

## 二级微撞击流反应器制备镍钴氧复合材料

刘春雨, 李 云, 田亮亮, 文利雄

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室; 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘要** :以  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为镍源,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为钴源, 氨水为沉淀剂, 利用二级微撞击流反应器(MISR)制备镍钴氧(Ni-Co-O)复合材料, 利用扫描电子显微镜(SEM)、比表面及孔隙度分析仪、电池测试系统等对复合材料的形貌、比表面积以及电化学性能进行表征。结果表明, 利用二级 MISR 制备的 Ni-Co-O 复合材料粒径约为 50 nm, 具有较大的比表面积, 电流密度为 1 A/g 时进行循环充放电, 最高比电容值达到 2 700 F/g 左右, 循环 500 次比电容值基本无衰减。

**关键词** :镍钴氧复合材料; 电容材料; 微反应器; 撞击流

**中图分类号** :TQ152      **文献标志码** :A

**文章编号** :1008-5548(2018)04-0001-05

### Preparation of Ni-Co-O composites by two-stage micro-impinging stream reactor

LIU Chunyu, LI Yun, TIAN Liangliang, WEN Lixiong

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Research Center of Ministry of Education for High Gravity Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract** : Ni-Co-O composites were prepared by a novel two-stage micro-impinging stream reactor (MISR) with  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials and ammonia as precipitant. The morphology, specific surface area and electrochemical performance of the composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), surface area analyzer and cell testing systems. The results show that Ni-Co-O composites with a particle size of 50 nm and a large specific surface area are prepared by the two-stage MISR. At a constant current density of 1 A/g, the Ni-Co-O electrode have a maximum specific capacitance of about 2 700 F/g and almost 100%

capacitance retention after 500 charge-discharge cycles.

**Keywords** : Ni-Co-O composites; capacitance materials; micro-reactor; impinging stream

超级电容器是一种新型储能装置, 具有大电流快速充放电、使用寿命长等优点, 在电动汽车、备用电源方面得到广泛应用, 但较低的能量密度制约了超级电容器发展。根据公式  $E=CV^2/2$  ( $E$  为能量密度,  $C$  为比电容量,  $V$  为电压窗口) 可知, 提升比电容可大幅度提升能量密度, 而电极材料是决定比电容量的关键因素<sup>[1-3]</sup>。

碳材料、高分子聚合物以及过渡金属氧化物为常见的 3 大类电极材料。石墨烯<sup>[4]</sup>、多孔碳凝胶<sup>[5]</sup>等各种形式的碳材料都被应用于电极材料的制备, 由于超大的比表面积和良好的导电性, 使其拥有非常优秀的电化学性能。聚吡咯、聚苯胺等高分子聚合物具有较大的电容储存量和较高的电压窗口, 且环境友好, 但由于受到电阻大、充放电过程易膨胀等多种因素限制, 其实用化进程有待进一步研究<sup>[6]</sup>。MnO<sub>2</sub>、NiO 与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等过渡金属氧化物是近年来研究热度较高的超级电容材料, 它们价格低廉, 且比电容的理论值都很高, 但由于较差的导电性能等因素的影响, 使之能够达到的最大比电容值与理论值相差甚远<sup>[7]</sup>。

相比较于单一的过渡金属氧化物, 多元金属复合氧化物由于发生氧化还原的元素较多, 因此配位形成的多元化合物具有良好的电荷储存能力。如 Ni-Co-O 复合材料的光学间隙宽度比 NiO 与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的更低, 较低的光学间隙有助于提高材料导电率, 使其电导率比 NiO 与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 高出 2 个数量级左右<sup>[8-9]</sup>; 此外 Ni 与 Co 的协同配合, 使其循环性能得到极大改善<sup>[10-11]</sup>。研究人员利用溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>、电化学沉积法<sup>[13]</sup>、水热法<sup>[14]</sup>等进行了 Ni-Co-O 复合材料的制备。

