

水热处理对 Co-Al 双氢氧化物电容性能的影响

刘献明 张校刚*

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

摘 要 采用化学共沉淀法制备了 Co-Al 双氢氧化物, XRD 测试表明, 产物为层状结构, 属于六方晶系, 部分产物经水热处理后晶化程度增加。电化学测试表明, 这 2 种 Co-Al 双氢氧化物作为电极材料皆具有典型的电容性能, Co-Al 双氢氧化物单电极比容量达到 400 F/g。经水热处理后单电极比容量提高了 15%, 达 460 F/g。电极内阻仅有数十毫欧姆。200 次循环后水热处理的电极比容量衰减很小。

关键词 Co-Al 双氢氧化物, 超级电容器, 水热法, 比容量

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)06-0524-04

电化学电容器又称为超级电容器, 是一类介于传统电容器与电池之间的新型储能器件, 具有高功率密度, 优良的可逆性和循环使用寿命长等优点。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。活性炭等材料性能稳定, 价格便宜, 但电极内阻较大, 不适合在大电流下工作^[4]; Ru 和 Ir 的氧化物用作超级电容器电极材料, 比容量很高, 性能优越, 但价格昂贵, 实际应用受到了限制^[5]。因此, 寻找价格低廉、资源丰富和电容性能好的电极材料成为电化学电容器研究的焦点。NiO_x, MnO₂和 CoO_x具有以上优点, 有望成为超级电容器的替代材料^[1]。CoO_x作为超级电容器的替代材料已有报道, 比容量小于 200 F/g, 而且制备方法复杂^[6]。掺杂 Al 有利于提高电活性物质的电化学性能, 在电池研究中已得到了证实^[7~9], 而用于超级电容器的研究还未见报道。本文采用化学共沉淀法, 制得层状结构的 Co-Al 双氢氧化物。取部分该物质进行水热处理, 得到晶化程度更高的 Co-Al 双氢氧化物。分别研究了它们在 6 mol/L KOH 溶液中的循环伏安、放电和交流阻抗等性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用的 Co(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·7H₂O、NaOH 和 Na₂CO₃均为分析纯。

D/M ax-2400 型 X 射线衍射仪(日本理学公司), 测试条件: 辐射源为 CuKα, λ=0.154 18 nm; CHI660 电化学工作站(美国 CH 公司); BT2042 型电池测试仪(美国 Arbin 公司)。

1.2 Co-Al 双氢氧化物的制备和表征

按 $n(\text{Co}):n(\text{Al})=2:1$ 称取 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·7H₂O 溶于去离子水中, 配制成浓度分别为 0.2 和 0.1 mol/L 的混合溶液。该混合液缓慢地滴入到 2 mol/L NaOH 和 2 mol/L Na₂CO₃相混合的碱液中, 温度控制在 40 ℃, 共沉淀 1 h 后, 在恒温 70 ℃下强烈搅拌 48 h, 离心分离, 用去离子水洗去硝酸盐等可溶物, 在 70 ℃空气中干燥 8 h 得到粉红色粉末。取该粉末 1 g 加入到 30 mL 去离子水的反应釜中, 于 130 ℃保温 16 h, 过滤, 干燥, 得到水热处理产物。对 2 种样品进行 XRD 测试, 扫描范围 2θ 为 10°~70°。

1.3 材料的电化学测试

将未水热处理和处理的 Co-Al 双氢氧化物各与乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比为 70:25:5 相混合,

和成糊状, 均匀地涂到镍网上。常温干燥后压成面积为 1 cm^2 的电极作研究电极, 铂电极作辅助电极, Hg/HgO 作参比电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液组成三电极体系。在电位范围 $-0.15\sim 0.6\text{ V}$ (vs. Hg/HgO) 对研究电极进行循环伏安测试, 扫速为 0.5 mV/s 。在 0.3 V (vs. Hg/HgO) 进行交流阻抗测试。并采用恒流充放电技术检测电极的放电行为和循环性能。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理化学结构

