

An Extra-Long-Life Supercapacitor Based on NiCo₂O₄/C & S Composite by Decomposition of Co/Ni-Based Coordination Complex

Peihua Tu, Jingyan Zhu, Xinhua Li*

College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang
Email: lixinhua01@126.com

Received: Apr. 15th, 2018; accepted: Apr. 30th, 2018; published: May 8th, 2018

Abstract

Single-material electrodes do not satisfy the demands of high-performance supercapacitors. To exploit the advantages of both oxides and carbon-based materials, a tightly packed NiCo₂O₄/C & S nanocomposite is fabricated by sintering a Co/Ni-based coordination complex precursor at 400°C. The composites and basic components are characterized using various techniques, namely, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and elemental analysis. The electrochemical performance is analyzed by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge cycling, and electrochemical impedance spectrometry. A uniform nanocomposite was found to be formed of NiCo₂O₄ nanoparticles, incompletely carbonized C, and incompletely vulcanized S. When used as supercapacitor electrodes, the synthesized composites show extra-long cycling stability (>20,000 cycles) during the charge/discharge process. This improvement in the cycle life of the composites is attributed to its highly stable structure. The roles of C and S in forming a stable structure are investigated. The results show that a supercapacitor with electrodes made from the as-prepared NiCo₂O₄/C & S composite will be promising for commercial applications.

Keywords

Metal Oxides, Supercapacitor, Composite, Coordination Complex, Precursor

由Co/Ni配合物先驱体制备超长循环寿命的NiCo₂O₄/C & S超级电容器复合物电极材料

涂佩华, 祝精燕, 李新华*

*通讯作者。

文章引用: 涂佩华, 祝精燕, 李新华. 由 Co/Ni 配合物先驱体制备超长循环寿命的 NiCo₂O₄/C & S 超级电容器复合物电极材料[J]. 材料科学, 2018, 8(5): 455-462. DOI: 10.12677/ms.2018.85051

温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州
Email: lixinhua01@126.com

收稿日期: 2018年4月15日; 录用日期: 2018年4月30日; 发布日期: 2018年5月8日

摘要

单一电极材料很难满足高性能超级电容器的需求。为开发兼具氧化物和碳材料优点的电极材料, 本文通过在400°C下氧Co/Ni混合配合物先驱体, 得到一种堆积紧密的NiCo₂O₄/C & S纳米复合材料。应用多种检测手段, 如粉末衍射、扫描电镜、透射电镜和元素分析等, 对该复合物的结构特征和组成进行了表征。同时, 利用循环伏安、恒流冲放电和阻抗分析等技术对该复合材料的电化学性质进行了分析。结果表明, 该复合材料是由NiCo₂O₄纳米颗粒和未完全碳化、硫化的微量C和S均匀复合而成。当用于超级电容器电极材料时, 该复合物展示出超长的冲/放电稳定性(>20,000圈)。该复合物循环寿命的提高, 得益于它的超高稳定性。本文探讨了掺杂的C和S对形成这种稳定结构的作用。实验结果显示, NiCo₂O₄/C & S复合材料对开发实用型超级电容器电极材料具有重要参考价值。

关键词

金属氧化物, 超级电容器电极材料, 复合物, 配合物, 先驱体

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 超级电容器电极材料成为能源材料领域的研究热点之一[1]。第一类电极材料是碳基材料[2], 第二类是金属氧化物[3], 最近又开发了一类导电聚合物电极材料[4]。然而无论哪类材料, 基于单一组分的电极材料仍不能完全满足高性能超级电容器的要求, 如良好的导电性, 高比电容, 长的循环寿命, 环境友好和成本低等[5]。

