递过程, 所测电容源于下式所示氧化还原反应:



式中, P_1 氧化峰对应于Co(II)(OH)₂氧化为Co(III)OOH的过程, 而 P_2 对应于其逆过程; P_3 氧化峰对应于Co(III)OOH氧化为CoO₂(IV)的过程, 而 P_4 还原峰对应于其逆过程, 且氧化峰和还原峰上下对称, 说明电极具有良好的可逆性. 在不同扫速下的CV曲线中发现, CV曲线的形状随着扫速的变化并无显著改变, 这说明该电极材料的疏松介孔结构有利于电化学反应中较快速地传质及电荷转移, 减小了极化现象. 在图5插图中, 阳极峰电流 i_p 对 $v^{1/2}$ 作图(此处 v 是扫描速率), 结果呈线性关系, 表明该电极表面的氧化还原反应受扩散控制.

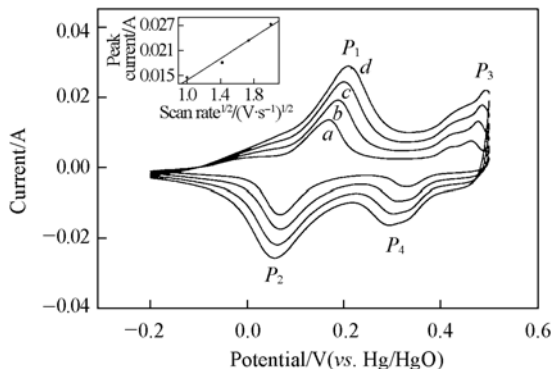


Fig. 5 Cyclic voltammograms at different scan rates and variation of anodic peak current with scan rate^{1/2} (inset) for α -cobalt hydroxide sample

Scan rate/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): a. 1; b. 2; c. 3; d. 4.

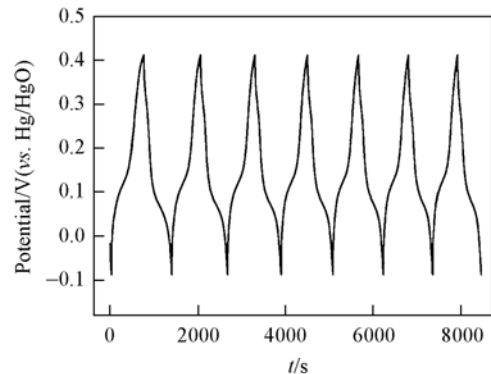


Fig. 6 Charge-discharge curve at a current density of 1 A/g

2.5.2 恒流充放电测试 图6为所制的 α -Co(OH)₂电极在-0.1~0.4 V电压范围内、电流密度1 A/g时的恒流充放电曲线图. 由图6可以看出, 在恒电流充放电条件下, 电压随时间变化曲线具有明显的镜面对称特点, 由此说明所制备的 α -Co(OH)₂具有良好的电化学可逆性和充放电循环性能, 展示

了其良好的电容特性,这与 CV 测试结果一致.从图 6 中还可以看出,电极在进行多次恒流充放电后,电容并没有明显的衰减现象,表明用这种方法制得的 α -Co(OH)₂ 具有很好的循环稳定性.根据放电电流曲线可计算单电极比电容 $C_m = C/m = It / \Delta V m$ [I 为放电电流(A); t 为总的放电时间(s); ΔV 为实际的放电电位降(V); m 为 Co(OH)₂ 活性物质的质量(g); C_m 为单电极比电容(F/g)],计算得到该材料的单电极比电容为 1220 F/g.

参 考 文 献

- [1] ZHANG Zhi-An(张治安), DENG Mei-Gen(邓梅根), HU Yong-Da(胡永达), *et al.*. *Electronic Components & Materials(电子元件与材料)*[J], 2003, **22**(11): 1—5
- [2] Conway B. E.. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1991, **138**(6): 1539—1548
- [3] NAN Jun-Ming(南俊明), YANG Yong(杨勇), LIN Zu-Geng(林祖庚). *Chinese J. Power Sources(电源技术)*[J], 1996, **20**(4): 152—156
- [4] SHAO Guang-Jie(邵光杰), SUN Li-Juan(孙立娟), HE Pei(何佩), *et al.*. *Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)*[J], 2007, **30**(4): 48—51
- [5] LI Chong-Zhi(李崇智), LI Yong-De(李永德), FENG Nai-Xian(冯乃谦). *China Concrete and Cement Products(混凝土与水泥制品)* [J], 2002, (2): 3—6
- [6] Kalu E. E., Nwoga T. T., Srinivasan V., *et al.*. *J. Power Sources*[J], 2001, **92**: 163—167
- [7] Lin C., Ritter J. A., Popov B. N.. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1998, **145**(12): 4097—4103
- [8] ZHANG Wei-Xin(张卫新), WANG Qiang(王强), REN Xiang-Bin(任祥斌), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2008, **29**(10): 2025—2028
- [9] Zhao D. D., Zhou W. J., Li H. L.. *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**: 3882—3891
- [10] CAO Lin(曹林), LIANG Yan-Yu(梁彦瑜), KONG Ling-Bin(孔令斌), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(5): 945—947
- [11] Jayashree R. S., Kamath P. V.. *J. Mater. Chem.* [J], 1999, **9**: 961—963
- [12] Gupta V., Kusa hara T., To yama H., *et al.*. *Electrochem. Commun.* [J], 2007, **9**(9): 2315—2319
- [13] WU Jian-Jun(吴建军), CAO Lin(曹林), BAI Yu-Xia(白玉霞), *et al.*. *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*[J], 2007, (1): 72—75
- [14] Zhou W. J., Zhang J., Xue T., *et al.*. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, **18**: 905—910
- [15] Hu Z. A., Xie Y. L., Wang Y. X., *et al.*. *Electrochim. Acta*[J], 2009, **54**: 2737—2741
- [16] Ma R., Liu Z. P., Takada K., *et al.*. *Inorganic Chemistry*[J], 2006, **45**: 3964—3969
- [17] Xu Z. P., Zeng H. C.. *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**: 67—74

Preparation and Electrochemical Capacitance of α -Co(OH)₂ for Supercapacitors

XIE Li-Jing, JIN Xiao-Qing, FU Guo-Rui, XIE Yu-Long, WANG Yao-Xian, HU Zhong-Ai*

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract The sheet-like α -Co(OH)₂ composed of the uniform nanoparticles was successfully prepared using cobalt chloride as the raw material and polyvinyl pyrrolidone as the dispersant by chemical precipitation method. The components of products were analyzed by FTIR and the structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM), respectively. The electrochemical performances were investigated by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge techniques. The test results show that an extraordinary high specific capacitance value of 1220 F/g is achieved, and the α -Co(OH)₂ is a promising electrode material for supercapacitor.

Keywords α -Co(OH)₂; Polyvinyl pyrrolidone; Chemical precipitation

(Ed.: S, I)