

材料应用

原位生长自编织状多孔道 NiCo_2O_4 纳米片及电容性能研究

刘沛静, 幸福恩

(陕西国防工业职业技术学院化学工程学院, 陕西 西安 710300)

摘要:采用一种多孔道 NiCo_2O_4 纳米片制备方法,利用简单的水热法,通过均相化学共沉淀的方式,在预处理后的泡沫镍基底上原位生长自编织状多孔道 NiCo_2O_4 纳米片,制备得到复合电极 NiCo_2O_4 -泡沫镍。经测试,当电流密度增加至 20 A/g,复合电极的电容保持率为 89%,在 0.5 A/g 的电流密度下,循环测试 5000 圈,电容仅衰减了 15%。复合电极优异的电化学性能都归因于其特殊的自编织多孔道结构,为电化学反应提供更加充足的活性位点,有效提高了电解液离子的渗透和电子转移速率,增加了电极材料结构的稳定性。该方法能够有效提高 NiCo_2O_4 的电化学性能,增加了其在储能市场的应用潜力。

关键词: NiCo_2O_4 ; 自编织; 多孔道; 原位生长; 储能领域

中图分类号: TB34

文献标识码: A

In-situ Growth Self-woven NiCo_2O_4 Nanosheet Multi-channels and its Capacitance Properties

LIU Peijing, XIN Fu'en

(Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: A kind of novel self-woven NiCo_2O_4 nanosheets of multi channels on the nickel foam was successfully obtained through an in-situ hydrothermal method and by means of coprecipitation of homogeneous phase, so the NiCo_2O_4 -nickel foam composite electrode was obtained. According to electrochemical tests, the capability retention rate of the composite electrode was 89% when the electric current density increased from 1 to 20 A/g; and the cycle stability could reach 85% retention after the 5000 cycles of test at 0.5 A/g. The excellent electrochemical performance of composite electrode is attributed to the special self-woven multi-channel structure of the electrode. The structure provides more active sites for electrochemical reactions, effectively improves the electrolyte ion penetration and electron transfer rate, and increases the structure stability of the electrode material. This method can significantly improve the electrochemical performance of NiCo_2O_4 and increase the application potential of the electrode material in the energy storage market.

Keywords: NiCo_2O_4 ; self-made; multi-channels; in situ growth; energy storage

随着石化燃料的大量使用,导致能源危机、全球气候变暖、大气污染等全球性问题日益加剧。因此,近几年来,可再生绿色能源的开发及存储受到全球广泛关注^[1-3]。其中,高功率密度

的先进储能设备之一超级电容器的研究备受瞩目,其电化学性主要由电极材料决定。众多电极材料中,过渡金属氧化物(TMO)因具有多种氧化态,可以促进电极材料表面或近表面的氧化还原

收稿日期:2020-03-12

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目资助(19JK0084)。

作者简介:刘沛静,女,1985年生,讲师,研究方向:锂离子电池中不可再生材料的回收与二次利用,超级电容器电极材料的合成与电化学测试。

反应,因此已被广泛研究^[4-5]。

NiCo_2O_4 作为一种典型的 TMO 电极材料,比相应的单组分氧化镍或氧化钴具有更高的质量比电容和电化学活性,这主要归因于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原电子对对电容的贡献^[6]。尽管如此,但相比碳基材料, NiCo_2O_4 的电导率、倍率能力和循环稳定性仍较低,这将阻碍其实际应用^[7]。为了解决该问题,一种方法是设计具有合理结构的电极材料,目前,已经合成了多种形态的 NiCo_2O_4 纳米结构,例如纳米针,纳米线^[8-9] 等。这些纳米材料由于具有较大的空隙,较高的表面积和较短离子传输距离,能够高效的输送电解质离子,从而具有优异的倍率性能^[10]。另一种有效的方法是 NiCo_2O_4 与其他金属氧化物/或碳质材料结合使用^[11],从而发挥不同组分间的协同作用。通过这种方法,可以提高材料的倍率性能。但由于电极制备中往往添加了导电剂、粘合剂。从而产生了“死体积电容”。原位生长法是将活性材料直接生长在基底上,不需要添加导电剂和粘合剂,有效的避免了“死体积电容”的产生,且结合十分牢固^[12]。常见的制备方法有水热法和电沉积法^[13-14]。

