

掺铝 Co_3O_4 的制备及其电容性能研究

葛鑫, 陈野*, 张春霞, 舒畅

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以 KOH 作沉淀剂制备掺杂 Al(III) 的 Co_3O_4 粉体. X 射线衍射显示, 掺 Al 的 Co_3O_4 不改变其晶型结构. 循环伏安、恒流充放电等测试表明, 化学掺 Al 后的 Co_3O_4 电极, 其比容量提高, 当 Co(II) 与 Al(III) 的摩尔比为 1:0.05 时, 在 0~400 mV 的电位区间内, 5 mA/cm² 电流密度下, 单电极放电比容量可达 518.07 F/g.

关键词: 电容器; Co_3O_4 ; 掺杂; Al

中图分类号: O614

文献标识码: A

超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件^[1], 在移动通讯、信息技术、工业领域、电动汽车、国防科技等方面具有极其重要的应用前景^[2-3]. 近年来, 利用金属氧化物氧化/还原反应产生的法拉第准电容研制储存能量的电化学电容器已引起科研工作者的极大兴趣^[4-5]. 目前大多研究仍以 RuO_2 等贵金属氧化物作为准电容器电极材料, 然其价格昂贵且有毒, 商品化方面存在困难^[6]. 过渡金属氧化物 MnO_2 , NiO_2 , Co_3O_4 也显示一定的氧化还原准电容. 但作为电容器电极材料, 多数容量较低, 本文应用化学沉淀法制备掺杂 Al 的 Co_3O_4 , 并研究它的电容性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾 (KOH)、硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸 (HNO_3) 均为 A. R. 级, 活性炭, 石墨, 乙炔黑, 聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 均为 C. R. 级.

D/Max-III A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), Cu $\text{K}\alpha$ 辐射, 波长 0.154 18 nm, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描速率 $0.1^\circ \cdot \text{S}^{-1}$, 扫描角度范围 $10^\circ \sim 70^\circ$. Im6eX 电化学工作站 (德国 ZAHNER Elektrik); CHI760C 型电化学工作站 (上海辰华).

1.2 样品合成

分别配制 0.16 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、0.32 mol/L KOH 和 0.16 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液. 取适量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于三颈瓶中 50 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴, 剧烈搅拌下缓慢滴加相同体积的 KOH 溶液, 用 KOH 和 HNO_3 调节溶液的 pH 至 9, 得到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体. 将前驱体在空气中陈化至室温, 经抽滤、蒸馏水、乙醇洗涤, 于真空干燥箱中 100 $^\circ\text{C}$ 烘干, 最后于马弗炉中 350 $^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 即得掺 Al 的氧化钴粉末. 所得样品的 Co(II)/Al(III) 摩尔比按初始配方分别为 1:0.01, 1:0.03, 1:0.05, 1:0.07, 1:0.09.

1.3 电极的制备

将氧化钴或掺 Al 的 Co_3O_4 粉末、石墨、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液按质量比 75:10:10:5 混合, 加入适量的乙醇搅拌分散, 水浴加热使乙醇微沸破乳, 然后涂布在泡沫镍上, 再于 10 MPa 下压制成研究电极.

1.4 电化学性能测试

以上述电极作研究电极, 面积为 1 cm \times 1 cm, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 2 cm \times 2 cm 铂片作为辅助电极, 电解液选用 5 mol/L 的 KOH 溶液, 组成三电极体系. 循环伏安测试使用 Im6eX

电化学工作站,恒流充放电测试使用 CHI760C 电化学工作站.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同掺 Al 量的 Co_3O_4 XRD 谱图. 对比标准图谱 JCPDS(42-1467) 可知, 该样品仍为 Co_3O_4 的立方相, 表明 Al 掺杂并不引起氧化钴晶型结构的改变, 但其衍射峰衍射角稍为偏移减小, 晶格间距略有增大.

2.2 循环伏安测试

图 2 示出不同掺 Al 量的 Co_3O_4 在 5 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率 10 mV/s.