本研究中采用二级微撞击流反应器(MISR)制备 Ni-Co-O 复合材料, 利用其强化微观混合的特点以减小产物的粒径, 避免因反应物混合不均而产生的团聚现象<sup>[15-16]</sup>。制备得到了形貌规则、比表面积较大的 Ni-Co-O 复合材料, 并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微

收稿日期 2018-04-23, 修回日期 2018-06-07。

基金项目 :国家重点研发计划项目 编号 2017YFB0307202; 国家自然科学基金项目 编号 21576012, 21376015。

第一作者简介 :刘春雨(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料。E-mail: 2016200079@mail.buct.edu.cn。

通信作者简介 :文利雄(1970—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为反应工程与纳米材料。Email: wenlx@mail.buct.edu.cn。

镜、表面及孔径分析仪、蓝电电池测试系统以及电化学工作站等对制备的 Ni-Co-O 复合材料进行表征以及电化学性能测试。

### 1 实验

#### 1.1 试剂与仪器

试剂 :六水合硫酸镍、六水合硝酸钴、氢氧化钾、氨水、无水乙醇、1-甲基-2 吡咯烷酮(NMP)(均为分析纯,国药化学试剂有限公司);乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)(均为工业级,北京化工厂)。

设备 2PB8008 型平流泵(北京卫星制造厂);AR1140 型电子天平(美国奥豪斯公司);SX2-5-12 型马弗炉(天津中环实验电炉有限公司);HJ-3 型磁力搅拌器(荣华仪器有限公司);PHS-3C 型 pH 计(上海康仪仪器有限公司);769YP-15A 型压片机(天津科器

高新技术公司);Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司);JEOL S-7800 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);ASAP 2010 型比表面积分析仪(美国麦克仪器公司);CT2001A 型蓝电电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司);CHI-660A 型电化学工作站(上海辰华公司)。

#### 1.2 方法

称取一定质量的  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  和  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  溶解于去离子水中,分别配制  $Ni^{2+}$  与  $Co^{2+}$  浓度比为 3:1 的 2 组反应物溶液,配制氨水溶液作为沉淀剂,并控制反应后溶液的 pH 值处于 8~11 之间。

图 1 为实验流程图。将硫酸镍溶液以及硝酸钴溶液由平流泵 A、B 两端输入,将沉淀剂氨水溶液由平流泵 C 输入,同时启动 3 台平流泵,在出口用烧杯接取反应得到的产物。

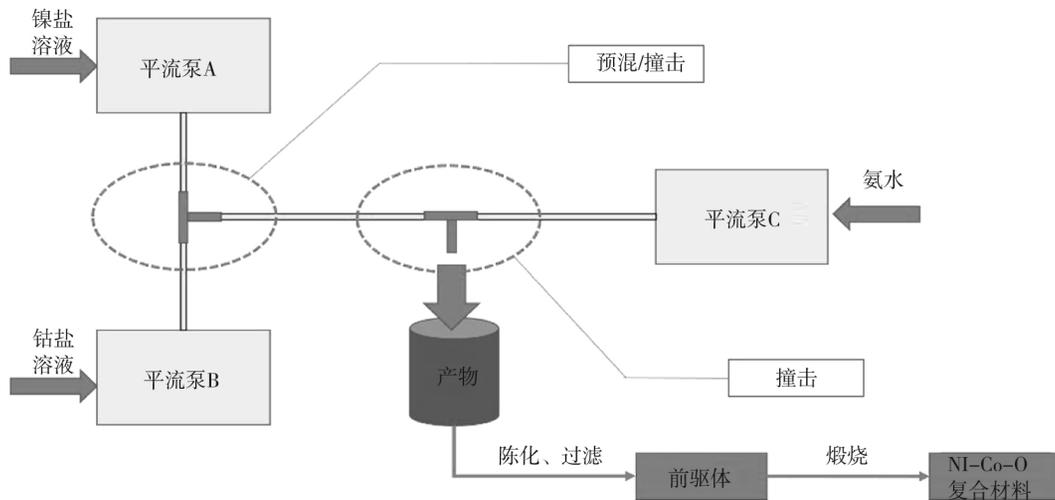


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flow chart of experiments

在不同的温度下通过磁力搅拌器进行陈化,过滤后得到前驱体,并在过滤过程中分别使用去离子水以及无水乙醇进行反复冲洗,去除杂质。洗涤后干燥 12 h,经过研磨后在 200~400 °C 下煅烧,最终得到 Ni-Co-O 复合材料。