一般来说, 碳材料具有良好的导电性和大的比表面积, 但比电容却很小。金属氧化物的比电容相对较高, 然而导电性很差, 比表面也很小。导电聚合物虽然兼具良好的导电性和较大的比电容, 但结构却不稳定[4]。因此, 开发能够弥补单一组分缺陷的复合电容器电极材料成为前沿研究课题。目前, 已报道了很多优于单一组分的复合材料[6] [7], 但多数复合材料的稳定性和循环寿命都不理想, 直接影响了它们的实际应用。因此, 提高电极材料的循环寿命仍是限制超级电容器实际应用的一个挑战。

NiCo₂O₄是一种 p-型半导体, 禁带宽度 2.1 eV [8]。但它导电性很差, 导致它的功率密度和循环寿命都很差, 直接影响了它的实际应用[9]。为了弥补这些缺点, 最直接的方法是通过调节它的纳米结构, 来提高其电子和离子传输能力[10]; 而与碳材料复合也是一种有效的方法。

本文报道一种制备稳定结构的 NiCo₂O₄ 与 C 和 S 的复合物(NiCo₂O₄/C & S)的方法。首先用硫代水杨酸和 Co、Ni 盐在碱性条件下的乙醇溶液中合成 Co/Ni 混合配合物先驱体, 然后在 400°C 下空气中碳化先驱体, 得到复合物 NiCo₂O₄/C & S。该复合物表现出比单独 NiCo₂O₄ 长得多的循环寿命, 为氧化物电极材料的实际应用奠定了基础。

2. 实验材料与方法

2.1. 材料与设备

本文所用试剂均是购买所得, 未经提纯直接使用: 硫代水杨酸(Alfa Aisha; 98 at.%), 氢氧化钠(浙江中兴化工试剂有限公司; 99 at.%), 无水乙醇(安徽安特食品股份有限公司; 96 at.%), 六水合氯化钴和六水合氯化镍(阿拉丁试剂有限公司; 99 at.%)。X-ray 粉末衍射(XRD)使用德国 Bruker 公司 Advanced D8 X 射线衍射仪, 热重分析(TGA)使用美国 perkin-Elmer 公司 Diamond TG/DT 热重分析仪, 扫描电镜(SEM)使用美国 FEI 公司 Nova NanoSEM200 场发射扫描电子显微镜, 透射电镜(TEM)使用美国 FEI 公司 TecnaiG2F30 高分辨透射电子显微镜, 元素分析(C, H, N, 和 S)使用德国 Heraeus CHN-O-S RaPid 元素分析仪。

2.2. 样品的制备

在 50 mL 烧杯 A 中加入 10 mL 的无水乙醇和 0.12 g 氢氧化钠(0.003 mol)固体, 然后在恒温磁力搅拌器上搅拌半小时, 再给以上溶液中加入 0.4626 g 的硫代水杨酸(0.003 mol)固体, 继续搅拌, 直到固体完全溶解。在另一个 50 mL 烧杯 B 中加入 1.0710 g 六水合氯化钴(0.0045 mol)固体, 0.3500 g 六水合氯化镍(0.0015 mol)固体和 5 mL 高纯水, 使其完全溶解。把 B 烧杯中的溶液逐滴加入到 A 烧杯中, 继续搅拌半小时后将上述混合溶液移至 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 然后把反应釜置于 120°C 的电热恒温鼓风烘箱中恒温反应 4 d, 反应完成后将反应釜自然冷却到室温, 然后用高纯水和无水乙醇分别洗涤多次, 高速台式离心机离心后置于 100°C 的鼓风干燥箱中干燥 12 h, 冷却后用玛瑙研钵研磨, 即制得 Co/Ni 混合配合物先驱体。

将 Co/Ni 混合配合物均匀地分散在瓷坩埚中, 然后置于马弗炉中, 以 1°C/min 的加热速度加热至 400°C, 保温 1 h 后以 2°C/min 的速度降到室温, 即得到复合物 NiCo₂O₄/C & S。

