

一种 CuCo_2O_4 纳米球的制备及超级电容器性质研究

宁芳雪 陈婷婷

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 15000)

摘要: 三元过渡金属氧化物由于具有丰富的氧化态以及多种金属物种的协同效应等优点, 在作为赝电容电极材料方面倍受关注。本文通过水热法在泡沫镍基底上生长了 CuCo_2O_4 纳米球电极材料, 通过三电极系统测试显示其具有高比容量 (在 1Ag^{-1} 时 879Fg^{-1})、优异的倍率性能 83.8% (电流密度由 1Ag^{-1} 增加到 10Ag^{-1})、以及优良的循环稳定性能 (1000 次循环后电容保持率为 101.89%)。这些特性展示了泡沫镍上生长的 CuCo_2O_4 纳米球具有优异的超级电容器性能。

关键词: 超级电容器; 三元过渡金属氧化物; 钴酸钠

随着对电动汽车和便携式电子设备的需求不断增加, 对高性能电能存储系统的需求已变得紧迫。超级电容器因其高功率密度、优异的可逆性、快速的充放电率和优异的循环稳定性而受到关注。双电层电容器材料包括活性炭、石墨烯、碳纳米管等, 它们通常表现出很宽的电位窗口, 很好功率密度和良好的稳定性。但它们通常具有相对较低的比电容和较低的能量密度。而电池类材料 MnO_2 、 NiO 、 MoS_2 等, 电荷存储机制快速可逆法拉第反应, 提供更高的比电容并显示比双电层电容器具有更大的电荷存储能力, 因为它们细氧化还原活性和高理论容量。但从功率密度和速率能力来看, 这个材料电池型材料是不够好的。因此使用电池类材料和双层分别作为正极和负极的材料构建混合超级电容器, 由于广泛的电位窗口和高能量和功率密度高比电容将是一个有希望的开发先进的储能系统的战略。在各种电池类材料中, 含有两种不同过渡金属的三元金属氧化物, 阳离子有着其独特的电子结构, 更高的电化学活性和优越的电导率。与单金属氧化物相比, 三元金属氧化物则表现出更好的电化学性能。本文中制作的 CuCo_2O_4 纳米球具有高比容量 (879Fg^{-1} 在 1Ag^{-1}), 优异的速率能力 (550Fg^{-1} 在 30Ag^{-1}), 以及卓越的电容保持率循环在 10Ag^{-1} 时 1000 次循环后电容保持率为 101.89%。

一、实验

在合成前, 将 $2 \times 3\text{cm}^2$ 泡沫镍在 HCl 中超声 20 分钟, 我们这么做的目的是想要对表面氧化物进行清洗, 然后用一级去离子水 (DI) 和无水乙醇中清洗 4 次, 每次 5min, 将其保存在乙醇溶液中备用。在每次使用时, 将处理过的泡沫镍干燥在真空烘箱中在 60°C 下过夜。

(一) 泡沫镍上生长 CuCo_2O_4 纳米球的制备

将 $1\text{mmolCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5\text{mmolCu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{mmolNH}_4\text{F}$ 和 10mmol 尿素在 40mL 去离子水中和在室温下搅拌约 30 分钟。完毕后将红棕色溶液转移到 20mL 高压釜中, 将准备好

的泡沫镍在完全浸入溶液中, 靠着高压釜壁。随后, 在高压釜中 120°C 下让其进行反应 8 小时。水热反应后, 当反应釜自然冷却, 降至室温后用镊子取出上述所合成的样品, 用去离子水和乙醇多次进行清洗, 然后将干燥好的样品在 60°C 的真空烘箱中干燥 5 小时。最后, 对样品进行退火, 将得到的前驱体样品在空气气氛中在 350°C 下煅烧 2h 后, 最终获得生长在镍泡沫上的 CuCo_2O_4 纳米球 ($\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$)。

(二) 结构表征

本文中扫描电子显微镜, 简称扫描电镜 (SEM) 可通过较高分辨率来观察样品的微观形貌特征, 本文采用的是日本公司的 Hitachi 型扫描电子显微镜。X 射线衍射仪, 简称 XRD, 是用来分析样品中物料的组成、结晶度和点阵参数。本论文中所使用的 X 射线衍射仪型号为 D/max-2600/pc, 由日本理学院生产。

