

原位生长法制备花瓣状氢氧化钴及其电化学性能

In-situ synthesis and electrochemical properties of flower-like cobalt hydroxide

冯艳艳,李彦杰,杨 文,钟开应

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 广西电磁化学功能物质
重点实验室,广西 桂林 541004)

FENG Yan-yan, LI Yan-jie, YANG Wen, ZHONG Kai-ying
(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical
Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要:以硝酸钴为钴源,六次甲基四胺为沉淀剂,通过水热法在棉花基碳纤维基底上原位生长氢氧化钴。借助扫描电镜、X 射线衍射和红外光谱等对材料的形貌和结构进行表征。采用循环伏安、恒电流充放电及交流阻抗等对材料的电化学性能进行研究。X 射线衍射和扫描电镜测试结果表明,在碳纤维基底上原位生长的氢氧化钴呈花瓣状、 α 型。电化学性能测试表明,当电流密度为 1 A/g 时,所得花瓣状氢氧化钴的比电容为 650 F/g;当电流密度增大至 10 A/g 时,仍保留 67% 的初始比电容值。以上结果表明,在碳纤维基底上原位生长形成的花瓣状氢氧化钴具有优异的电化学性能,原因在于碳纤维基底原位生长有助于提高氢氧化钴的分散性,形成纳米片状花瓣结构,进而显著改善其储能性能。

关键词:超级电容器;花瓣状氢氧化钴;碳纤维;六次甲基四胺

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001091

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)03-0121-06

Abstract: The cobalt hydroxides were *in situ* synthesized *via* hydrothermal method with carbon fiber derived from cotton as substrate using cobalt nitrate as cobalt precursor and hexamethylenetetramine as precipitation agent. The morphology and structure of the materials were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and IR spectra, respectively. The electrochemical performance of the samples was analyzed by electrochemical tests such as cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge and AC impedance. The XRD and SEM results show that, the obtained cobalt hydroxide grown *in situ* on the carbon fiber substrate is flower-like and α -phase. The electrochemical performance tests display that the specific capacitance of the flower-like cobalt hydroxide is 650 F/g at the current density of 1 A/g, and the retention rate of 67% can be kept with the current density of 10 A/g. The above results illustrate that the flower-like cobalt hydroxide has excellent electrochemical performance, mainly due to its unique structure and morphology, which significantly improves the stability of the electrode material, the diffusion rate of ions and the transport efficiency of electrons.

Key words: supercapacitor; flower-like cobalt hydroxide; carbon fiber; hexamethylenetetramine

作为一种新型的绿色储能设备,超级电容器由于其快速充放电、使用寿命长、超大电容、耐低温、低污染等突出优点受到了人们的广泛关注^[1-3]。作为超级电容器的重要组成部分,电极材料是影响超级电容器电容性能的主要因素^[4-7]。所以,寻找和开发出具有优异性能的电极材料,对于超级电容器的发展和实际应用

具有重大的意义^[5-6]。

在超级电容器电极材料的研究中,主要有碳材料、金属氧化物/氢氧化物和导电聚合物 3 类电极材料。由于其来源方便、价格低廉、较高的比表面积、良好的导电性及稳定的化学性质等优点,碳材料是应用最早以及产业化技术最成熟的电极材料^[3-4,6]。虽然碳材料

占据了众多的优点,但是金属氧化物/氢氧化物电极材料的超高比电容备受研究工作者的青睐。与传统的碳基材料相比,其具有更高的能量密度和电化学稳定性。当前用于研究的金属氧化物/氢氧化物包括 NiO , Co_3O_4 , CuO , RuO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等^[8-11]。尽管这类电极材料具有较高的电容值,但其比表面积低,导电性能差,制备过程中容易发生聚集。为解决上述问题,众多学者将金属氢氧化物或氧化物原位生长在碳材料上,以提高电极材料的电容性能和循环稳定性^[12-14]。

