

掺钉氢氧化钴复合材料在碱液中的电化学行为

姚素梅, 李国春, 高学平*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用化学共沉淀法制备掺钉氢氧化钴复合材料, X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)显示非晶态 RuO_2 颗粒分散在六方晶系 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄片的表面。循环伏安、恒流充放电测试表明, $\text{Co}/\text{Ru} = 8/1$ 的复合材料在碱性电解液中具有优良的电容性能和较高的比容量。

关键词: 掺钉氢氧化钴复合材料; 碱性溶液; 电化学行为; 电容性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

电化学电容器具有高功率和高能量密度, 在电子通讯、信息技术、航天技术、电动汽车等领域得到了广泛应用^[1]。依据其储能机理, 可分为双电层电容器和法拉第电容器。前者储能机理是基于电极/电解液界面处电子和离子或偶极子定向排列产生的双电层电容, 电极材料大多是碳材料; 后者储能机理是基于电极表面及体相发生的氧化还原反应而产生的化学吸附电容, 主要以金属氧化物和导电聚合物作为电极材料^[2-7]。金属氧化物用于法拉第准电容器的典型代表是非晶态 RuO_2 ^[8-9], 但由于资源有限、价格昂贵, 限制了它的大规模应用。因此人们积极寻找其它廉价金属氧化物来代替 RuO_2 , 研究较多的有 NiO 、 CoO_x 和 MnO_2 等, 以及由 RuO_2 与其它金属氧化物构成的复合材料^[9]。本课题组此前采用球磨法制备 Co-BN 、 $\text{Co-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料以及用化学共沉淀法合成 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 以其作为碱性二次电池的负极材料均具有良好的电化学可逆性、高的放电容量和循环寿命^[10-12]。电化学反应机理研究证明上述钴基化合物的电化学活性均源自金属 Co 在碱液中的氧化与还原。因此, 若将 RuO_2 与钴基化合物复合可望达到既减少 RuO_2 用量又提高材料比容量的目的。本文采用化学共沉淀法合成了掺钉氢氧化钴复合材料, 测试该材料用作碱性电化学电容器负极的电容行为。实验表明其电化学性能与 Co/Ru 投料比密切相关, 其中以 $\text{Co}/\text{Ru} = 8/1$ 的为最佳配比。

1 实验

1.1 掺钉氢氧化钴复合材料制备与表征

取 10 mL 乙醇与 90 mL 蒸馏水配成醇水混合溶液, 按 $\text{Co}/\text{Ru} = 12/1$, $8/1$ 和 $4/1$ (摩尔比) 准确称取 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R) 和 RuCl_3 (A. R) 用量溶于上述醇水混合溶液中, 以六次甲基四胺为沉淀剂, 在恒温 90°C 磁力搅拌下共沉淀 1 h^[13]。抽滤, 经蒸馏水和乙醇洗涤, 常温下真空干燥, 得到掺钉氢氧化钴复合材料。

X射线衍射仪(XRD, X-ray Diffraction, 日本理学 D/max-2500) 作物相分析和结构测定。扫描电镜(SEM, 日立 S-3500N) 分析样品表面形貌。

1.2 电极制备与电化学性能测试

将活性炭、导电剂及粘结剂以 87: 10: 3 的质量比混合, 加入乙醇搅拌均匀后涂在 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 的泡沫镍极板上。室温下真空干燥, 然后在泡沫镍两侧各压上 1 片面积为 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的泡沫镍, 在 30 MPa 的压力下加压成型, 直接作为辅助电极。将 50 mg 掺钉氢氧化钴复合材料与 150 mg 的 255 羰基镍粉在玛瑙研钵中混合均匀, 然后在 30 MPa 压力下冷压成直径为 1 cm 的圆片。用 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的泡沫镍包住圆片, 再于 30 MPa 压力下冷压成型, 制成测试用电极。

恒流充放电测试采用三电极体系, 以活性炭为辅助电极, Hg/HgO 为参比电极, 电解液为 6 mol ·

L^{-1} KOH 溶液. 实验之前, 工作电极先在电解液中浸泡 0.5 h, 以使电极充分浸润. 然后室温下以 400 mA/g 的电流密度进行恒流充放电测试. 工作电位: $-0.6 \sim -0.95 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO), 以复合物作为活性物质. 实验仪器为 Land-BTI10 蓝电电池测试系统(与计算机联机使用).

