

均匀沉淀法制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及其超电容特性

叶向果¹ 张校刚^{*2} 王兴磊¹ 罗建民¹ 米红宇¹

(¹ 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

(² 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 以氯化钴为原料、氨水(28wt%)为沉淀剂采用均匀沉淀法成功地合成了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)测试表明,表面活性剂 Tween-80 的加入使所制备的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 呈现出类似花朵的形貌;循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗和循环寿命等电化学测试表明,该材料的电化学性能也得到一定的提高,其单电极比电容可达到 $370 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$; 均匀沉淀法; 超级电容器

中图分类号: O614.81+2; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1729-04

Preparation and Electrochemical Capacitance of $\text{Co}(\text{OH})_2$

YE Xiang-Guo¹ ZHANG Xiao-Gang^{*2} WANG Xing-Lei¹ LUO Jian-Min¹ MI Hong-Yu¹

(¹Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi, 830046)

(²College of Material Science & Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016)

Abstract: $\text{Co}(\text{OH})_2$ particles were prepared with CoCl_2 as the raw material and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28wt%) as the precipitation agent by homogeneous precipitation method. The flower like $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ obtained by the addition of surfactant Tween-80 was characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical tests show that this material has a better capacity, and its specific capacitance as single electrode is up to $370 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$; homogeneous precipitation; supercapacitor

电化学电容器也称超级电容器,是一类介于传统电容器和电池之间的新型储能器件。与传统电容器相比,电化学电容器具有高的功率密度,优良的可逆性和循环寿命长等优点;与电池相比,具有更高的比功率、充放时间短、放电效率高等优点。因此它通常被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,也可作为燃料电池的启动电源,以及移动通讯和计算机的备用电源等^[1-3]。

目前,在电化学电容器的研究中,许多工作都是围绕开发具有较高比容量的电活性材料展开的。活性炭等电极材料虽然性能稳定、价格便宜,但其内阻较大,不适合在大电流情况下工作^[4];Ru 和 Ir 等贵

重金属氧化物^[5,6]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。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为超级电容器活性材料引起人们关注,张密林等^[7]采用沉淀转化法制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 比电容仅有 $92 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$;而原长洲等^[8]利用软模板制备的多孔 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 比电容有 $320 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本文以氯化钴为原料、氨水为沉淀剂采用均匀沉淀法成功地制备了纯 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$,并进一步探讨了表面活性剂 Tween-80 对其形貌和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试 剂

本实验所用的 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (天津市化学试剂三

收稿日期:2007-06-18。收修改稿日期:2007-08-13。

国家自然科学基金(No.20403014)和江苏省自然科学基金(BK2006196)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者:叶向果,女,24岁,硕士生;研究方向:电化学电容器。

厂)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (西安化学试剂厂)为分析纯试剂, Tween-80(上海化学试剂采购供应站)为化学纯试剂, 所用水为去离子水。

1.2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的制备

准确称取 0.02 mol 氯化钴 $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 配制浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液 2 份, 然后在室温下分别滴加一定量的浓氨水(28wt%), 立即产生蓝色沉淀。静置一段时间后, 往其中一份混合溶液中滴加一定量的去离子水(A)、另一份加去离子水+Tween-80(B), 恒温 70°C 磁力搅拌 1 h 得到绿色沉淀。抽滤, 用去离子水、无水乙醇反复淋洗, 50°C 下真空干燥 24 h, 最后得到 2 种 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 绿色粉末: 样品-A(无表面活性剂 Tween-80)、样品-B(加表面活性剂 Tween-80)。

1.3 材料的物理表征

采用日本 Mac M18^{ce} 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定, 实验条件: Cu Ni-filter $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.151418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 用德国 Leo1430VP 型扫描电子显微镜观察样品的形貌及颗粒大小。

