

一种 ZnCo_2O_4 纳米花的制备及超级电容器性质研究

郭思雨¹ 陈婷婷²

(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 ZnCo_2O_4 纳米花电极材料, 通过三电极系统测试的 ZnCo_2O_4 纳米花材料具有优异的超级电容器性能。显示其具有高比容量 (在 1Ag^{-1} 时 618.75Fg^{-1})、优异的倍率性能 73.15% (电流密度由 1Ag^{-1} 增加到 10Ag^{-1})。

关键词: 超级电容器; 三元过渡金属氧化物; 钴酸锌纳米花

随着化石燃料的迅速枯竭, 人们为探索新的储能技术, 提供可持续、环保和高性能的能源资源付出了巨大的努力。各种超级电容器和电池是最有前途的电化学储能装置。对于超级电容器大多数的研究集中在正极的合理设计上以提高超级电容器的电化学性能。过渡金属氧化物和导电聚合物以高的比电容进入人们视野。然而, 它们通常具有较差的电子导电性、毒性或低工作电压。近年来, 研究发现三元过渡金属氧化物 (如 NiCo_2O_4 和 ZnCo_2O_4) 可以提高电化学性能在可逆容量、结构稳定性方面协同作用和电导率所以越来越受到人们的关注。例如, 二元钴氧化物 (ZnCo_2O_4) 具有更好的导电性和比单一氧化锌 (ZnO) 更高的电化学活性和氧化钴 (Co_3O_4)。本文中制作三维明显花瓣状的 ZnCo_2O_4 纳米花具有高比容量 (618.75Fg^{-1} 在 1Ag^{-1}), 优异的速率能力 (452.66Fg^{-1} 在 10Ag^{-1})。

一、实验

在合成前, 将 $2 \times 3\text{cm}^2$ 泡沫镍底物是在 3MHCl 溶液中超声 20 分钟, 这样做就可以将泡沫镍表面氧化物有效去除, 后再用去离子水超声清洗 3 次每次 5 分钟, 乙醇中再清洗 5 分钟, 将处理后的泡沫镍保存在乙醇溶液中备用。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 12h。

(一) 泡沫镍上生长 ZnCo_2O_4 纳米花的制备

将 $0.5\text{mmolZn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1\text{mmolCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.5\text{mmolNH}_4\text{F}$ 和 $5\text{mmolCO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解 40mL 无水乙醇和 60mL 去离子水的混合物中, 搅拌 1 小时形成清澈的粉红色溶液。然后将混合溶液转移到 20mL 反应釜内, 将处理好的泡沫镍垂直放入并完全浸入溶液内, 密封并在 120°C 加热 5 小时, 反应后至室温后用镊子取出生成物, 并用水和乙醇反复清洗在 60°C 干燥 12 小时。后将生成物在 450°C 在空气气氛下退火 2 小时, 就得到了一种在泡沫镍上生长的 ZnCo_2O_4 纳米花材料。

(二) 结构表征

本文中扫描电子显微镜, 简称扫描电镜 (SEM), 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

电化学测试在 6MKOH 水溶液中进行, 溶液作为室温下的电解质。CV、GCD 用三电极系统进行测试, 所制备的电极 ZnCo_2O_4 材料做工作电极, 甘汞电极作为参比电极和铂板作为对电极。 ZnCo_2O_4 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

通过扫描电子显微镜研究 ZnCo_2O_4 纳米花样品的形态结构。图 2 显示 ZnCo_2O_4 在不同放大倍数的 SEM 图, 通过放大图看到 ZnCo_2O_4 纳米花均匀的生长泡沫镍上。每一个纳米花都是从中心出发的叶片组成的 ZnCo_2O_4 纳米花。

(二) XRD 分析

所制备的 ZnCo_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 18.95° 、 31.2° 、 36.8° 、 44.7° 、 55.6° 、 59.3° 和 65.1° , 符合 ZnCo_2O_4 的标准卡片 (JCPDSCardno.231390), 表明成功合成了 ZnCo_2O_4 。无额外衍射峰, 表明制备的样品就是目标合成产物是纯的 ZnCo_2O_4 。

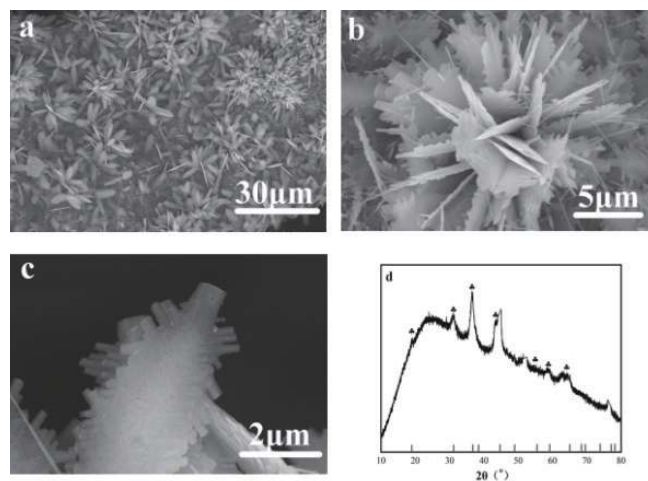


图 1 (a-c) 放大不同倍数的 ZnCo_2O_4 纳米花的 SEM 图
(d) ZnCo_2O_4 纳米花的 XRD 图

(三) 电化学分析

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

图 2a 描绘了 $0-0.4\text{V}$ 电位窗口处的 CV 分析曲线, 在扫描速率分别为 $5、10、20、30、50\text{mVs}^{-1}$ 下进行扫描所有 CV 曲线中, 图像都显示了赝电容的性质, 随着扫描速率的增加, 电极材料的氧化还原峰逐渐变宽。原因可归结于限制电荷转移和高速充电时电解液的扩散率和放电过程, 当不同扫描速率时, CV 曲线的形状

