

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于钴、镍微/纳米多级结构电极材料的设计、制备
及其电容性能研究

作者姓名: _____ 洪伟 _____

指导教师: _____ 杨生荣 研究员 _____

_____ 王金清 研究员 _____

_____ 中国科学院兰州化学物理研究所 _____

学位类别: _____ 工学博士 _____

学科专业: _____ 材料学 _____

研究所: _____ 中国科学院兰州化学物理研究所 _____

2015 年 5 月

**Design and synthesis of hierarchically Cobalt/Nickel-based
micro/nanomaterials for applications in supercapacitors**

**By
Wei Hong**

**A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Engineering in Materials Science**

Lanzhou Institute of Chemical Physics

May, 2015

致谢

又一年冬去春来，沐浴在兰州四月的阳光里，不知不觉中再次迎来了自己的毕业季。兰州，注定会在我的生命里留下浓重的一笔，成为抹之不去的美好回忆。

在兰州，我度过了人生中最为宝贵的六年求学时光。虽地处西北，但朴素务实的城市风格，无时无刻不提醒着我拂去繁华背后所应追求的人生积淀。

在兰州，我有幸结识了许许多多为了学术追求而缘聚于此的同学、朋友，在前进的道路上有你们的陪伴，科研生活变的不再单调乏味。

在兰州，我幸运地邂逅了人生中的另一半，与你携手共进的几年，让我懂得了美好其实也可以变得简单而又温馨。

临近毕业之时，请容我再次细细品味那一份份驻留心中的感动瞬间……

感谢导师杨生荣研究员和王金清研究员在我攻读博士学位期间所给予的悉心指导与帮助。论文的顺利完成离不开两位导师的敦敦教诲和鼓励。在此，谨向我的两位导师致以衷心的感谢！祝愿您们在今后的岁月里工作顺利，身体健康！

感谢戴雅旋、赵家政、高玲、刘佳梅、李贵毓等老师在样品分析和测试中给予的帮助和支持，文章的顺利发表也离不开您们每一位老师的辛劳付出！

感谢课题组李章朋、王赵锋、杨志刚、马立民、欧军飞、张立彬、牛棱渊、密永娟、范增杰、文平、许烨、公培伟、孙金凤、孙天华、何淑花、冉海琼、张松营、叶相元、李文、侯凯明、白国英、郜杰昌、黄敬霞等老师同学三年来在科研和生活中给予的帮助和理解，能够在轻松愉悦的环境中开展实验工作，在此深表谢意！也祝愿大家今后的科研生活顺利！感谢 2012 级秋博班全体同学的关心和帮助，祝愿大家毕业顺利，前程似锦！

最后，感谢我的父母，从本科至今的十年大学生活，您们无时无刻不在激励、安慰我，您们所给予的关爱我将毕生铭记！同时，感谢女友康瑞雪女士这三年来的默默付出与支持，在攻读学位最艰难的日子里有你的陪伴，让我明白了生活的全部其实不只是科研而已。在此，衷心祝愿你明年博士能够顺利毕业，笑对生活每一天！

毕业了！心存感激之余，告诉自己：结束又何尝不是为了更好的开始？

洪伟 2015 年 4 月于兰州

摘要

超级电容器作为一种高效的储能装置,由于其具有高功率密度、充放电快速和循环寿命长等性能特点,已成为当前最重要的研究方向之一。与双电层电容器相比,赝电容电容器具有更高的比电容值,因此研究和开发出高性能的赝电容电容器受到越来越多研究者的关注。在制备赝电容电极材料的过程中,材料的结构优化对其电化学性能有着重要的影响。纳米多级结构形貌的构筑能够有效地减小材料团聚,从而提高反应活性。此外,结构复合材料所表现出的协同效应是单一活性组分所无法比拟的。因此,制备不同形貌和不同活性组分的多级结构电极材料是目前赝电容电容器电极材料研究的热点之一。

本论文通过不同的方法制备获得了结构优化的核壳多级结构电极材料,采用X-射线光电子能谱(XPS)、X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和比表面积测试仪(BET)等分析手段对所获得的纳米材料进行了形貌、成分和结构表征。系统全面的研究了它们作为超级电容器电极材料的电化学性能,探索了材料形貌、组成成分和微/纳结构对于电化学性能的影响。论文主要的研究内容和实验结果如下:

1. 采用“水热-电沉积”的方法制备获得了 CoAl LDH@Ni(OH)_2 核壳纳米片电极材料。电化学测试表明,在最优的制备条件下,多级结构材料电化学活性远高于 CoAl LDH 单一组分,当电流密度为 5 mA cm^{-2} 时,材料的比电容高达 1527 F g^{-1} ,循环 1300 次后比电容保持在 92%。复合材料优异的电容性能可归结为微/纳多级结构的构筑和活性组分间较强的协同效应。