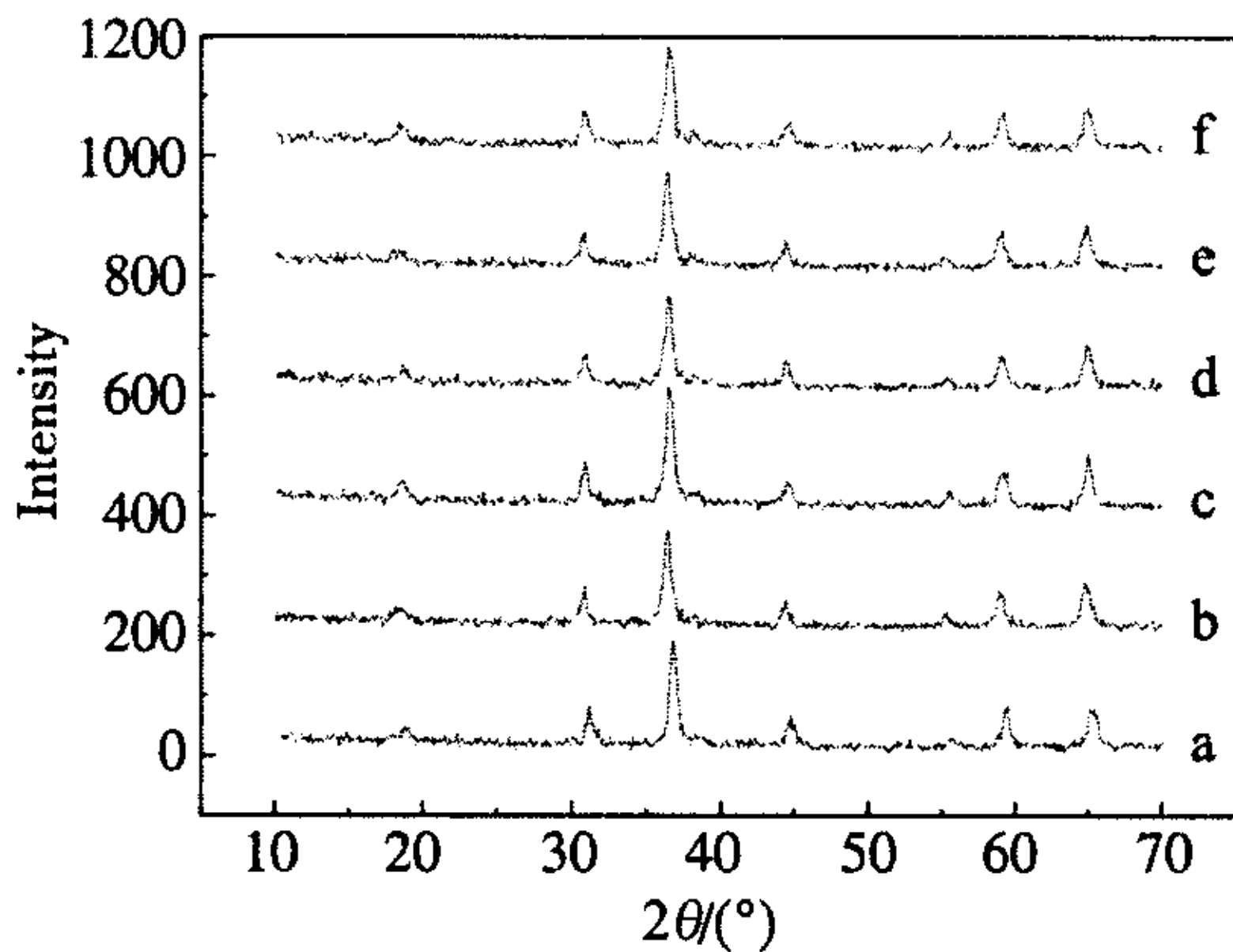


图 1 不同掺 Al 量 Co_3O_4 的 XRD 谱线

Fig. 1 XRD patterns of the Co_3O_4 containing different Aluminum-doped contents

a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1:0.01$, c) $1:0.03$, d) $1:0.05$, e) $1:0.07$, f) $1:0.09$

由图可见, 在 0 ~ 0.5 V 电压区间内, 各曲线均出现两对氧化/还原峰, 可见该掺铝 Co_3O_4 电极表现出法拉第准电容特性, 具有较好的电容性质.

