• 研究论文 •

泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的电化学电容性能

徐 暘^{a,b} 刘新伟^a 翟婧如^a 陈书礼^a
曹殿学^a 王贵领^{*,a}

(^a 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

(^b 黑龙江中医药大学药学院 哈尔滨 150040)

摘要 以无模板法制备了泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极, 利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观测了纳米线的表面形貌, 利用 X 射线衍射(XRD)分析了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的结构, 通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试了电极的电化学电容性能. 结果表明: $\text{Co}(\text{OH})_2$ 呈线状生长, 其直径约为 300 nm, 长度约为 8~10 μm , 密集地生长在泡沫镍骨架上. 电流密度为 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时电极的放电比容量高达 677 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次后比容量仍保持在 574 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电化学阻抗测试其电荷传递电阻仅为 0.23 Ω , 500 次循环后电荷传递电阻仅增加 0.03 Ω .

关键词 无模板法; $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线; 泡沫镍; 形貌; 电化学电容器

Electrochemical Capacitance of Ni Foam Supported $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nanowires

Xu, Yang^{a,b} Liu, Xinwei^a Zhai, Jingru^a Chen, Shuli^a
Cao, Dianxue^a Wang, Guiling^{*,a}

(^a College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(^b College of Pharmacy, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040)

Abstract The electrode of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires freely standing on nickel foam was prepared via template-free growth method. Its morphology was examined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM), the phase structure of $\text{Co}(\text{OH})_2$ was analyzed by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), and the electrochemical capacitance of the electrode was investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge test and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires grow on and densely cover the nickel foam substrate. The $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires have diameters around 300 nm and lengths up to around 8~10 μm . The $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires display a specific capacitance of 677 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ and remain to be 574 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ after 500 charge-discharge cycles. Electrochemical impedance spectroscopy measurement shows that the charge transfer resistance is only 0.23 Ω and increased only by 0.03 Ω after 500 cycles.

Keywords template-free growth method; $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowire; nickel foam; morphology; electrochemical capacitor

电化学电容器是一种高效的储能元件, 具有功率 高、充放电快、循环寿命长和环境友好等优点, 若将高

* E-mail: wangguiling@hrbeu.edu.cn

Received October 9, 2011; revised November 3, 2011; accepted November 9, 2011.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20973048).

国家自然科学基金(No. 20973048)资助项目.

能电池或燃料电池与电化学电容器相结合, 则可获得兼具高比功率、高比能量和长工作寿命的动力系统^[1~4]. 此外, 电化学电容器还在移动通讯、信息技术、消费电子、航空航天和国防科技等领域具有重要和广阔的应用前景^[5~7]. 人们对电化学电容器电极材料的研究主要集中在多孔炭材料、导电聚合物材料及金属氧化物材料三大类^[8~10], 金属氧化物电极材料是通过在电极表面或体相中的二维或准二维空间, 发生可逆的氧化还原反应, 产生与电极充电电位有关的电容量, 其中 RuO_2 电极具有良好的导电性和高的比容量, 但价格昂贵, 限制了它的应用, 为此人们积极寻找用廉价的过渡金属氧化物及其它化合物材料来替代 RuO_2 方法. 过渡金属氧化物电极的制备, 通常是先合成具有不同结构、粒径和形貌的过渡金属氧化物, 再将过渡金属氧化物与导电剂和粘结剂混合, 然后压制到导电载体上, 获得电化学电容器的电极^[11~18]. 采用上述方法制备电极, 一方面由于活性物质颗粒之间的界面电阻和活性物质与集流体之间的接触电阻大, 需用导电剂和粘结剂混合压制电极, 导致活性物质的利用率低. 另一方面由于压制的电极与电解液的接触面积小, 在大电流放电时液相传质很容易成为电极反应的控制步骤. 本研究组^[19~23]在泡沫镍上直接生长了具有一维介孔结构的过渡金属氧化物纳米线阵列, 表现出突出的电化学性能. 本工作以具有三维立体网状结构的泡沫镍集流体为电极基体, 通过无模板法在其骨架上直接生长出 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线, 构成具有传质性能好、表面积大、活性高等优点的电化学电容器电极材料, 并通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等方法研究了其电化学电容性能.