#### 1.3 分析与表征

Ni-Co-O 复合材料粉体 XRD 测试采用 X 射线衍射仪进行分析:样品的扫描区间为 10~80°,微观形貌采用扫描电子显微镜进行分析;比表面积和孔径采用表面及孔径分析仪进行分析;采用低温氮吸附法,利用计算机进行分析得到比表面积以及孔径分布曲线;恒流充放电循环性能采用蓝电电池测试系统进行测试,恒流充放电和循环伏安曲线采用电化学工作站进行测试;将制备好的电极材料涂抹到 1.0 cm×1.0 cm

泡沫镍片上,真空干燥和压片后制成工作电极,辅助电极为 1.0 cm × 1.0 cm 的铂电极,汞-氧化汞电极为参比电极,分别测量在不同扫速和电位区间下的电化学曲线。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 XRD 表征

图 2 为所制备的 Ni-Co-O 复合材料的 XRD 谱图。与标准卡片 PDF#73-1702 进行对比,可以明显看到属于  $NiCo_2O_4$  的(111)、(311)、(400)及(440)晶面的特征峰,说明合成了具有类尖晶石结构的镍钴氧复合材料。与 NiO 标准卡片 PDF#71-1179 对比可知,NiO 的(111)、(200)及(220)晶面峰与  $NiCo_2O_4$  的(311)、(400)及(440)晶面峰的位置十分接近,且图中所显示

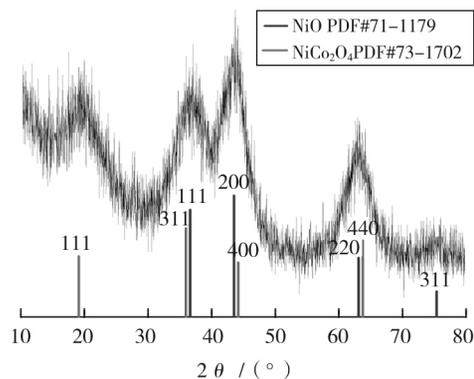


图 2 Ni-Co-O 复合材料的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of Ni-Co-O composites

的半峰宽均较大,说明所合成的材料中还含有一定量的 NiO, 其与 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以某种形式结合在一起形成混合物,两者的特征峰也相互重叠。

## 2.2 SEM 表征

图 3 为 Ni-Co-O 复合材料的扫描电镜图像。二级 MISR 所制备的 Ni-Co-O 复合材料呈不定型颗粒状,颗粒较小,形状均匀,最小颗粒在 50 nm 左右,这是由二级 MISR 反应器反应机理所决定的<sup>[17-18]</sup>。撞击流反应器中 2 股具有一定动量的流体以相对的方向在狭小的腔室内进行连续撞击,为沉淀过程提供了良好的过饱和环境,利于晶核快速生长,最终形成粒径细小的纳米材料。Ni<sup>2+</sup>与 Co<sup>2+</sup>先通过第一级的微通道预混,达到均匀混合,使得每一个混合的微元内 Ni<sup>2+</sup>与 Co<sup>2+</sup>的比例都接近 3:1,混合后的溶液在第二级反应腔内与沉淀剂进行高速撞击混合并反应,从而获得组分分布均匀的复合材料。