图 1 中, Co_3O_4 电极的循环伏安曲线中存在两对氧化还原峰. 其中, 峰 I 和峰 III 分别表征 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 和 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} 的过程; 峰 II、峰 IV 是其对应的逆过程^[7]. 即如表 1 见, 掺 Al 以后, 峰 I/峰 II 及峰 III/峰 IV 的峰电位差, 即 $(E_{O1} - E_{R1})$ 与 $(E_{O2} - E_{R2})$ 均小于未掺杂铝的 (曲线 1), 说明掺铝有利于提高反应的可逆性. 而且二者均随 Al 掺杂的增加呈先减小后增大趋势, 并以掺杂量为 5% 的, 峰电位差最小, 分别为 113mV 和 30mV, 即电极反应的可逆性最好. 对比 $(E_{O2} - E_{R2})$ 和 $(E_{O1} - E_{R1})$, 则在掺杂量为 5% 以下的变动范围内均前

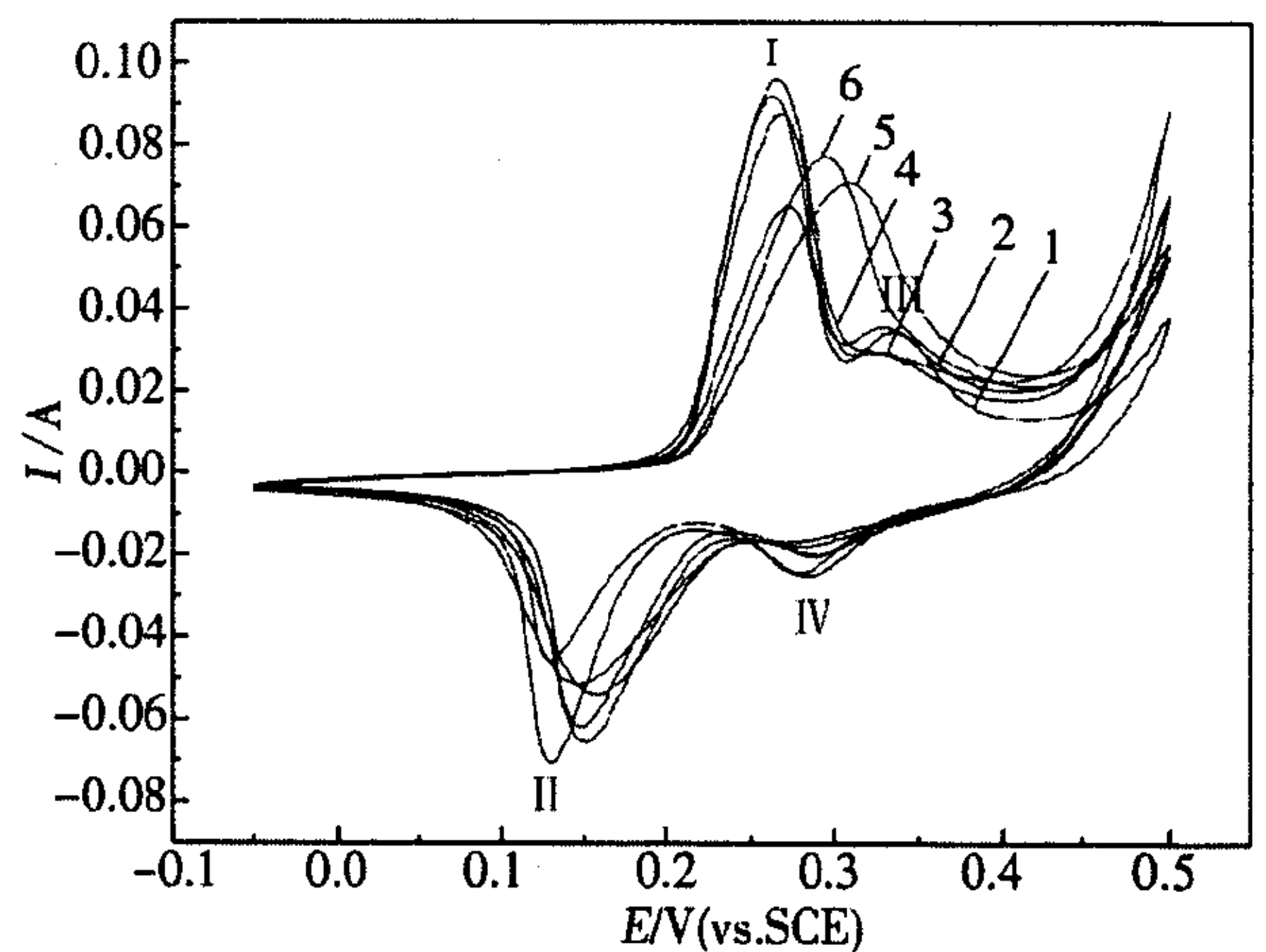


图 2 掺铝 Co_3O_4 的循环伏安曲线

Fig. 2 CVs of Al doped Co_3O_4 scan rate: 10 mV/s
Al content/% : 1)0, 2)1, 3)3, 4)5, 5)7, 6)9

表 1 不同掺 Al 量 Co_3O_4 电极的 $E_{O1}, E_{O2}, E_{R1}, E_{R2}, E_{OE}, (E_{O1} - E_{R1}), (E_{O2} - E_{R2})$ 及 $(E_{OE} - E_{O2})$ 实验值
Tab. 1 Experimental Values of the Reduction potential (E_{R1}, E_{R2}), Oxidation potential (E_{O1}, E_{O2}), oxygen-evolution potential (E_{OE}), $(E_{O1} - E_{R1}), (E_{O2} - E_{R2})$ and $(E_{OE} - E_{O2})$ for Co_3O_4 electrode with different Al-doped contents