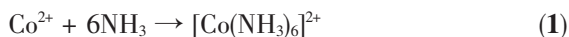
1.4 材料的电化学测试

将所制得的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末与乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)以质量比 70:25:5 相混合和成糊状, 均匀地涂在镍网上, 常温下干燥后压成面积为 1 cm^2 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 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中和 $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$ 电位范围内, 研究电极的循环伏安测试在 CHI660 电化学工作站上进行。在电化学综合测试仪上进行交流阻抗测试; 恒流充放电测试由 Arbin 电池测试仪上完成, 以 5 mA 恒流从 $-1.50 \sim 0.45 \text{ V}$ 进行充放电。

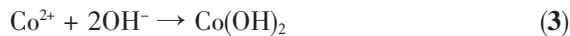
2 结果与讨论

2.1 反应机理

本文选用浓氨水(28wt%)($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为沉淀剂, 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为原料。首先形成的蓝色复合物为氯化六氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 发生如(1)式的反应:



当向该混合溶液加水稀释并恒温加热时, 由于氨水的不稳定性, 氨气挥发, 溶液中的 NH_4^+ 浓度降低, 而自由的 Co^{2+} 不断增多, 当 Co^{2+} 的浓度达到某一值时, 将会沉淀出绿色 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 这一过程中将发生如(2)和(3)式的反应^[9]。



2.2 材料的物理表征

2.2.1 材料的 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图。通过与标准 PDF 卡对照可知, 2 种样品的衍射峰位一致, 所有衍射峰与 PDF 卡号 30-443 的六方晶相 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的衍射数据基本一致, 并且无明显杂峰, 表明该样品为纯的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$; 而且该图在 $2\theta=12.22^\circ$ 处出现低角度的峰, 紧接着另一峰出现在 24.74° 处, 在 32.76° 处出现宽峰, 较高的角度一边出现不对称现象, 表明该物质具有层状结构^[10]。

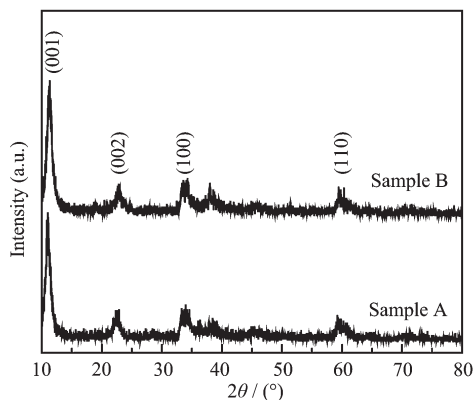


图 1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Co}(\text{OH})_2$

2.2.2 材料的形貌分析

图 2 分别为样品 A 和样品 B 的 SEM 照片。由图可知, 样品 A 为凌乱的片状结构; 当添加表面活性剂 Tween-80 后, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 形貌类似花朵, 大小较为均匀, 直径约为 $1.5 \mu\text{m}$ 。从图中还可以发现, 这些花朵是由许多均匀的纳米片堆积而成, 纳米片的厚度约为 50 nm 。样品 B 所拥有的这种疏松多孔的结构使其具有较高的比表面积, 因而在电化学测试中有利于电解质离子进入, 有利于反应产生的 H^+ 和 OH^-

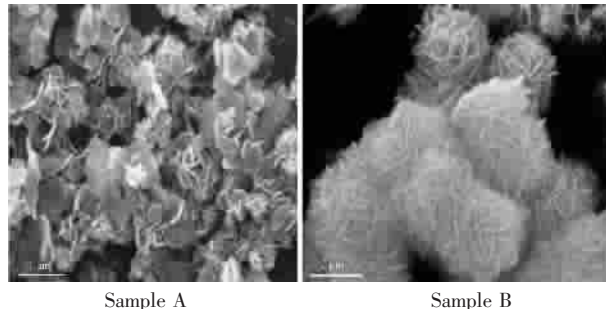


图 2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒的 SEM 图

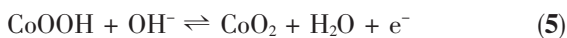
Fig.2 SEM images of $\text{Co}(\text{OH})_2$