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、氨水、 NH_4NO_3 和 NaOH 等试剂均为分析纯, 泡沫镍规格 $320 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 所有的溶液都用三次蒸馏水配置. 用 JSM-6480A 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 JEOL)和 FEI Teccai G2 S-Twin 型 TEM (荷兰)观察催化剂的微观结构. 用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku TTR III)分析表征催化剂的物相, 其中 $\text{Cu K}\alpha$ 射线的波长为 0.15418 nm , 采用石墨单色器, 扫描速度 $5 (^\circ)/\text{min}$, 阶宽 $0.02^\circ (2\theta)$. 以 VMP3/Z 电化学工作站(法国 Bio-Logi)测试循环伏安曲线和电化学阻抗谱, 交流阻抗测量频率范围为 $0.01 \text{ Hz}\sim 100 \text{ kHz}$, 交流信号幅值为 $\pm 5 \text{ mV}$, 在开路电位下测试. 以 BK-6016AR/2 可充电电池性能检测设备(广州蓝奇)测试恒流充放电性能.

1.2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的制备

分别称取 $15 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $5 \text{ mmol NH}_4\text{NO}_3$, 将其充分溶解在 35 mL 的去离子水中, 待溶解完全后缓慢加入 22.5 mL 质量分数为 30% 的氨水溶液, 强烈搅拌 10 min , 然后将该混合溶液转移到有盖的培养皿中. 将泡沫镍基体以丙酮清洗, 在 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ 中刻蚀 4 h 后^[22]放入上述混合溶液中, 在 90°C 下加热 6 h , 取出泡沫镍晾干, 即得负载在泡沫镍上的约 10 mg 的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极.

1.3 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系, 工作电极为 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$ 的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极(平面几何面积 1 cm^2 , 以此计算电流密度), 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液, 测量前通高纯 N_2 20 min 以除去溶解的氧, 测量时溶液上方通 N_2 保护. 利用恒流充放电曲线按式 Eq. 1 计算比容量.

$$C_m = \frac{it_d}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中 C_m 为比电容, i 为放电电流(mA), t_d 为放电时间(s), ΔV 为放电电压降(V), m 为电极上活性物质的质量(mg).

2 结果与讨论

2.1 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的制备与表征

图 1 为制得的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的 XRD 图. 图 1 的 44.5° , 51.8° 和 76.3° 处是泡沫镍基体金属镍的衍射峰, 19.0° , 32.5° , 37.9° , 51.4° , 57.9° 和 61.5° 等处的衍射峰与 JCPDS-30-0443 的标准峰一致, 证明所得产物主要为 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, 此外在 31.2° , 36.8° 和 65.2° 等处还有 Co_3O_4 (JCPDS-20-0871) 的杂峰, 说明产物中还含有少量的 Co_3O_4 杂质, 这是由于空气中存在的氧气将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 氧化的结果^[22]. 图 2 为泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的 SEM 和 TEM 照片. 从图 2a 的 SEM 图中可以清晰看到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 呈线状生长在泡沫镍的骨架上, 均匀、密集的覆盖了泡沫镍的所有骨架, 又由于泡沫镍具有三维开放网络结构, 使得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极具有大的比表面. 从图 2b 的 SEM 图可见, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的直径在 300 nm 左右, 长度约为 $8\sim 10 \mu\text{m}$, 且直径和长度均匀. 从图 2c 的 TEM 图可见, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线由 5 nm 左右的小纳米颗粒组成, 小颗粒之间有小空隙.