Al-doped contents	Electrode potential/mV							
	E_{R1}	E_{O1}	E_{R2}	E_{O2}	E_{OE}	$E_{O1} - E_{R1}$	$E_{O2} - E_{R2}$	$E_{OE} - E_{O2}$
0%	129	271	278	335	500	142	57	115
1%	131	262	283	330	500	131	47	120
3%	148	267	287	322	500	119	35	128
5%	151	264	289	319	500	113	30	131
7%	157	293	—	—	500	—	—	—
9%	148	308	—	—	500	—	—	—

者小于后者,也就是与峰Ⅲ/峰Ⅳ相对应的电极反应,其可逆性要优于峰Ⅰ/峰Ⅱ的氧化/还原可逆性.但如果掺杂量偏大(7%以上),*I*~*E*曲线只出现一对氧化还原峰,这可能是因为Al取代了Co₃O₄中Co³⁺的位置,导致循环伏安曲线只出现峰Ⅰ和峰Ⅲ.

表1同时给出析氧反应电位*E*_{OE}与峰Ⅲ氧化峰电位*E*_{O2}之差,即(*E*_{OE} - *E*_{O2}),其值随Al掺杂量的增加而增大至掺杂量为5%时, (*E*_{OE} - *E*_{O2})最大. *E*_{OE}和*E*_{O2}相差越大,电极反应受析氧反应的影响越小,Co₃O₄的充电效率以及相对应的放电比容量也就越高.以上同时表明,掺杂铝有利于提高电极的比容量.

2.3 恒流充放电测试

图3示出不同掺Al量的Co₃O₄电极于5 mA/cm²下放电的比容量变化.如图,当Al³⁺/Co²⁺摩尔比分别为0:1和0.05:1时,该电极放电比容量各为315.22 F/g和518.07 F/g,即后者是前者(未掺杂的)之1.64倍,这是由于掺杂的Al³⁺进入Co₃O₄晶格,在Co₃O₄晶格中形成晶体缺陷,扩大了赝电容电化学反应的准二维区域^[8-9],有利于OH⁻进出Co₃O₄体相的自由度,从而增大了电化学反应的可逆性,比电容量也同时得以提高^[10].