水热处理前后的 Co-Al 双氢氧化物 XRD 谱图分别如图 1a 和图 1b 所示。通过与标准 JCPDS 卡对照, 可得知所得样品为 $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3^{2-}]_{x/2}\cdot z[\text{H}_2\text{O}]_z$ ($x=0.33$)。由图可知, 2 种双氢氧化物的 XRD 谱图在 11.12° 处出现低角度的峰, 紧接着 2 个峰出现在 20.48° 和 22.36° 处; 另外, 在 35.7° 和 39.6° 处出现宽峰, 较高的角度一边出现不对称现象, 表明该 2 种物质具有层状结构, 属于六方晶系。而后的峰强高于前者, 并出现宽化现象, 说明水热处理得到的 Co-Al 双氢氧化物晶化程度更好, 粒径更小。

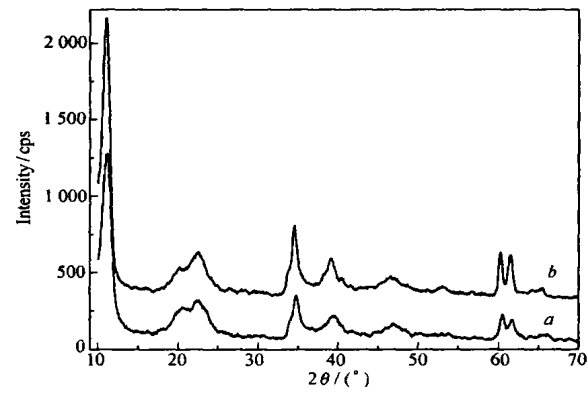


图 1 CoAl 双氢氧化物的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of CoAl LDHs
a. untreated;
b. hydrothermally treated

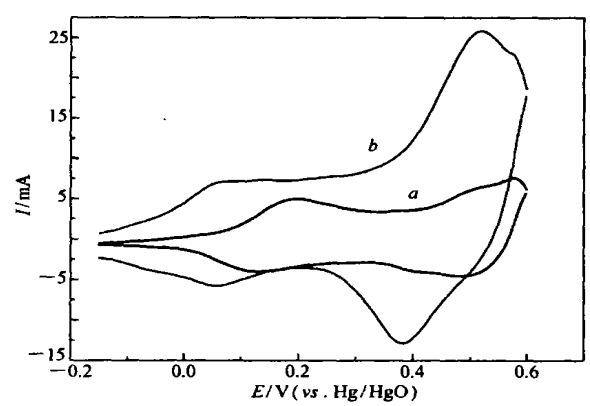
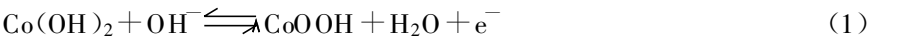


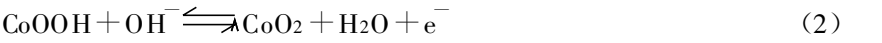
图 2 CoAl 双氢氧化物电极的循环伏安图
Fig. 2 Cyclic voltammograms of CoAl LDHs electrodes
a. untreated; b. hydrothermally treated
scan range: $-0.15\sim 0.6\text{ V}$ (vs. Hg/HgO);
scan rate: 0.5 mV/s ;
electroactive material: 30 mg

2.2 电极材料的电化学性能测试

图 2 为 2 种电极在 6 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线。由图 2 可知, 在电位 $0.0\sim 0.2\text{ V}$ 有 1 对氧化还原峰, 其所对应的电极反应^[10] 是:



在电位 $0.40\sim 0.55\text{ V}$ 的氧化还原峰对应的电极反应^[10] 是:



后者的峰强明显高于前者。在电位范围 $0\sim 0.55\text{ V}$ 内显示了电极材料具有较好的电容特性, 而在电位 $-0.15\sim 0\text{ V}$ 间几乎没有电容, 这是由于电对 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 容量衰减很快以及 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 导电性差所造成的。图中在扫描方向反向时, 电流几乎在瞬间反向, 反映出电极具有极小的内阻, 表明质子在层状结构中流动性能好, 扩散速度快, CoO_x 的导电性好, 电荷传递速度快。从图 2 得知, 经过水热处理后电极材料的氧化电流和还原电流大于未经处理的电流, 表明其电容性能更好。电极在循环过程中电流得以提高的原因有 2 种可能: (1) 经过长时间水热处理后, 物质变得更小, 与电解液接触的面积增大, 参与电极反应的活性物质增多, 导致电流提高; (2) 水热处理后物质内部排列更有序, 活性物质间的电荷传递阻力变小, 质子扩散更有方向性, 从而有利于电流的提高。