2. 在制备了 CoAl LDH 的基础上,通过碱刻蚀的方法,获得了结构改进的钴基纳米片阵列,同时将其作为一级骨架结构进行后续的形貌控制制备所获得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料表现出了优异的电容性能。当电流密度为 3 mA cm^{-2} 时,材料的比电容高达 1526 F g^{-1} 。此外,我们以活性炭为负极,最优制备条件下所得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片多级结构电极材料为正极,成功的组装了基于两电极测试条件下的不对称超级电容器 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$),该不对称电容器在功率密度为 482 W kg^{-1} 时,能量密度最大值为 37.8 Wh kg^{-1} 。可以预见,这种简单的碱刻蚀处理方法为后续制备同类纳米结构电极材料提供了有

效的辅助途径。

3. 采用原位聚合的方法，首次在 Co_3O_4 纳米线表面采用一步法同时向电极材料中引入纳米金颗粒与导电聚合物，从而实现了两种改性方法的统一。测试结果表明，通过我们所提出的一步法制备的电极材料表现出了优异的电化学活性。这种简便的制备方法在过渡金属氧化物电极材料的改性中具有潜在的应用价值。

4. 采用“水热-电沉积”的制备方式，成功的将过渡金属基硫化物和氧化物两种电极材料进行了有效的整合，构筑了核壳纳米线多级结构电极材料，并系统地探索了电极制备条件对电容性能的影响。电化学性能测试表明，在最优条件下，我们所制备的杂化材料具有单一组分所无法比拟的性能优势；同时，基于两电极测试条件下的不对称超级电容器 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoNi}_2\text{S}_4//\text{AC}$) 也表现出了优异的电化学性能，在功率密度为 222 W kg^{-1} 时，能量密度最大值为 44.8 Wh kg^{-1} ，循环 4000 圈后比电容保持率高达 91%。上述电化学性能表明我们制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoNi}_2\text{S}_4$ 电极材料具有潜在的应用价值。

关键词：超级电容器，电极材料，多级结构，核壳纳米阵列

Abstract

As an attractive member in the group of efficiently renewable power sources, high-performance supercapacitors are of great scientific and technological importance due to their excellent properties including high power density, fast recharge capability and long cycling life. Generally, pseudo-capacitors based on transition metal oxides can offer higher capacitance values than electrochemical double-layer capacitors (EDLCs) based on carbon materials. Therefore, tremendous efforts have been focused on the former type of supercapacitors. It has been well-accepted that the realization of the high specific capacitance largely depends on the structural features of the synthesized electrode materials. Hierarchical nanostructures with large exposed surface area can offer great advantages over their bulk counterparts because of the efficient decrease of material agglomeration. More significantly, the desired structural features can be expected to highlight the merits of each component, which may display a strong synergetic effect on the final capacitive performance of the electrodes. With this in mind, the rational construction of advanced hierarchical electrodes with varied components and morphologies has already been the most attractive focus in the field of pseudo-capacitors.

In this thesis, we have successfully fabricated hybrid core/shell nanoarrays on Ni foam via different methods. The morphology, composition and structural features of the as-synthesized electrodes are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), field emission transmission electron microscope (TEM) and Nitrogen adsorption/desorption isotherms. The potential usage of these nanostructured materials for applications in supercapacitors has been investigated. Besides, the relationship between the morphology, composition and structural features of these electrode materials and their electrochemical characteristics has also been discussed. The main contents are as follows:

1. We have designed and synthesized 3D hierarchical structures of CoAl LDH@Ni(OH)₂ nanosheet arrays (NSAs) by a facile two-step route. The hierarchical

electrode exhibits excellent electrochemical performance (1528 F g^{-1} at 5 mA cm^{-2} , 73% maintained at high current density and 92% retention after 1300 cycles), which is much better than that of the pure CoAl LDH NSAs electrode. It can be expected that the synergy of the two hydroxides has played a key role in improving the electrochemical performance.

2. The uniform 2D Co_3O_4 -based building blocks have been prepared through a facile chemical etching assistant approach and a following treatment of thermal annealing. The obtained nanosheets array has been directly employed as 2D backbone for the subsequent construction of hybrid nanostructure of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ by a simple hydrothermal synthesis. As a binder-free electrode, this constructed 3D hybrid nanostructures exhibit a high specific capacitance of 1526 F g^{-1} at a current density of 3 mA cm^{-2} . Moreover, an asymmetric supercapacitor based on this hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ and activated carbon can deliver a maximum energy density of 37.8 Wh kg^{-1} at a power density of 482 W kg^{-1} . It can be expected that the aforementioned assistant synthesis strategy can be directly applied to other multifunctional components to construct 3D nanostructures, achieving the hybrid electrodes that hold the promise for practical applications in supercapacitor.

3. We have successfully fabricated the hybrid electrode of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au}$ -decorated PPy core/shell nanowire arrays (NWAs) on Ni foam via *in situ* interfacial polymerization between HAuCl_4 and pyrrole monomers. With the advantages of high electrochemical activity of each component, and the high electrical conductivity of the Au-decorated PPy layer, this hybrid electrode exhibits remarkable pseudo-capacitive behaviors. Such facile synthesis method offers an attractive strategy to further improve the electrochemical performance of pseudo-capacitors and undoubtedly shows promising applications in electrochemical energy storage.