能够及时迁移,材料得以充分利用,使其比电容得到提高。同时,也有利于双电层电容的形成。

2.3 电化学性能表征

2.3.1 循环伏安测试

图 3(1)为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线,工作电位范围为 $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs SCE),扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电活性物质的量为 6 mg 。由图可知,两电极表现出的电容特性是由 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 发生氧化还原反应而引起的法拉第准电容^[1];同时,电极在工作电压范围内显示出具有较好的电容特性,有两对氧化还原峰,发生如(4)、(5)所示反应:



其中,P1 氧化峰相应于 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ 氧化为 $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ 的过程,而 P2 还原峰相应于其逆过程;P3 氧化峰相应于 $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ 氧化为 $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 的过程,而 P4 还原峰相应于其逆过程,说明电极具有良好的可逆性,并且样品 B 电极在工作范围内显示了具有较好的电容特性,氧化还原电流比样品 A 电极大略 2.5 mA ,其原因可能是样品 B 所具有的特殊的花朵结构使其拥有更好的电化学性能。图 3(2)为样品 B 电极

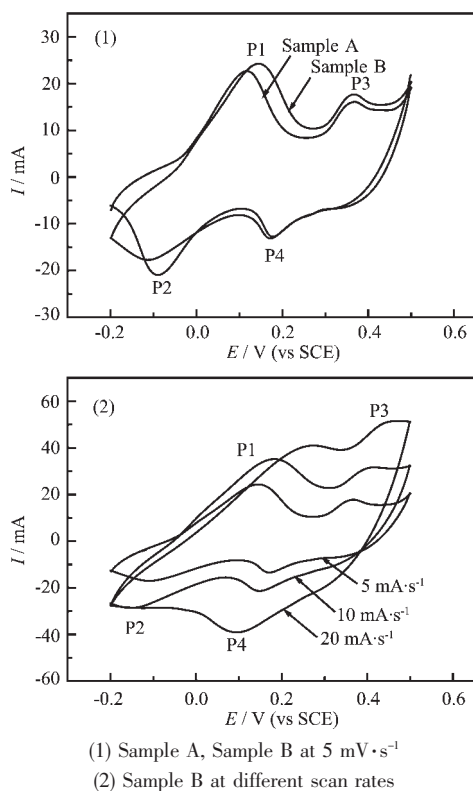


图 3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的循环伏安图
Fig.3 CV curves of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode

在不同扫描速率下的循环伏安曲线,我们发现随着扫描速度的增加,对应的电流也成倍增大,这也从另一方面反映出该电极良好的可逆性。

2.3.2 恒电流放电测试

图 4 所示为 2 种 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在 5 mA 电流时的恒流充放电曲线图。其单电极质量比电容 C_p 可用下式表示:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta U \times \Delta m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta U \times \Delta m} \quad (6)$$

式中: Q 电量, C ; ΔU 放电电压范围, V ; Δt 放电时间, s ; I 充放电电流, A ; Δm 电极材料用量, g 。

根据公式计算得出样品 A 和样品 B 的质量比电容分别为 $333 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,表面活性剂 Tween-80 使得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 比电容得到一定的提高。

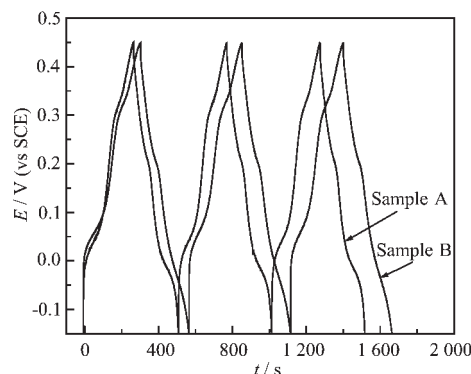


图 4 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在 5 mA 电流下的恒流充放电图
Fig.4 Galvanostatic charge-discharge curves of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode at 5 mA

2.3.3 交流阻抗测试

两种 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在开路时的交流阻抗图都由高频区的半圆和低频区的直线构成(图 5)。高频区反映出电阻主要是由电解液的离子电阻、活性物质的