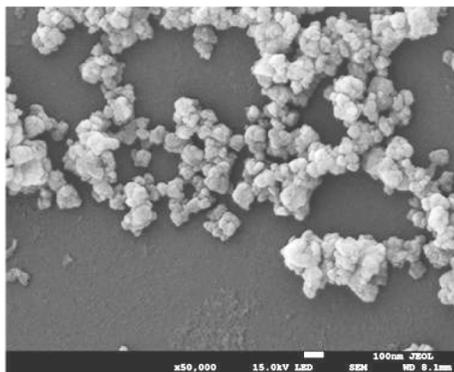


图 3 Ni-Co-O 复合材料的 SEM 图像  
Fig. 3 SEM image of Ni-Co-O composites

## 2.3 比表面积和孔径分析

比表面积与孔径分布是衡量材料特性的重要参数,本研究中采用低温氮吸附法对材料的比表面积与孔径分布进行分析,结果见图 4、5。如图所示,在

3.78、12.25 nm 附近均有孔径分布,比表面积约为 42.8 m<sup>2</sup>/g,说明 Ni-Co-O 复合材料是比表面积较大,平均孔径约为 12.25 nm 的介孔材料,因此 Ni-Co-O 复合材料在充放电过程中与电解质溶液能够充分接触,实现电子的快速转移。

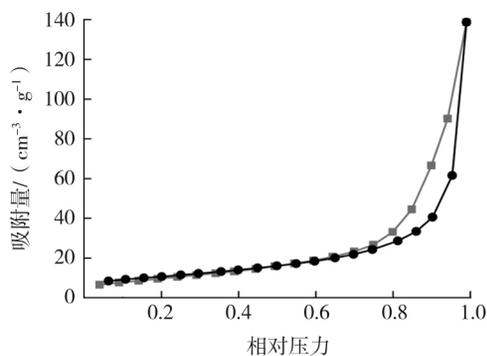


图 4 Ni-Co-O 复合材料的氮气吸脱附等温线  
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Ni-Co-O composites

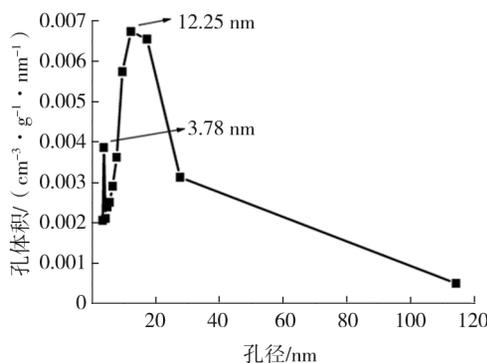


图 5 Ni-Co-O 复合材料的孔径分布曲线  
Fig. 5 Pore size distribution curves of Ni-Co-O composites

## 2.4 循环充放电性能表征

超级电容器电极材料的循环稳定性与其使用寿命息息相关,因此对电极材料循环稳定性的表征尤为重要。本研究中循环性能的测试采用蓝电电池测试系统进行。首先需将 Ni-Co-O 复合材料制作成工作电极,将活性物质、乙炔黑以及聚四氟乙烯(PTFE)按照质量比为 80:15:5 进行研磨混合(乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯为粘结剂),之后滴加适量的 1-甲基-2 吡咯烷酮(NMP)形成油状物质,将其涂抹在 1.0 cm×1.0 cm 的泡沫镍上(控制活性物质的质量为 4 mg 左右),最后进行真空干燥 12 h 并进行压片,准备进一步的电化学测试。

在 1 A/g 的恒定电流下连续循环充放电若干次,电极的循环性能如图 6 所示。由图可知,初次循环比

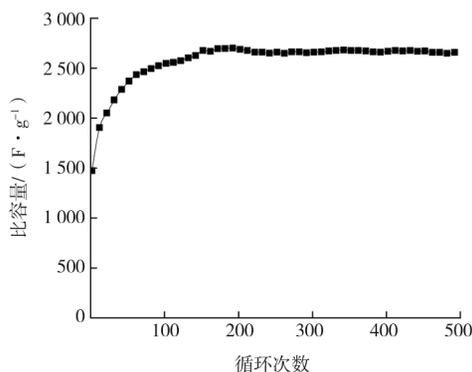


图 6 Ni-Co-O 复合材料的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of Ni-Co-O composites