4. We have demonstrated a binder-free electrode composed of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-sulfides}$ core/shell nanowire arrays with tunable Ni/Co ratio for the high-performance pseudo-capacitors. This as-fabricated electrode can offer the desired structural features for the efficient usage of active materials. With the advantages of the well-ordered architecture, the electrochemical performance of the

Co₃O₄@Co-Ni-sulfides are superior to that of the pure one. Besides, an asymmetric supercapacitor based on this synthesized electrode can deliver a maximum energy density of 44.8 Wh kg⁻¹ and a good cycling stability of 91 % retention after 4000 cycles. Our results presented here demonstrate that this hierarchical electrode has potential usage in electrochemical energy storage.

Key words: Supercapacitor, Electrode materials, Hierarchical structures, Core/shell nanoarrays

目录

致谢	I
摘要	III
Abstract	V
目录	IX
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器简介	1
1.2.1 超级电容器基本结构、分类及其储能原理	2
1.2.2 超级电容器主要性能指标与实验评价方法	6
1.2.3 超级电容器应用现状及其发展前景	7
1.3 过渡金属基纳米及其结构改性电极材料研究现状	9
1.3.1 纳米多级结构粉体电极材料	10
1.3.2 一维纳米线阵列及其多级结构电极材料	16
1.3.3 二维纳米片阵列及其多级结构电极材料	19
1.3.4 导电性改性的多级结构电极材料	22
1.4 论文的选题依据以及研究内容	26
第二章 实验原料及表征测试方法	29
2.1 主要原料及试剂	29
2.2 主要实验仪器	30
2.3 电极材料的物理表征方法	30
2.3.1 扫描电子显微镜	30
2.3.2 透射电子显微镜	30
2.3.3 X 射线粉末衍射	31
2.3.4 X 射线光电子能谱	31
2.3.5 比表面积测试仪	31
2.4 电极材料的电化学性能表征方法	31
2.4.1 循环伏安测试	31
2.4.2 恒电流充放电测试	31

2.4.3 交流阻抗测试.....	31
2.4.4 循环稳定性测试.....	32
2.4.5 活性炭电极制备	32
第三章 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料的制备及其电容性能研究.....	33
3.1 前言.....	33
3.2 实验部分.....	33
3.2.1 实验原料.....	33
3.2.2 电极材料的制备.....	33
3.2.3 电极材料的结构表征.....	34
3.2.4 电极材料的电化学性能测试.....	34
3.3 结果与讨论.....	34
3.4 本章小结.....	41
第四章 Co₃O₄@NiMoO₄ 核壳纳米片电极材料的制备及其电容性能研究	43
4.1 前言	43
4.2 实验部分.....	43
4.2.1 实验原料.....	43
4.2.2 电极材料的制备.....	43
4.2.3 不对称超级电容器的组装.....	44
4.2.4 电极材料的结构表征.....	44
4.2.5 电极材料的电化学性能测试.....	44
4.3 结果与讨论.....	45
4.4 本章小结.....	56
第五章 Co₃O₄@Au-PPy 核壳纳米线电极材料的制备及其电容性能研究.....	57
5.1 前言.....	57
5.2 实验部分	57
5.2.1 实验原料.....	57
5.2.2 电极材料的制备	57
5.2.3 不对称超级电容器的组装.....	58
5.2.4 电极材料的结构表征.....	58
5.2.5 电极材料的电化学性能测试.....	58

5.3 结果与讨论.....	59
5.4 本章小结	68
第六章 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni Sulfides}$ 核壳纳米线电极材料的制备及其电容性能研究.....	69
6.1 前言.....	69
6.2 实验部分	69
6.2.1 实验原料.....	69
6.2.2 电极材料的制备.....	69
6.2.3 不对称超级电容器的组装.....	70
6.2.4 电极材料的结构表征	70
6.2.5 电极材料的电化学性能测试.....	70
6.3 结果与讨论	71
6.4 本章小结.....	82
第七章 结束语	83
参考文献.....	87
作者简介.....	109
攻读博士学位期间发表学术论文.....	111

第一章 绪论

1.1 引言

随着化石能源的日益枯竭以及人们对于新能源的现实需求,基于清洁与可再生能源的开发和利用受到世界各国相关科研人员的重视。然而,在新能源的开发过程中,如何有效的对能源进行存储和转化,以便能够最大限度的解决当前社会对于能源需求和能源供给不匹配的问题就显得尤为重要。作为清洁、高效使用能量的重要环节,能量的存储和转化装置一直以来都是研究者们广泛关注的热点问题。在各种能源储存装置中,将化学能直接以电能形式进行储存和利用的电化学储能装置起着至关重要的作用,已成为当前最重要的研究方向之一^[1-5]。

