

# 活性炭纤维织物负载网状 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 纳米线 及其电化学性能

陈 社,金达莱,王龙成,王 彪,王 健

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

**摘 要:**采用高温还原法制备活性炭纤维织物(carbon network, CNW),以 CNW 为衬底采用溶剂热法负载  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线,制备 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  复合物。利用场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、循环伏安(CV)、恒电流充放电(CP)、交流阻抗(EIS)等分别对电极进行结构表征和电化学性能测试。结果表明:CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  具有出色的电化学性能;电流密度为  $2 \text{ mA/cm}^2$  时,比电容高达  $1037.7 \text{ F/g}$ ;充放电循环 1000 次后,比电容衰减  $13.4\%$ 。

**关键词:**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线;活性炭纤维;电极材料;电化学性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)03-0348-06

## 0 引 言

超级电容器,又称电化学电容器,具有较高的功率密度和能量密度、充放电快、循环寿命长等优点<sup>[1-3]</sup>。电化学电容器根据储能原理分为双电层电化学电容器和法拉第赝电容器。其中双电层电容器主要以碳材料为主,具有导电优良、离子扩散速度快、比表面积大、功率密度大等优点,但普遍比电容较低<sup>[4]</sup>。相比之下,具有法拉第赝电容特性的过渡金属氧化物,如  $\text{RuO}_2$ <sup>[5-6]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[7-8]</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[9-10]</sup>、 $\text{CoO}$ <sup>[11]</sup>等,具有理论比电容高、电化学可逆性好等突出优点<sup>[12-13]</sup>。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  作为一种新型的双金属氧化物,具有比  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  更高的电导率和电化学性能,在电极材料应用领域备受关注<sup>[14-16]</sup>。

在碳基材料上负载过渡金属氧化物形成复合电极材料,可以使电极兼备上述两种电容的特性,大幅提高材料的电化学性能。另外,碳基电极的电化学性能主要得益于材料的比表面积,而且碳基材料自身的孔道结构可以加速电子传输。表面的一维纳米

结构可以提高活性材料利用率和扩散传质性能。Yang 等<sup>[17]</sup>采用水热法在碳纸表面负载  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线,电流密度为  $0.25 \text{ A/g}$  时,比电容达  $1190 \text{ F/g}$ 。Zhang 等<sup>[18]</sup>利用 Ni 原子取代  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中的 Co 原子,在碳纤维上成功合成了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米针和纳米片,比电容分别达  $1023 \text{ F/g}$  和  $1002 \text{ F/g}$ (电流密度为  $1 \text{ A/g}$ )。本文采用高温还原法制备活性炭纤维织物,材料保留了原有的编织结构,不仅导电良好,而且具备较好的弹性;采用溶剂热法在活性炭纤维表面合成  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线,使复合材料兼具集流体和电化学活性材料的功能,以期得到全活性材料构成的柔性电极。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,上海华精生物高科技有限公司),硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,国药集团化学试剂有限公司),六次甲基四胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,天津市永大化学试剂有限公司),甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,杭州高晶精细化工有限公司),氟化钠( $\text{NaF}$ ,北京化工厂),

棉织物(市售)。实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 CNW 的制备

将棉织物浸泡在 1 mol/L 的 NaF 水溶液中, 80 °C 保温 2 h, 取出烘干。将其转移至管式炉中, 在高纯氩气保护下进行高温还原。氩气气流量保持在 400 sccm。管式炉升温速度为 1 °C/min, 在 1000 °C 保温 1 h。待随炉冷却后, 用去离子水对产物反复清洗, 80 °C 干燥 8 h。由此得到活性炭纤维织物。

### 1.3 CNW/NCO 的制备

采用溶剂热法制备 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , 将 0.001 mol 的硝酸镍、0.002 mol 的硝酸钴和 0.009 mol 的六次甲基四胺溶于 20 mL 甲醇和 60 mL 水组成的混合溶液中。磁力搅拌 30 min 后转入 100 mL 的反应釜中, 同时加入制备的 CNW。将反应釜密封移入恒温箱, 120 °C 条件下反应 12 h。待反应釜自然冷却后, 取出反应物, 用去离子水超声清洗 5 min, 再经烘箱 60 °C 干燥 12 h。使用马弗炉对反应产物热处理, 2 °C/min 升温至 250 °C, 保温 3 h, 冷却后制得复合电极材料。

