

四氧化三钴超级电容器电极材料的制备与研究

王兴磊¹, 欧阳艳¹, 罗新泽¹, 马浩亚¹, 艾斯江¹, 贾孝婷²

(1.伊犁师范学院化学与生物科学学院, 新疆伊宁835000; 2.独山子石化方辰工程公司)

摘要: 电极材料是决定电化学电容器性能的一个主要方面, 研究与开发高性能的电极材料是人们的研究重点之一。碳电极材料比电容较小; 钨等贵重金属氧化物电极材料比电容量虽然很高, 但昂贵的价格限制了其实际应用。因此价格低廉、环境友好、同样具有较高氧化还原电容的过渡金属氧化物成为目前超级电容器的研究热点之一。以硝酸钴为原料, 以柠檬酸为模板水热合成了前驱体, 200 °C 热处理后得到了四氧化三钴。循环伏安、恒流放电等电化学测试表明, 200 °C 所得四氧化三钴电极在6mol/L氢氧化钾溶液中和-0.1 ~ 0.5V(vs.SCE)电位范围内, 具有较好的循环稳定性, 单电极比电容达到442F/g。为开发高性能的超级电容器电极材料提供了参考。

超级电容器作为一种新型的储能器件, 因其无可替代的优越性, 越来越受到人们的重视, 已成为全球的研究热点。氧化钴是一种具有发展潜力的超级电容器电极材料, 其理论比电容可达3000F/g以上。

LinChuan等使用醇盐水解法制备了超细Co₂O₃

电极活性材料, 单电极比电容达到291F/g。此外CoOx和其他金属氧化物的复合也被广泛地研究。笔者以柠檬酸为模板, 以硝酸钴为原料利用水热法制备了前驱体,

200 °C 热分解制得Co₃O₄

, 研究其在6mol/LKOH溶液中和-0.1 ~ 0.5V(vs.SCE, 下同)电位范围内, 循环伏安、恒流放电等电化学电容性能。

1实验

1.1Co₃O₄的制备

按一定的比例称取硝酸钴[Co(NO₃)₃·6H₂O]、氢氧化钠、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)溶于30mL去离子水中, 室温下磁力搅拌直至溶液变为澄清。然后将混合物转入内衬聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 装填度为80%, 密封, 220 °C 恒温24h。反应完全后冷却至室温可得紫红色沉淀, 抽滤, 用去离子水、无水乙醇反复淋洗, 60 °C 真空干燥24h。将得到的粉末在200 °C 马弗炉中热处理3h得到Co₃O₄黑色粉末。

1.2材料的物理表征

采用日本MaxM18ce型X射线衍射仪进行XRD测定, 实验条件: CuK α 辐射(λ=0.151418nm), 管电压40kV, 管电流100mA, 扫描范围2θ 为10 ~ 80°, 扫描速度10(°)/min; 用德国Leo1430VP型扫描电子显微镜观察样品的形貌及颗粒大小。

1.3材料的电化学测试

Co₃O₄

粉末与乙炔黑、黏结剂聚四氟乙烯以质量比70 : 25 : 5混合成糊状, 均匀地涂在镍网上, 常温下干燥后压成面积为1cm²的电极片, 饱和甘汞电极作参比电极, 以铂电极作为辅助电极。在6mol/LKOH溶液中和-0.1 ~ 0.5V电位范围内, 研究电极的循环伏安测试和放电测试(在CHI660电化学工作站上进行)。恒流充放电测试由Arbin电池测试仪完成, 以10mA/g恒流从0 ~ 0.4V进行充放电。

2结果与讨论

2.1材料的物理表征

2.1.1材料的XRD分析

图1为200 °C 下热处理得到的Co₃O₄

的XRD谱图。由图1可知, XRD图中衍射峰在18.8, 31.1, 36.8, 44.7, 55.3, 59.2, 65.2, 78.0° 这8个位置出峰。该谱图在18.8° 处出现低角度的峰, 紧接着另一峰出现在31.1° 处, 在36.8° 处出现一较强的峰, 55.3, 78.0° 处出现的衍射

峰较弱。根据峰强度可判断,得到的产物为非晶型,非晶型的材料适用于作为超级电容器电极材料。

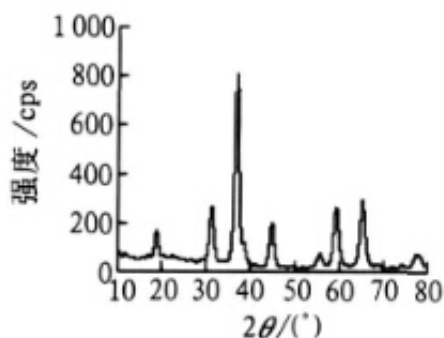


图 1 Co_3O_4 的 XRD 衍射图

2.1.2 材料的形貌分析

图2为 Co_3O_4

的SEM照片。从图2a可以看出:生成的产物中少数有类似球体结构存在,大部分为片状紧凑在一起,形成束状结构。从图2b可以看出:束状结构由若干层组成,每一层长约 $2\mu\text{m}$,宽约 $0.5\mu\text{m}$,厚度约 $0.1\mu\text{m}$ 。金属氧化物电极材料的储能机理主要是基于电极材料与电解液之间发生的包括电子传递的可逆法拉第反应,这种反应使电极产生了较高的准电容,从而达到储存能量的目的。电极材料的比表面积越大,与电解液的接触面越大,电子传递的可逆法拉第反应就越快。根据扫描电镜照片看出,这种结构可以提供较大的比表面积,有利于电解质离子的进入和迁移,同时使材料得到充分有效的利用,可以推测其具有较高的比电容。