(三) 电化学测试

电化学测量是通过电化学工作站三电极模式来完成。CV、GCD、EIS 测试均在环境温度下以 6MKOH 作为电解质, 以经典的三电极配置进行测试。所制备的电极 CuCo_2O_4 材料做工作电极。EIS 测量在以下频率范围内进行 $0.01\text{Hz} - 100\text{kHz}$ 在开路电位下, 幅度为 5mV 。样品的比电容即工作电极的比容量由三电极体系下测试的恒流充放电曲线计算得出:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

二、结果与分析

(一) SEM 图分析

如图 1 (a-c) 所示, 首先通过扫描电子显微镜图 (SEM) 研究合成样品的形态。从不同放大倍数的 SEM 图像, 我们可以看到获得的样品为均匀支撑在泡沫镍上的纳米球阵列。通过放大观察合成的 CuCo_2O_4 纳米球具有海胆状结构。每个都是源自一个共同的中心和径向纳米线构造而成的。

(二) XRD 分析

所制备的 CuCo_2O_4 样品的晶相通过 X 射线衍射 (XRD) 进行分析。图 1d 显示了 XRD 图谱, 峰大约位于 19.0° 、 31.3° 、 36.9° 、 38.9° 、 45.0° 、 55.9° 、 59.4° 和 65.6° , 符合 CuCo_2O_4 的标准卡片 (JCPDS 文件编号 001-1155), 表明成功合成了 CuCo_2O_4 。无杂峰, 表明制备的样品是纯的立方尖晶石 CuCo_2O_4 。

(三) 电化学分析

制备的 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的电化学性, 在以 6MKOH 溶液作为电解质的三电极电池中通过 CV、GCD 和 EIS 测试对电极进行了研究。

图 2a 描绘了 0-0.45V 电位窗口处的 CV 分析曲线, 在扫描速率分别为 5、10、20、30、50 mVs⁻¹ 下进行扫描所有 CV 曲线上都出现了一对明显的氧化还原峰, 这归因于可逆法拉第反应。当扫描速率增加时, CV 曲线的形状没有实质性变化, 表明 CuCo₂O₄ 材料的良好倍率能力。

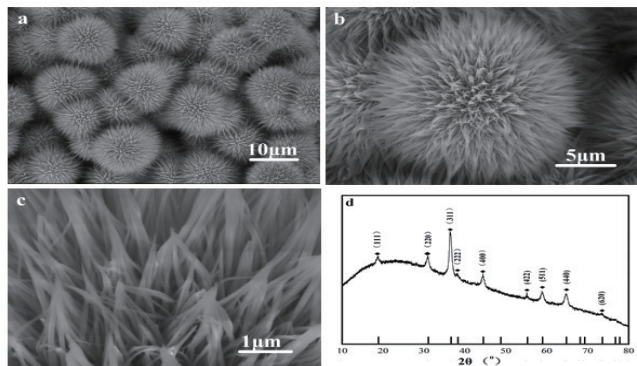


图 1 (a-c) 放大不同倍数的 CuCo₂O₄ 纳米球的 SEM
(d) CuCo₂O₄ 纳米球的 XRD 图

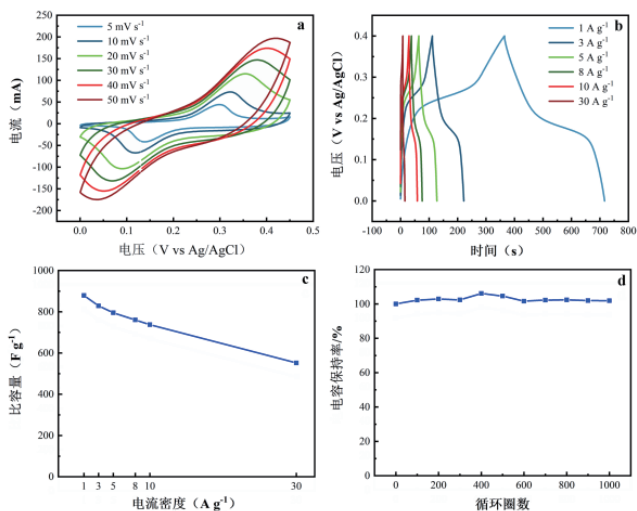


图 2 (a) CuCo₂O₄ 纳米球在不同扫速下的 cv 曲线
(b) CuCo₂O₄ 在不同电流密度下的 gcd 曲线
(c) 流密度与比电容的关系曲线
(d) 循环圈数与电容保持率的关系曲线

