

研究简报

沉淀转化法制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的超级电容特性

张密林* 刘志祥

(哈尔滨工程大学化学工程系, 哈尔滨 150001)

关键词: 超级电容器 沉淀转化法 $\text{Co}(\text{OH})_2$
分类号: O614.81+2

超级电容器是一种很有希望满足电动汽车启动、加速等高功率输出要求的新型储能元件^[1,2], 近年来发展尤为迅速。电极活性物质的研究一直比较活跃, 钌的氧化物比容量很高, 性能优越, 但价格昂贵^[3]。活性炭等材料性能稳定, 价格便宜, 但电极阻抗较大、放电功率密度低^[4]。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 常用作镍电极的添加剂, 作为超级电容活性物质的研究报道很少。在我们前面的研究中, 采用化学沉淀法制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 单电极比容量达到 $71\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有比活性炭小得多的电极阻抗。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极等效串联面电阻仅有 $200\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而活性炭电极却高达 $1.6\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在本文中, 我们采用沉淀转化法制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 比容量可达到 $92\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电极阻抗很小。经过上万次循环以后, 电极上的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 转化成 Co_3O_4 使比容量提高到 $133\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电极阻抗没有发生太大的变化。

1 实验部分

采用分析纯 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 配制浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液, 取适量置于 50°C 恒温水浴加热的反应器中, 中速搅拌下缓慢滴加相同浓度的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液稍过量, 得到粉红色的 CoC_2O_4 沉淀。在反应器中逐滴加入过量的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 搅拌下反应 10h, 沉淀物转化为酱色的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。经抽滤、蒸馏水洗涤、乙醇洗涤、 50°C 烘干、研磨等步骤后得到所需 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。取所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末适量, 加入占总质量 5% 的聚四氟乙烯乳液, 按文献^[5]方法制备面积为 1cm^2 的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极。按相同方法制备面积为 4cm^2

的碳电极作辅助电极。

采用日本理学 D/Max-A 型 X 射线衍射仪器进行测试, 铜靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压 30kV , 管电流 20mA , 扫描速度 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。采用三电极体系在 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行测试, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 测量池与参比池之间用盐桥连接, 辅助电极为碳电极。循环伏安及恒流放电测试均采用德国 ZAHNER Elektrik 公司产的 IM6/6e 电化学工作站进行。

2 结果与讨论

图 1 所示的是 CoC_2O_4 和转化生成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图谱。通过与 JCPDS 卡对照得到, CoC_2O_4 沉淀转化得到六方相的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, 其衍射峰明显宽化, 表明粒子粒径较小。沉淀转化过程的反应方程式如下:

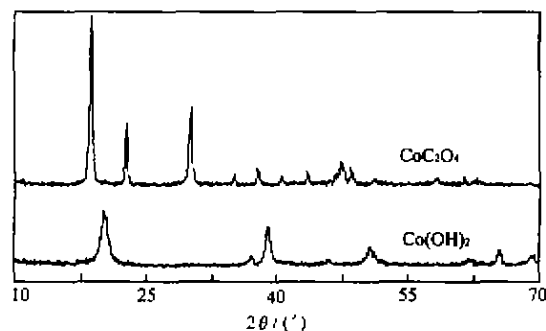
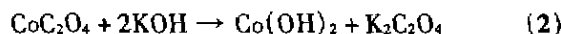


图 1 CoC_2O_4 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of CoC_2O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$

收稿日期: 2001-10-09。收修改稿日期: 2001-12-06。

* 通讯联系人。E-mail: zhangml@hrbeu.edu.cn

第一作者: 张密林, 男, 45 岁, 博士, 教授, 博士生导师; 研究方向: 纳米材料化学。

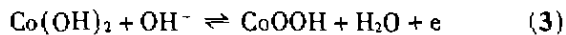
图 2 中所示的是沉淀转化所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的透射电镜照片。从照片上可以看出, 所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 虽然相互团聚, 但粒子均匀细小, 粒径基本都小于 20nm。电极物质的粒径小, 孔道结构丰富, 能使其具有较大的比表面积。虽然有文献报道氧化钉水合物粒子内部的反应也对容量有较大贡献, 使其具有高达 $720\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量^[6], 但对氧化还原准电容 (pseudocapacitance)^[11] 贡献最大的是电极物质表面的快速可逆的电化学反应。电极物质粒径小可以提供更大的反应活性表面, 使其比容量得到提高。