图1 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的 XRD 衍射图

Figure 1 XRD pattern of Ni foam supported $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires

图2 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的 SEM 和 TEM 图

Figure 2 SEM images of the Ni foam supported $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires

(a) SEM $\times 1000$; (b) SEM $\times 8000$; (c) TEM

2.2 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的电化学电容性能

图3为泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线。由图3可见, 循环伏安曲线未呈现规则的矩形特征, 表明泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电容主要为法拉第准电容, 而非纯双电层电容。在工作电位范围内, 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线的循环伏安出现两对氧化还原峰, 氧化峰可归属为 $\text{Co}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Co}(\text{III})$ 并进一步氧化为 $\text{Co}(\text{IV})$ 。 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{IV})/\text{Co}(\text{III})$ 对应的氧化还原过程可分别用 Eq. 2 和 Eq. 3 表示。随扫速增加, 氧化和还原峰的峰值电位分别发生正移和负移, 表明电极反应的准可逆性。

图3 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在不同扫速下的循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic voltammograms of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires electrode at various scan rates

Scan rates/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 30

图4为泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的首次和第二次充放电曲线。充放电过程中, 电压与时间不呈直线关系, 而是存在类似于电池充放电时的平台, 表明电容主要来源于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的氧化还原反应。放电曲线在 $0.05 \sim 0.14 \text{ V}$ 及 $0.16 \sim 0.25 \text{ V}$ 的范围内分别表现出不同的斜率, 表明其对应不同的电极反应过程。低电位和高电位区间分别对应 Eqs. 2, 3 两个电化学反应过程, 与循环伏安测试得出的结果一致。

图5为泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在不同电流密度下的放电曲线, 由放电曲线按 Eq. 1 可计算得到放电电流密度为 5, 10, 20, 30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电极比电容分别为 678, 677, 564, 512 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yuan 等^[24]按传统方法先合

图4 沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时首次和第二次充放电曲线

Figure 4 The first and second charge/discharge curves of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires electrode at a galvanostatic current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

成纳米 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 活性物质与导电剂和粘结剂混合再压制到导电载体上, 在 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电极比电容为 $325 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 而本工作泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在相同条件下的比电容为 $677 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是前者的 2.1 倍. 泡沫镍载线状 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极表现出较高比容量与其特殊的结构有关, 从图 2 的 SEM 和 TEM 分析可知, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线之间具有一定的空隙, 组成纳米线的纳米颗粒之间也具有一定的空隙, 泡沫镍集流体具有三维开放网络结构, 因而电极具有大的活性面积; 空隙以及泡沫镍骨架的三维立体开放网络结构有利于电解质与电活性物质的充分接触, 电解液可以渗透到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线内部, 因此, 活性物质的利用率高. 从图 5 还可发现, 比电容随放电电流增大而下降, 这可能是由于大电流放电时, 电极内阻导致的电势降较大和电活性物质法拉第反应不充分的原因.

图5 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极在不同电流密度下的放电曲线

Figure 5 Discharge curves of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires electrode at various current densities

图 6 是泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极放电比容量和充放电效率随循环次数的变化关系. 充放电测试的电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 经过 500 次充放电循环后, 电极的放电比电容由 $677 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $574 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 300 次充放电循环后比电容基本保持不变, 表明电极具有较好的循环稳定性. 充放电效率随循环次数的变化不大, 基本保持在 96%~99% 范围内.

图6 放电比容量和充放电效率随循环次数的变化关系(充放电测试电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Figure 6 Dependences of the discharge specific capacitance and the columbic efficiency on the charge/discharge cycle numbers. The charge/discharge current density is $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 7 是泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极 500 次循环前后的电化学阻抗谱. 从图 7 可以看到, 体系的欧姆电阻为 0.90Ω , 在不加任何导电剂的情况下仍小于按传统方法制备的纳米 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的 1.29Ω . 500 次循环后电极的电极反应电阻为 0.23Ω , 比循环前仅增大 0.03Ω , 而按传统方法制备的纳米 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的反应电阻为 0.40Ω ^[24], 这与 SEM 分析及其高的比容量的结果相吻合. 同

图7 泡沫镍载线状 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极 500 次循环前后的电化学阻抗谱

Figure 7 Electrochemical impedance spectra of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires electrode before and after 500 charge/discharge cycling

时低频区为接近于 80° 左右的直线, 呈现明显的容抗特性. 500 次循环前后的电化学阻抗谱变化不大, 这表明电极具有良好的循环性能.