据文献报道,目前提高超级电容器循环稳定性的方法主要是对电极材料的结构设计,常见的是制备壳层结构,如多壳结构^[15]、核壳结构^[16],这种壳层结构能够有效缓解循环过程中电极材料体积膨胀的问题,提高材料的稳定性。但截止目前,未报到其它特殊结构的设计能够显著提高电极材料稳定性。

通过在预处理的泡沫镍表面水热法原位生长自编织状多孔道 NiCo_2O_4 纳米片。这种新颖的电极材料不仅保持了 NiCo_2O_4 纳米片状结构,提高更加充足的活性位点,多孔道构成提高了离子传输效率,自编织结构能够促进电极材料结构稳定性。通过电化学测试,制备的二元过渡金属氧化物 NiCo_2O_4 具有较为优异的电容性能。

1 实验

1.1 实验药品及材料

硝酸钴 AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司),

六水氯化镍(AR,天津大茂化学试剂厂),十六烷基三甲基溴化铵(AR,国药集团),尿素(AR,天津市福晨化学试剂厂),硝酸铵(AR,上海麦克林生化科技有限公司),二甲基亚砷(AR,国药集团),无水乙醇(AR,国药集团),去离子水,氢氧化钾(AR,山东莱阳精细化工),泡沫镍($4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$,昆山腾尔辉电子材料有限公司),丙酮(AR,国药集团化学试剂有限公司),盐酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

冷场发射扫描电子显微镜(SEM,SU8000,天美(中国)),X射线衍射仪(XRD,MiniFlex600,株式会社理学(日本)),水热反应釜(20 mL,郑州欧雷仪器设备有限公司),真空干燥箱(DZF6050,上海一恒科学仪器有限公司),磁力搅拌器(RCTB573,广州 IKA 人和科仪),电化学工作站(Reference 3000, Gamary 有限公司(美国)),数控超声波清洗器(DS-7510DT,上海生析超声仪器有限公司),电子天平(BSA124S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司),开启式管式电阻炉(山东省龙口市先科仪器有限公司)。

1.3 基底制备

首先取一片裁剪好的泡沫镍样品用 2 mol/L 的丙酮、7% 盐酸、乙醇以及水依次清洗。然后,放置于 90 °C 真空干燥箱中 2 h。配置 1.5 mmol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、3 mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、4.5 mmol/L NH_4NO_3 以及 10% 的二甲基亚砷,共计 20 mL,溶液搅拌至澄清,将样品放置在该混合溶液中,90 °C 油浴 1 h,待反应结束取出,用去离子水和无水乙醇反复超声清洗数次。最后,将样品在 60 °C 烘箱中干燥 2 h,得到预处理后的基底。

1.4 制备 NiCo_2O_4 -泡沫镍

首先,配置 3 mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.5 mmol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.2 mmol/L CTAB 和 5.4 mmol/L 尿素,共计 20 mL,室温下,将上述溶液混合搅拌至均匀,然后转移至聚四氟乙烯内衬中(提前放置一片预处理后的泡沫镍),在 100 °C 的烘箱中,恒温反应 6 h,待反应结束,将样品取出,并利用无水乙醇和去离子水超声清洗。然后,将样品在 80 °C 的烘箱中,恒温干燥 3 h。最后,再将样品放置在管式炉中以速率 1 °C/min 升温,在 300 °C 恒温加热 2 h,待反应结束,取出