自 1859 年普兰特 (Plant) 开发出铅酸电池以来,电化学储能装置的发展已有百余年历史。超级电容器作为一种新型的电化学储能器件,由于自身循环寿命长、充放电快速等特点使得其在电化学储能领域的研究中受到广泛关注^[6-8]。与其它种类的电化学电源相比,超级电容器在质量比容量、功率密度和能量密度等性能指标方面有着显著的优势,有望成为新世纪在军事、通讯工程、信息技术和日常生活等领域内具有广泛应用价值的绿色化学电源。由此可见,如何积极研发出各种高性能的超级电容器有着极为重要的现实意义。

1.2 超级电容器简介

超级电容器又被称作为电化学电容器,是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能器件。当前,高性能的超级电容器之所以受到研究者的广泛关注,是由于其极大地缩小了传统电容器与电池之间的性能差距,同时又兼有二者的诸多优点(图 1-1)^[9]。一般而言,超级电容器具有比传统电容器更高的能量密度和比电容值;此外,与电池相比,它又具有较高的功率密度和较短的充放电时间,且循环使用寿命长、装置绿色环保、无记忆效应。正是由于具有上述诸多性能优势,超级电容器已作为能量存储器件领域内的一个研究热点,受到世界各国科研单位的关注。可以预见,在今后的能源装置开发中,超级电容器很有可能会展现出与电池同等重要的应用价值。

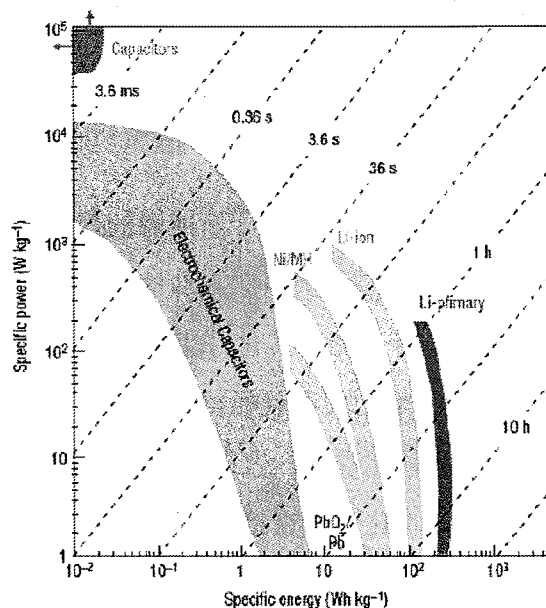


Fig. 1-1 Ragone plot for various electrochemical energy storage systems

图 1-1 各种储能器件的 Ragone 图

1.2.1 超级电容器基本结构、分类及其储能原理

一般来说，超级电容器主要由集流体、活性电极材料、电解液和隔膜等几部分组成，其基本结构如图 1-2 所示^[10]。

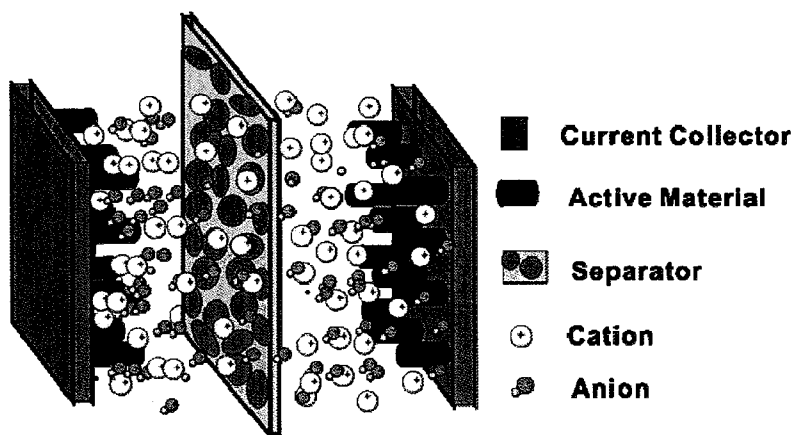


Fig. 1-2 The typical structure of supercapacitors

图 1-2 超级电容器基本结构

其中，电极材料是超级电容器最为重要的组成部分，电极材料性能的好坏在很大程度上决定着整个超级电容器的性能优劣。因此，针对于高活性电极材料的研究就显得尤为重要。截止目前，可应用于超级电容器的电极材料主要有碳材料、

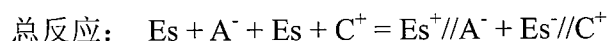
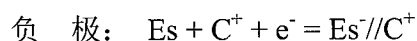
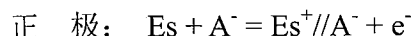
过渡金属氧化物、氢氧化物以及导电聚合物等^[11-13]。通常情况下，不同种类的电极材料所遵循的储能机理也大不相同。按照 Conway 教授对超级电容器的定义，根据电容器中所采用的电极材料种类可以将其大致分为两种类型^[14]：