以来源广泛的生物质棉花为前驱体通过热处理制备得到的碳纤维是一类具有质量轻、高导电性、高表面积的结构材料。利用它作为生长功能纳米材料的基底,一方面可以改善 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的导电性,另一方面可以减弱活性材料的团聚现象。另外,选取 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为超级电容器电极材料,是由于它具有独特的空间交错的纳米片状结构和良好的电化学性能,同时它还具有资源相对丰富、价格低廉、环境友好、导电性比其他氢氧化物较好等多种优点。研究表明, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 实际比电容为 $90\sim 341\text{ F/g}$,然而 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的理论比电容为 3458 F/g ^[15],所以 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的比电容有进一步提高的潜力。

本工作以硝酸钴为钴源,以六次甲基四胺为沉淀剂及棉花热处理得到的碳纤维为基底,采用水热法原位合成花瓣状氢氧化钴并用于超级电容器电极材料的性能研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

主要试剂:硝酸钴,AR,天津市华东试剂厂;六次甲基四胺,AR,天津市华东试剂厂;棉花,徐州利尔康卫生材料有限公司;聚偏氟乙烯(黏结剂,PVDF),太原市迎泽区力之源电池销售部;乙炔黑,平均粒径 $30\sim 45\text{ nm}$,天津金秋化工有限公司;N-甲基吡咯烷酮,东莞市伟源化工有限公司;实验室用水为蒸馏水。

1.2 样品制备

将 2 g 棉花置于管式炉中部,在氮气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h ,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。反应结束待冷却至室温后,即得碳纤维材料并将其命名为 CF。将一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和六次甲基四胺加入 80 mL 蒸馏水中。待完全溶解后,加入一定量的碳纤维材料,并转移至 100 mL 反应釜中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 。反应结束后,将其自然冷却至室温,并对产物进

行过滤、蒸馏水洗涤。洗涤后的样品在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h ,即得样品花瓣状氢氧化钴 CoH-CF 。

作为对比样品,未使用棉花基碳纤维基底,按照上述方法制备所得的氢氧化钴命名为 CoH 。

1.3 样品表征

采用 Hitachi S4800 型扫描电镜、X' Pert3 型 X 射线衍射仪和 Nicolet iS10 型红外光谱仪对材料的形貌和结构进行分析。

1.4 电化学性能测试

将所制备的样品、乙炔黑、黏结剂 PVDF 按照质量比 $80:10:10$ 进行混合,加入少量的氮甲基吡咯烷酮溶剂,研磨均匀后涂于泡沫镍上,保持涂抹面积为 1.0 cm^2 ,干燥后于 10 MPa 压力下压片、称量,即得到所需电极。

所制备的电极为工作电极,石墨片为对电极, 1 mol/L 甘汞电极为参比电极,采用电化学工作站 CHI760E 在 6 mol/L 氢氧化钾溶液中分别进行循环伏安、恒电流充放电及交流阻抗测试。根据恒电流充放电所获得的参数来计算样品的比电容。

2 结果与分析

2.1 形貌与结构分析

图 1(a)是未使用棉花基碳纤维基底所得到的样品 CoH 的扫描电镜图。可以发现,样品 CoH 呈表面光滑的疏松片状结构,且片与片之间存在间隙。图 1(b)~(d)是以棉花基碳纤维为基底合成的样品 CoH-CF 的扫描电镜图。棉花碳纤维错综复杂地交织成网状结构,提供较大的空间位置,而 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米薄片如同花瓣一样,独立、均匀地镶嵌在其表面上,纳米片厚度仅为 55.1 nm 。样品 CoH-CF 这种独特的形貌有利于在电极材料中形成层状结构,从而增大电极材料与电解液的反应接触面积,为反应组分的快速迁移提供适宜的通道,使材料得以充分地利用,进而提高材料的电化学性能。

