

DOI: 10.13208/j.electrochem.160523

Artical ID:1006-3471(2017)01-0028-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 28-35

Http://electrochem.xmu.edu.cn

超级电容器用凹凸棒石负载氮掺杂碳@NiCo₂O₄复合电极材料的制备及其电化学性能研究

万 慧, 应宗荣*, 刘信东, 卢建建, 张文文

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 通过在凹凸棒石表面原位聚合苯胺制得聚苯胺包覆凹凸棒石, 经高温热处理得到凹凸棒石(ATP)负载氮掺杂碳(ANC), 然后通过水热-煅烧法在 ANC 表面负载 NiCo₂O₄ 制得 ANC@NiCo₂O₄ 复合材料. 采用 FTIR、XRD、SEM、TEM 和 BET 表征其化学组成和微观结构, 通过恒流充放电(GCD)和循环伏安法(CV)测试其电化学性能. 结果表明, ANC 较高的比表面积和疏松多孔的形貌, 使水热 NiCo₂O₄ 颗粒能够均匀分散在其表面, 与电解液的接触面积较大, 赋予复合材料良好的电化学性能. 复合材料在 1 A·g⁻¹ 时质量比电容可达 945.5 F·g⁻¹, 16 A·g⁻¹ 时质量比电容为 587.6 F·g⁻¹, 保持率为 62.1%, 表现出较好的倍率特性. 在 12 A·g⁻¹ 大电流下循环充放电 2000 次后, 质量比电容保持率达 74.1%, 高于水热纯纳米 NiCo₂O₄ 的 48.7%, 表明 ANC@NiCo₂O₄ 复合材料具有较好的循环稳定性.

关键词: 凹凸棒石; 氮掺杂; 碳; NiCo₂O₄; 电极材料; 超级电容器

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

随着经济的快速发展, 人类对能源的需求量与日俱增, 许多新的能源如风能、潮汐能、地热能等被陆续开发利用. 但这些能源的生产具有不连续的特点, 因此需要新的可以储存能源的高效设备^[1]. 超级电容器是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能元件, 具有比传统电容器高得多的能量密度和比电池大得多的功率密度^[2]. 超级电容器的性能很大程度上取决于电极材料的性能, 过渡金属氧化物是一类十分典型的赝电容电极材料, 这些材料通常具有很高的理论比电容和电导率, 主要分为贵金属氧化物和廉价金属氧化物. 贵金属氧化物中研究最多的是 RuO₂, 理论比电容高达 1580 F·g⁻¹, 曾被视为一种理想的电极材料, 但 Ru 本身的毒性和高昂的成本极大地限制了其商业化应用.

鉴于贵金属氧化物在研究中出现的问题, 寻找低价、无污染、能代替 RuO₂ 的金属氧化物的工作备受研究人员的重视, 其中 MnO₂^[3]、Co₃O₄^[4] 和 NiO^[5] 等廉价金属氧化物被深入研究. 随着研究的深入, 含有两种过渡金属元素的氧化物开始进入人们的视线, NiCo₂O₄ 具有和 Co₃O₄ 相同的尖晶石

结构, 如果将 Ni²⁺ 引入到 Co₃O₄ 的晶格中部分取代四面体中 Co²⁺ 和八面体中的 Co³⁺, 由于两种过渡金属的协同作用, 在用作电极材料时同时存在 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Co²⁺/Co³⁺ 氧化还原对进行赝电容反应, 能够获得更大的比电容^[6]. 相比于单组分的过渡金属氧化物如 NiO 和 Co₃O₄, NiCo₂O₄ 的电导率高出其至少两个数量级, 电化学活性也明显高于前述提到的单组分过渡金属氧化物^[7]. 但是, 作为赝电容电极材料, NiCo₂O₄ 本身仍存在着在大电流密度下循环稳定性较差的问题, 将 NiCo₂O₄ 和具有双电层电容性能的碳材料复合, 如石墨烯^[8]、碳纳米管^[9]、介孔碳^[10] 及碳球^[11] 等, 可望较有效地解决这一问题. 然而, 在这些碳材料中, 石墨烯和碳纳米管虽然性能优良, 但造价较高, 而介孔碳和碳球的制造成本虽然较低, 但和 NiCo₂O₄ 复合后, 复合电极材料的比电容并不高, 如 NiCo₂O₄ 同介孔碳和碳球复合得到的电极材料的质量比电容分别为 577.0 F·g⁻¹^[10] 和 790.0 F·g⁻¹^[11].

为解决以上问题, 作者首次采用价格低廉的凹凸棒为载体, 先在其表面原位聚合聚苯胺层, 再高温煅烧制备得到氮掺杂碳, 然后将此凹凸棒负载

氮掺杂碳通过水热复合 NiCo₂O₄ 制备氮掺杂碳 @NiCo₂O₄ 复合电极材料. 这样一方面可以克服采用石墨烯和碳纳米管导致成本过高的问题; 另一方面利用高比表面积凹凸棒为载体, 通过表面负载氮掺杂碳, 既可获得较高的比表面积, 又可具有较好的导电性和双电层电容, 再在表面水热负载高比电容的 NiCo₂O₄, 使最终得到的复合电极材料可望同时获得高的有效质量比电容和循环稳定性. 正如预期, 最终产物 ANC@NiCo₂O₄ 复合材料表现出优异的综合电化学性能, 在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下质量比电容可达到 945.5 F·g⁻¹, 而且经大电流循环充放电后仍有较高的比电容保持率, 有望发展成为很有潜力的超级电容器用电极材料.