一种是双电层电容器 (Electric double layer capacitors, EDLC)，它的储能方式主要是以静电方式将电荷存储于电容器电极界面，在电极与电解液界面通过电荷的定向排列而形成双电层存储能量。在理想的条件下，此类电容器与电池存在明显的不同，双电层电容器电极上不发生氧化还原反应，从电化学观点来看，该类电极属于完全极化电极，因此不受电动力学限制。

另一种是赝电容电容器 (Pseudo-capacitors)，作为双电层电容器的一种补充形式，赝电容产生于一些电吸附/脱附过程和电极表面发生的氧化还原反应中，被称作“赝电容”现象。在电极表面产生的赝电容有着与双电层电容器完全不同的电荷储存机理，从原理上看，它是一个法拉第过程，其储存电荷的过程不仅包括双电层上的存储，而且包括电解液中离子在电极活性材料中发生氧化还原反应而将电荷储存于电极中，其最大充放电性能由活性材料表面的离子取向和电荷转移速度控制。由于可在短时间内进行电荷转移，因而可获得比双电层电容更高的电容量和能量密度。

1.2.1.1 双电层电容器储能原理

19 世纪后半叶，德国物理学家 Helmholtz 首先提出了双电层理论模型，在考虑了粒子热振动、点电荷模型修正等影响因素之后，由 Stern 等研究者逐步补充完善，最终形成了较为完整的双电层理论结构（图 1-3）^[15,16]。截至目前，双电层的 Stern 理论一直是较好解释电极界面现象的理论基础，该理论认为：在充电过程中，当施加一定的外加电场时，正负电荷会分别在电容器两个电极上聚集，由于静电引力作用的存在，在电极/电解液的两相界面间则会形成正负电荷的重新排列，而两相界面本身则有效的阻止了两种电荷的彼此中和。在这种情况下，电极/电解液的两相界面间所存在的电荷聚集状态便是双电层。而依据这种电荷存储释放原理，在电极/电解液界面处所形成的电容也相应的被称为双电层电容。对于双电层电容器来说，在充电过程中，由于每一个电极上都会发生电荷的定向聚集而形成一个双电层，因此整个电容器器件可视为两个双电层电容的串联，其充放电过程可以表示如下：



其中, E 表示电极材料的活性面积, // 表示电容, A、C 表示电解液中的正负离子。由此可见, 要在电极/电解液两相界面间形成双电层则必须满足如下条件: 首先, 工作电极需要具备高电子电导率, 是电荷的良导体; 其次, 电解液中存在着大量可自由移动的电解离子, 当施加外加电压时, 能够在相界面形成电荷排列; 最后, 须选择合适的电极电压、保持电解液体系的相对稳定^[17, 18]。

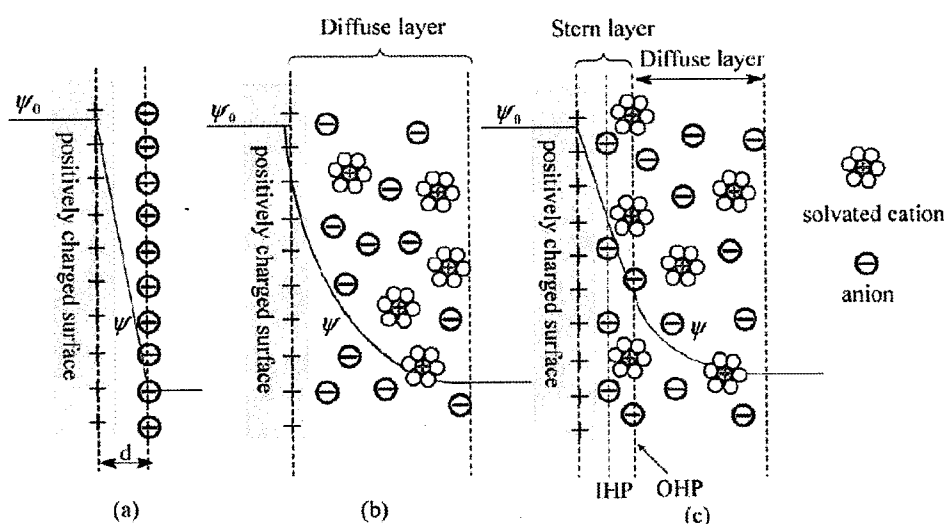


Fig. 1-3 The EDLC structure based on a positively charged electrode surface

图 1-3 电极表面正电荷时的双电层结构示意图

我们知道, 作为储能器件, 电容器的能量密度可按照公式: $E = 0.5 CV^2$ 计算, 其中 E 为能量密度, C 为比容量值, V 为测试电势窗口。

而根据平行板电容器模型, 电容值的计算公式为:

$$C = \epsilon A / 4\pi D$$

由上述关系可以看出, 比电容 C 与电极面积 A 成正比, 与电极之间的距离 D 反比。显然, 在特定的测试环境中, 这种类型的电容器性能好坏则主要取决于电极/电解液间的接触面大小。因此, 应用于双电层电容器的电极材料应当具有高的比表面积。化学稳定性较好的各种碳材料是此类电容器最为理想的电极材料, 而针对于碳材料的改性, 也是目前研究人员关注的热点之一^[17, 19, 20]。