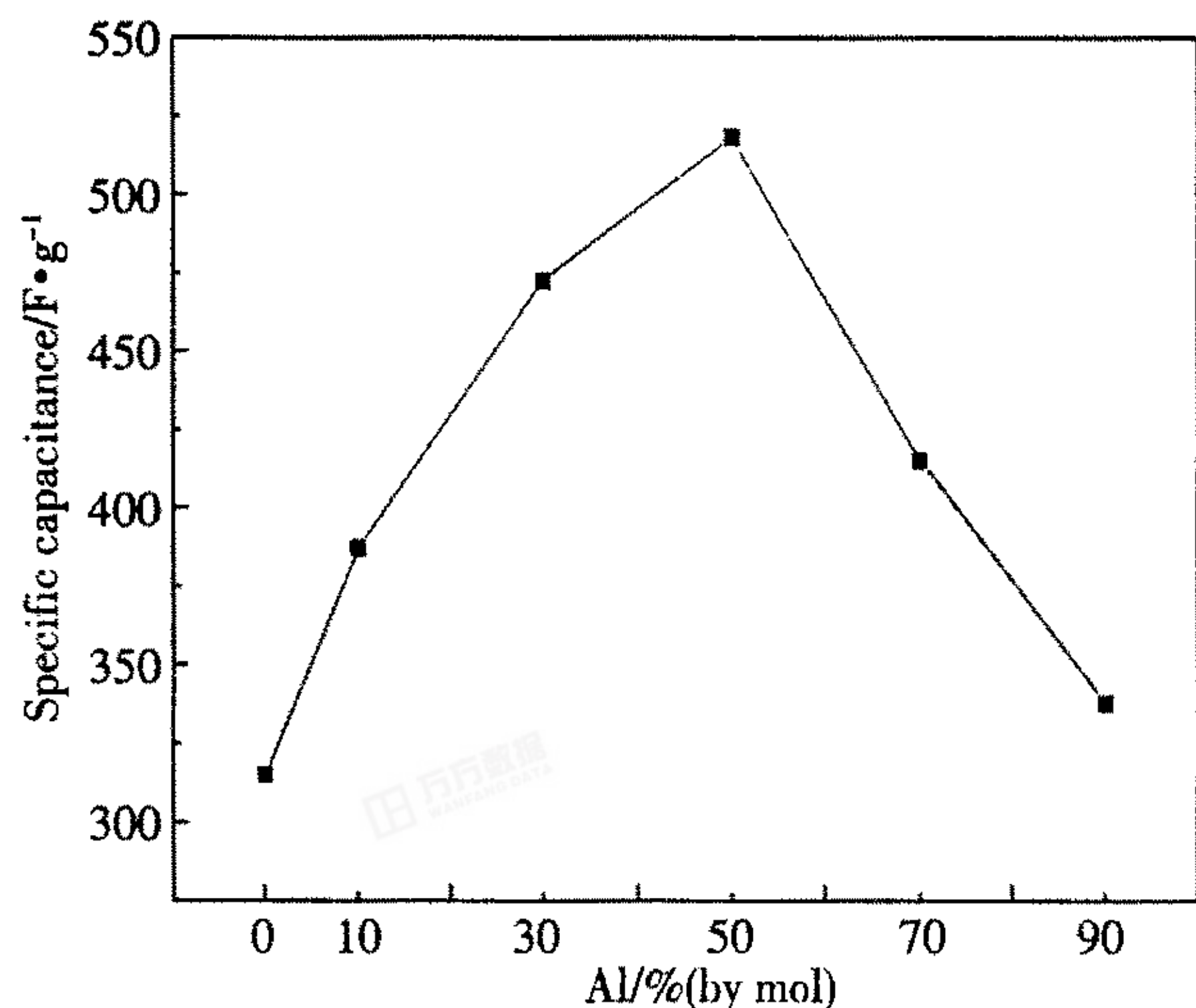


图3 掺铝 Co₃O₄ 比容量随其掺 Al 量变化关系

Fig. 3 Variation of the specific capacitance of Al doped Co₃O₄ with its Al-doped contents discharge current: 5 mA/cm²