### 1.4 结构表征和电化学测试

采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)对样品进行形貌表征。采用 X 射线衍射仪(美国 Bruker D8, 铜靶  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154178\text{nm}$ )对样品进行晶型结构表征, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 10°~90°。使用 CHI 660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), 采用三电极体系, 分别对电极进行循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗等电化学性能测试。复合产物(1.0 cm×1.0 cm×0.1 cm)作工作电极, 铂片作对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极作参比电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 水溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相表征

图 1(a)为 CNW 的 XRD 图谱。图谱分别在 24°和 44°出现两个宽的衍射峰, 这是石墨的特征峰<sup>[19-20]</sup>, 分别对应石墨晶体的(002)、(110)晶面, 证明棉织物在高温还原的过程中形成了石墨结构。较低的衍射峰强度说明 CNW 主要以无定形方式存在。图 1(b)为 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱, 与尖晶石结构的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  标准卡(JCPDS 20-0781)完全吻合。2 $\theta$  为 18.9°、31.1°、36.7°、44.6°、59.0°、65.0°的衍射峰分别对应  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的(111)、(220)、

(311)、(400)、(511)、(440)晶面。根据图谱显示, 在 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  复合产物中,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  是主要的结晶相。

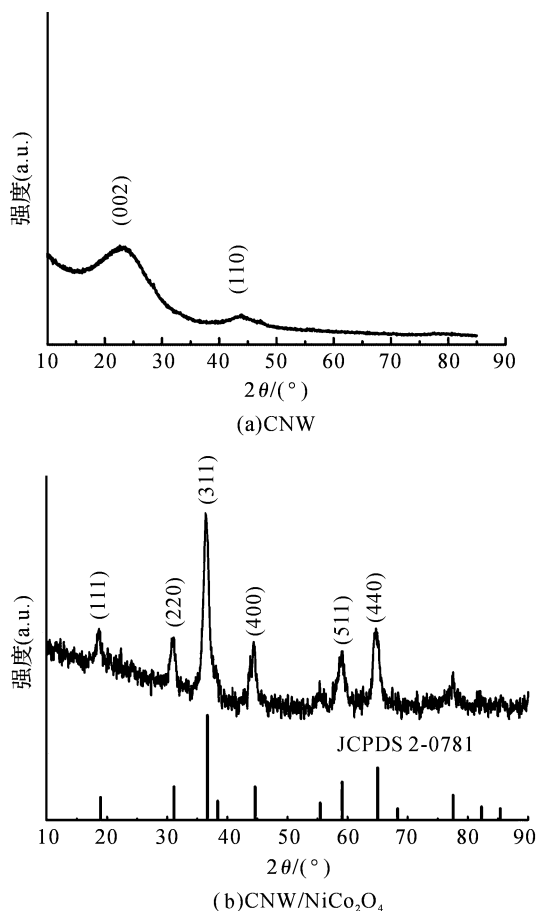
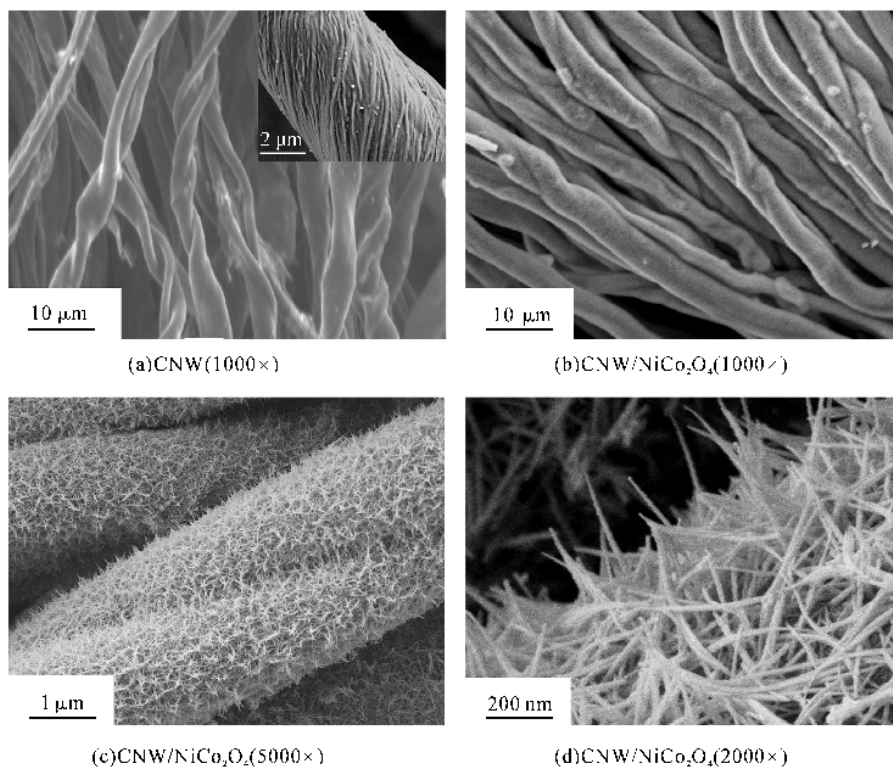