2.3. 电极的制备与电化学测试方法

金属氧化物活性材料 NiCo₂O₄、乙炔黑、PTFE 按照 8:1:1 的比例加入到玛瑙研钵中, 再滴加少量无水乙醇, 把混合物研磨成浆糊状, 然后涂抹到已准备好的泡沫镍上, 置于 90°C 的电热恒温鼓风烘箱中干燥, 然后用粉末压片机在一定压力下压片, 称量, 浸泡在新配置的 6 mol/L 的 KOH 溶液中待测。

本论文超级电容器电化学性能的测试装置为三电极体系: 活性材料混合物为工作电极、Hg/HgO 为参比电极、铂丝为辅助电极, 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, CHI760E 电化学工作站为测试系统。

不同电流密度下电极比电容可由式 $C = It/\Delta Vm$ [11] 计算, 其中 C (F·g⁻¹) 是比电容, I (A) 是放电电流, t (s) 是总放电时间, ΔV (V) 是放电时的电压降, m (g) 是活性材料的质量。

3. 结果与讨论

3.1. 结构特征表征

为确定 NiCo₂O₄/C & S 复合物的组成, 我们做了 XRD。图 1 是 NiCo₂O₄ (JCPDS No. 20-0781) 标准谱和 NiCo₂O₄/C & S 复合物的粉末衍射谱。NiCo₂O₄/C & S 在 20.326° (111), 31.089° (311), 38.301°, 44.713° (400), 68.210°, 和 77.809° 等处的峰是 NiCo₂O₄ (JCPDS No. 20-0781) 的峰, 说明复合物中存在 NiCo₂O₄ [12]。复合物的谱明显宽大而且强度很弱, 这是由于复合物 NiCo₂O₄/C & S 粒度在纳米尺寸, 结晶度差导致的。结晶度差是因为复合物中存在未完全碳化的 C 和未完全硫化的 S 导致的, 元素分析结果证明了复合物中确实存在 C 和 S (平均值: 含碳 28.08 wt%, 含硫 2.28 wt%)。

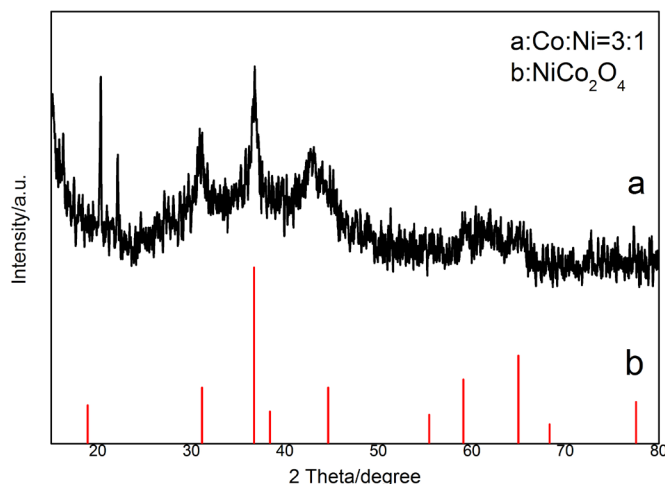


Figure 1. XRD patterns of the (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S composite and (b) NiCo_2O_4 (JCPDS No. 20-0781)

图 1. (a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 复合物和 (b) NiCo_2O_4 (JCPDS No. 20-0781) 的 XRD 谱

SEM 用来研究 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 的形貌并进一步验证复合物中含有没完全氧化的 C 和 S。图 2 显示该复合物是微米尺寸的块状材料，这与 XRD 得出的纳米尺寸看似不符。但对比 NiCo_2O_4 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 的 SEM 可以发现， $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 的这种块状材料并不是晶体，而像是由更小尺寸的粒子堆积而成，而且堆积的很紧密。能谱图显示复合物中含有 Ni、Co、C 和 S 元素，与 XRD 和元素分析的结果吻合。由以上测试结果可以得出，这种复合物结构类似鹅卵石混凝土结构。 NiCo_2O_4 纳米粒子好像鹅卵石，C 和 S 就像混凝土，鹅卵石被混凝土紧紧地粘在一起，形成 SEM 图所示的堆积紧密的微米尺寸块状材料。