1 实验

1.1 试剂与仪器

凹凸棒石(ATP, 400 nm, 苏州惠泽精细化工有限公司); 聚四氟乙烯乳液(D210C, 太原市力之源电池销售部); 苯胺和无水乙醇(国药集团化学有限公司)、过硫酸铵和氢氧化钾(上海凌峰化学试剂有限公司)、氯化镍(NiCl₂·6H₂O, 西陇化工股份有限公司)、氯化钴(CoCl₂·6H₂O, 成都市科龙化工试剂厂)、尿素(分析纯, 西陇化工股份有限公司)均为分析纯. 实验用水为高纯水(电导率 0.2 μS·cm⁻¹).

使用 8400S 型傅里叶红外光谱仪(FITR, SHIMADZU, Japan) 测试红外光谱, KBr 压片制样, 扫描波数范围 500 ~ 4000 cm⁻¹, 分辨率 8.0 cm⁻¹, 扫描速率 20 次·s⁻¹. 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试 XRD 图谱, Cu 靶, K_α 波长 λ = 0.154056 nm, 扫描速率 6°·min⁻¹, 扫描范围 5° ~ 80°. 使用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta FEG250, PhenomWorld, FEI) 和高分辨透射电镜 (HRTEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI) 观察样品形貌. 使用 ASAP2020 系列全自动物理化学吸附仪(美国麦克)在液氮(77 K)条件下测定样品的氮气吸-脱附等温曲线及孔径分布曲线.

1.2 实验

1) 样品制备

称取 0.200 g 纳米凹凸棒石分散于 20 mL 的 0.1 mol·L⁻¹ 稀盐酸中, 加入 0.48 g 苯胺搅拌混匀后, 缓慢滴加适量 0.86 mol·L⁻¹ APS 溶液, 在 25 °C 下搅拌反应 18 h, 最终得到墨绿色的溶液^[12]. 将溶液 5000 r·min⁻¹ 高速离心获得产物, 用去离子水、无水乙醇清洗 3 次, 然后真空干燥, 将干燥产物置

于真空管式烧结炉中, 在氮气气氛下以 5 °C·min⁻¹ 从室温升到 400 °C 保温 2 h, 再以 5 °C·min⁻¹ 升至 600 °C 保温 1 h, 然后自然冷却到室温得到凹凸棒负载氮掺杂碳, 记为 ANC.

称取 2 mmol (0.476 g) NiCl₂·6H₂O 和 4 mmol (0.952 g) CoCl₂·6H₂O 溶于 60 mL 蒸馏水中, 再加入 ANC 超声分散 30 min, 加入 12 mmol (0.721 g) 尿素溶于溶液中, 然后将溶液移至水热反应釜中, 在 120 °C 下反应 24 h, 将产物用蒸馏水和无水乙醇各清洗 3 次, 60 °C 真空干燥 12 h, 得水热前驱产物. 称取水热前驱产物盛在瓷方舟内置于真空管式烧结炉中, 在空气气氛下以 2 °C·min⁻¹ 升温至 350 °C, 保温烧结 1 h 后自然冷却至室温, 即得 ANC@NiCo₂O₄ 产物. ANC 加入量 0.05、0.10、0.15 和 0.20 g 对应的 ANC@NiCo₂O₄ 产物分别记为 NCO-1、NCO-2、NCO-3 和 NCO-4. 除不加入 ANC 外, 原料及配比、水热和烧结条件均相同, 制备纯 NiCo₂O₄ 作为对比样.

2) 电化学性能测试

将泡沫镍裁成 4 cm × 1 cm 的长方形, 首先用盐酸洗去表面氧化层, 然后分别使用无水乙醇和去离子水超声清洗 30 min, 最后置于 60 °C 烘箱中干燥备用. 按照活性物质: 乙炔黑: 聚四氟乙烯粘结剂 (浓度 5%) 质量比为 8:1:1 称量加入玛瑙研钵中, 加入少量乙醇充分研磨至糊状, 然后均匀涂在泡沫镍表面, 涂覆面积 1 × 1 cm², 60 °C 真空干燥 12 h 后在 15 MPa 压力下压 30 s 制得测试电极. 采用三电极体系, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 6 mol·L⁻¹ KOH 水溶液为电解液(测试前真空脱除电解液中氧气). 采用上海辰华仪器公司的 CHI660B 型电化学工作站进行电化学测试, 测试电位范围为 -0.3 ~ 0.5 V(vs. Hg/HgO). 前述活性物质是指整体 ANC@NiCo₂O₄ 材料, 质量比电容以 ANC@NiCo₂O₄ 总质量为基准计算.