图1 CNW 和 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱

### 2.2 形貌表征

图 2(a)为 CNW 的 SEM 图。构成 CNW 的活性炭纤维呈扁平扭曲状, 这是棉质纤维的特征, 纤维直径约为 9  $\mu\text{m}$ 。图 2(a)中插图所示活性炭纤维的表面并不光滑。图 2(b)~(d)为 CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  不同放大倍数的 SEM 图。表面包覆  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的纤维直径略有增加, 约为 11  $\mu\text{m}$ 。图 2(c)显示  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线在活性炭纤维表面相互交织缠绕, 网状包覆在纤维表面。单根纳米线的长度约 1  $\mu\text{m}$ , 直径约 40 nm(图 2(d))。这种结构可以有效增加活性物质与电解液的接触面积, 提高活性物质的利用率和扩散传质性能。此外, CNW/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在制备过程中经过 5 min 的超声清洗, 却没有任何脱落迹象, 说明  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线在 CNW 表面有较好的附着力。

图2 CNW 和不同放大倍数的 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图

### 2.3 电化学性能测试

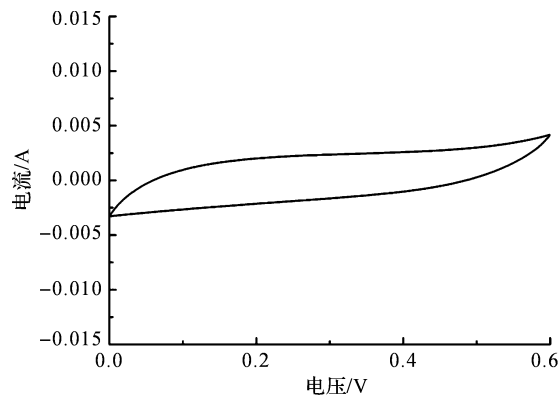
图 3(a)为 CNW 在扫描速率为 1.0 mV/s 条件下的循环伏安曲线。整个曲线形同矩形,属于典型的双电层电容特性。根据比电容计算公式:

$$C = \frac{A}{2MS\Delta V} \quad (1)$$

其中: $C$  为比电容量, F/g;  $A$  为 CV 曲线面积;  $M$  为工作电极的质量, g;  $S$  为扫描速率, V/s;  $\Delta V$  为扫描的电位区间, V。计算出 CNW 的比电容为 193.0 F/g。

图 3(b)为 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分别在 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线。其中扫描速率为 0.5~5.0 mV/s 时,曲线均有一对明显的氧化还原峰,说明 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 发生了可逆的法拉第赝电容反应。随着扫描速率的增大,峰电流强度增强,但电极极化现象明显,氧化还原峰逐渐向两端偏移。扫描速率为 10.0 mV/s 时,氧化还原峰已偏移出了窗口范围。其中,在扫描速率为 0.5 mV/s 条件下,曲线分别在 0.25 V 和 0.10 V 出现了典型的氧化还原峰,这是 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 和 Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup> 两个氧化还原过程所导致的。根据式 (1) 计算 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1 mV/s 扫描速率下的比电容为 1120.5 F/g, 远超 CNW 的比电容,所提高的比电容得益于 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的法拉第赝电容特性。称量得到 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合电极上 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的负载量约为 7.3 mg, 根据 CNW 与

CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1.0 mV/s 扫描速率下的电容量差值计算出 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的比电容为 2343.8 F/g。



(a) CNW 在 1 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线

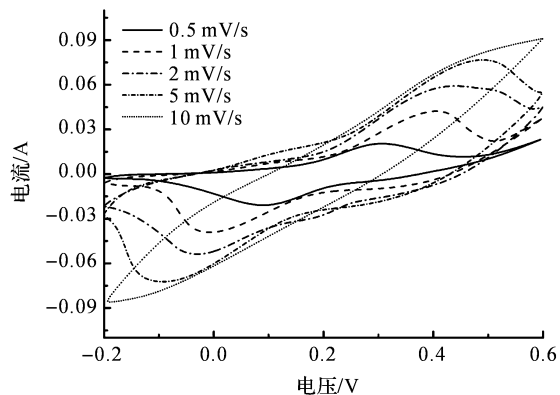
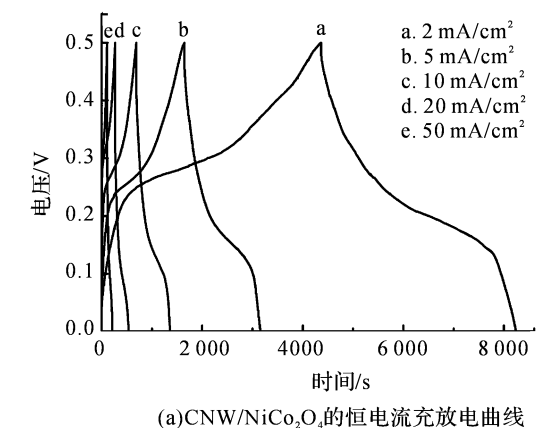
(b) CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在不同扫描速率下的 CV 曲线图3 CNW 和 CNW/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 CV 曲线

图4(a)为  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  在不同电流密度下的恒电流充放电曲线。曲线在充电和放电阶段分别出现了明显平台,这是因为电极在不同电位发生了不同反应过程。平台出现的电位分别为 0.25 V 和 0.10 V,与 0.5 mV/s 扫速下 CV 曲线出现氧化还原峰的电位一致。根据式(2):

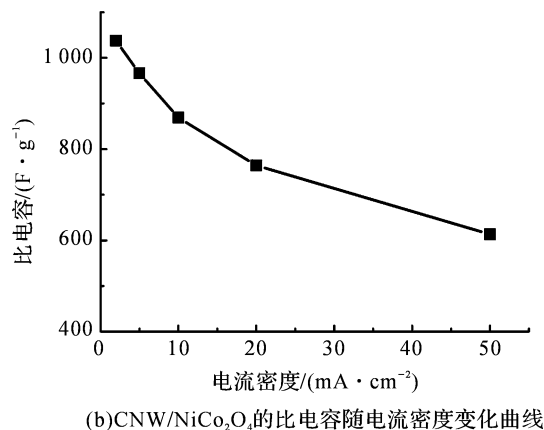
$$C = \frac{i \Delta t}{M \Delta V} \quad (2)$$

其中: $i$  为放电电流,A; $\Delta t$  为放电时间,s; $M$  为工作电极的质量,g; $\Delta V$  为放电电压降,V。分别计算出电极在 2、5、10、20、50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下的放电比电容为 1037.7、966.4、869.0、764.4、613.5  $\text{F}/\text{g}$ 。

$\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的比电容随电流密度的变化曲线如图4(b)所示,随电流密度增加,比电容值降低,衰减速率逐渐减缓。电流密度增大,使电极/电解液界面吸附电解质离子增多,从而导致界面周围电解质离子浓度迅速下降,浓差极化增大。为了维持高的电流密度必然需要更高的激发电压,但是界面电荷数却难以增加,这是导致比电容随电流密度增加而降低的主要原因<sup>[21-22]</sup>。



