

试验研究

Co(OH)₂ 的制备及电化学性能研究

董永亮¹ 闫慧君²

(1. 北京国寰环境技术有限责任公司,北京,100029

2. 哈尔滨学院,黑龙江哈尔滨,150086)

摘要: 超级电容器是目前正在大力研究发展的一种高效环保型电容器。为探索 Co(OH)₂ 作为替代传统贵金属材料的电容器电极材料的可行性与优点,本文以氯化钴为原料,通过水浴法制备了 Co(OH)₂ 粉末,利用 SEM 和 XRD 对 Co(OH)₂ 粉末的形貌和结构进行了表征,用红外光谱分析了其组分,通过循环伏安、恒流充放电方法测试了 Co(OH)₂ 电极材料的电化学性能。结果表明:实验制得的 Co(OH)₂ 为不规则的片状结构,材料结构较为疏松,内部空隙较多,利于电化学反应的进行;测得材料单电极比电容在 60 mA/cm² 时高达 162.5 F/g,恒流充放电比电容保持率为 84.1%,其循环稳定性好,是一种优异的超级电容器电极材料。

关键词: 水浴法;Co(OH)₂;电极材料;超级电容器

中图分类号:TB32

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)06-0019-04

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CO(OH)₂

DONG Yong-liang, YUE Zhi-qiang

(DONG Yong-liang, Beijing GuoHuan Environmental Technology Co.Ltd, Beijing, 100029;

YUE Zhi-qiang, Harbin University, Harbin Heilongjiang, 150086)

Abstract: Supercapacitor is a kind of high efficiency and environment friendly capacitor that is being researched and developed. As a substitute for precious metal material of capacitor electrode materials, in order to explore the feasibility and advantages of the Co(OH)₂, Co(OH)₂ powder is prepared by using the cobalt chloride as raw material, through the water bath. The morphology and structure of Co (OH)₂ is tested by XRD and SEM, and the component of Co (OH)₂ is measured by FT-IR. The electrochemical capacitor performance of Co(OH)₂ electrode materials is tested by cyclic voltammetry and constant current charge discharge methods. Results show that Co (OH)₂ owns irregular lamellar structure, which is loose. The plenty of space is in favor of electrochemical reaction. Co (OH)₂ electrode exhibits a high specific capacitance of 162.5 F g⁻¹ at a current density of 60 mA/cm². The specific capacitance retention rate is 84.1 % and the cycle stability performance is good. Therefore, Co (OH)₂ is a nice electrode material of supercapacitor.

Key words: Water bath method; Co(OH)₂; Electrode material; Supercapacitor.

随着世界性的能源危机和环境污染的日趋严峻,以及人们对生活中环境质量的要求越来越高,

作为一种新型能量储存装置——超级电容器,受到人们的广泛关注和极大青睐。超级电容器也叫电化学电容器,因其兼有传统电容器和二次电池的

双重功能,是目前国内外研究最多的一种适应当前社会发展趋势的高效绿色环保型的储能装置。相比于传统电容器,超级电容器具有更高的比容量;相比传统的电池,它具有非常高的功率密度,可瞬间释放大电流,且充电速度快,循环次数多,无记忆效应,还具有使用温度范围广和生产成本低、使用过程免维护等优点^[1]。因此它在移动通信设备、家庭储备电源、工业消费电子器件、电动交通工具、国防科技等领域具有非常大的应用价值^[2]。其中,电极材料作为超级电容器最为关键的组成部分,很大程度上决定了超级电容器的综合性能优越性及其环保特性,由于对电极材料的研究一直是超级电容器研究领域中的难点,一直以来都备受关注。各国也纷纷制定了超级电容器的发展规划并将其作为重要的研究对象^[3]。因此,最近几年来对超级电容器的研究热潮经久不衰。

为了提高超级电容器的整体性能和环保特性,人们从电解液,电极材料以及电容器的结构工艺等方面均有较深入的研究,其中因为电极材料的选择会影响超级电容器的主要性能,使其成为其中最重要的部分,一直以来都是研究最为活跃的领域^[4,5]。超级电容器电极材料种类多样,其中以 RuO_2 等为代表的贵金属氧化物材料,因其优异的电化学性能而备受关注,但由于其价格等因素的制约而不能工业化应用。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在电容性方面有很多优点,有望成为替代 RuO_2 等贵金属材料的电容器电极材料,值得科研人员去深入研究^[6]。本论文采用水浴法,以氯化钴为原料制备氢氧化钴,对产物的形成机理进行了初步探索,并通过电化学工作站对所得的样品进行电化学性能分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