图4给出掺Al量为5%的Co₃O₄电极于不同

电流密度下的放电曲线,由图可见,5 mA/cm²的放电平台最长达到66 mV左右,且拖尾较长,放电容量最大^[11].当恒流充放电电流为5 mA、8 mA、10 mA、20 mA和30 mA时,放电比容量分别为518.07 F/g、457.17 F/g、430.84 F/g、343 F/g和300.68 F/g,可见电流增大,比容量衰减,说明该材料具有良好的功率特性,适合大电流放电. Co₃O₄电极的比容量(*C*)可按以下公式计算

$$C = \frac{Q}{V \times w} = \int \frac{I dt}{w dV} = \frac{I \Delta t}{V \times w} \quad (1)$$

式中: *w*, Co₃O₄质量, *Q*, 恒流充放电电量, *V*, 充放电电位, *I*, 充放电电流密度, Δt , 充放电时间.

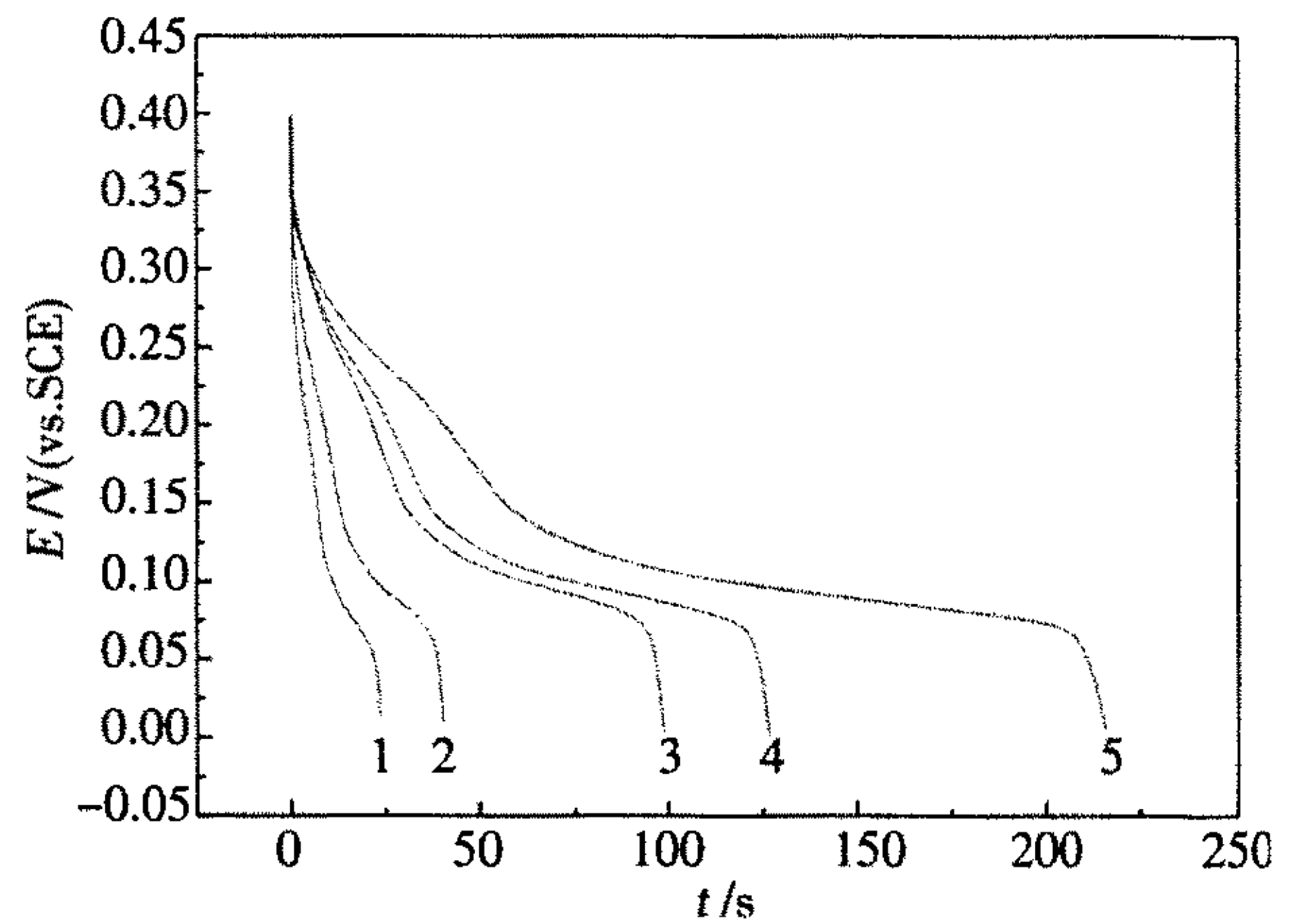


图4 Al-Co₃O₄(0.05:1)电极于不同工作电流下的放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of the Al-Co₃O₄ (0.05:1) composite electrode discharged at different current density/mA·cm⁻²: 1)5,2)8,3)10,4)20,5)30

3 结论

Co₃O₄掺杂Al并不改变它的晶型.掺杂Al有利于提高该电极材料的比容量,当掺Al量为5%时,放电比容量达最大为518.07F/g,是纯Co₃O₄电极的1.64倍.

参考文献(References):

- [1] Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. Proceedings of the International Power Sources Symposium, 1991, 138(6): 319-327.
- [2] Kang Y M, Kim K Y, Kim J H. Electrochemical properties of Co₃O₄, Ni-Co₃O₄ mixture and Ni-Co₃O₄ com-

- posite as anode materials for Li ion secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133: 252-259.
- [3] Cai Zhenping(蔡振平). Synthesis and electrochemical performance of Co_3O_4 as negative electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 27 (4): 370-372.
- [4] Kyung-Wang Nam, Won-Sub Yoon, Kwang-Bim Kim. X ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(19): 3201-3209.
- [5] Wang Xingyan(汪形艳), Wang Xianyou(王先友), Yang Hongping(杨红平), et al. Studies on preparation and electrochemical electrode materials [J]. *Natural Science Journal of Xiangtan University (in Chinese)*, 2004, 26 (3): 87-90.
- [6] Andrew Burke. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91(1): 37-50.