(a)  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的恒电流充放电曲线



(b)  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的比电容随电流密度变化曲线

图4  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的充放电测试

图5为电流密度 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时,  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  电极的比电容随充放电循环次数的变化曲线。在

300 次循环之后,比电容衰减速度开始趋于平缓。而后的 700 次循环,比电容衰减仅为 2.3%。经过 1000 次连续循环充放电,比电容由最初的 764.4  $\text{F}/\text{g}$  减少至 662.0  $\text{F}/\text{g}$ ,衰减了 13.4%。

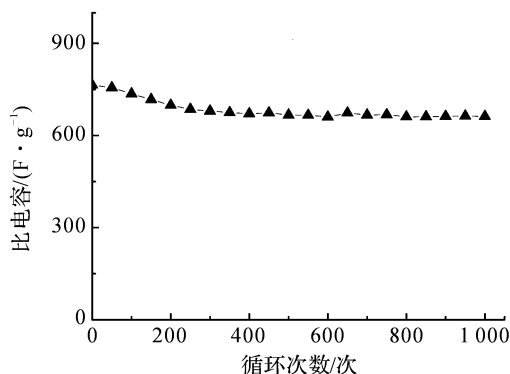


图5 电流密度 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的比电容随充放电次数变化曲线

图6为  $\text{CNW}$  和  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的电化学阻抗谱和拟合等效电路图。其中, $Z'$  为阻抗的实部, $Z''$  为其虚部。交流阻抗测试频率范围为 0.1~1.0  $\times 10^5$  Hz,交流振幅是 5 mV。Nyquist 图均由高频区扁平的半圆弧和低频区的直线组成,半圆弧表现了电荷传递过程,直线部分表示电解液和活性物质的离子扩散阻抗。通过分析拟合等效电路, $\text{CNW}$  的  $R_s$  值为 2.41 ohm,  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  $R_s$  值增加到 4.12 ohm,这说明包覆  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  后的电极纯电阻增加。在高频区,  $\text{CNW}$  的半圆直径大于  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的半圆直径,分析拟合等效电路可知,  $\text{CNW}$  的  $R_{ct}$  值为 5.05 ohm,  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的  $R_{ct}$  值为 4.30 ohm。这说明  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的电极/电解液界面的阻抗减小,主要因为电极表面的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  与电解液之间的离子交换能力较好。在低频区,  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的直线斜率为 53°, 大于  $\text{CNW}$  的直线斜率,说明  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  有较高的离子扩散速率,界面阻抗较小,电容特性显著。

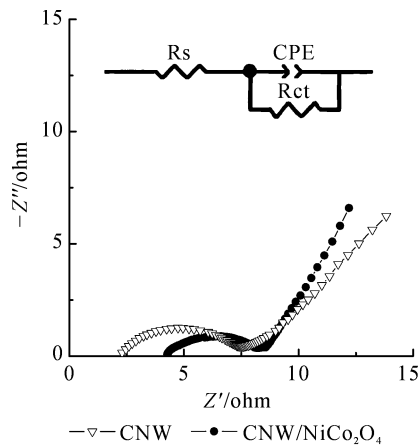


图6  $\text{CNW}$  和  $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的电化学阻抗谱图



### 3 结 论

通过高温还原棉织物制备活性炭纤维织物,采用溶剂热法在活性炭纤维表面包覆长约  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线。纳米线相互交织缠绕构成网状结构,可以提高电极与电解质的有效接触面积,并且这种交织生长的结构不易脱落,强化了  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  与活性炭纤维的结构稳定性。 $\text{CNW}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  显示出良好的电容特性,整体比电容高达  $1037.7\ \text{F/g}$  (电流密度为  $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ )。1000 次充放电后的比电容依旧能达到最初的 86.6%,尤其后面 700 次循环只衰减了 2.3%。