图 2 为样品 CoH 和 CoH-CF 的 X 射线衍射谱图。从图 2 中可以看到,两个样品衍射峰的位置基本相同,皆出现了 (003) , (006) , (012) 和 (110) 等衍射峰,无其他物质的衍射峰,表明采用碳纤维为基底所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的晶型未发生变化,均为 α 型 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

图 3 是样品的红外光谱图。从图 3 中可以看出,在 3450 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处出现的两个吸收峰分别对应于氢氧化钴和水分子中 O-H 的伸缩振动和弯曲振动;在 2922 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动和变形振动;在 2855 cm^{-1} 处的吸

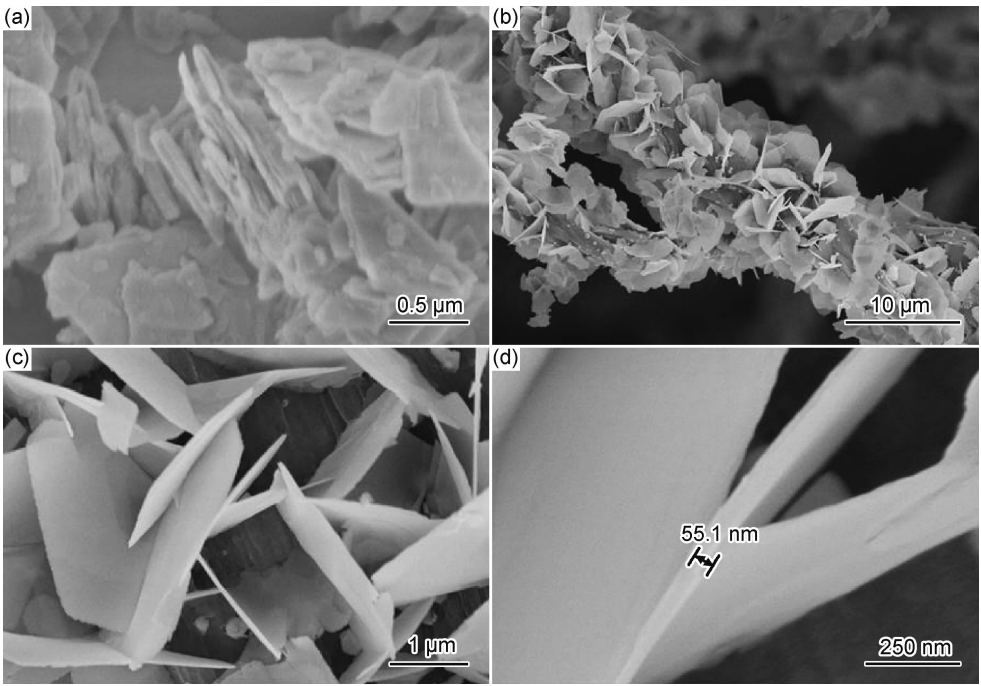


图 1 样品的扫描电镜图 (a)CoH;(b~d)CoH-CF
Fig. 1 SEM images of CoH(a) and CoH-CF(b-d)