图 2b 为 CuCo₂O₄/NF 电极在电流密度分别为 1、3、5、8、10、30、50 Ag⁻¹ 条件下的 GCD 曲线。所有 GCD 曲线都具有良好的对称性, 并与 CV 测试的结果一致, 展现出赝电容储电特性。基于充/放电图通过用上式计算得到电极的比电容。在 1 Ag⁻¹ 时 CuCo₂O₄/NF 电极的最大容量可达 879 Fg⁻¹。随着电流密度的增加, 比电容相应地减小。

如图 2c 即使在 10 Ag⁻¹ 的高电流密度下电容值也能达到

737.5 Fg⁻¹, 是 1 Ag⁻¹ 时电容的 83.8%, 表现出 CuCo₂O₄/NF 有较好的倍率性能。电极的长期循环稳定性是超级电容器应用的关键要求。图 2d 显示了 CuCo₂O₄/NF 重复充电 1000 次后的 CuCo₂O₄/NF 电极表现出了较好的循环稳定性, 并且还能具有 101.89% 的电容保持率。

EIS 测量是在室温下进行的, 结果如图 3 所示。高频处的实轴截距较小, 即固有电阻 (R_s) 较小, 这是由于引入了导电性能良好的泡沫镍, 并且电荷转移电阻 (R_{ct}) 较低, 同时低频区为一条陡的直线, 说明电极的扩散电阻较小。

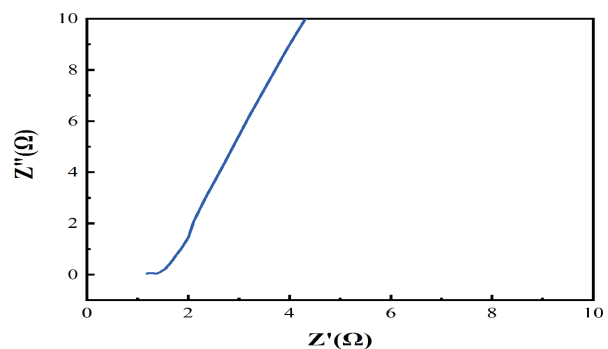


图 3 CuCo₂O₄ 的交流阻抗图谱

三、结语

通过简便的水热法成功合成了生长泡沫镍上的海胆状 CuCo₂O₄ 纳米球。CuCo₂O₄/NF 在 1 Ag⁻¹ 时的比电容为 879 Fg⁻¹, 这个优秀电容性能归因于含有两种不同过渡金属的三元金属氧化物的材料特点及其独特的三维海胆状结构。可以提供更多的反应位点和快速离子嵌入, 导致快速法拉第氧化还原反应和出色的倍率能力。并且具有出色的循环稳定性, 在 1000 次循环后保持 101.89% 的电容保持率。因此独特三维结构的三元过渡金属氧化物有较好的发展前景。

参考文献:

- [1] 汪彤艳, 王先友, 黄伟国. 超级电容器电极材料的研究 [J]. 电池, 2004, 34 (3): 192-193.
- [2] 周权. 超级电容器在电动汽车领域的应用. 电子技术与软件工程, 2019, No.150 (04): 236.
- [3] 周美玲. 超级电容器在汽车启动中的应用. 时代汽车, 2020, No.347 (23): 140-141.
- [4] 郭森. 国内首条“超级电容+钛酸锂电池”广州黄埔区有轨电车 1 号线完工. 城市轨道交通研究, 2020, No.217 (10): 211.
- [5] 陈明华, 刘威锋, 范鹤, 等. 钼基化合物超级电容器电极材料研究进展 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020 (06): 1-9.