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 1 为凹凸棒石负载氮掺杂碳 ANC、ANC@NiCo₂O₄ 水热前驱物和最终产物 ANC@NiCo₂O₄ 产品的 FTIR 谱图. 谱图均在 1390 cm⁻¹ 和 1634 cm⁻¹ 两处存在吸收峰, 分别是 ANC 表面氮掺杂碳 C=N 键和 C—N 键的特征吸收峰, 说明 ANC 的氮掺杂碳层在水热和烧结过程中没有受到破坏. ANC@NiCo₂O₄ 水热前驱物谱图上 1518

cm^{-1} 处出现的宽峰、 837 cm^{-1} 处出现的尖峰分别对应 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动峰和面内弯曲振动峰, 表明通过水热反应在 ANC 上生成了 NiCo_2O_4 的前驱物. 而最终产物 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 谱图中碳酸根的特征峰消失, 却在低波数区 563 cm^{-1} 和 656 cm^{-1} 处出现了两个较为明显的新峰. 这两个峰是很典型的金属-氧离子键的特征吸收峰, 分别为 Ni-O 键和 Co-O 键的伸缩振动峰^[13], 这表明经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 后前驱物分解并生成了 NiCo_2O_4 .

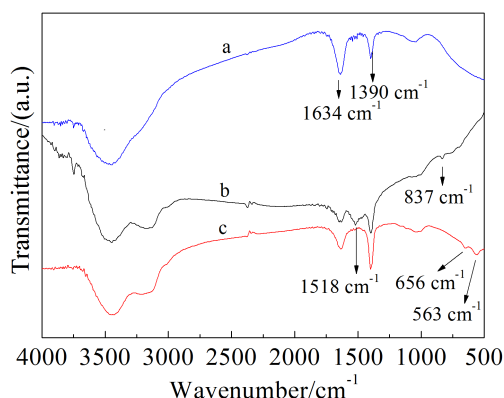


图 1 ANC(a)、 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 水热前驱物(b)、 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ (c)的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of ANC (a), $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ hydrothermal precursor (b) and $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ (c)

2.2 XRD 分析

图 2 为 ATP、ANC 和 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 的 XRD 谱图. ATP 在 2θ 为 8.1° 、 13.3° 、 16.2° 、 19.6° 、 26.5° 、 35.1° 、 42.2° 处出现明显的特征衍射峰. 研究发现经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后, 由于结晶水和结构水脱出, 2θ 为 8.1° 、 35.1° 和 42.2° 的衍射峰会明显减弱, 再加上表面包覆聚苯胺并进而高温碳化得到的 ANC 中由于 ATP 相对含量降低, 对应 ATP 的衍射峰明显减弱, 同时通过聚苯胺经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理得到的氮掺杂碳层主要为非晶态碳, 因此 ANC 只在 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 范围出现了弥散峰, 是弱化了 ATP 特征衍射峰与 ATP 表面包覆的非晶态氮掺杂碳层的弥散峰合并所致. $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 的特征峰与 NiCo_2O_4 标准卡 (JCPDS.20-0781) 对比, 2θ 为 31.1° 、 36.7° 、 38.4° 、 44.6° 、 59.1° 、 64.9° 和 77.5° 分别是 NiCo_2O_4 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (531) 晶面的特征峰. 可见, $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$

水热前驱物经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 后已经转化成 NiCo_2O_4 . 2θ 为 18.9° 的特征峰消失, 可能是由于 ANC 掺杂所致, 而 2θ 为 25° 附近出现的特征峰是 ANC 中非晶态碳的特征峰. 作者考察了更高烧结温度如 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 所得样品 XRD 谱图基本相同, 但衍射线半峰宽有所减小, 根据 Scherrer 公式可知, 晶粒粒径增大, 而晶粒尺寸越大, 即 NiCo_2O_4 比表面积减小, 经测试电化学性能发现, $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 比电容降低, 印证了这一特征. 而太低的烧结温度如 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 样品的衍射杂峰很多, NiCo_2O_4 水热前驱物不能完全转化为 NiCo_2O_4 , 因此烧结温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适. 当 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结时间延长为 2 h 和 3 h 时, NiCo_2O_4 晶粒不断增长, 晶粒尺寸增大, 从 1 h 的 19.5 nm 分别增大为 21.3 nm 和 25.5 nm , 电化学性能表明, $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 比电容减小, 因此烧结时间以 1 h 为宜.

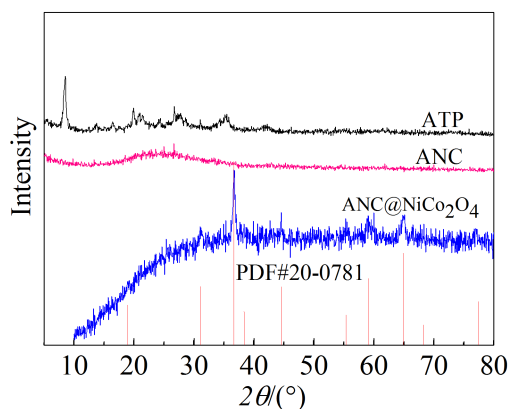


图 2 ATP、ANC 和 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ATP, ANC, and $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$

2.3 形貌分析

图 3 显示了纯 NiCo_2O_4 和 $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 的扫描电镜照片. 从图 3A、B 可以看出, 水热纯 NiCo_2O_4 颗粒粒径约 40 nm , NiCo_2O_4 粘并团聚较严重, 因此导致与电解液接触和反应的比表面积较低, 电化学性能较低. 从图 3C、D 可以看出, $\text{ANC@NiCo}_2\text{O}_4$ 上 NiCo_2O_4 颗粒粒径比纯 NiCo_2O_4 颗粒粒径略小, 约 30 nm , 同时 ANC 的加入使生成的 NiCo_2O_4 颗粒粘并团聚明显减弱, 这是由于 NiCo_2O_4 颗粒分散并附着在 ANC 的表面, 减弱了煅烧过程中粘并团聚, 为 NiCo_2O_4 颗粒与电解液的接触和反应提供了更多的表面, 进而提高了活性