用 TEM 进一步研究了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 复合物的纳米结构，如图 3 所示。图 3 可以清楚地看出，纳米尺寸的小颗粒紧密地堆积在一起，形成大尺寸的块状形貌，这与 XRD 和 SEM 结果一致。高分辨 TEM 显示，复合物中纳米尺寸颗粒的晶面间距大约是 0.2876 和 0.2541 nm，与尖晶石结构的 NiCo_2O_4 (220) 面和 (311) 面的晶面间距 0.2869 和 0.2447 nm 类似。TEM 分析结果进一步证明了鹅卵石混凝土结构的猜想。紧密堆积结构复合物中 C 和 S 起到关键作用，没有“混凝土”的粘结，“鹅卵石”不会如此紧密地堆积在一起。这种紧密堆积结构能有效地阻止冲/放电过冲中纳米颗粒体积膨胀[11]，这种紧密堆积结构导致了超长的循环寿命。S 元素对紧密堆积结构也起到重要作用，由于 C 和 S 原子半径的差异，使得它们能够更充分地填充纳米粒子间的不同尺寸的空隙，形成堆积更加紧密的结构。

3.2. 电化学性质

通过循环伏安、恒流冲放电、阻抗和循环寿命研究了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 复合电极材料的电化学性质。

图 4(a) 给出了 5 到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 复合电极材料的循环伏安曲线，不同扫速下的曲线均有明显的氧化还原峰，说明该超级电容器电极材料是基于氧化还原机理[13]。 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的曲线在 0.375 V 处的氧化峰和相应的在 0.201 V 处的还原峰，正是 $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ 的氧化还原反应产生的[14]。同时，在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的曲线中，在 0.385 V 处的弱氧化峰，相应的在 0.245 V 处的还原峰应该是 $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$ 的氧化还原反应产生的。

为了研究 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 的放电能力和计算比电容，测试了该复合物在不同电流密度下的恒流冲放电曲线，如图 4(b) 所示。根据文献[11] 计算出电流密度为 0.5, 1, 2, 3, 5, 8 和 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容分别是 266.78, 247.35, 225.23, 218.89, 208.06, 190.11 和 $180.16 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于在高电压和大电流密度下电极材