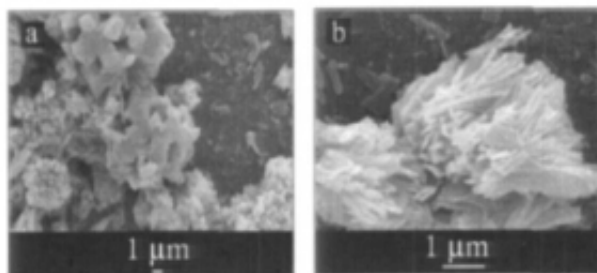


图 2 Co_3O_4 的扫描电镜照片

2.2 电化学性能表征

2.2.1 循环伏安测试

图3是 Co_3O_4

电极在不同扫描速度下的循环伏安图。由图3可见,该电极材料在 0.3V 和 0.4V 附近有一对明显的氧化峰,在 0.1V 和 0.2V 附近有一对明显的还原峰,其中,P1峰是 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 的过程,P2峰是其逆过程;P3峰是 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} 的过程,P4峰是其逆过程。氧化还

原电流较大,可判断在 200°C 下热处理得到的 Co_3O_4

电极材料在工作范围内显示了较好的电容特性。另外,根据电势对电流的响应主要依赖于电势的变化而不依赖于电流,即循环伏安曲线的电流随着扫描速率的增加而增加,这种对应关系也可以说明该材料有快速充放电特性。

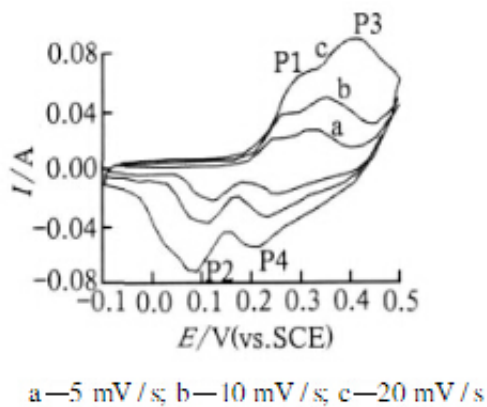
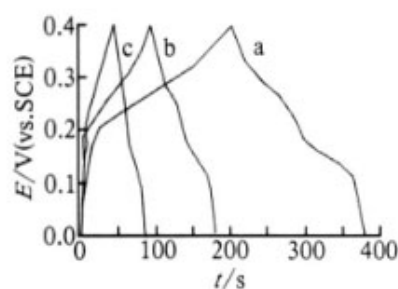


图 3 Co_3O_4 电极在不同扫速下的循环伏安图

2.2.2恒流放电测试

图4显示了 Co_3O_4

电极分别在电流密度为5, 10, 20mA/g下的充放电曲线。由图4可见, 充电曲线和放电曲线有较理想的对称性。另外, 在充放电过程中随着电流的倍增, 同一电流对应的充放电时间几乎成倍减少, 这说明了该电极材料在电解质中的反应是近似可逆的。此结果与循环伏安的结果相互印证。



a—5 mA/g; b—10 mA/g; c—20 mA/g

图 4 Co_3O_4 电极在不同电流密度下的充放电图

根据下式可以计算电极材料的质量比电容。

$$C_m = Q / (\Delta V \times m) = (I \times t) / (\Delta V \times m)$$

式中: C_m 为质量比电容, F/g ; I 为充放电电流, A ; t 为放电时间, s ; ΔV 为充放电的电压范围, V ; m 是活性物质的质量, g 。计算不同充放电电流下的质量比电容, 结果见表 1。由表 1 可知, 电流密度为 5 mA/g 时, 其比电容为 442 F/g , 随着充放电电流的增加, 比电容呈下降趋势, 这可能是由于在大的电流下, 电极材料得不到有效的利用引起的。

表 1 Co_3O_4 电极在不同充放电电流下的比电容

电流密度 / ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	比电容 / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	电流密度 / ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	比电容 / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
20	420	5	442
10	430		

图 5 是经 200°C 热处理得到的 Co_3O_4 电极放电比电容与循环次数的关系, 充放电电流密度为 10 mA/g 。由图 5 可见, 随着循环次数的增加, 电极材料的衰减主要集中在前 300 次, 随后衰减趋于平缓。该物质经过 500 次循环后其比电容仍保持在 96% 以上, 700 次循环后比电容保持在 94%, 这表明制备的 Co_3O_4 有较好的循环性能。

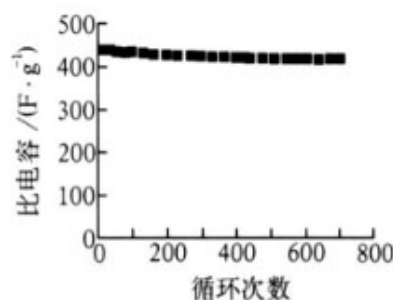


图 5 Co_3O_4 电极比电容与循环次数的关系

3结论

以柠檬酸为模板，采用水热法制备了前驱体，经200℃热处理后所得Co₃O₄电极材料的循环性能较好。充放电电流密度为5mA/g时，单电极比电容达442F/g。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95988.html>