- [7] Svegl F, Orel B, Hutchine M G, et al. Structural and spectroelectrochemical investigations of sol-gel derived electrochromic spinel Co_3O_4 films [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143(5): 1532-1539.
- [8] Yuan Aobao(袁安保), Zhang Jianqing(张鉴清), Cao Chunan(曹楚南). Research progress of nickel hydroxide electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, (1): 53-59.
- [9] Yu Weiping(于维平), Meng Lingkuan(孟令款), Yang Xiaoping(杨晓萍), et al. CoO-doped NiO prepared by chemical method and its capacitance performance [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(9): 23-26.
- [10] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, et al. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in recharge-able alkaline batteries [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146(10): 3606-3612.
- [11] Xu Juan(许娟), Zhou Yiming(周益明), Tang Yawen(唐亚文), et al. Solid state synthesis and electrochemical performances of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ including 20% Al [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(5): 535-538.

Prerapation and Supercapacitor Property of Al Doped Co_3O_4

GE Xin, CHEN Ye*, ZHANG Chun-xia, SHU Chang

(College of Material science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: With KOH as precipitator to prepare Aluminum doped Co_3O_4 , X-ray diffraction indicated that the doping Al did not change the crystal structure of Co_3O_4 . Electrochemical properties of the sample were tested by cyclic voltammetry and constant-current charge/discharge. The results showed that the chemical doping improved the specific capacitance. When the mol ratio of Co(II) with Al(III) was 1:0.05, the specific capacitance was up to 518.07 F/g within 0~400 mV potential at current density 5 mA/cm².

Key words: supercapacitor; Co_3O_4 ; doping; aluminum