物质的利用率和材料的电化学性能. 图 4 是 ANC@NiCo₂O₄ 的透射电镜照片, 从图 4A、B 可以看出, NiCo₂O₄ 纳米颗粒均匀地分散在 ANC 表面, 粒径在 25 ~ 35 nm 之间, 这与 SEM 结果基本一致. 从图 4A 可以看出, 有极少量的 NiCo₂O₄ 分散在 ANC 周围. NiCo₂O₄ 纳米颗粒均匀分散在 ANC 表面, 有利于 NiCo₂O₄ 与电解液充分接触, 使电化学性能表现优良. 图 4C 是 ANC@NiCo₂O₄ 的高倍透射电子显微镜图, 可以清晰地看到晶面间距 $d = 0.244$ nm 和 $d = 0.142$ nm 的晶面条纹, 分别对应着 NiCo₂O₄ 的 (220) 和 (440) 晶面. 图 4D 为 ANC@NiCo₂O₄ 选区电子衍射照片, 说明制取的 NiCo₂O₄ 为多晶结构.

2.4 氮气吸附/脱附分析

采用氮气吸附/脱附 (BET) 考察了 ANC@NiCo₂O₄ 的孔结构特征 (见图 5). 从图 5A 可以看出, 属于 IV 型等温线, H1 滞后环是介孔材料的特征吸附等温线, 在相对压力大于 0.6 时出现明显迟滞回线, 表明材料存在大量介孔. 在低压段吸附量平缓增加, 此时 N₂ 分子以单层到多层吸附在介孔的内表面, 用 BET 方法计算比表面积时取相对压力 $p/p_0 = 0.10 \sim 0.6$ 比较适合, 通过分析计算, ANC@NiCo₂O₄ 的比表面积为 $79.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 较大的比表面积赋予 ANC@NiCo₂O₄ 良好的电化学性能. 图 5B 为孔径分布曲线, 从图中可以看出, 材料平均孔径约为 15 nm, 也存在少量微孔和大孔.

2.5 电化学性能研究

1) 循环伏安分析

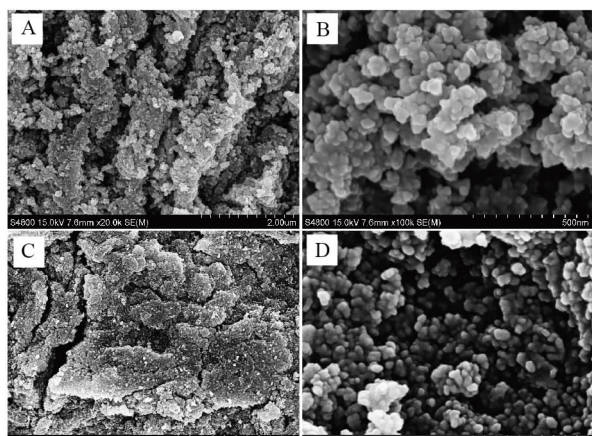


图 3 纯 NiCo₂O₄ (A, B) 和 ANC@NiCo₂O₄ (C, D) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of NiCo₂O₄ (A, B), and ANC@NiCo₂O₄ (C, D)

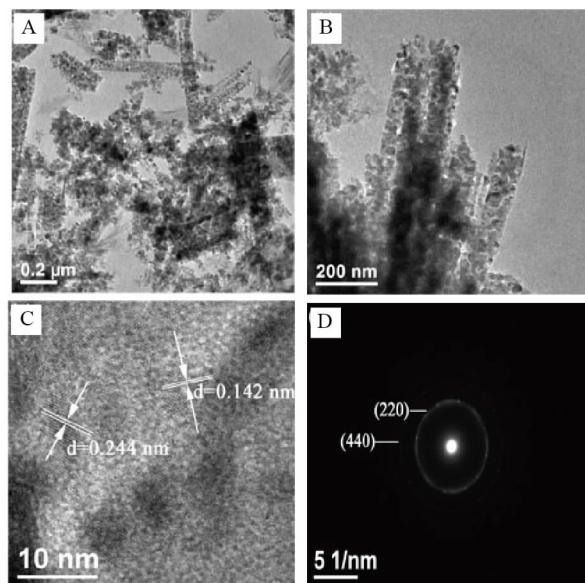


图 4 ANC@NiCo₂O₄ 的 TEM 照片 (A, B), 高分辨 TEM 照片 (C) 和选区衍射照片 (D)

Fig. 4 TEM images (A, B), high resolution TEM (HRTEM) image (C) and SAED pattern (D) of ANC@NiCo₂O₄