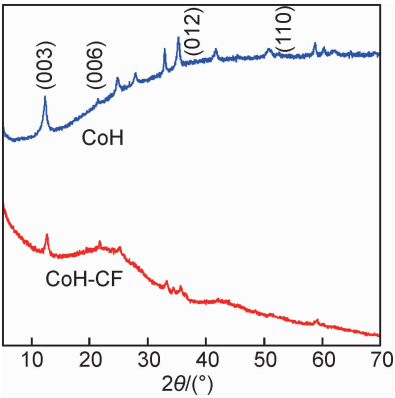


图 2 样品的 X 射线衍射谱图
Fig. 2 XRD patterns of the samples

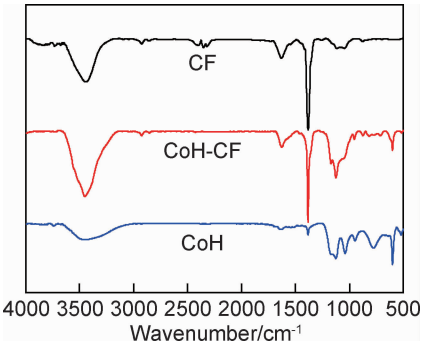


图 3 样品的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of the samples

出现的吸收峰对应于氢氧化钴中 Co—OH 的伸缩振动和弯曲振动。

2.2 电化学性能分析

图 4 给出了样品在 20,40 mV/s 和 60 mV/s 扫描速率下的循环伏安(CV)曲线。从图 4 中可以看出,随着扫描速率的增大,对应的 CV 曲线面积也逐渐增大。上、下峰分别代表氧化峰和还原峰,峰值越高,氧化还原反应越剧烈。和样品 CoH 相比,CoH-CF 的峰值变化较为显著,出现两对明显的氧化还原峰,表明其具有良好的赝电容特性。随着扫描速率的增加,氧化峰向高电势发生偏移,还原峰向低电势发生偏移,而氧化峰和还原峰的形状变化较小,表明样品 CoH-CF 具有较好的倍率性能。此外,和样品 CoH-CF 相比,碳纤维 CF 的 CV 曲线所围成的面积非常小,说明 CF 的电容性能较差。所以,研究样品 CoH-CF 的电容性能时 CF 的电容性能可以忽略。

图 5 是样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线。可以看出,随着电流密度的增加,两个样品的放电时间变短。这是由于在较大的电流密度下电极材料的活性物质反应不充分。样品 CoH-CF 的放电时间大于样品 CoH 的,且在较大的电流密度下保持良好的放电性能。这可归因于棉花基碳纤维上原位生长的花瓣状氢氧化钴具有高比表面积、良好的分散性,在电化学反应过程中不仅提供更多电解液与电极材料的接触面积,而且增加电极材料的导电性能。

收峰对应于 C—H 伸缩振动;在波数小于 1000 cm⁻¹

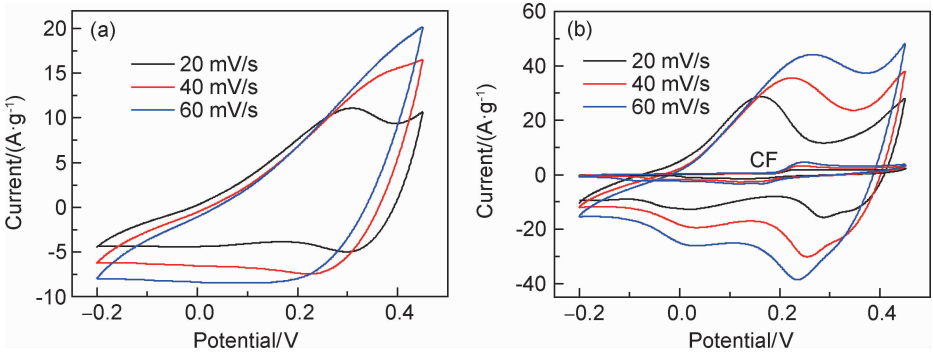


图 4 样品在不同扫描速率下的循环伏安曲线 (a)CoH;(b)CoH-CF
Fig. 4 CV curves of the samples at various scan rates (a)CoH;(b)CoH-CF