1.2.1.2 赝电容电容器储能原理

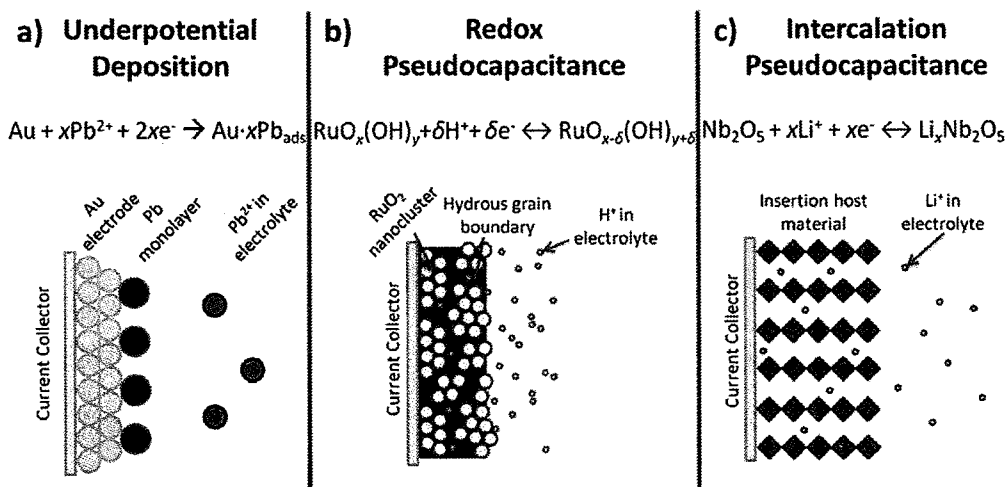


Fig. 1-4 Different types of reversible redox mechanisms that give rise to pseudocapacitance: (a) underpotential deposition, (b) redox pseudocapacitance, and (c) intercalation pseudocapacitance.

图1-4 基于赝电容电容器的不同类型储能机理, (A) 吸附型赝电容, (B) 氧化还原型赝电容, (C) 互嵌型赝电容

从储能机理上来看, 赝电容电容器的出现是对于双电层电容器的一种很好补充。赝电容电容器也称为法拉第电容器, 这种类型的电容器在 20 世纪 70 年代最早由 Conway 等人发现并进行了研究。此类电容器借助在电极材料表面或体相中发生的高度可逆电化学吸附/脱附或氧化还原反应来进行能量存储。需要指出的是, 虽然在电极反应过程中, 在活性电极材料上发生了电子传递的化学反应, 但是它的能量存储释放行为更近似于电容器而非普通电池。同时, 由于具体的电化学反应过程存在差异, 一般情况下赝电容又可分为吸附型赝电容、氧化还原型赝电容和互嵌型赝电容三种, 其结构如图 1-4 所示^[12, 17]。吸附赝电容是活性物质分子层在电极反应过程中由于电荷转移而在基体上发生电吸附或电脱附产生的赝电容。而氧化还原赝电容则是电化学活性材料在电极反应过程中于两者界面间发生了氧化还原反应而产生的电容, 由于在此类反应过程中, 电活性物质在电极表面和体相中发生高度可逆的氧化还原反应, 能量储存在电极的三维空间中, 从而可使电容器拥有较高的比电容和能量密度。对于互嵌型赝电容而言, 由于离子的嵌入过程属于准二维现象, 因此该类型的赝电容与吸附赝电容过程类似, 不再赘述。和双电层电容器相比较, 赝电容电容器与其最大的不同之处在于双电层电容在充

电时会消耗电解液,而赝电容体系的电解液浓度在充放电过程中则会保持相对稳定。一般来说,过渡金属氧化物及导电聚合物是此类电容器常用的电极材料。

当然,需要明确的是,虽然双电层电容器和赝电容电容器有着不同的储能机理,但是通常在我们所研究的超级电容器体系中,两种储能机理之间并没有十分严格的区分界限,往往是二者共存,其中一种储能机理占据主要作用。

1.2.2 超级电容器主要性能指标与实验评价方法

如前所述,电极材料性能的好坏将直接影响着整个电容器器件性能的优劣。因此,如何正确客观地评价电极材料的电化学性能,对于后续的实际应用有着重要意义。一般来说,评价一个电容器所采用的主要性能参数有:比电容、功率密度、能量密度和循环稳定性等^[21-23]。

1 比电容

比电容是指单位质量或单位面积的活性电极材料所能提供的电荷存储能力,称作质量比电容 (C_s) 或面积比电容 (C_a), 单位为 $F g^{-1}$ 或 $F cm^{-2}$, 比电容计算公式为:

$$C_s = It/m\Delta V$$

$$C_a = It/S\Delta V$$

其中 I 为电流密度 ($mA cm^{-2}$), t 为放电时间 (s), m 为活性电极材料的质量 (mg), ΔV 为既定活性材料的测试电势窗口 (V), S 为活性电极材料涂抹的测试面积 (cm^2)。