图 6 显示了不同 ANC@NiCo₂O₄ 样品在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下的循环伏安 (CV) 曲线. 从图 6A 可以看出, ANC@NiCo₂O₄ 样品表现出很典型的法拉第赝电容行为, CV 曲线上出现的氧化还原峰分别对应 Co(II) 转化为 Co(III) 和 Ni(II) 转化为 Ni(III) 的氧化还原反应^[15]. 计算可得到 NCO-1、NCO-2、NCO-3 和 NCO-4 的质量比电容分别为 $928.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1008 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1055 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1020 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 从图 6B 可见, 随着 ANC 量从 0.05 g 增加到 0.15 g, 质量比电容逐渐增大, 主要是因为 ANC 用量增大, 为 NiCo₂O₄ 的负载提供了更大的比表面积, 更多地阻止 NiCo₂O₄ 颗粒的团聚. 但是, 由于总体质量比电容是由 ANC 和 NiCo₂O₄ 共同贡献, 而 ANC 的质量比电容远小于 NiCo₂O₄ 的质量比电容, 对复合材料质量比电容起主要贡献的是 NiCo₂O₄. 因此, 当 ANC 用量太多时, 如提高到 0.20 g 时, 水热产生的 NiCo₂O₄ 不足以进一步包覆 ANC, 暴露的 ANC 比例增大, NiCo₂O₄ 比例减小, 导致按两者总质量计算得到的总体质量比电容开始减小. 从图 6C 可见, 当扫描速率从 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 升至 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 曲线峰电流的强度随着扫描的增加而增大, 氧化峰的电位和还原峰的电位分别发生了正移和负移, 这一现象体现了电极材料的准可逆性. 在这一过程中, CV 曲线的形状保持较好, 氧化还原峰都

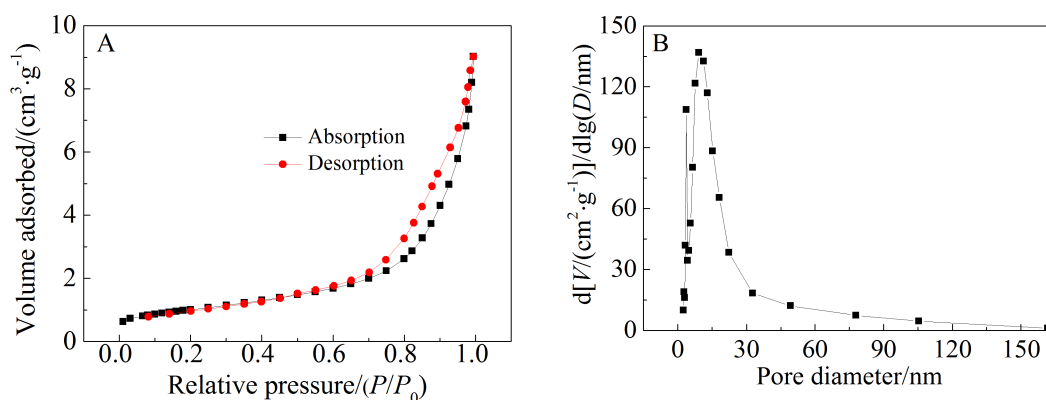


图 5 ANC@NiCo₂O₄ 的氮气吸脱附等温线(A)及孔径分布曲线(B)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm (A) and pore size distribution (B) of ANC@NiCo₂O₄