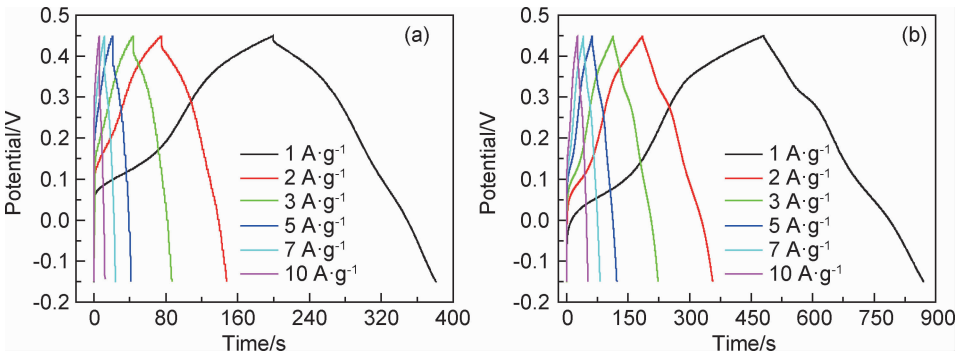


图 5 样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线 (a)CoH;(b)CoH-CF
Fig. 5 Galvanostatic charge/discharge curves of the samples at different current densities (a)CoH;(b)CoH-CF

图 6(a)展示了样品在不同电流密度下的比电容值。随着电流密度的增加,样品的比电容呈减小趋势,这主要是因为当电流密度逐渐增大时,电解液中 OH^- 的扩散速率也随之加快,而电极材料表面的一部分活性物质却来不及参与反应,导致材料的赝电容性能随着电流密度的增加而减小。从图 6(a)可以看出,未采用棉花基碳纤维制备的样品 CoH,在电流密度为 1 A/g 时其比电容为 295 F/g ;而样品 CoH-CF,在电

流密度为 1 A/g 时其比电容为 650 F/g 。即同一电流密度下样品 CoH-CF 的比电容增加了两倍多,这与 CV 曲线的结果相一致。图 6(b)显示了不同电流密度下样品的比电容剩余率。随着电流密度的增大,样品 CoH 的比电容剩余率迅速下降,在 10 A/g 时剩余电容率为 35% ,而样品 CoH-CF 在 10 A/g 时其比电容剩余率为 67% ,这说明碳纤维能够有效地提高电极材料的倍率性能。

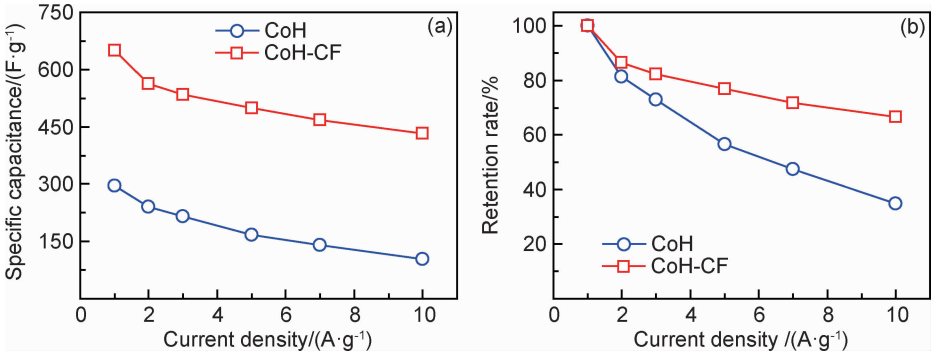


图 6 样品在不同电流密度下的比电容(a)和比电容剩余率(b)
Fig. 6 Specific capacitance (a) and capacitance retention (b) as a function of current density

图 7 为样品的 Nyquist 曲线图及样品在高频区的

Nyquist 曲线局部放大图。Nyquist 曲线主要由高频

区与实轴的交点(代表材料的内阻)、中频区半圆形的直径(代表材料的电荷转移电阻)和低频区的直线部分(直线斜率越大,电容性能越好)3部分组成。从图 7 可以看出,样品 CoH-CF 在高频区与实轴(x 轴)的交点数值小于样品 CoH 的,说明 CoH-CF 的内阻小;在中频区,样品 CoH-CF 的半圆直径较小,表明其电子

转移所受的阻力小,即棉花基碳纤维作为集流体具有良好的导电性,且样品 CoH-CF 在电子转移方面具有更大的优势;在低频区,样品所对应的斜率大小为 $k[\text{CoH}] < k[\text{CoH-CF}]$,所以它们的电容关系为 $C[\text{CoH-CF}] > C[\text{CoH}]$,这与恒电流充放电测试结果相一致。