SEM(上海方正电子电器有限公司)、XRD(电子电器有限公司)、水热反应釜、电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司)、电化学工作站(科晶设备制造有限公司)、离心分离机(时代北利离心机有限公司)。

1.2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末的制备

本实验采用水浴法制备 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极材料。将 CoCl_2 配制成 0.25 mol/L 的基液。取 30 ml 上述浓度的溶液两份置于烧杯中,加入 10 ml 5 mol/L 27 wt % 的氨水溶液,在通风处连续搅拌时 10 min。搅

拌后将该混合溶液转移到反应瓶中 90 °C 水浴加热 14 h。再将反应溶液进行抽滤,所得的沉淀物即样品分别用蒸馏水冲洗 2~3 次,再用无水乙醇进行洗涤,然后将产物放入干燥箱烘干并称量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

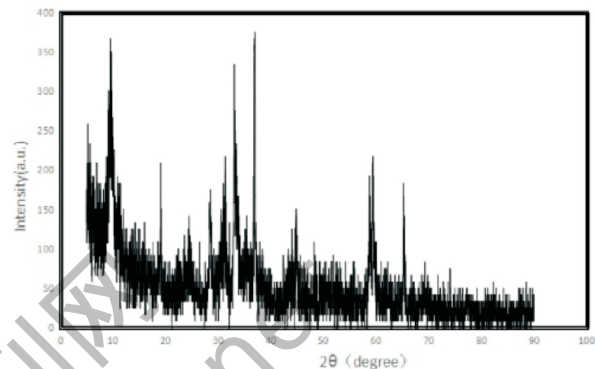


图1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 XRD 衍射

图1为样品的 XRD 衍射图,图中 $2\theta=9.52^\circ$, 19.1° , 22.98° , 31.36° , 33.1° , 36.98° , 48.22° , 60.01° , 65.22° 等处出现了明显的衍射峰,其中 19.1° , 22.98° , 33.1° 和 60.01° 等处的衍射峰与 JCPDS-74-1057 的标准卡片基本一致,可以证明样品的主要成分为 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$,而 31.36° , 36.98° 及 65.22° 等处为较弱的 Co_3O_4 的杂峰(可由 JCPDS-20-0871 对比得到),说明样品中含有杂质,杂质的主要成分为 Co_3O_4 。

2.2 SEM 分析

图2为不同倍数下的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图,从图中我们可以看出 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的形貌为无规则排列的片状结构,圆片直径大约为 20 μm 左右,厚度大约为 150 nm 左右,结构较为疏松,片的大小基本一致,片与片之间构成许多空隙。这种片状排列结构使得所制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 有较大的比表面积,片与片之间的孔状结构更是进一步增大了其表面积,利于电解质离子的进入,对电极活性有很大的提升。

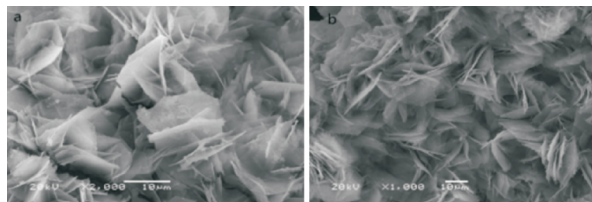


图2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图(a 2000 倍;b 1000 倍)

2.3 红外分析

图3为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的红外吸收光谱图,从图中可以看出 1615 cm^{-1} 处的峰为水的O-H弯曲振动吸收峰,说明了样品中含有少量的水, 505 cm^{-1} 与 683 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别为 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 中Co-O的伸缩振动峰与Co-OH弯曲振动峰,图中 3500 cm^{-1} 处的峰则为 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的O-H振动吸收峰。进一步说明了制备的样品为 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$;与XRD测试的结果一致。