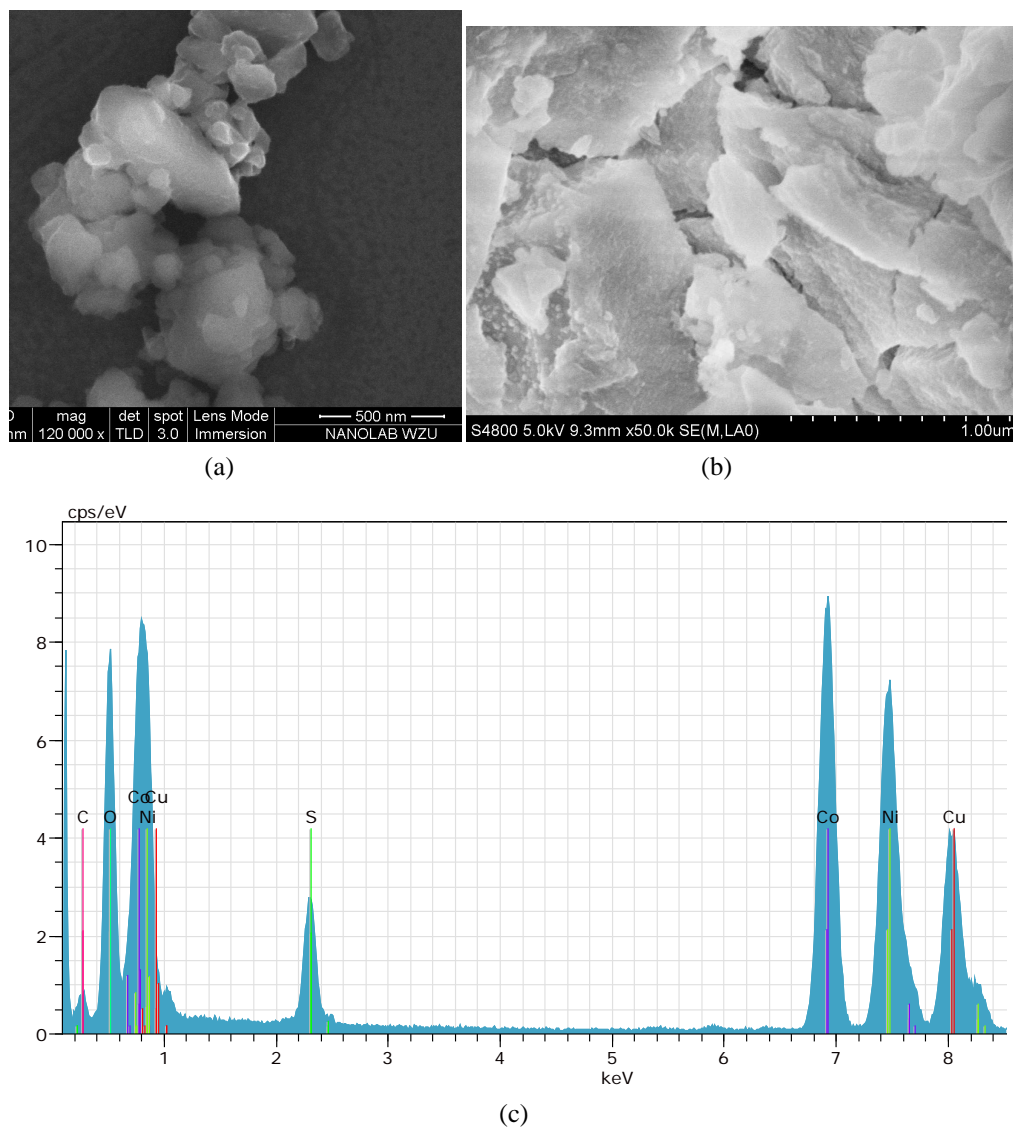


Figure 2. SEM images of NiCo_2O_4 (a) and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S composite (b) and energy spectrum (c)
图 2. NiCo_2O_4 (a)和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S (b)的 SEM 图与能谱图(c)

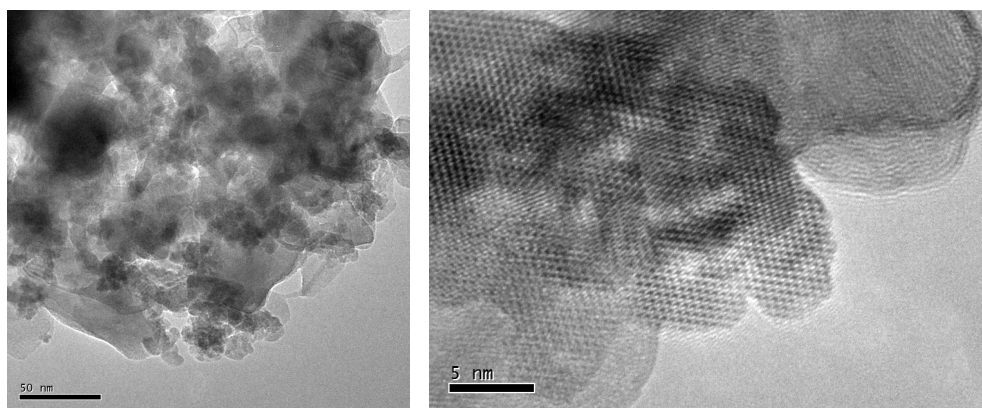


Figure 3. TEM image (left) and high-magnification TEM image (right) of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S composite
图 3. $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ & S 复合物的 TEM (50 nm)图(左)和高分辨 TEM (5 nm)图(右)