在恒电流 20 mA 下, 2 种电极材料从 0.6 V 放电至 -0.15 V 的放电曲线如图 3 所示。电极质量比容量可通过公式:

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

算出 2 种 Co-Al 双氢氧化物的单电极比容量分别为 400 和 460 F/g。式中, I 为放电电流 (A), v 为放电期间电压降与总的放电时间之比 (V/s), m 是活性物质质量 (g)。经水热处理的电极材料的比电容大于未处理的比电容, 这表明前者的物理化学结构的变化, 粒度更小, 使得电极与电解液的接触面增大, 参与反应的活性物质增多, 材料的利用效率有所提高。图 4 是水热处理后 Co-Al 双氢氧化物不同循环次数的放电曲线。由图 4 可知, 前 100 周的放电曲线重叠性好, 电容变化很小, 而到第 200 周放电曲线容量从 0.2 V 以后衰减较快, 可能与电对 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的可逆程度在循环过程中降低有关。但是否与物质的结构变化有关还有待研究。

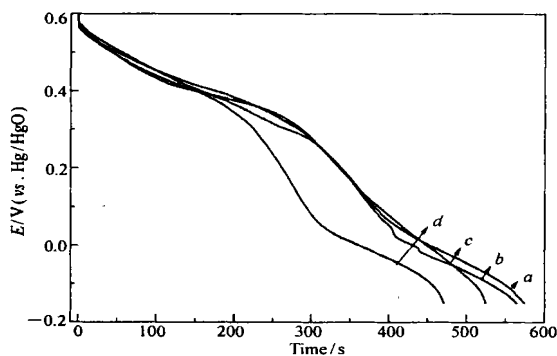


图 4 水热处理的 Co-Al 双氢氧化物电极在不同循环次数的放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of hydrothermally treated CoAl LDHs electrode at different cycle number
a. 1st; b. 10th; c. 100th; d. 200th

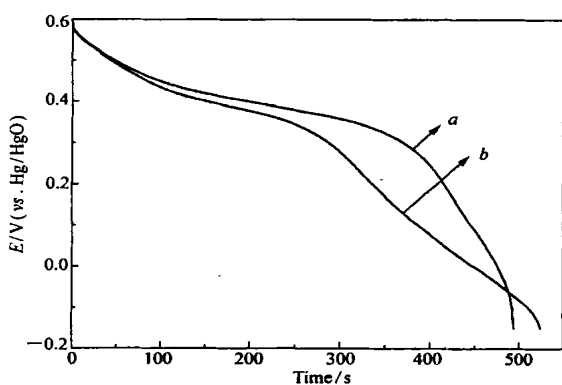


图 3 不同 CoAl 双氢氧化物电极恒电流 20 mA 的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of different CoAl LDHs electrodes at 20 mA after 100 cycles
a. untreated; b. hydrothermally treated

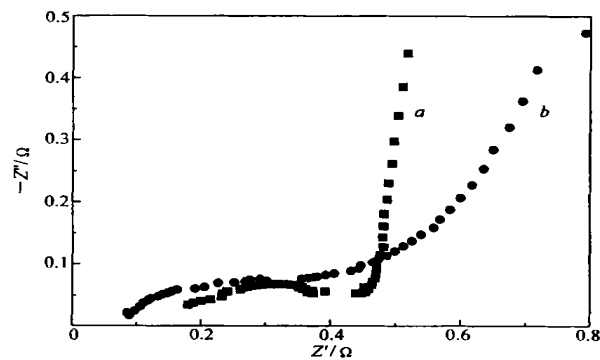


图 5 2 种 CoAl 双氢氧化物在 0.3 V 下的交流阻抗谱图

Fig. 5 Impedance plots of two CoAl LDHs electrodes at the voltage of 0.3 V
a. untreated; b. hydrothermally treated
 Z' : real part of impedance; Z'' : image part of impedance