3 结论

(1) 以无模板法制备了泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极, 产物中还含有少量的 Co_3O_4 杂质, 这是由于空气中存在的氧气将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 氧化的结果. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 呈线状生长, 其直径约为 300 nm, 长度约为 $8\sim 10\ \mu\text{m}$, 密集地生长在泡沫镍骨架上.

(2) 电流密度为 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 泡沫镍载 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米线电极的放电比容量达 $677\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次后比容量仍保持在 $574\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电化学阻抗测试其电荷传递电阻仅为 $0.23\ \Omega$, 500 次循环后电荷传递电阻仅增加 $0.03\ \Omega$.

References

- Burke, A. *J. Power Sources* **2000**, *91*, 37.
- Kotz, R.; Carlen, M. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2483.
- Wang, G. L.; Zhang, W. C.; Cao, D. X.; Liu, J. C.; Wang, X. Y.; Zhang, S.; Sun, K. N. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 2166.
- Wang, G.-L.; Zhao, H.; Huo, L.-H.; Gao, S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1411 (in Chinese).
(王贵领, 赵辉, 霍丽华, 高山, 化学学报, **2008**, *66*, 1411.)
- Yu, Z. H.; Donald, Z.; Anima, B. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2351.
- Burke, A. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1083.
- Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4889.
- Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- Yang, M. M.; Cheng, B.; Song, H. H.; Chen, X. H. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 702.
- Sharma, R. K.; Rastogi, A. C. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 268.
- Hu, Z. A.; Mo, L. P.; Feng, X. J.; Shi, J.; W, Y. X.; Xie, Y. L. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 53.
- Yuan, C. Z.; Gao, B.; Su, L.; Zhang, X. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 545.
- Ren, Y.; Gao, L. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3560.
- Chen, Z.-D.; Gao, L.; Cao, J.-Y.; Wang, W.-C.; Xu, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 503 (in Chinese).
(陈智栋, 高兰, 曹剑瑜, 王文昌, 许娟, 化学学报, **2011**, *69*, 503.)
- Su, Y.-F.; Wu, F.; Bao, L.-Y.; Xu, B.; Chen, S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 591 (in Chinese).
(苏岳锋, 吴锋, 包丽颖, 徐斌, 陈实, 化学学报, **2008**, *66*, 591.)
- Xing, W.; Li, L.; Yan, Z.-F.; Lu, G.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1775 (in Chinese).
(邢伟, 李丽, 阎子峰, Lu, Gao-Qing, 化学学报, **2005**, *63*, 1775.)
- Jia, W.; Xu, M.-W.; Lei, C.; Bao, S.-J.; Jia, D.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1773 (in Chinese).
(贾巍, 徐茂文, 雷超, 包淑娟, 贾殿赠, 化学学报, **2011**, *69*, 1773.)
- Wen, Z.-B.; Liu, Y.-F.; Hu, Z.-H.; Wu, Y.-P.; Liu, A.-F.; Wang, C.-C.; Xu, X. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1473 (in Chinese).
(温祖标, 刘亚菲, 胡中华, 吴宇平, 刘爱芳, 王晨晨, 徐鑫, 化学学报, **2010**, *68*, 1473.)
- Lei, T.; Tian, Y. M.; Wang, G. L.; Yin, J. L.; Gao, Y. Y.; Wen, Q.; Cao, D. X. *Fuel Cells* **2011**, *11*, 431.
- Wang, G. L.; Huang, J. C.; Chen, S. L.; Gao, Y. Y.; Cao, D. X. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5756.
- Gao, Y. Y.; Chen, S. L.; Cao, D. X.; Wang, G. L.; Yin, J. L. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1757.
- Wang, G. L.; Cao, D. X.; Yin, C. L.; Gao, Y. Y.; Yin, J. L.; Cheng, L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5112.
- Wang, Y.; Cao, D. X.; Wang, G. L.; Wang, S. S.; Wen, J. Y.; Yin, J. L. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8285.
- Yuan, C. Z.; Hou, L. R.; Shen, L. F.; Li, D. K.; Zhang, F.; Fan, C. G.; Li, J. M.; Zhang, X. G. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 115.

(A1110012 Zhao, C.)