2 能量密度

能量密度是指单位质量的活性电极材料所能储存的能量大小。单位为 $Wh kg^{-1}$ 。计算公式为:

$$E = 0.5 CV^2$$

可以看出,电容器的能量密度高低主要取决于电容器的电容值和测试的电势窗两个方面。因此,研发出具有高的比电容性能的电极材料或组装合适的电容器体系从而拓宽器件整体的工作电势窗口是两种有效的解决途径。

3 功率密度

功率密度是指超级电容器瞬时能释放出较大能量的能力,它是表征超级电容器释放能量快慢的重要参数。单位为 $W kg^{-1}$ 。计算公式为:

$$P = E/t$$

4 循环稳定性（循环寿命）

超级电容器的循环稳定性能是另一个重要的性能指标。一般情况下，循环稳定性能的好坏以测试完毕后的电极材料电容值与电容原始值之间的比值来表示。实验测试环境中，通常可用于测试循环性能的主要方法有：恒电流充放电和循环伏安法两种。此时，当超级电容完成一个完整的充放电过程或者一个完整闭合的伏安曲线即为一个循环。

根据上述各性能参数的定义以及计算公式可知，超级电容器的实验评价方法主要是基于电化学工作站进行的。根据测试需要，我们选择的工作站测试方法有：循环伏安法和恒电流充放电等。当然，针对不同的研究体系，一般所关注的研究重点也会略有不同。例如：对于碳材料来说，将其做为电极材料所组装的双电层电容器通常具有优异的循环稳定性能，因此，如何提高其比电容值则是研究关注的主要方面；而对于以过渡金属氧化物或导电聚合物为电极材料的赝电容电容器而言，在保持高的比电容值的同时如何提高电容器的循环稳定性将会变为首要考虑的研究问题。

1.2.3 超级电容器应用现状及其发展前景

作为储能装置，超级电容器自身的性能特点必将支配着器件在实际生产生活中的应用价值。表 1-1 对传统电容器、超级电容器及电池三种储能器件的主要性能参数进行了对比^[24, 25]。通过比较，我们能够发现超级电容器主要有以下性能优势：

1. 拥有较高的功率密度和能量密度。由于超级电容器能在电极/电解液两相间以及电极活性材料内都能实现电荷的快速传导和释放，故而超级电容器能量密度远高于传统电容器，而功率密度亦优于一般电池。
2. 器件充电过程快速。超级电容器所依靠的双电层、或电极表面快速可逆的电化学过程的储能机理决定了相关器件可以采用大电流充电，并且充电过程往往仅需数十秒即可完成。
3. 充放电库伦效率较高，器件使用寿命长。通常情况下，超级电容器具有较长的循环使用寿命，同时在充放电过程中能够保持较高的库伦效率。
4. 保存时间长。在实际应用中，由于器件自放电现象的存在，长时间放置

的超级电容器其电压会随着时间的推移而缓慢降低,但这种自放电过程中并未有化学或电化学反应。因此,当重新对器件进行充电后便可恢复到原来状态,同时恢复过程对超级电容器的电化学性能不会产生明显的影响。

Table 1-1 Comparison of electrochemical characteristics between conventional capacitor, supercapacitor and battery.

表 1-1 传统电容器、超级电容器和电池主要性能对比

	传统电容器	超级电容器	电池
充电时间(s)	$10^{-6} - 10^{-3}$	s - min	3600 - 18000
放电时间(s)	$10^{-6} - 10^{-3}$	s - min	1080 - 10800
功率密度(W kg ⁻¹)	> 10000	1000 - 2000	50 - 200
能量密度(Wh kg ⁻¹)	< 0.1	1 - 10	10 - 100
充放电效率(%)	≈ 100	85 - 98	70 - 85
循环寿命(次)	无限次	> 100000	~ 1000

可以看出,在主要的性能参数上超级电容器均可以与电池形成很好的相互补充,正是由于具备这样的性能特点,使得其在诸多领域内拥有着广阔的应用前景 [19, 25]。

1. 消费电子领域

超级电容器可在大电流密度下短时间内进行快速充放电,具有较高的功率密度以及能量密度,同时循环使用寿命优于一般的二次电池。因此,超级电容器可以替换电池,作为主电源在照相机、微型计算机、钟表、便携式摄像机等消费电子产品中得到实际应用,具有较高的商业实用和潜在价值。

2. 能源领域

对于风能、太阳能等清洁能源来说,由于这些能源在电能的转化利用中存在着持续性差、不稳定等弊端,因此,为了提高相关电网的安全稳定性,则可相应地采用超级电容器作为上述清洁能源发电装置的辅助电源,从而可以实现对瞬时大电流的安全存储后再按照实际需要进行能量释放。