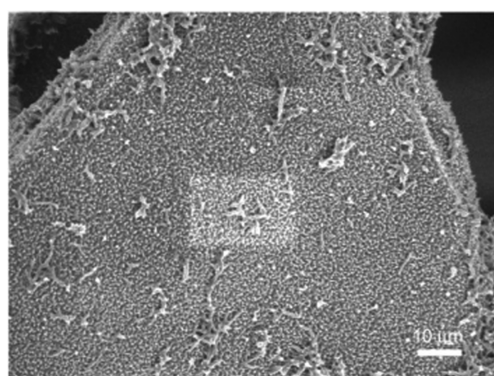
清洗、干燥后,得到最终产物。

2 结果与讨论

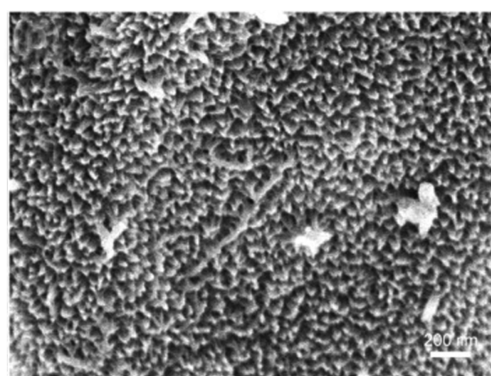
2.1 结构与形貌的表征

为了研究样品 NiCo_2O_4 -泡沫镍的形貌及结构特征,本文对其进行了 SEM 观察,由图 1 可知,泡沫镍表面均匀的生长了一层三维多孔结构的 Ni-Co 前驱物,孔径大小约为几纳米到十几纳

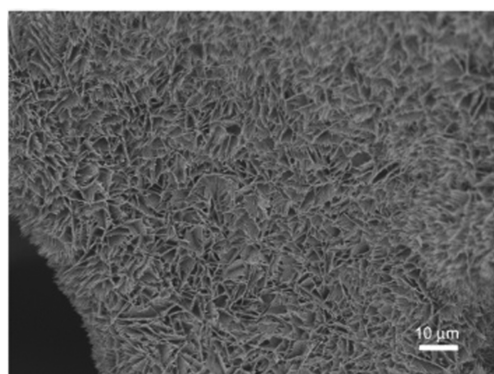
米。 NiCo_2O_4 -泡沫镍表面均匀展布了片状结构的镍钴氧化物,这些纳米片是由排列整齐的纳米棒(针)构成。由于预处理的泡沫镍表面生长有三维过孔道结构,在高压高温的反应条件下,结合产物成核和生长角度具有各向异性的特点,导致纳米针状镍钴氧化物的产生,并且相互交织,形成类似于自编织的多孔道结构。从局部放大图可估算出孔道大小约为 50~200 nm,属于超大孔道。



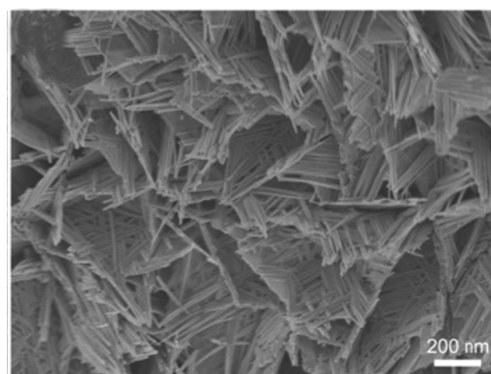
(a) 泡沫镍低倍



(b) 泡沫镍高倍



(c) NiCo_2O_4 -泡沫镍低倍



(d) NiCo_2O_4 -泡沫镍高倍

图 1 预处理后的泡沫镍和 NiCo_2O_4 -泡沫镍的 SEM 图

Fig.1 SEM images of pretreated nickel foam and NiCo_2O_4 -nickel foam

为了确认样品的物相,本文对其进行了 XRD 表征。图 2 为复合电极 NiCo_2O_4 -泡沫镍的 XRD 图谱。如图所示,在 2θ 为 31° 、 36.5° 、 59.3° 以及 65.1° 处出现 4 个特征衍射峰,与 NiCo_2O_4 的特征峰一致(JCPDS:87-0712), 44.5° 、 51.8° 和 76.4° 处特征衍射峰与泡沫镍相一致。