循环伏安测试电极制备: 在掺钌氢氧化钴复合材料中加入适量的粘结剂, 混合均匀后涂在 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 的泡沫镍极板上. 室温下真空干燥, 泡沫镍两侧压上 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ 的泡沫镍, 30 MPa 的压力下加压成型. 使用 Zahner IM6ex 电化学工作站, 工作电位 $-0.6 \sim -0.95 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO), 其他实验条件同上, 扫描速率为 1 mV/s .

2 结果与讨论

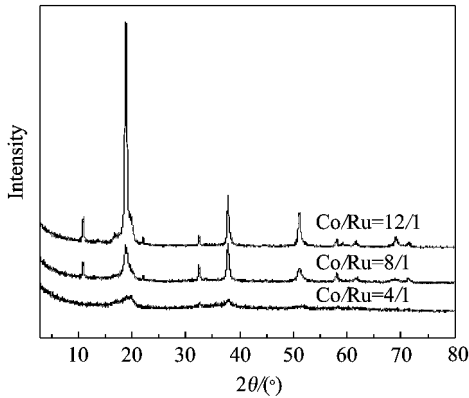


图 1 不同 Co/Ru 配比的掺钌氢氧化钴复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ru doped cobalt hydroxides with different Co/Ru molar ratios

图 1 为不同 Co/Ru 配比的掺钌氢氧化钴复合材料的 XRD 图谱. 可以看出, 对应于 $\text{Co/Ru} = 4/1$

的谱线在 2θ 为 19° 处显示一个宽化的馒头峰, 随着 Co/Ru 比值的增大, 表征 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的衍射峰 ($2\theta = 19^\circ, 38^\circ, 51^\circ$) 变得强而尖锐, 表明该复合材料乃由非晶态的 RuO_2 ^[14-15] 和六方晶系的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 组成.

图 2 示出不同 Co/Ru 配比的掺钌氢氧化钴复合材料的 SEM 照片. 由图可见合成的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 为六方形薄片^[12], 而且非晶态 RuO_2 颗粒负载在 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 薄片的表面, 随着 Ru 含量的增加复合材料表面富集了更多的 RuO_2 颗粒, 并使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 变为不规则的碎片, 这与 XRD 测试出现 $\text{Co/Ru} = 4/1$ 样品宽化的衍射峰相符合.

图 3 为不同 Co/Ru 配比的复合材料在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线. 如图, 当 $\text{Co/Ru} = 4/1$ 时, 伏安曲线表现出良好的电容特征, 一对宽广而平坦的峰出现在 -0.9 V 左右. 随着 Co/Ru 比值的增大, 在 -0.75 V 附近出现明显的氧化峰, 并以 $\text{Co/Ru} = 12/1$ 的峰电流最大, 这与金属 Co 在碱液中的电化学反应电位相一致, 说明该材料电化学容量主要来自 Co 的氧化. Co 元素在碱液中不仅可以被氧化为 $\text{Co}(\text{II})$, 而 $\text{Co}(\text{II})$ 也可以被还原为 Co, 其氧化峰电位处在 -0.74 V (vs. Hg/HgO) 左右, 而还原峰电位在 -0.98 V (vs. Hg/HgO) 附近^[10-11]. 由于实验的电势扫描区间为 $-0.6 \sim -0.95 \text{ V}$, 因此图中曲线不出现明显对应的还原峰. RuO_2 用作碱性电容器负极材料充电过程中可被还原成较低价态的 Ru_2O_3 或金属 Ru, 而在放电过程中又可被氧化为 RuO_2 ^[16]. 由此可以证明该复合材料的电化学活性由 Co 和 Ru 的氧化还原反应共同控制, 电极有较好的电容特性和较高的电容值.

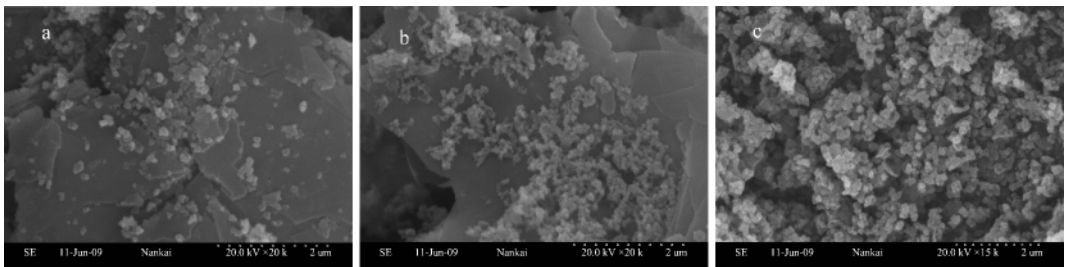


图 2 不同 Co/Ru 配比的掺钌氢氧化钴复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ru doped cobalt hydroxides with different Co/Ru molar ratios
Co/Ru = 12: 1 (a), Co/Ru = 8: 1 (b), Co/Ru = 4: 1 (c)