保持良好, 表明材料的良好倍率能力。

图 2b 是在不同的电流密 ZnCo_2O_4 电极的 GCD 曲线, 图形的对称性表明 ZnCo_2O_4 材料的赝电容行为。通过计算 ZnCo_2O_4 样品的比电容在 $1、3、5、8、10\text{Ag}^{-1}$ 时电容分别为 $618.75、514.77、478.9$ 和 465.34Fg^{-1} 可看到在 1Ag^{-1} 时 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的最大容量可达 618.75Fg^{-1} 。如图 2c 即使在 10Ag^{-1} 的高电流密度下电容值也能达到 452.66Fg^{-1} , 是 1Ag^{-1} 时电容的 73.15% , 表现出 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 材料良好的倍率性能。

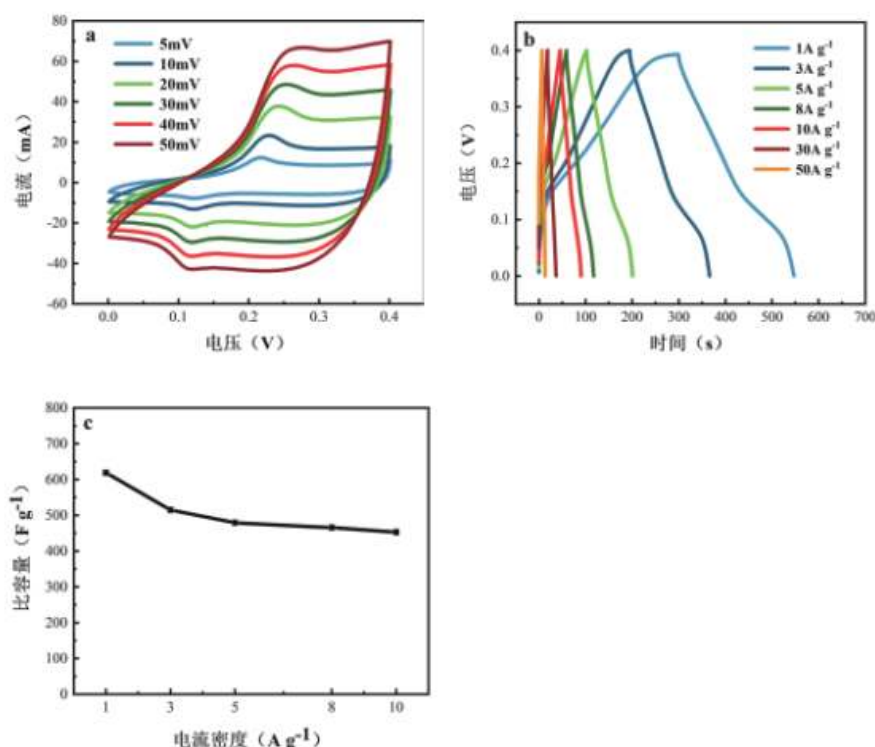


图 2 (a) ZnCo_2O_4 纳米花在不同扫速下的 cv 曲线
(b) ZnCo_2O_4 在纳米花不同电流密度下的 gcd 曲线
(c) 流密度与比电容的关系曲线

三、结语

通过方便的方法, 在特定温度下一步水热法生成了花瓣状 ZnCo_2O_4 纳米结构的超级电容器活性电极材料, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 在 1Ag^{-1} 时的比电容为 618.75Fg^{-1} , 元金属氧化物的材料特点及其独特的花瓣状纳米花结构, 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。因此独特三维结构的三元过渡金属氧化物较好的发展前景。

参考文献:

- [1] 刘小军, 卢永周. 超级电容器综述 [J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2011, 14(02): 69-73.
- [2] 侯苏城. NiO/MoO_x 复合纳米结构的制备及其超级电容器

性能研究 [D]. 湖南大学, 2015.

- [3] 周冬兰, 高立军, 汪涛, et al. 超级电容器的储能原理及其电极材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(z2): 126-128.
- [4] 田佳卉. MOFs 为模板剂合成超级电容器电极材料及其性能研究 [D]. 东南大学, 2018.
- [5] 耿苇丹. 氧化镁模板法制备沥青基多孔碳及超级电容器性能研究 [D]. 黑龙江大学, 2017.
- [6] 王东杰, 竺哲欣, 竺江峰. 超级电容器技术及其低碳经济意义 [J]. 物理通报, 2011(2): 92-94.
- [7] 田艳红, 付旭涛, 吴伯荣. 超级电容器用多孔碳材料的研究进展 [J]. 电源技术, 2002, 26(6): 466-469.