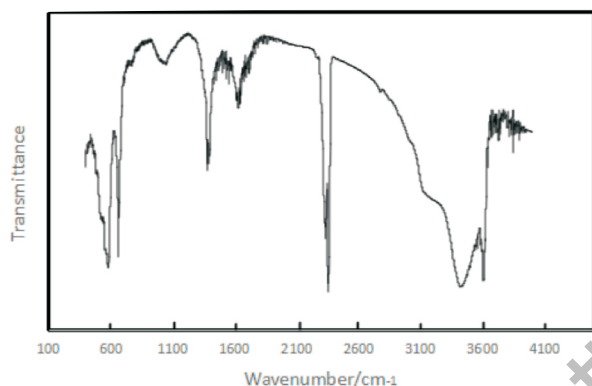


图3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的红外吸收光谱

2.4 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的电化学性能测试

2.4.1 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的循环伏安测试

循环伏安法是电化学测试中一种经常使用的研究方法,一般用来研究电化学反应的性质和机理,以及电极反应过程中的动力学参数^[16]。

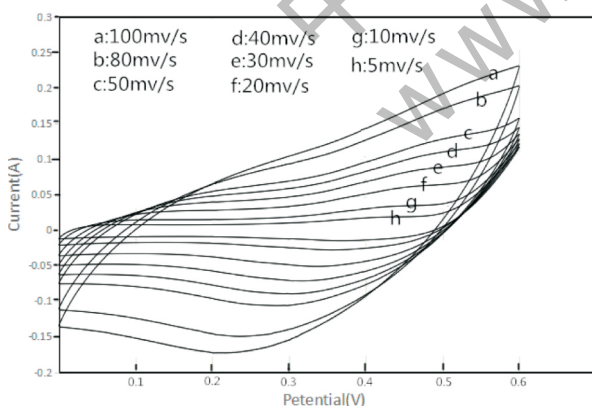


图4 不同扫速下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的循环伏安曲线图

图4为不同扫速下的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的循环伏安图,扫速分别为 5 mv/s , 10 mv/s , 20 mv/s , 30 mv/s , 40 mv/s , 50 mv/s , 80 mv/s , 100 mv/s ,电压范围为 $0\sim 0.6\text{ V}$ 。从图中可以看出,有较弱的氧化还原峰出现,且在测试范围内的电压窗口($0\sim 0.6\text{ V}$)内阴

极伏安曲线与阳极伏安曲线都基本呈现对称,这都说明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极的电化学可逆性很好。还可以看出随着扫描速度的增加,电流的强度也有所提升,但是CV曲线的形状却没有发生太大的变化,且CV曲线在扫描电压方向改变的时候,两端电流也迅速做出了反向的响应,这进一步的说明了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极材料的片状结构利于电化学反应的快速进行,使电荷能迅速的转移,极化现象被大大减少。

2.4.2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的恒流充放电测试

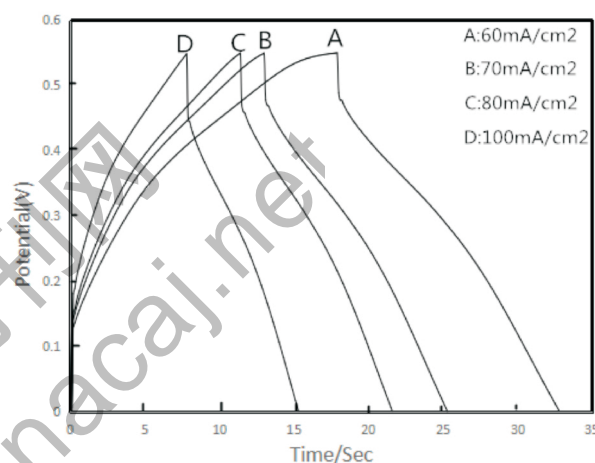


图5 不同电流密度下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的循环伏安曲线

恒流充放电是检验电容器材料优劣最直观的方式,并通过得出的数据计算出测试电极的比电容(图5)。本文测试参数如下:采用三电极系统,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液,参比液为 1 mol/L 的 KOH 溶液,恒电流充放电测试电压的扫描范围 $0.1\sim 0.6\text{ V}$ (vs. Hg/HgO),电流密度分别为 $60\text{ mA}/\text{cm}^2$, $70\text{ mA}/\text{cm}^2$, $80\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。图5为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极在4个不同的电流密度下测试的首次充放电曲线,通过观察可以得出,充放电曲线的对称性较好,具有良好的电化学可逆性,与循环伏安图测试所得结论一致。

$$\text{计算比电容公式为 } C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

其中: I 是充放电电流,单位是 A ;