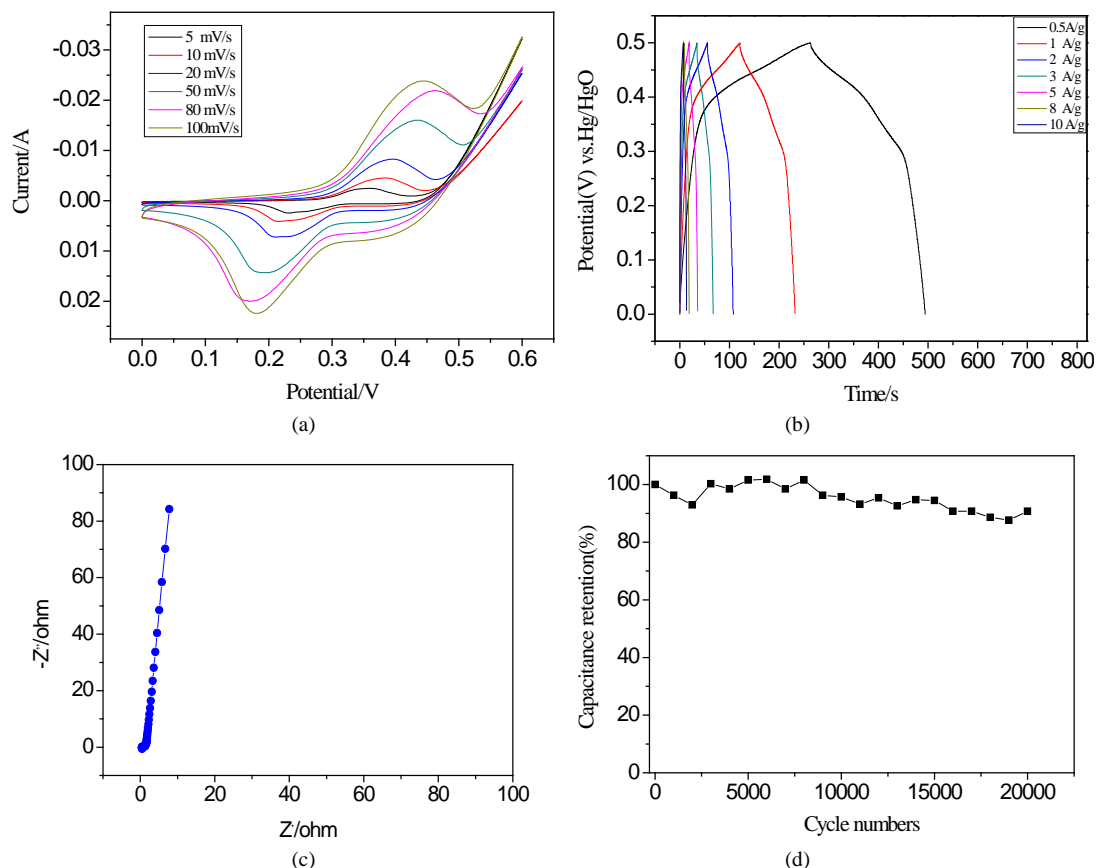


Figure 4. Electrochemical properties of the NiCo₂O₄/C & S composite. (a) CV curves (current vs. potential) at different scan rates. (b) Galvanostatic charge/discharge curves at different current densities. (c) Electrochemical impedance spectrum. (d) Cycle-life performance during 20,000 cycles at a specific current of 3 A·g⁻¹

图 4. NiCo₂O₄/C & S 复合物的电化学性质。(a) 不同扫速下的循环伏安曲线；(b) 不同电流密度下的恒流冲放电曲线；(c) 电化学阻抗谱；(d) 3 A·g⁻¹ 电流密度下循环寿命曲线