图 2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM photograph of $\text{Co}(\text{OH})_2$

图 3 中为沉淀转化得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在 KOH 溶液中的循环伏安曲线。(a) 图为前几次循环图线, 扫描速度为 $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电极上 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的质量为 19.4mg。(b) 图和 (c) 图分别为电极经过十几次循环后在不同电位范围和不同扫描速度下得到的伏安曲线。可以看到, 第一次循环时, 在 $0 \sim 100\text{mV}$ 电位范围内有一个很强的氧化电流峰, 这个电流峰对应的电极反应是 (3) 式中的正向反应, 负向反应对应 $-100 \sim 0\text{mV}$ 之间的还原电流峰。



文献^[7]中指出, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 为玫瑰红色的粉末, 在空气中容易氧化成棕黑色的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。我们制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 呈棕黑色, 图中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 强氧化电流峰表明所得物质仍基本是 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 可能是由于部分氧化使颜色发生改变。

图中 $300 \sim 400\text{mV}$ 的氧化还原电流峰对应的电

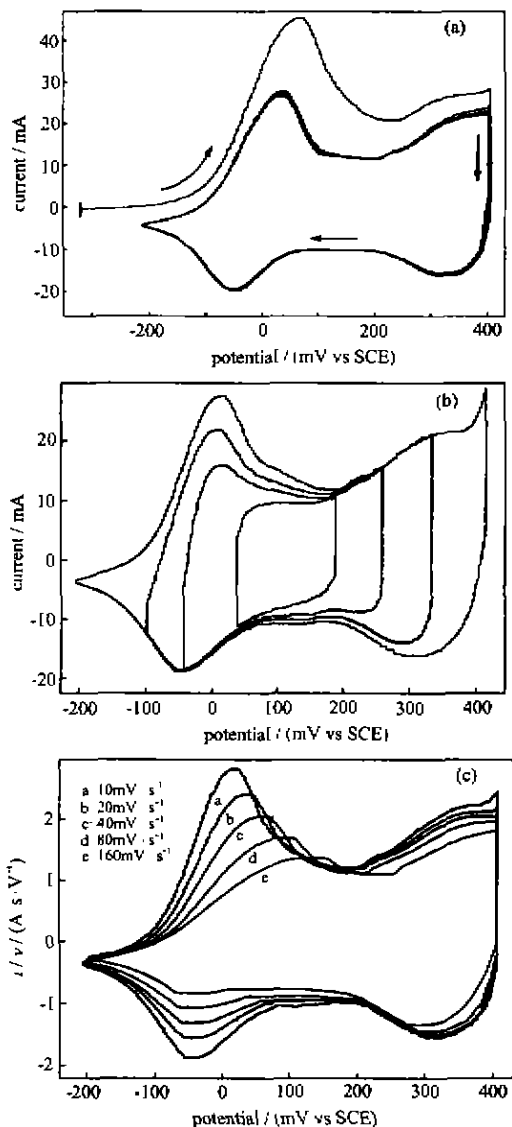


图 3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的循环伏安曲线 (CV)

Fig. 3 Cyclic Voltammograms (CVs) of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode
Electrolyte: $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

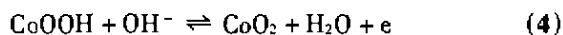
Mass of $\text{Co}(\text{OH})_2$ on electrode: 19.4mg

(a): The first several cycles with a sweep rate of $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(b): CVs in different potential ranges with a sweep rate of $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(c): CVs with different sweep rates between $-200 \sim 400\text{mV}$

极反应是^[8]:



(a) 图中, 从第二次循环以后曲线就基本重合, 可以看到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 转化成 CoOOH 的电流峰明显减弱, 仅有初次峰强度的一半左右。这说明还原时仅有