容量高达 1 500 F/g, 经过一段时间的激活后, 比电容值可高达 2 700 F/g 左右, 且在 500 次循环内基本保持不变, 展现出很高的储电容量以及良好的循环性能, 优于已发表的大多数 Ni-Co-O 复合材料的电化学性能<sup>[19-22]</sup>。

### 2.5 材料循环性能测试

图 7 为 Ni-Co-O 复合材料循环伏安曲线图。从图中可以明显看出, 在扫描区间内出现了一对氧化还原峰, 这证明 Ni-Co-O 复合材料所制得的工作电极为标准的赝电容电极, 而不是理想的双电层电容电极(双电层电容的循环伏安曲线接近矩形)。赝电容电极是利用氧化还原反应中电子的得失进行充放电, 而不是单纯地进行电子的吸附与脱附, 因而可以获得更大的比电容值。此外在 2、5 mV/s 的扫描速率下所形成的氧化还原峰具有良好的对称性, 且极化现象不严重, 说明其具有良好稳定性。

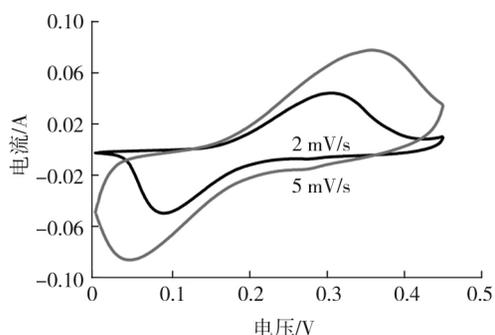


图 7 Ni-Co-O 复合材料的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of Ni-Co-O composites

### 2.6 恒流充放电曲线测试

图 8 为 Ni-Co-O 复合材料恒流充放电曲线图。从图中可以看出, Ni-Co-O 复合材料恒流充放电曲线明显不同于双电层电容的特性(双电层电容的恒流充放电曲线接近三角形), 在 0.1~0.2 V 之间具有较宽的放

电平台, 表明该材料具有良好的赝电容的特性。此外, 其恒流充放电曲线对称性良好, 计算所得的比电容值相差不大, 证明了其在较大电流下仍有较高的电容保有率。

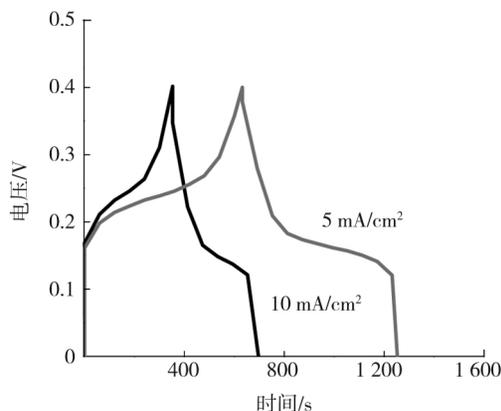


图 8 Ni-Co-O 复合材料恒电流充放电曲线

Fig. 8 GCD curves of Ni-Co-O composites

## 3 结论

1) 制备 Ni-Co-O 复合电极材料, 确定最优操作条件为  $x(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=3:1$ , 总离子浓度为 0.2 mol/L, 陈化时间为 6 h。

2) 制得的颗粒状的纳米 Ni-Co-O 复合材料, 最小粒径为 50 nm 左右, 元素配比均匀, 其最大比电容可达 2 700 F/g 左右, 且在 500 次循环内电容值基本保持不变, 储电容量高, 循环性能良好, 表明 MISR 反应器在制备高性能纳米材料方面潜力巨大。