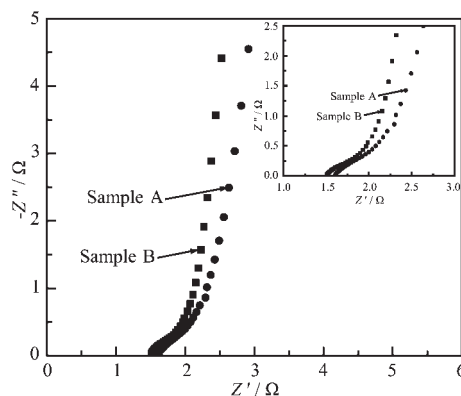


图 5 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的交流阻抗图
Fig.5 Impedance plot of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode

内部电阻和活性材料与电流集流体的界面电阻构成。在高频区,样品 B 电极的阻抗半圆小于样品 A 电极,表明前者的电化学传荷电阻较小,并且样品 B 电极在低频区的直线更接近与实轴垂直,表现出较纯的电容性能。从放大图中我们可以根据阻抗曲线与实轴的交点估算出样品 A 和样品 B 电极的内阻分别为 $1.6\ \Omega$ 、 $1.5\ \Omega$ 。由此说明 Tween-80 的加入提高了材料的导电性,使其具有更好的电化学性能。

2.3.4 循环寿命测试

图 6 为样品 B 电极在 5 mA 电流下的充放电循环寿命曲线。在前 100 次充放电阶段,电极的比电容随循环次数的增加而增加,这可能是由于在充放电初期, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的活性没有被完全激活;随着氧化还原反应重复进行,其活性逐渐提高,因而其比电容略有增加。随着循环充放电次数的继续增加,电极的比电容呈现出衰减的趋势。但是从图中我们可以发现,经 500 次循环后,其比电容仍保持在 93% 以上,表明该材料电容衰减较小,具有良好的电化学稳定性。

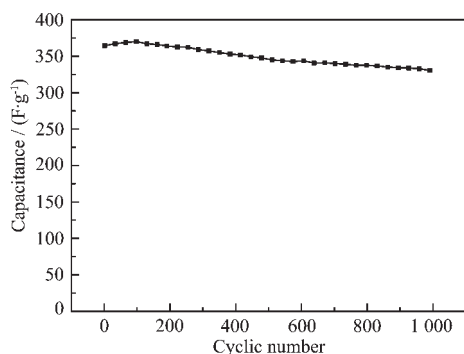


图 6 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的循环寿命图

Fig.6 Cycle-life plot of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode

3 结 论

采用均匀沉淀法成功地制备了两种不同形貌的 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 。通过 XRD、SEM、循环伏安、恒电流充放电、循环寿命测试得出,当添加表面活性剂 Tween-80 后, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 呈现出类似花朵形貌,并且在 5 mA 电流时的比容量达到 $370\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电极阻抗较小,稳定性较好,经过 500 次循环后,其比电容仍保持在 93% 以上,显示出更好的电化学性能。

参考文献:

- [1] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(6):1539~1548
- [2] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(1):L6~L8
- [3] NAN Jun-Min (南俊明), YANG Yong (杨 勇), LIN Zu-Geng (林祖赓). *Dianyuan Jishu (Chinese J. Power Sources)*, **1996**, **20**(4):152~156
- [4] Peter J M, George L P, Sarki M K, et al. *J. Power Sources*, **2000**, **91**(1):68~76
- [5] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(8):2699~2703
- [6] WANG Xiao-Feng (王晓峰), WANG Da-Zhi (王大志), LIANG Ji (梁 吉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(4):371~376
- [7] ZHANG Mi-Lin (张密林), LIU Zhi-Xiang (刘志祥). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(5):513~517
- [8] YUAN Chang-Zhou (袁长洲), ZHANG Xiao-Gang (张校刚), GAO Bo (高 博). *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **2006**, **23**(4):456~458
- [9] Guan X Y, Deng J C. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(3):621~625
- [10] Liu X M, Zhang Y H, Zhang X G, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**(19):3137~3141
- [11] Liang Y Y, Cao L, Kong L B, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **136**(1):197~200