部分 +3 价钴还原成了 +2 价钴, 还原后电极上的物质是一种介于 +2 价和 +3 价之间的氧化态。(b) 图中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在不同电位范围下的伏安曲线。图中在扫描方向反向时, 电流几乎在瞬间反向, 表现在伏安图上是有一段垂直于横轴的直线。这反映出电极具有很小的阻抗。可以看出, 电位在 200 ~ 400 mV 范围内返扫时这一线段较长, 而到 -100 mV 返扫时垂直线段很短。这说明电极上的 +3 价钴含量增大时, 电极阻抗减小。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 结构与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相似, 电极反应都属于固相质子传递过程, 氧化后生成氧离子的空穴能使导电性增强^[9], 所以随着 +2 价钴离子含量增大电极导电性降低。(c) 图是转化得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在不同扫描速度下的循环伏安图。图中纵坐标为电流 (mA) 与扫描速度 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的比值。可以看到, 随着扫描速度的增大, $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ 电流峰峰强明显降低, 而且氧化峰电位向正向移动; 但 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$ 峰电流和峰电位基本没有太大的改变, 即使扫描速度很大, 返扫时电流仍能瞬间反向。这表明 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$ 反应的可逆程度要比 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 反应高得多, 这是所得物质有着优良的超级电容特性的原因。

图 4 中所示的是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在不同电流下的放电曲线, 图 5 为该电极前几次充放电循环图。放电曲线是在充电到 400 mV 后恒定电压保持 5 min 后在不同电流下放电得到的。利用放电曲线计算比容量^[10], 可得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的单电极比容量为 $92 \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。即使放电电流增大到 200 mA, 放电曲线初始段的欧姆压降仍不很明显, 说明电极的大电流响应性能非常好。随着电流的增大, 电极的容量稍有减小, 主要是最末段的 CoOOH 还原成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的容量衰减,

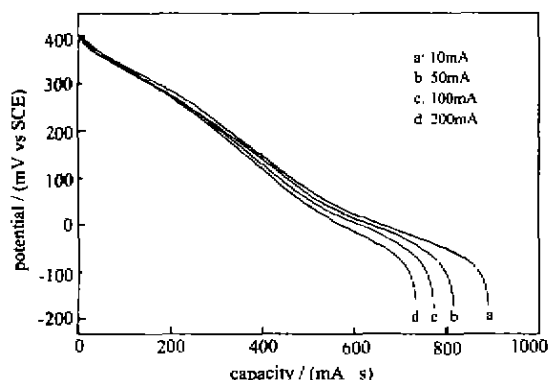


图 4 不同电流下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的放电曲线
Fig. 4 Discharge curves of $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode at different current value

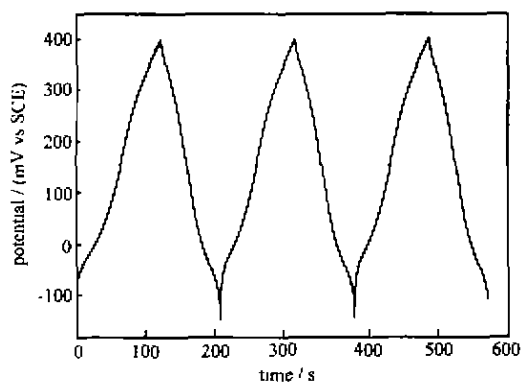


图 5 50 mA 下的循环充放电曲线
Fig. 5 Charge/discharge cycles at 50 mA

这是与该电极反应的可逆程度相关的。钴电极的理论比容量可达到 $3000 \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ (假设 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在电极上两个电子完全转移, 电位变化范围取相对于饱和甘汞参比电极 -200 mV ~ 400 mV, 则理论比容量可计算为:

$$C_m = \frac{nF}{M\Delta V} = \frac{2 \times 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}{93 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.6 \text{V}} = 3458 \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$$

这一数字会随着所取电位范围、实际电子转移数、物质摩尔质量等因素而发生变化。这里我们所得到的比容量仅是理论容量的数十分之一, 还有很大的提高容量的空间。

图 6 中的循环伏安曲线是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在循环若干次后记录得到的, 可以明显地看到, 随着扫描次数的增加, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ 电流峰逐渐减弱, 而在 200 ~ 300 mV 之间出现氧化峰, 对应 100 ~ 200 mV 之间出现还原峰, 这一对氧化还原峰随着扫描次数的增加在逐渐加强。从峰所在的电位判断, 该两个峰所对应的电极反应为:

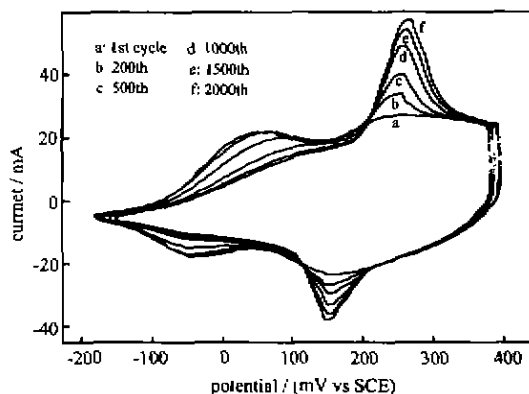
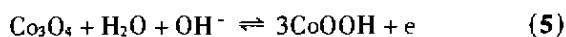


图 6 若干次循环后的伏安曲线
Fig. 6 CVs after a number of cycles
sweep rate: $100 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$



表明电极在循环过程中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 逐渐转变成 Co_3O_4 。虽然每次循环只有少量的 Co_3O_4 生成,但是 Co_3O_4 还原成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电位较低(相对于 Ag/AgCl 为 -0.65V)^[11], Co_3O_4 生成后便在电极上发生积累,最后导致电极上 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ 电流峰逐渐加强。但是从伏安图上可以看到, $\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$ 峰基本没发生变化。图 7 为电极经过 10000 次循环后在不同扫速下的伏安图。可以看到图中 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电流峰强度随着扫速增大在减小,峰变宽,这一反应的可逆性也不是很高。

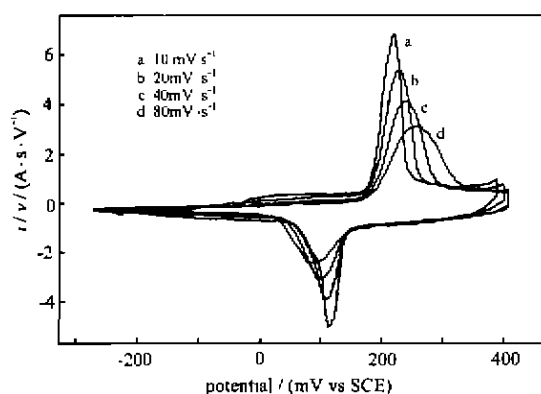


图 7 10000 次循环后不同扫速下的伏安曲线

Fig. 7 CVs with different sweep rates after 10000 cycles

图 8 经过 10000 次循环后的电极在不同电流下放电曲线,图中可以看到,电位高于 180mV 的一段与图 4 中基本没有太大的差别,放电初期的欧姆压降也不明显。这表明电极上 $\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$ 反应的容量没有降低,电极阻抗也没有太大变化。在 100mV ~ 180mV 之间有一段放电平台,对应式(5)中的逆反应,这一段的放电容量随着放电电流的增大

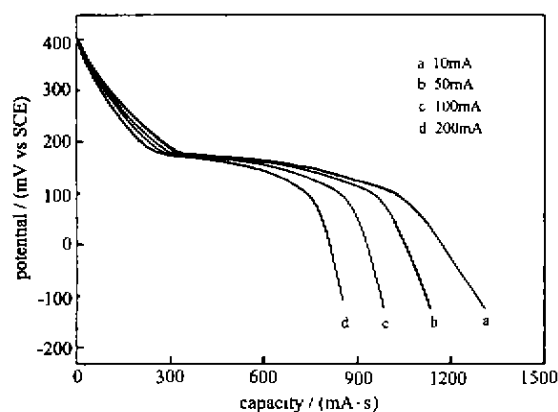


图 8 10000 次循环后电极的放电曲线

Fig. 8 Discharge curves of the electrode after 10000 cycles

有较大幅度减小。在这一段结束后电位并不是迅速降低,而是基本呈线性降低,容量随放电电流增大有所降低。与图 4 比较可以看到,容量的衰减虽更加明显,但电极的容量实际在增大,10mA 放电容量增大到了 $133\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 200mA 下放电容量仍有 $89\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比图 4 中要大。