料没有充分活化，比电容随电流密度升高而下降。NiCo₂O₄/C & S 的比电容相对较低，这跟它的紧密堆积结构有关。因为堆积的比较紧密，导致其比表面和暴露在外面的 NiCo₂O₄ 个数很少，因此降低了比电容[12]。

图 4(c) 所示的电极材料的阻抗谱由一个高频半圆曲线和低频直线组成。内电阻(R_b)表示电极材料的离子迁移电阻，活性材料的固有电阻和活性材料与电极间接触电阻之和，可以通过直线部分在 x 轴上的截距求得。半圆部分表示伪电荷转移电阻(R_{ct})，可以通过半圆直径求得[12]。经计算， R_b 和 R_{ct} 的值分别是 1.12 和 0.87 Ω 。本文电极材料的 R_b 和 R_{ct} 明显比文献报道的 NiCo₂O₄ 材料高，尤其是 R_{ct} ，这也与其紧密堆积的结构有关。与已报道的电极材料相比，本文的电极材料 R_{ct} 特别高。这是因为其结构过于紧密，多数 NiCo₂O₄ 粒子被堆积在材料的中间而非表面，极大地降低了电极上的活性位点和材料的比表面，导致了很高的 R_{ct} 。另一方面，阻抗分析的结果又一次证明了本文电极材料的紧密堆积结构。

尽管紧密堆积结构导致本文的电极材料的上述一些缺点，但它却使得本文的电极材料 NiCo₂O₄/C & S 具有超长的循环寿命。图 4(d) 是 3 A·g⁻¹ 下 NiCo₂O₄/C & S 的循环寿命曲线，如图所示，在前 8000 圈，比电容因为活性材料逐步彻底活化而有所升高[15]。8000 圈以后，比电容开始缓慢下降，直至 20,000 圈仍保持 90.6% 的初始电容(218.89 F·g⁻¹)。这么稳定的结构，使本文的电极材料可作为一种实用的超级电容器电极材料。

4. 结论

本文通过一种简单的热氧化 Ni/Co 混合配合物前驱体的方法, 制备了一种具有超常循环稳定性的 NiCo₂O₄/C & S 纳米复合材料, 可作为实用超级电容器的电极材料使用。在 3 A·g⁻¹ 下, 该电极材料的比电容是 218.89 F·g⁻¹, 循环 20,000 圈后仍保持了 90.6% 的初始比电容。这种超长的循环寿命得益于其紧密堆积的复合结构, 其中掺杂的少量 C 和 S 对稳定这种复合结构也起到重要作用。我们实验室正致力于设计这种材料的合适形貌, 期望同时获得高稳定性和高比电容。本文制备的电极材料成本低, 易于制备, 电化学性能优良, 对金属氧化物超级电容器电极材料的实际应用研究具有重要参考价值。