### 参考文献:

- [1] BAG S, SAMANTA A, RAJ C R, et al. Rational functionalization of reduced graphene oxide with imidazolium-based ionic liquid for supercapacitor application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 22134-22143.
- [2] MA L N, LIU R, NIU H J, et al. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 87-93.
- [3] ZHOU Q L, YE X K, WAN Z Q, et al. A three-dimensional flexible supercapacitor with enhanced performance based on lightweight, conductive graphene-cotton fabric electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 296: 186-196.
- [4] KAEMPGEN M, CHAN C K, MA J, et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1872-1876.
- [5] WANG P F, XU Y X, LIU H, et al. Carbon/carbon nanotube-supported  $\text{RuO}_2$  nanoparticles with a hollow interior as excellent electrode materials for supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 116-124.
- [6] KIM B H, CHANG H K, LEE D G. Mesopore-enriched activated carbon nanofiber web containing  $\text{RuO}_2$  as electrode material for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 760: 64-70.
- [7] WANG J W, CHEN Y, CHEN B Z. Synthesis and control of high-performance  $\text{MnO}_2$ /carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 184-197.
- [8] ZHAO X, ZHANG L, MURALI S, et al. Incorporation of manganese dioxide within ultraporous activated graphene for high performance electrochemical capacitors [J]. *Acs Nano*, 2012, 16(6): 5404-5412.
- [9] WANG R, QI J Q, SUI Y W, et al. Fabrication of nanosheets  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by oxidation-assisted dealloying method for high capacity supercapacitors [J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 181-184.
- [10] YUAN C, YANG L, HOU L, et al. Growth of ultrathin mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheet arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7883-7887.
- [11] DENG W, SUN Y R, SU Q, et al. Porous  $\text{CoO}$  nanobundles composited with 3D graphene foams for supercapacitors electrodes [J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 124-127.
- [12] JIANG J, LI Y, LIU J, et al. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(38): 5166-5180.
- [13] WANG B, CHEN J S, WANG Z Y, et al. Green synthesis of  $\text{NiO}$  nanobelts with exceptional pseudocapacitive properties [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(10): 1188-1192.
- [14] YAO M Q, WANG N, HU W C. In situ removal of template to synthesize mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  for high performance battery-type electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 782: 133-137.
- [15] JIANG H, MA J, LI C. Hierarchical porous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires for high-rate supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(37): 4465-4467.
- [16] ZHANG G Q, WU H B, HOSTER H E, et al. Single-crystalline  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high performance supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9453-9456.
- [17] YANG L, CHENG S, DING Y, et al. Hierarchical network architectures of carbon fiber paper supported cobalt oxide nanonet for high-capacity pseudocapacitors [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 321-325.
- [18] ZHANG G, LOU X W. Controlled growth of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high performance supercapacitors [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(6): 1470.
- [19] AURBACH D, LEVI M D, LEVI A E, et al. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(12): 2195-2206.
- [20] LEVI M D, LEVI A E, AURBACH D. The mechanism of lithium intercalation in graphite film

- electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 421(1): 89-97.
- [21] SUBRAMANIAN V, ZHU H, VAJTAI R, et al. Hydrothermal synthesis and pseudo capacitance properties of  $\text{MnO}_2$  nanostructures [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20207-20214.
- [22] XU M W, ZHAO D D, BAO S J, et al. Mesoporous amorphous  $\text{MnO}_2$  as electrode material for supercapacitor [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11(8): 1101-1107.

## Preparation and Electrochemical Performance of Carbon Network/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Nanowires Composite

CHEN She, JIN Dalai, WANG Longcheng, WANG Biao, WANG Jian

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Carbon network (CNW) was prepared with high temperature reduction method.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires were synthesized by hydrothermal with the carbon network as a support. Field emission scanning electron microscope (FESEM), X ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge testing (CP), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for structural characterization of electrode materials and electrochemical performance test. The results show that the electrochemical performance of composite is very well. The specific capacitance of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires/carbon network composite is as high as 1037.7 F/g at current densities of 2 mA/cm<sup>2</sup>. The retention rate of specific capacitance is 86.6% after cycling for 1000 times.

**Key words:**  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowires; active carbon fiber; electrode material; electrochemical performance

(责任编辑:唐志荣)