图 9 是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在多次循环测试前后于 400mV 下的交流阻抗曲线。可以看到, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极呈现出明显的超级电容阻抗特性,高频段有一个很小的阻抗半圆,电化学反应阻抗仅有数十毫欧,低频段接近与横轴垂直。可以看到,经过上万次循环以后,电极的阻抗没有发生太大的变化。

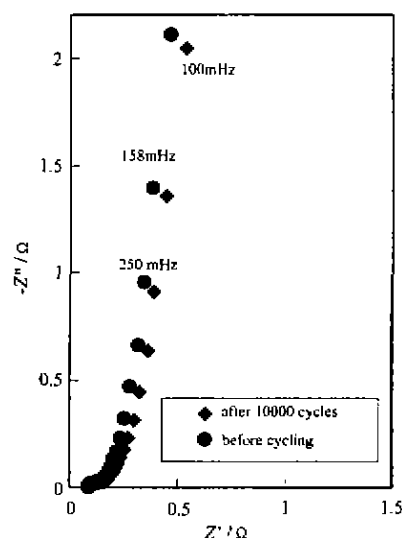


图 9 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在进行 10000 次循环前后在 400mV 下的交流阻抗图

Fig. 9 Impedance plot of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrode before and after 10000 cycles at 400mV vs SCE

3 结 论

采用沉淀转化法合成了粒径小于 20nm 的 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 通过循环伏安、恒流充放电测试得出, 所得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 样品的单电极比容量可达到 $92\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电极阻抗较小。经过上万次循环后电极上的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 逐渐转变成了 Co_3O_4 , 但是电极阻抗并没有太大的变化, 比容量却有一定的提高, 10mA 下的放电比容量提高到 $133\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*(6), 1539.

- [2] Faggioli E., Rena P., Danel V. et al *J. Power Sources*, **1999**, **84**, 261.
- [3] Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(8), 2699.
- [4] Bonnefoi L., Simon P., Fauvarque J. F. et al *J. Power Sources*, **1999**, **83**, 162.
- [5] LIU Zhi-Xiang(刘志祥), ZHANG Mi-Lin(张密林), SHAN Xing(闪星) *Dianyuan Jishu (Chinese J. Power Sources)*, **2001**, **25**(5), 354.
- [6] Zheng J. P., Jow T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(1), L6.
- [7] XIE Peng(谢朋), QU Yu-Chun(瞿玉春), QU Xiu-Jing(瞿秀静) *Dianyuan Jishu (Chinese J. Power Sources)*, **1998**, **22**(5), 222.
- [8] Boggio R., Carugati A., Trasatti S. *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, **17**, 828.
- [9] LU Ming-Xiang(吕鸣祥), HUANG Chang-Bao(黄长保), SONG Yu-Jin(宋玉瑾) *Chemical Power Sources (化学电源)*, Tianjin: Tianjin University Press, **1987**.
- [10] Lin C., Ritter J. A., Popov B. N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(12), 4097.
- [11] Svagl F., Orei B., Hutchins M. G. et al *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(5), 1532.
- [7] XIE Peng(谢朋), QU Yu-Chun(瞿玉春), QU Xiu-Jing

Supercapacitor Characteristics of $\text{Co}(\text{OH})_2$ Synthesized by Deposition Transformation

ZHANG Mi-Lin* LIU Zhi-Xiang

(Department of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Cobalt hydroxide, often used as an additive in nickel electrode, is rarely studied as active material for supercapacitors. In this paper, the $\text{Co}(\text{OH})_2$ with the particle size less than 20nm by deposition transformation was synthesized. Its single electrode specific capacitance was measured to be $92\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, and the electrode resistance was so low that the initial potential drop when discharging is unobvious even the discharge current increased to 200mA for a 1cm^2 electrode. After ten thousand cycles, $\text{Co}(\text{OH})_2$ on the electrode changes to Co_3O_4 gradually, the resistance of the electrode does not increase much, while the specific capacitance increases to $133\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ at 10mA.

Keywords: supercapacitor deposition transformation $\text{Co}(\text{OH})_2$