### 参考文献(Reference) :

- [1] HALLP J, BAIN E J. Energy-storage technologies and electricity generation[J]. Energy Policy, 2008, 36(12): 4352-4355.
- [2] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(15/16): 2483-2498.
- [3] 胡毅, 陈轩毅, 杜砚, 等. 超级电容器的应用与发展 [J]. 电力设备, 2008, 9(1): 19-22.
- [4] LIU C, YU Z, NEFF D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density[J]. Nano Letters, 2010, 10(12): 4863-4868.
- [5] HWANG S W, HYUN S H. Capacitance control of carbon aerogel electrodes [J]. Journal of non-crystalline solids, 2004, 347(1/2/3): 238-245.
- [6] CHEN W, RAKHI R B, ALSHAREEF H N. Capacitance enhancement of polyaniline coated curved-graphene supercapacitors in a redox-active electrolyte[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4134-4138.
- [7] WANG B, CHEN J S, WANG Z Y, et al. Green Synthesis of NiO Nanobelts with Exceptional Pseudo Capacitive Properties[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(10): 1188-1192.
- [8] LIU M C, KONG L B, LU C, et al. Asol-gel process for fabrication of

- NiO/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite with improved electrochemical behavior for electrochemical capacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces , 2012 , 4 : 4631–4636.
- [9] WEI T Y , CHEN C H , CHEN H C , et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process[J]. Advanced Materials , 2010 , 22 : 347–351.
- [10] YOON Y L , KO J M. Co-Ni oxide/carbon-nanofiber composite electrodes for supercapacitor[J]. Int J Electrochem Sci , 2008 , 3 : 1340–1347.
- [11] ZHONG J H , WANG A L , LI G R , et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications[J]. Journal of Materials Chemistry , 2012 , 22(12) : 5656.
- [12] LIU M , KONG L , LU C , et al. A sol-gel process for the synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> having improved specific capacitance and cycle stability for electrochemical capacitors[J]. Journal of the Electrochemical Society , 2012 , 159(8) : 262–266.
- [13] DU J , ZHOU G , ZHANG H M , et al. Ultrathin porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors[J]. Appl Mater Interfaces , 2013 , 5 : 7405–7409.
- [14] CHANG J , SUN J , XU C H , et al. Template-free approach to synthesize hierarchical porous nickel cobalt oxides for supercapacitors[J]. Nanoscale , 2012 , 4(21) : 6786–6791.
- [15] MAHAJAN A J , KIRWAN D J , Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator [J]. AIChE Journal , 1996 , 42(7) : 1801–1804.
- [16] JOHNSON B K , PRUD'HOMME R K. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets [J]. AIChE Journal , 2003 , 49(9) : 2264–2282.
- [17] GUO T Y , WEN L X , CHEN J F , et al. Numerical and experimental investigations of liquid mixing in two-stage micro-impinging stream reactors[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering , 2017 , 25 : 391–400.
- [18] LIU Z W , GUO L , HUANG T H , et al. Experimental and CFD studies on the intensified micromixing performance of micro-impinging stream reactors built from commercial T-junctions [J]. Chem Eng Sci 2014 , 119 : 124–133.
- [19] CHANG J , SUN J , XU C H et al. Template-free approach to synthesize hierarchical porous nickel cobalt oxides for supercapacitors[J]. Nanoscale , 2012 , 4(21) : 6786–6791.
- [20] ZHANG Y Y , WANG J X , YU L. Ni@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shells composite as electrode material for supercapacitor[J]. Ceramics International , 2017 , 43 : 2057–2062.
- [21] JIANG Y Z , ZHANG L J , ZHANG H , et al. Hierarchical Ni<sub>0.54</sub>Co<sub>0.46</sub>O<sub>2</sub> nanowire and nanosheet arrays grown on carbon fiber cloth for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources , 2016 , 329 : 473–483.
- [22] WANG T , GUO Y , ZHAO B , et al. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets in-situ grown on three dimensional porous Ni film current collectors as integrated electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources , 2015 , 286 : 371–379.