2.2 电化学表征

为了研究产物电容性能,本文在三电极体系下,对制得的复合电极材料 NiCo_2O_4 -泡沫镍在 2 M KOH 电解液进行了 CV (Cyclic Voltammetry, CV)、GCD (Galvanostatic Charge - Discharge, GCD) 及循环稳定性测试,如图 3~图 6 所示。

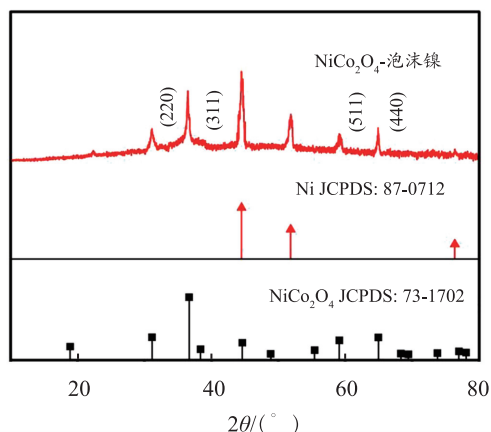
图 2 样品 NiCo_2O_4 -泡沫镍的 XRD 图谱Fig.2 XRD pattern of sample NiCo_2O_4 -nickel foam

图 3 为不同扫速下 NiCo_2O_4 -泡沫镍的循环伏安曲线图,随着扫速的增加,响应电流增大,曲线围城的形状未发生明显变化,暗示材料具有较好的倍率性能。在 0.4 ~ 0.5 V 和 0.25 ~ 0.4 V 处存在一对明显的氧化还原峰,这主要归因于在碱性环境中, $\text{M-O}/\text{M-O-OH}$ 发生的法拉第氧化还原反应,其中, M 代表 Ni/Co , 反应方程式如下^[10]:

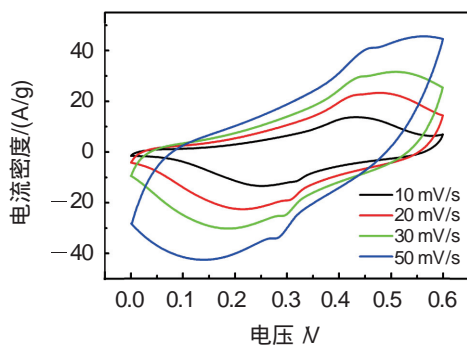
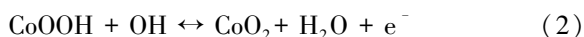
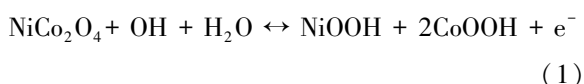
图 3 NiCo_2O_4 -泡沫镍的 CV 曲线Fig.3 CV curves of NiCo_2O_4 -nickel foam

图 4 为样品的充放电曲线,由图可知,曲线的对称性较好,这与 CV 曲线测试结果较为吻合。表明样品具有优异的库伦效率。同时,在 0.3 V 处曲线出现放电平台,这与 CV 曲线测试结果一致。

对不同电流密度下样品的电容性能进行计

算,公式如下:

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

其中, C 表示比电容, I 表示放电电流, Δt 表示放电时间, m 表示活性物质负载量,本实验中 NiCo_2O_4 的负载量为 3.25 mg/cm^2 。从图 5 分析可知,当电流密度从 1 A/g 提升至 20 A/g 时,样品的质量比电容分别是 685 F/g 、 653 F/g 、 632 F/g 、 621 F/g 、 610 F/g ,并计算得到复合电极 NiCo_2O_4 -泡沫镍的电容保持率为 89% ,表明该材料具有优异的倍率性。