图 5 为 2 种 Co-Al 双氢氧化物电极在 0.3 V 下的交流阻抗谱图。由图 5 可推出, 2 种电极均具有明显的超级电容阻抗特性。在高频区 2 种电极阻抗曲线半圆很小, 表明电化学反应电阻较小。水热处理电极阻抗曲线 b 与实部(横轴)相交点仅为数十毫欧姆, 小于未经水热处理电极的传荷电阻, 表明水热处理后的电极材料导电性得以增强。在低频区水热处理电极阻抗曲线 b 有一定的斜率, 而未经水热处理电极阻抗曲线 a 的斜率趋向于无穷大, 可断定前者的质子扩散性能优于后者。

参 考 文 献

- 1 Conway B E. *J Electrochem Soc* [J], 1991, **138**(6): 1 539
- 2 Zheng J P, Jow T R. *J Electrochem Soc* [J], 1995, **142**(1): L6
- 3 NAN Jun-Min(南俊民), YANG Yong(杨勇), LIN Zu-Geng(林祖赓). *Chin J Power Sources*(电源技术)[J], 1996, **20**(4): 152
- 4 Peter J M, George L P, Sarki M K, *et al.* *J Power Sources* [J], 2000, **91**: 68

5 Zheng J P, Jow T R. *J Electrochem Soc* [J], 1995, **142**(8): 2 699

6 Chuan Lin, James A R, Branko N P. *J Electrochem Soc* [J], 1998, **145**(12): 4 097

7 Kamath P V, Dixit M, Indira L, *et al.* *J Electrochem Soc* [J], 1994, **141**(11): 2 956

8 LENG Yong-Jun(冷拥军), WANG Feng-Jun(王凤军), LIU Bing(刘兵), *et al.* *Chin J Power Sources*(电源技术) [J], 2000, **24**(2): 77

9 LENG Yong-Jun(冷拥军), LIU Bing(刘兵), WANG Feng-Jun(王凤军), *et al.* *Chin J Power Sources*(电源技术) [J], 2000, **24**(6): 326

10 Svegl F, Orel B, Hutchins M G, *et al.* *J Electrochem Soc* [J], 1996, **143**(5): 1 532

Capacitance Property of Co-Al Double Hydroxide After Hydrothermal Treatment

LIU Xian-Ming, ZHANG Xiao-Gang^{*}

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

Abstract Co-Al layered double hydroxides(LDH) were prepared by chemical ω -precipitation. Part of them were treated by hydrothermal method at 130 °C for 16 h. The two materials are of layered structure and belong to hexagonal system as characterized by XRD, and the latter becomes further crystallized. Electrochemical measurements show that two Co-Al LDHs as electrode material have typical capacitance property in a 6 mol/L KOH aqueous electrolyte. The specific capacitance of single electrode is 400 F/g and 460 F/g respectively and the latter's impedance is only tens of $m\Omega$. After 200 cycles the latter's capacitance decreases little.

Keywords Co-Al layered double hydroxide, supercapacitor, hydrothermal treatment, specific capacitance

启 事

本刊面向科研院所、大专院校和工矿企业, 发行面已覆盖全国包括港澳台地区, 并一直由中国国际图书贸易总公司向国外发行。在本刊刊登广告极有利于拓宽其产品的销售面。同时可以通过本刊代为厂家向用户单位在改进产品质量或开发新产品起咨询作用。

本刊自 1983 年创刊以来, 其文章即为国内外 13 种权威文摘刊物及数据库(如美国的 C. A. 、俄罗斯的 P. Ж. 、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引, 有其广泛的影响。刊发广告, 有利于提高其产品及其厂家的知名度, 进一步开拓市场, 扩大销售量。

欢迎来函来电, 商定广告事宜。

《应用化学》编辑部

地址: 长春市人民大街 159 号, 邮编 130022

联系电话: (0431)5262016, 5262330

E-mail: yyhx @ciac. jl. cn