致 谢

作者感谢国家自然科学基金(基金号 21571144 和 21703158)对本文的资助。

参考文献

- [1] Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., Zhu, Y., Zhou, Q., Wu, Y. and Huang, W. (2017) Latest Advances in Supercapacitors: From New Electrode Materials to Novel Device Designs. *Chemical Society Reviews*, **46**, 6816-6854. <https://doi.org/10.1039/C7CS00205J>
- [2] Liu, S., Xu, J., Zhu, J., Chang, Y., Wang, H., Liu, Z., Xu, Y., Zhang, C. and Liu, T. (2017) Leaf-Inspired Interwoven Carbon Nanosheet/Nanotube Homostructures for Supercapacitors with High Energy and Power Densities. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19997-20004. <https://doi.org/10.1039/C7TA04952H>
- [3] An, G.H., Lee, D.Y. and Ahn, H.J. (2017) Vanadium Nitride Encapsulated Carbon Fibre Networks with Furrowed Porous Surfaces for Ultrafast Asymmetric Supercapacitors with Robust Cycle Life. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19714-19720. <https://doi.org/10.1039/C7TA06345H>
- [4] Gao, H. and Lian, K. (2010) Characterizations of Proton Conducting Polymer Electrolytes for Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*, **56**, 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.036>
- [5] Zhang, X., Liu, X., Zeng, S., Fang, J., Men, C., Zhang, X. and Li, Q. (2017) Reducing and Uniforming the Co₃O₄ Particle Size by Sulfonated Graphene Polymers for Electrochemical Applications. *Nanoscale Research Letters*, **12**, 165-173. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1953-8>
- [6] Wang, X.W., Zheng, D.L., Yang, P.Z., Wang, X.E., Zhu, Q.Q., Ma, P.F. and Sun, L.Y. (2017) Preparation and Electrochemical Properties of NiO-Co₃O₄ Composite as Electrode Materials for Supercapacitors. *Chemical Physics Letters*, **667**, 260-266. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.10.079>
- [7] Lu, Q., Lattanzi, M.W., Chen, Y., Kou, X., Li, W., Fan, X., Unruh, K.M., Chen, J.G. and Xiao, J.Q. (2011) Supercapacitor Electrodes with High-Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites. *Angewandte Chemie*, **123**, 6979-6982. <https://doi.org/10.1002/ange.201101083>
- [8] Hu, L.F., Wu, L.M., Liao, M.Y. and Fang, X.S. (2011) High-Performance NiCo₂O₄ Nanofilm Photodetectors Fabricated by an Interfacial Self-Assembly Strategy. *Advanced Materials*, **23**, 1988-1992. <https://doi.org/10.1002/adma.201004109>
- [9] Cao, P., Wang, L., Xu, Y., Fu, Y. and Ma, X. (2015) Facile Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Nickel Oxide/Reduced Graphene Oxide Composites for High Performance Electrochemical Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **157**, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.107>
- [10] Qiu, K., Lu, Y., Cheng, J., Yan, H., Hou, X., Zhang, D., Lu, M., Liu, X. and Luo, Y. (2015) Ultrathin Mesoporous Co₃O₄ Nanosheets on Ni Foam for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **157**, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.035>
- [11] Kim, B.Y., Shim, I.B., Araci, Z.O., Saavedra, S.S., Monti, O.L.A., Armstrong, N.R., Sahoo, R., Srivastava, D.N. and Pyun, J. (2010) Synthesis and Colloidal Polymerization of Ferromagnetic Au-Co Nanoparticles into Au-Co₃O₄ Nanowires. *Journal American Chemical Society*, **132**, 3234-3235. <https://doi.org/10.1021/ja908481z>
- [12] Liu, M.C., Kong, L.B., Lu, C., Li, X.M., Luo, Y.C. and Kang, L. (2012) A Sol-Gel Process for Fabrication of NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ Composite with Improved Electrochemical Behavior for Electrochemical Capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4631-4636. <https://doi.org/10.1021/am301010u>
- [13] Fan, H., Quan, L., Yuan, M., Zhu, S., Wang, K., Zhong, Y., Chang, L., Shao, H., Wang, J., Zhang, J. and Cao, C.N. (2016) Thin Co₃O₄ Nanosheet Array on 3D Porous Graphene/Nickel Foam as a Binder-Free Electrode for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **188**, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.011>

-
- [14] Singh, R.N., Koenig, J.F., Poillerat, G. and Chartier, P. (1990) Electrochemical Studies on Protective Thin Co_3O_4 and NiCo_2O_4 Films Prepared on Titanium by Spray Pyrolysis for Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 1408-1413. <https://doi.org/10.1149/1.2086682>
- [15] Wei, T.Y., Chen, C.H., Chien, H.C., Lu, S.Y. and Hu, C.C. (2010) A Cost-Effective Supercapacitor Material of Ultrahigh Specific Capacitances: Spinel Nickel Cobaltite Aerogels from an Epoxide-Driven Sol-Gel Process. *Advanced Materials*, **22**, 347-351. <https://doi.org/10.1002/adma.200902175>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org