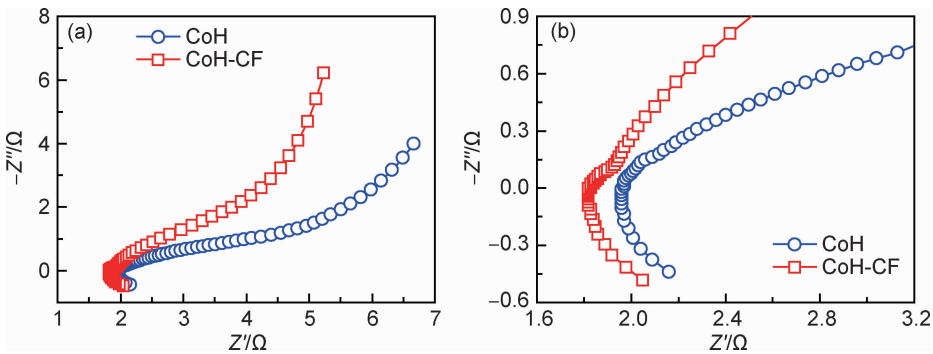


图 7 样品的 Nyquist 曲线(a)和高频区 Nyquist 曲线的放大图(b)
Fig. 7 Nyquist curves(a) and the enlarged curves at a high frequency range(b) of the samples

图 8 为样品 CoH-CF 在电流密度为 15 A/g 时的循环稳定性曲线。经过 2000 次恒电流充放电后,CoH-CF 的比电容由 401 F/g 变为 510 F/g,比电容保持率为初始值的 127.2%。这表明,开始阶段的氧化还原反应更多发生在活性物质的表面;当反应进行一段时间后,电解液能够扩散到活性物质的近表面,从而有相对多的活性物质参与到氧化还原反应中。

及交流阻抗等对材料的电化学性能进行研究。
(2)以棉花基碳纤维为基底所合成的花瓣状氢氧化钴表现出优异的电化学性能:当电流密度为 1 A/g 时,其比电容为 650 F/g;当电流密度增大至 10 A/g 时,仍保留 67%的初始比电容值。
(3)在碳纤维基底上原位生长的氢氧化钴呈花瓣状、 α 型,这种结构有助于提高氢氧化钴的分散性,增大电极材料与电解液的接触面积,进而改善材料的储能性能。

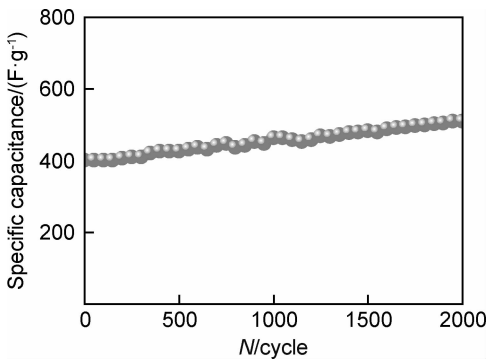


图 8 样品 CoH-CF 在电流密度为 15 A/g 时的循环稳定性曲线
Fig. 8 Cycling performance of the samples CoH-CF at a current density of 15 A/g

3 结论

(1)以硝酸钴为钴源,六次甲基四胺为沉淀剂,通过水热法在棉花基碳纤维基底上原位生长纳米氢氧化钴。采用扫描电镜、X 射线衍射和红外光谱等对材料的形貌和结构进行表征;采用循环伏安、恒电流充放电