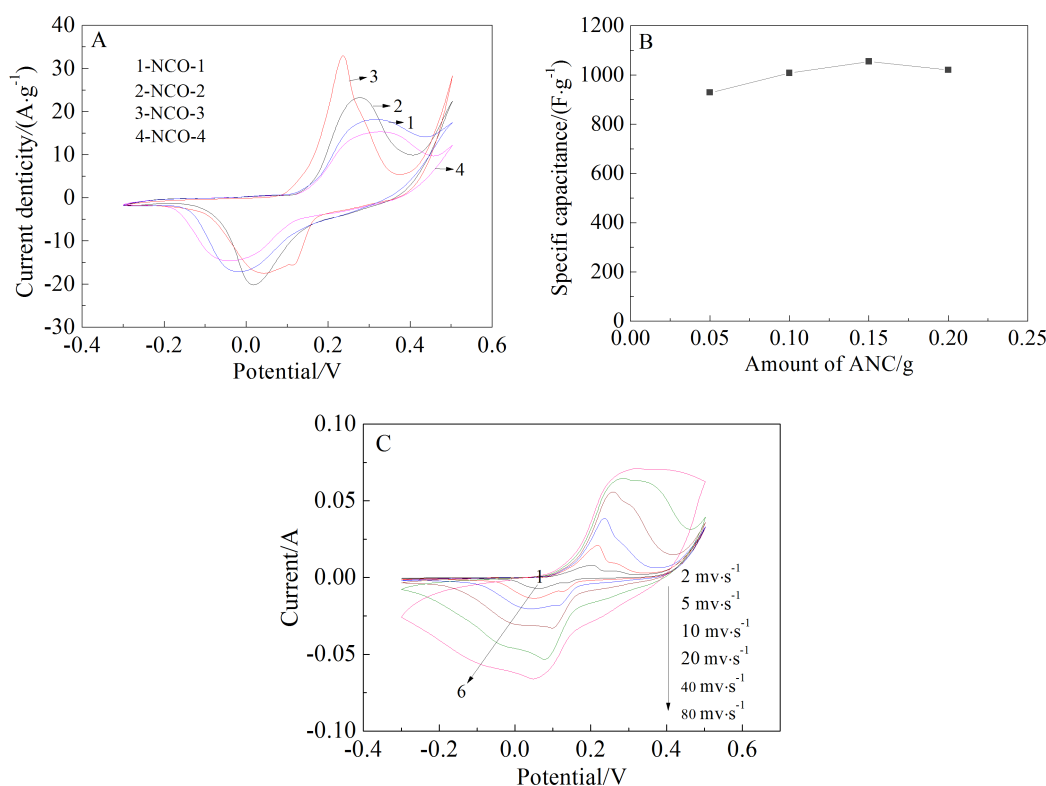


图 6 A. ANC@NiCo₂O₄ 样品在 10 mV·s⁻¹ 扫描速率下的 CV 曲线; B. ANC 用量对 ANC@NiCo₂O₄ 质量比电容的影响; C. NCO-3 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 6 A. CV curves of ANC@NiCo₂O₄ at a scan rate of 10 mV·s⁻¹; B. Specific capacitance of ANC@NiCo₂O₄ vs. the amounts of ANC; C. CV curves of NCO-3 at different scan rates

比较明显. 当扫速达到 80 mV·s⁻¹ 时, 曲线的形状有所变化, 这是由于在较高的扫速下, 活性物质不能发生充分的氧化还原反应造成的, 但是曲线中的氧化还原峰仍然明显存在, 表明 ANC@NiCo₂O₄ 样品具有较好的循环倍率性.

2) 恒流充放电分析

图 7 反映了 ANC@NiCo₂O₄ 样品恒流充放电 (GCD) 曲线及质量比电容的影响因素. 可以看出, 曲线的形状不是等腰三角形, 放电曲线出现放电平台, 说明 ANC@NiCo₂O₄ 样品呈现的是法拉第赝电容. 从 GCD 曲线计算的 NCO-1、NCO-2、NCO-3 和 NCO-4 的质量比电容分别为 860.0 F·g⁻¹、919.6

F·g⁻¹、945.2 F·g⁻¹ 和 924.4 F·g⁻¹, 很容易发现, 当 ANC 的用量为 0.15 g 时, ANC@NiCo₂O₄ 的比电容最大, 这一规律与 CV 曲线所反映的规律相一致. 图 7B 为 NCO-3 样品不同电流密度的 GCD 曲线. 在 1 A·g⁻¹、2 A·g⁻¹、4 A·g⁻¹、8 A·g⁻¹ 和 16 A·g⁻¹ 的电流密度下, 放电质量比电容分别为 945.2 F·g⁻¹、835.6 F·g⁻¹、776.4 F·g⁻¹、707.8 F·g⁻¹ 和 587.4 F·g⁻¹, 质量比电容保持率达到 62.1%, 电流密度对质量比电容的影响见图 7C, 表明 ANC@NiCo₂O₄ 样品具有较好的比电容保持率.

3)交流阻抗分析

图 8 是 NCO-1、NCO-2、NCO-3 和 NCO-4 的交流阻抗图谱. 从图中可以看出, 四者都是由高频区的不规则半圆和低频区的直线构成, 交流阻抗拟合的等效电路图如插图所示. 高频区弧线和实轴的截距是活性物质的等效串联电阻(R_s), 包括电解质电阻、集流体/电极接触电阻和活性物质的固有内阻, 从图 8 拟合可知 NCO-1、NCO-2、NCO-3 和 NCO-4 的 R_s 分别为 2.22 Ω 、1.90 Ω 、1.78 Ω 和 1.66 Ω . 这是由于随着导电性能优良的 ANC 含量

的增加, 降低了材料的固有内阻, 从而提高了材料整体的导电性能所致. 高频区半圆的直径表示电荷转移电阻(R_{ct}), 分别为 0.28 Ω 、0.27 Ω 、0.20 Ω 和 0.19 Ω . R_{ct} 都随着 ANC 的添加而减小, 这由于 ANC 具有较大的比表面积和疏松多孔的结构, NiCo₂O₄ 在制备过程中粘并团聚现象减弱, 从而使活性材料 NiCo₂O₄ 和电解液更充分地接触, 使离子在活性物质中的传输和扩散更加容易. NCO-4 与 NCO-3 在位于低频区的部分斜率相差不多, 可能是因为 ANC 用量已达极限, 再增加用量对于电解液中离子的扩散和传输行为影响不再明显.

4)循环稳定性考察

循环稳定性是衡量电极材料性能优劣的重要因素. 由图 9 可以看出, 选用 NCO-3 样品在 12 A·g⁻¹ 电流密度下测试反过 2000 次循环后, 质量比电容基本维持在原来的 74.1%. 而作为对比样的纳米纯 NiCo₂O₄, 其质量比电容在前 400 次循环很快降至 63.5%, 之后仍然呈继续下降的趋势, 只是下降幅度开始减缓, 循环 2000 次后质量比电容已经减小为原来的 48.7%. 对于 NCO-3 样品来说, 开始阶段