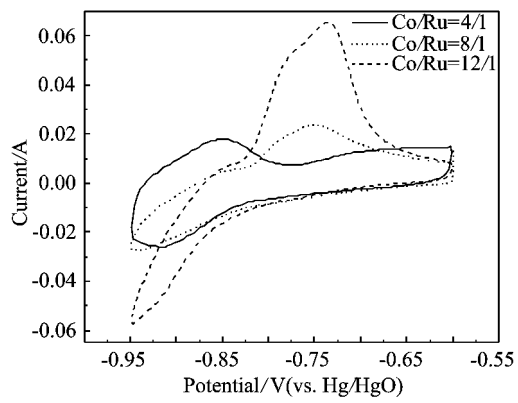


图 3 不同 Co/Ru 配比的掺钉氢氧化钴电极在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的循环伏安曲线(扫速:1 mV/s)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Co-Ru electrode in 6 mol · L⁻¹ KOH solution (scan rate of 1 mV/s)

图 4 为不同 Co/Ru 配比的掺钉氢氧化钴电极的恒流充放电曲线。实验时先以 400 mA/g 电流充电至 -0.95 V , 然后以同样电流放电至 -0.6 V。可以看出 ,Co/Ru = 4/1 的电极电位随时间呈近似线性变化 , 而其充放电曲线又呈对称分布 , 进一步证明该比例的复合材料具有良好的电容特性和可逆性。随着材料的 Ru 含量减少 , 电极充放电平台逐渐明显 , 该平台与在碱液中 Co 和 Co (OH)₂ 之间的氧化还原反应电位相符合。据 $C = It / \Delta V_m$, C 为电容器的平均放电比电容 (F/g) , I 为放电电流 (A) , t 为放电时间 (s) , m 为电极活性物质质量 (g) , ΔV 为放电电位区间 (V) 。算得以上各电极的比容量分别为 770 (Co/Ru = 4/1) , 2317 (Co/Ru = 8/1) 和 3026 (Co/Ru = 12/1) F/g。可见随着复合材料中 Co/Ru 值的增加 , 其比容量也同时逐渐增加 , 亦即金属 Co 的氧化还原逐渐占主要地位。综合考虑 , 当以 Co/Ru = 8/1 的样品 (b) 电容性能最优 , 这个结果同循环伏安测试的结果是一致的。

3 结 论

应用化学共沉淀法合成的掺钉氢氧化钴复合材料 以其作为电容器负极实验表明组成为 Co/Ru = 8/1 的样品在碱性溶液中表现出良好的电容特征和高容量值 , 其单电极放电比容量达到 2317 F/g。