参考文献

[1] NOH J, YOON C M, YUN K K, et al. High performance asymmetric supercapacitor twisted from carbon fiber/MnO₂, and carbon fiber/MoO₃[J]. Carbon, 2017, 116: 470-478.
[2] LIU M, SHI M, LU W, et al. Core-shell reduced graphene oxide/MnO_x@carbon hollow nanospheres for high performance supercapacitor electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 518-526.
[3] FENG Y Y, HUANG H B, YANG W, et al. Sulfur-doped microporous carbons developed from coal for enhanced capacitive performances of supercapacitor electrodes[J]. Integrated Ferroelectrics, 2018, 188(1): 44-56.
[4] XIAO P W, MENG Q, ZHAO L, et al. Biomass-derived flexible porous carbon materials and their applications in supercapacitor and gas adsorption[J]. Materials & Design, 2017, 129: 164-172.
[5] SHI P, LI L, HUA L, et al. Design of amorphous manganese oxide@multiwalled carbon nanotube fiber for robust solid-state supercapacitor[J]. ACS Nano, 2017, 11(1): 444-452.

- [6] YANG W, FENG Y Y, XIAO D, et al. Fabrication of micro-porous and mesoporous carbon spheres for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(6): 805-811.
- [7] THEERTHAGIRI J, THIAGARAJAN K, SENTHILKUMAR B, et al. Synthesis of hierarchical cobalt phosphate nanoflakes and their enhanced electrochemical performances for supercapacitor applications[J]. Chemistryselect, 2017, 2(1): 201-210.
- [8] BAO L, LI T, CHEN S, et al. 3D graphene frameworks/Co₃O₄ composites electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. Small, 2017, 13(5): 1602077.
- [9] 冯艳艳, 黄宏斌, 张心桔, 等. 高性能镍钴层状双金属氢氧化物的制备及其电化学性能研究[J]. 物理学报, 2017, 66(24): 245-253.
- FENG Y Y, HUANG H B, ZHANG X J, et al. Synthesis and electrochemical properties of Ni-Co layered double hydroxides with high performance[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(24): 248202.
- [10] XU J, MA C, CAO J, et al. Facile synthesis of core-shell nano-structured hollow carbon nanospheres@nickel cobalt double hydroxides as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. Dalton Transactions, 2017, 46: 3276-3283.
- [11] YANG W, FENG Y Y, WANG N, et al. Facile microwave-assisted synthesis of sheet-like cobalt hydroxide for energy-storage application: effect of the cobalt precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 836-845.
- [12] 杜双双, 何颖, 徐晨辉, 等. 碳布负载的 MnO₂-PANI 复合材料的控制合成及其不对称超级电容器[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(4): 353-359.
- DU S S, HE Y, XU C H, et al. Controllable synthesis of MnO₂-PANI composite on carbon cloth and its asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Functional Polymers, 2015, 28(4): 353-359.
- [13] 吴红英, 王欢文. 钴酸镍纳米花/活性炭纤维复合物的制备和表征及其超级电容器性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(7): 1501-1506.
- WU H Y, WANG H W. Synthesis and characterization of NiCo₂O₄ nanoflower/activated carbon fiber composite and its supercapacitor properties[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(7): 1501-1506.
- [14] 傅晓燕, 梅军, 刘昊, 等. 碳气凝胶/四氧化三钴复合材料的制备及电化学性能[J]. 功能材料, 2015, 46(6): 6115-6119.
- FU X Y, MEI J, LIU H, et al. Preparation and electrochemical performance of carbon aerogel/cobalt oxide composites[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(6): 6115-6119.
- [15] 张伟丰. 过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备及其超级电容器性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- ZHANG W F. Synthesis of composite of transition metal oxide and graphene and their supercapacitor properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

基金项目: 广西自然科学基金(2017GXNSFBA198193, 2017GXNSFBA198124); 国家自然科学基金(21606058); 广西中青年教师基础能力提升项目(2017KY0268)

收稿日期: 2018-09-15; **修订日期:** 2019-01-11

通讯作者: 杨文(1984—), 男, 讲师, 研究方向为能源催化材料, 联系地址: 广西壮族自治区桂林市雁山区雁山街 319 号桂林理工大学化学与生物工程学院(541004), E-mail: yangwen167@163.com

(本文责编: 高 磊)