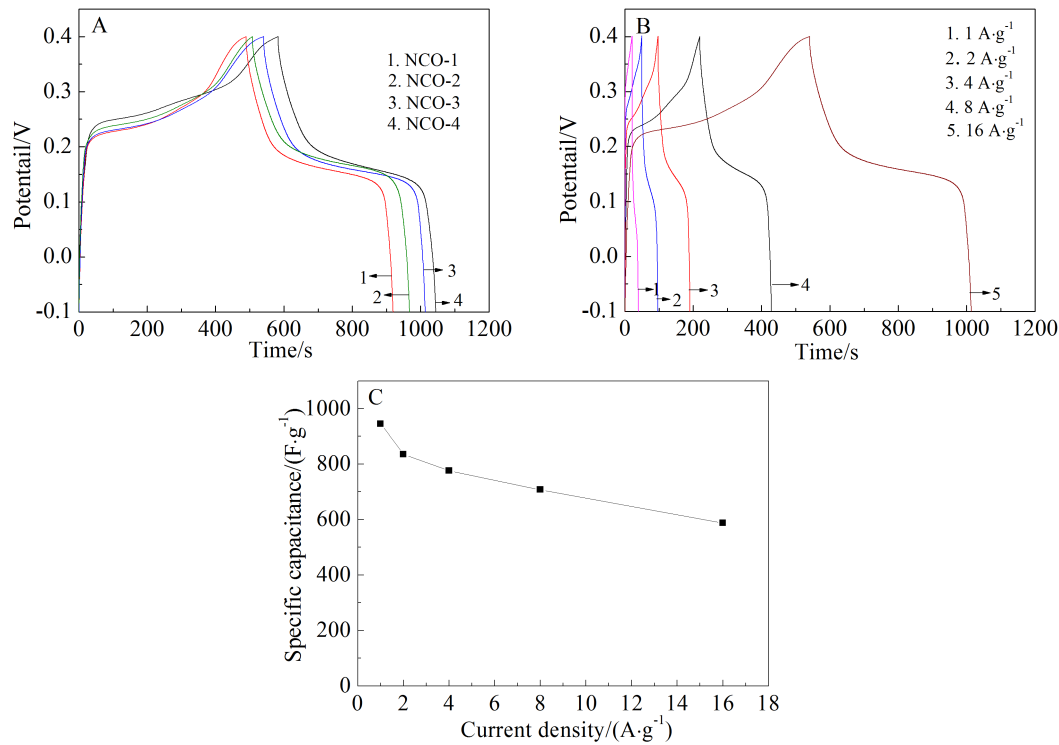
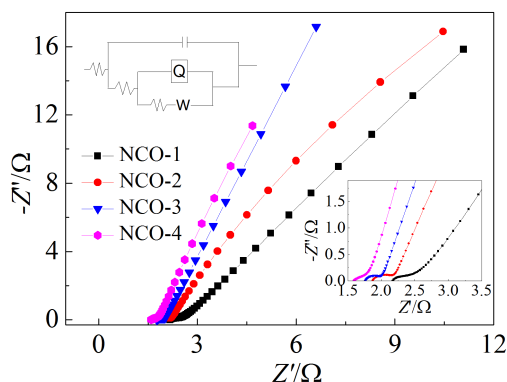
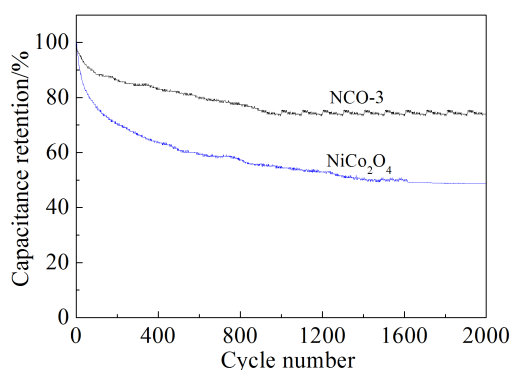


图 7 A. ANC@NiCo₂O₄ 样品在 1A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线; B. NCO-3 样品在不同电流密度下的 GCD 曲线; C. 电流密度对 NCO-3 样品质量比电容的影响

Fig. 7 A. Galvanostatic charge and discharge curves of ANC@NiCo₂O₄ at a current density of 1.0 A·g⁻¹; B. Galvanostatic charge and discharge curves of NCO-3 at different current densities; C. Specific capacitance of NCO-3 at different current densities

图 8 ANC@NiCo₂O₄ 样品的 Nyquist 曲线Fig. 8 Nyquist plots of ANC@NiCo₂O₄图 9 纳米 NiCo₂O₄ 和 NCO-3 样品在 12 A·g⁻¹ 电流密度下的循环稳定性比较Fig. 9 Comparison in the cycling performances of nanostructured NiCo₂O₄ and NCO-3 at a current density of 12 A·g⁻¹

比电容的下降可能是由于少量 NiCo₂O₄ 颗粒没有很好地负载到 ANC 上, 从 TEM 照片可以看出, ANC 周围分散有部分 NiCo₂O₄, 这些 NiCo₂O₄ 在开始充放电时容易脱落, 造成前 200 周的比电容下降较快. 200 周后, 负载在 ANC 上的活性物质中离子在充放电过程中可逆嵌入/脱出, 引起微观结构被破坏造成比电容缓慢下降. 循环 400 周后, 均匀分散在 ANC 表面上 NiCo₂O₄ 暴露出来, 在充放电过程中不断地被优化, 比电容保持率逐渐趋于稳定. 2000 次循环后, 质量比电容维持率 74.1%, 这表明, ANC@NiCo₂O₄ 具有较优异的循环稳定性, 明显优于相同条件下制备的纳米纯 NiCo₂O₄.