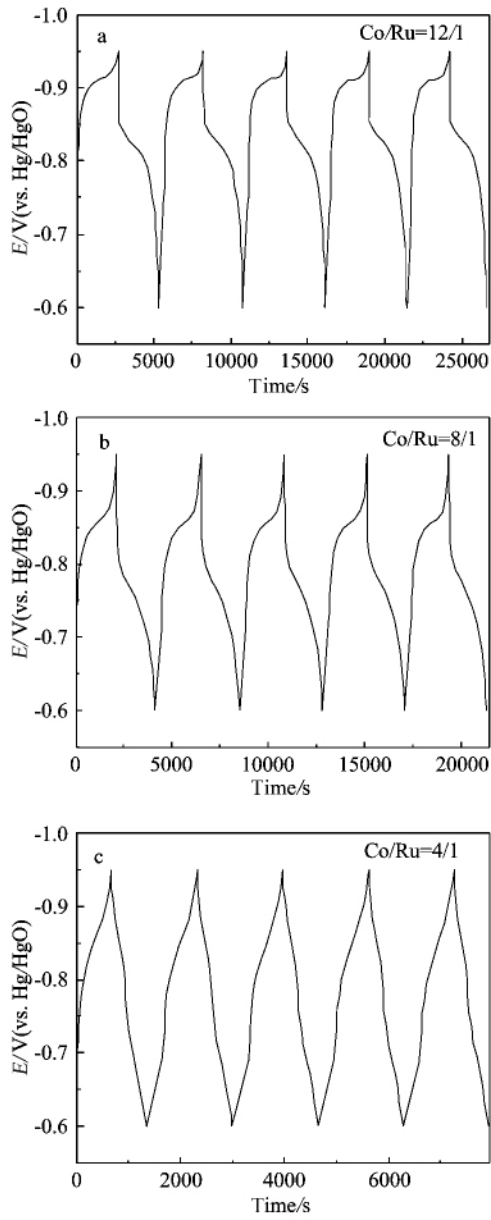


图 4 不同 Co/Ru 配比的掺钉氢氧化钴电极在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的恒流(400 mA/g)充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of Co-Ru electrode in 6 mol · L⁻¹ KOH solution at 400 mA/g with different Co/Ru molar ratios

参考文献 (References):

- [1] Ahn H J, Seong T Y. Effect of Pt nanostructures on the electrochemical properties of Co_3O_4 electrodes for micro-electrochemical capacitors [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 478: L8-L11.
- [2] Ahn H J, Sohn J I, Kim Y S, et al. Electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotubes grown with the pores of anodized aluminum oxide templates [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 513-516.
- [3] Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2483-2498.
- [4] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. *Carbon*, 2001, 39: 937-950.
- [5] Kim H H, Kim J H, Kim K B. Electrochemical characterization of electrochemically prepared ruthenium oxide/carbon nanotube electrode for supercapacitor application [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: A369-A372.
- [6] Conway B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage [J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1539-1548.
- [7] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Mater*, 2008, 7: 845-854.
- [8] Kurzweil P. Precious metal oxides for electrochemical energy converters: Pseudocapacitance and pH dependence of redox processes [J]. *J Power Sources*, 2009, 190: 189-200.
- [9] Pico F, Ibañez J, Centeno T A, et al. $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NiO}$ composites as electrodes for electrochemical capacitors effect of the RuO_2 content and the thermal treatment on the specific capacitance [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 4693-4700.
- [10] Lu Z W, Yao S M, Li G R, et al. Microstructure and electrochemical properties of the Co-BN composites [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2369-2375.
- [11] Yao S M, Xi K, Li G R, et al. Preparation and electrochemical properties of Co- Si_3N_4 nanocomposites [J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 657-662.
- [12] Gao X P, Yao S M, Yan T Y, et al. Alkaline rechargeable Ni/Co batteries: Cobalt hydroxides as negative electrode materials [J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 502-505.
- [13] Liu Z P, Ma R Z, Osada M, et al. Selective and controlled synthesis of α - and β -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13869-13874.
- [14] Lin Y H, Zhao N N, Nie W, et al. Synthesis of ruthenium dioxide nanoparticles by a two-phase route and their electrochemical properties [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16219-16224.
- [15] Hu C C, Wang C C. Improving the utilization of ruthenium oxide within thick carbon-ruthenium oxide composites by annealing and anodizing for electrochemical supercapacitors [J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4: 554-559.
- [16] Su Yuefeng (苏岳峰), Wu Feng (吴峰), Yang Zhao-hui (杨朝晖), et al. The application of carbon ruthenium composite in alkaline electrochemical capacitors [J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2005, 34(11): 1734-1737.

Electrochemical Behavior of Co-Ru Composite in Alkaline Solution

YAO Su-mei, LI Guo-chun, GAO Xue-ping*

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The electrochemical properties of Ru doped cobalt hydroxides synthesized via homogeneous chemical co-precipitation were investigated in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution by galvanostatic charge-discharge process and cyclic voltammetry (CV). It is demonstrated that Ru doped cobalt hydroxides exhibited good capacitive characteristic and high specific capacitance. The sample with a Co/Ru molar ratio of 8/1 shows the optimized electrochemical performance, including capacitive property and discharge capacity. The microstructure and morphology of the obtained Ru doped hydroxides were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The amorphous structure of ruthenium dioxide nanoparticles and single-crystal structure of $\text{Co}(\text{OH})_2$ platelets were confirmed. Based on a structure analysis and electrochemical measurement, the reversible faradic reaction within electroactive materials is dominant for the capacitive characteristic and high capacity.

Key words: Co-Ru composite; alkaline solution; electrochemical behavior; capacitive property