Δt 表示充放电时间,单位是 s ;

ΔV 是充放电电势差,单位是 V ;

m 是指材料的质量,单位是 g 。

通过公式分别计算4种电流密度下的比电容分别为 162.5 F/g , 156.7 F/g , 148.4 F/g 与 136.7 F/g 。得出在 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的比电容与 $60\text{ mA}/\text{cm}^2$

时的比电容相比,比电容保持率为 84.1%,说明其循环稳定性好。

3 结论

本文通过水浴法制备了 Co(OH)₂ 粉末,通过 SEM, XRD, 傅里叶红外光谱等手段对其进行表征证明所制备的样品为 α -Co(OH)₂, 微观形貌为不规则排列的片状结构,片直径大约为 20 μm ,厚度大约为 150 nm。运用恒流充放电测试、循环伏安测试手段对制得的 α -Co(OH)₂ 进行电化学性能研究得出: α -Co(OH)₂ 在电流密度 60 mA/cm² 时比电容可达 162.5 F/g,电极循环性能较好,是一种具有广泛应用前景的电容器电极材料。

参考文献

- [1] 张慧妍,韦统振,齐治平.超级电容器储能装置研究[J].电网技术,2006,30(8):92-96.
- [2] X. M. Liu, X.G. Zhang, S. Y. F. u. Preparation of urchin like NiO nanostructures and their Electrochemical capacitive [J].Materials Research Bulletin, 2006,41(3): 620-627.
- [3] 伍贺东,孟德龙等.超细镍粉制备技术研究进展[J].冶金丛刊,2007,167(1):37-41.
- [4] K. R. Prasad, N. Miura. Electrochemically deposited Nan whiskers of nickel oxide as a high-power [J]. Applied Physic Letters, 2004,85(18):4199-4201.
- [5] Wang Y G, Xia Y Y. Electro climactic[J].2006.51(3):223-225.
- [6] Xing W, Li F, Yan Z F, Lu G Q. J Power Sources [J].2004,134(2): 324-330.

(上接第 40 页)

表 2 锌镍合金废水处理运行费用统计核算(按照最大值计)

序号	项 目	单 位	每日耗量	单 价	费用(元)	备 注
1	每日耗液碱量	t/d	0.5	950	475	30%离子液碱
2	每日耗 PAC 量	Kg/d	90	1.5	135	粉剂
3	每日耗 PAM 量	Kg/d	8	18	144	粉剂
4	每日耗 H ₂ SO ₄ 量	t/d	1.3	700	910	50%
5	每日耗 H ₂ O ₂ 量	t/d	0.4	1 200	480	30%
6	每日耗 FeSO ₄ 量	t/d	0.35	500	175	粉剂
7	每日耗重捕剂量	Kg/d	15	15	225	粉剂
8	每日药剂费	元/日			2544	第 1~7 项费用合计
9	每日人工费	元/天			200	2 人,3000/月·人
10	每日电费	元/日			180	1 元/Kw·hr
11	每日总运行直接费(站内)	元/日			2824	第 8~10 项费用合计
12	每日废水总量	M ³ /d			300	
13	单位废水处理直接费用	元/m ³ ·废水			9.7	11 项÷12 项

强选择吸附性特点,对破络合后废水投加重捕剂可使重金属离子稳定控制在达标范围内,截止发稿前该改造工程出水重金属离子浓度可稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表 2 标准。调试期间的运行费用达 9.7 元/吨废水,后期可通过废酸统一收集再利用可以有效降低有效锌镍合金废水处理运行费用。

参考文献

- [1] 关兵.电镀锌-镍合金工艺探讨[J].电镀与精饰,2000,22(3):16-19
- [2] 沈品华,屠振密.电镀锌及锌合金.北京:机械工业出版社,2002)
- [3] 李义久,钱君律,马前等.酸化破乳-Fenton 试剂氧化-混凝沉淀处理
电子感光废水的研究[J].上海化工,2000,25(1):26-28.