3 结 论

采用水热-煅烧法可以在 ANC 表面成功地均匀负载 NiCo₂O₄ 颗粒, 合适煅烧条件是 350 °C 下

烧结 1 h, NiCo₂O₄ 颗粒粒径约 30 nm, ANC 的氮掺杂碳层在水热和烧结过程中没有受到破坏. 制备得到的 ANC@NiCo₂O₄ 复合材料具有较好的倍率特性和循环稳定性, 在 1 A·g⁻¹ 电流下的质量比电容可达 945.5 F·g⁻¹, 16 A·g⁻¹ 大电流下的质量比电容为 587.6 F·g⁻¹, 保持率为 62.1%; 在 12 A·g⁻¹ 的大电流下循环充放电 2000 次后, 质量比电容的保持率为 74.1%.

参考文献(References) :

- [1] Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. Advanced materials, 2010, 22(8): E28-62.
- [2] Lu J J(卢建建), Ying Z R(应宗荣), Liu X D(刘信东), et al. Preparation of cross-linked porous carbon nanofiber networks by electrospinning method and their electrochemical capacitive behaviors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2015, 31(11): 2099-2108.
- [3] Wu Z S, Ren W C, Wang D W, et al. High energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 5835-5842.
- [4] Xia X H, Tu J P, Mai Y J, et al. Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co₃O₄ nanowire arrays with high supercapacitor capacitance[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(25): 9319-9325.
- [5] Ye X D, Hu J G, Yang Q, et al. Preparation and properties of NiO/AC asymmetric capacitor[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(3): 250-256.
- [6] Huang K L(黄可龙), Zeng W W(曾雯雯), Yang Y P(杨幼平), et al. Solvothermal synthesis and capacitance performance of Co₃O₄ nanocubes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2007, 23(9): 1555-1560.
- [7] Liu X Y, Zhang Y Q, Xia X H, et al. Self-assembled porous NiCo₂O₄ hetero-structure array for electrochemical capacitor[J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 157-163.
- [8] Ashok K D, Layek R K, Nam H K, et al. Reduced graphene oxide (RGO)-supported NiCo₂O₄ nanoparticles: An electrocatalyst for methanol oxidation[J]. Nanoscale, 2014, 6(18):10657-10665.
- [9] Cai F, Kang Y R, Chen H Y, et al. Hierarchical CNT@NiCo₂O₄ core-shell hybrid nanostructure for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 11509-11515.
- [10] Che Q(车倩). Preparation of ordered mesoporous carbon/NiCo₂O₄ electrode and its electrochemical capacitive behavior[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2012, 28(4):837-842.
- [11] Ma Y, Jiang H, Liu Q, et al. Rattle-type NiCo₂O₄ carbon composite microspheres as electrode materials for

- high-performance supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(9): 7495-7502.
- [12] Pan X C(潘旭晨), Jing T(汤静), Xue H R(薛海荣), et al. Synthesis and electrocatalytic performance of N-doped ordered mesoporous carbon-Ni nanocomposite[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2015, 31(2): 282-290.
- [13] Das A K, Layek R K, Kim N H, et al. Reduced graphene oxide (RGO) supported NiCo₂O₄ nanoparticles: An electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(18): 10657-10665.
- [14] Li L, Cheah Y, Ko Y, et al. The facile synthesis of hierarchical porous flower-like NiCo₂O₄ with superior lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(36): 10935-10941.
- [15] Chi B, Lin H, Li J, et al. Comparison of three preparation methods of NiCo₂O₄ electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(9): 1210-1214.

Preparation and Electrochemical Properties of Attapulgite-Supported Nitrogen-Doped Carbon@NiCo₂O₄ Composites for Supercapacitors

WAN Hui, YING Zong-rong*, LIU Xin-dong, LU Jian-jian, ZHANG Wen-wen
(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In this work, the attapulgite-supported nitrogen-doped carbon (ANC) was prepared by in-situ chemically polymerizing polyaniline coating upon attapulgite, followed by high temperature heat treatment, and then NiCo₂O₄ was reacted onto the surface of ANC by a combination of hydrothermal reaction and calcination to synthesize ANC@NiCo₂O₄ composites. The chemical composition and morphology of the samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption/desorption. The electrochemical properties were evaluated by means of constant current charge/discharge (GCD) and cyclic voltammetry (CV). The results showed that due to the high specific surface area and porous structure of ANC, the NiCo₂O₄ particles were uniformly located on the surface, resulting in large contact reaction areas with the electrolyte and improved electrochemical performance. At a current density of 1 A·g⁻¹, the specific capacitance was up to 945.5 F·g⁻¹, while at a current density of 16 A·g⁻¹, it was 587.6 F·g⁻¹, i.e., the capacitance retention was 62.1%, revealing a better rate performance. After 2000 cycles of charge-discharge process at a high current of 12 A·g⁻¹, the capacitance retention was 74.1%, higher than 48.7% of pure NiCo₂O₄, which indicated that the as-prepared composite electrode materials had excellent electrochemical durability.

Key words: attapulgite; carbon; nitrogen-doped; NiCo₂O₄; electrode material; supercapacitor