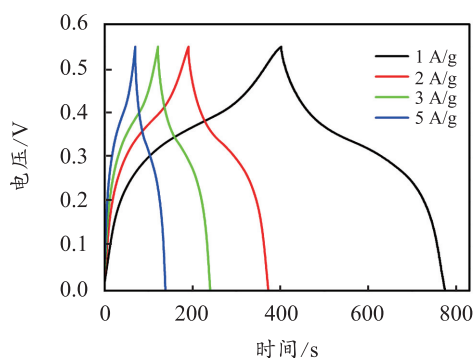
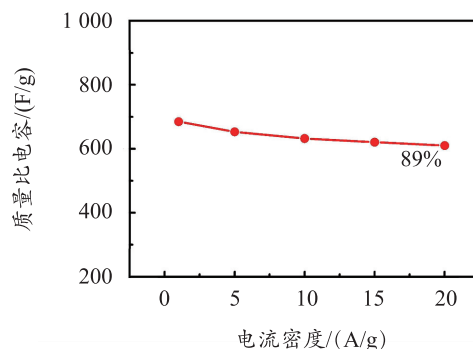
图 4 NiCo_2O_4 -泡沫镍的恒流充放电曲线Fig.4 Galvanostatic charge and discharge curve of NiCo_2O_4 -nickel foam图 5 不同电流密度下 NiCo_2O_4 -泡沫镍的倍率性能曲线Fig.5 Capacitance retention curves of NiCo_2O_4 -nickel foam at different current densities

图 6 为复合电极材料 NiCo_2O_4 -泡沫镍的循环稳定曲线。如图所示,在 0.5 A/g 的电流密度下,对样品进行 5000 圈充放电测试,该样品的初始电容保持率为 85% ,与文献^[17-18]报道的相比,表明该自编织状多孔道 NiCo_2O_4 化学结构相比现有电极材料结构更加合理,其电化学稳定性

与现有的核壳结构相近,表明本实验设计的“凉席状”自编织结构具有优异的循环稳定性。

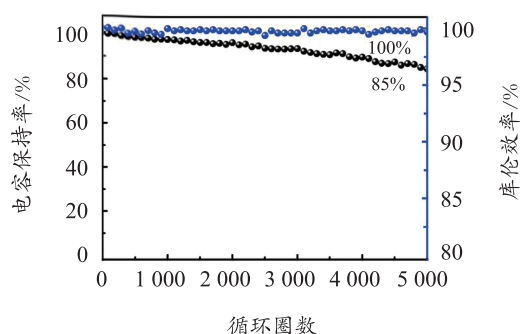


图6 NiCo_2O_4 -泡沫镍电极材料的循环稳定性曲线

Fig.6 Cycling performance curve of NiCo_2O_4 -nickel foam

3 结论

本试验通过改变基底表面结构,在泡沫镍骨架上生长具有各向异性的多孔网络结构,在制备出 NiCo_2O_4 纳米片的同时,让构筑纳米片的针状 NiCo_2O_4 相互交织,形成自编织状结构,这种结构的 NiCo_2O_4 不仅能够提供大量可供法拉第氧化还原反应的活性位点,而且自编织的超大孔道间隙有利于电解液的浸入,提高电极材料的倍率性能,同时这种垂向三维交织结构能够显著提高材料结构的稳定性。经测试,复合电极材料 NiCo_2O_4 -泡沫镍在电流密度 1 A/g 下,比电容为 685 F/g ,并且随着电流密度的增大,在电流密度 20 A/g 下,测得比电容仍为 610 F/g ,电容保持率为 89% 。

参考文献:

- [1] XIA X H, TU J P, WANG X L, et al. Mesoporous Co_3O_4 monolayer hollow-sphere array as electrochemical pseudocapacitor material [J]. Chemical Communications, 2011, 47:5786-5788.
- [2] YUAN T, JIANG Y, SUN W, et al. Ever-increasing pseudocapacitance in $\text{RGO}-\text{MnO}-\text{RGO}$ sandwich nanostructures for ultrahigh-rate lithium storage [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26:2198-2206.
- [3] LI X, LIN S Y, ZHANG M, et al. Construction of hierarchical $\text{Ni}(\text{OH})_2@ \text{CoMoO}_4$ nanoflake composite for high-performance supercapacitors [J]. Nano, 2016, 11:1650050-1650055.
- [4] KIM J S, KIM B, KIM H, et al. Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(11):1702774-1702779.
- [5] PATEL R, PARK J T, PATEL M, et al. Transition-metal-based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(1):12-29.
- [6] DUBAL D P, GOMEZ-ROMERO P, SANKAPAL B R, et al. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: an overview [J]. Nano Energy, 2015, 11:377-399.
- [7] LI Z, JI X, HAN J, et al. NiCo_2S_4 nanoparticles anchored on reduced graphene oxide sheets: in-situ synthesis and enhanced capacitive performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016(477):46-53.
- [8] SHI H, ZHAO G. Water oxidation on spinel NiCo_2O_4 nanoneedles anode: microstructures, specific surface character, and the enhanced electrocatalytic performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(45):25939-25946.
- [9] CHEN S, YANG G, JIA Y, et al. Three-dimensional $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{NiWO}_4$ core-shell nanowire arrays for high performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(3):1028-1034.
- [10] MA F X, YU L, XU C Y, et al. Self-supported formation of hierarchical NiCo_2O_4 tetragonal microtubes with enhanced electrochemical properties [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3):862-866.
- [11] AL-RUBAYE S, RAJAGOPALAN R, DOU S X, et al. Facile synthesis of a reduced graphene oxide wrapped porous NiCo_2O_4 composite with superior performance as an electrode material for supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(36):18989-18997.
- [12] LIU Y, TENG X, MI Y, et al. A new architecture design of Ni-Co LDH-based pseudocapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(46):24407-24415.
- [13] LI D, GONG Y, PAN C. Facile synthesis of hybrid CNTs/ NiCo_2S_4 composite for high performance supercapacitors [J]. Scientific reports, 2016, 6:29788.
- [14] WANG J, ZHANG Y, YE J, et al. Facile synthesis of three-dimensional NiCo_2O_4 with different morphology for supercapacitors [J]. RSC Advances, 2016, 6(74):70077-70084.
- [15] GUAN B Y, KUSHIMA A, YU L, et al. Coordination polymers derived general synthesis of multishelled m-

(下转第 53 页)

- carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 14 (162): A2476.
- [10] WANG K, CAO Y, WANG X, et al. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors[J]. *Energy*, 2016 (101): 9-15.
- [11] MA G, YANG Q, SUN K, et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor[J]. *Bioresource Technology*, 2015(197): 137-142.
- [12] CHANG B, GUO Y, LI Y, et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres; simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 18 (3): 9565-9577.
- [13] RAMIREZ-RICO J, GUTIERREZ-PARDO A, MARTINEZ-FERNANDEZ J, et al. Thermal conductivity of Fe graphitized wood derived carbon[J]. *Materials & Design*, 2016(99): 528-534.
- [14] LOTZ K, WÜTSCHER A, DÜDDER H, et al. Tuning the properties of iron-doped porous graphitic carbon synthesized by hydrothermal carbonization of cellulose and subsequent pyrolysis[J]. *ACS Omega*, 2019, 4 (2): 4448-4460.
- =====

(上接第 46 页)

- ixed metal-oxide particles for hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1605902.
- [16] LIU W, LU C, LIANG K, et al. A three dimensional vertically aligned multiwall carbon nanotube/NiCo₂O₄ core/shell structure for novel high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(14): 5100-5107.
- [17] WANG Y, LIU D, CAO K. In situ construction of porous NiCo₂O₄/Ni foam electrodes for high-performance energy storage applications[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(2): 565-570.
- [18] XUE W, WANG W, FU Y, et al. Rational synthesis of honeycomb-like NiCo₂O₄@NiMoO₄ core/shell nanofilm arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2017, 186: 34-37.