3. 交通领域

超级电容器的另一个重要应用是与蓄电池等并联组成混合电源系统,作为电动汽车、混合动力汽车以及内燃机车柴油发电机组的动力电源。由于蓄电池的功

率密度一般较低、而外放电所需时间较长,因此单独使用时较难满足电动汽车等对于动力电源系统的苛刻要求。而当采用超级电容器与蓄电池联用时,则可满足电动汽车在启动、制动和爬坡时对高功率放电的需求,减小大电流充放电对电池的伤害,从而提高动力电源系统的安全稳定,延长蓄电池的使用寿命。

4. 航空航天、电子通信领域

超级电容器所具备的高功率密度的特点,使其在卫星通信、无线电通信等系统中能够提供脉冲大电流,满足这些应用系统对于电源输出功率的特殊要求。此外,在导弹、航天飞行器等尖端精密仪器装备发射阶段所需具备的“致密性超高功率脉冲电源”,通常也是由常规高能量密度的电池装置与超大容量电容器联用才能达到的。

可以看出,超级电容器的研发拥有极大的经济效益。它独特的性能特点决定了在瞬时大功率输出的工作环境中有着重要的应用价值。随着研究的深入,此类电化学电源的应用领域也必将得到极大的拓展。目前,世界各国特别是西方发达国家都对超级电容器作出了大量深入的研究工作。其中,美国、日本和俄罗斯等国不但在开发和商业生产方面居于世界前列,同时各国还组建了专门的管理机构由国家制定统一的发展规划,投入大量经费资源积极推进开发研究。然而,遗憾的是,由于赝电容电容器的研究体系还未成熟完善,因此当前用于商业化的电容器基本都以双电层电容器为主。美国 Maxwell 公司、俄罗斯 Econd 公司以及日本 Pannasonic、Tokin、NEC 等公司开发生产的系列产品规格类型各异但又各具优势特色,在当前电容器领域内占有较大的市场份额。同时,国内相关科研院所以及商业公司也都积极从事超级电容器的开发研究工作,且部分产品已实现产业化,显示出了很好的行业前景。

当然,需要指出的是,虽然超级电容器的发展历史可以追溯至 19 世纪双电层性质的发现,然而将双电层原理应用于能量存储却是近数十年的科技进展,并且目前市场上商业化程度较高的也仅限于双电层电容器。对于超级电容器而言,电极材料电化学性能的好坏是电容器整体性能优劣最重要、最直接的影响因素。因此,如何根据需要研发出高性能、低成本、真正满足大功率高能量密度的超级电容仍是世界各国研究者需要攻克的技术难关。

1.3 过渡金属基纳米及其结构改性电极材料研究现状

纳米材料是指由超细纳米颗粒组成的零维、一维及二维材料的总称,通常超细纳米颗粒在三维空间中至少有一维尺寸小于 100 nm,而由其所构成的纳米材料则处于原子和常规宏观材料的过渡区域,因而具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等一系列基本特性。值得注意的是,与其相应的块体材料相比,当制备的材料在尺寸以及维度上逐步减小时,其电子分布情况将会表现出很大的不同,而这种差异性则会使得材料具有不同的理化性质。当前,纳米材料在锂离子电池、燃料电池、超级电容器、生物传感器、磁存储及发光材料等研究领域内有着广泛的应用价值^[26-28]。此外,以低维纳米材料为基础所进行的多级结构材料的构筑则是当前纳米材料领域内较为活跃的研究方向之一。相对而言,多级结构材料自身特殊的结构特点使得材料具有较大的比表面积,能够促进化学反应和表界面离子传输,同时多级结构材料有利于微/纳米尺度下的材料活性位点分布,从而缩短扩散路径、减小扩散阻力。一般来说,多级结构材料的构筑是以基本的纳米结构单元为基础,按照一定的制备规则或合成手段人为的得到结构可控的材料新体系^[29-32]。通常情况下,所获得的多级结构材料在保持了原有纳米材料的基本特性的基础之上,会显示出更多的材料新特性。同时,在采用不同种类的材料进行结构构筑时,所获得的复合材料往往又会表现出独特的协同效应,这对于材料某些功能属性的改善和增强有着极为重要的意义。

如前所述,在超级电容器的一般结构中,对于器件整体电化学性能起着决定性作用的主要是电极材料和电解液两方面。开发出具有高能量密度和功率密度的电极材料以及合适的电解液是目前针对于超级电容器研究的核心内容。其中,围绕着电极材料的开发与优化一直以来都是关于高性能超级电容器的研发热点之一^[2, 3, 5, 27]。一般情况下,具有赝电容性能的电极材料可以提供远高于碳基双电层电容的比容量以及能量密度。因此,针对于赝电容电容器电极材料的开发研究更是重中之重。过渡金属基赝电容材料(过渡金属氧化物、硫化物和氢氧化物等)是目前研究最为活跃的一大类赝电容电极材料^[10, 12]。通过合适的制备手段,研究者们能够根据具体的需要对电极材料实现不同维度下的形貌可控制备。目前报道的多级结构电极材料主要是以纳米线、纳米片等基本结构为主构筑起来的。

1.3.1 纳米多级结构粉体电极材料

为了实现高效的能量存储,超级电容器必须满足在大的电流密度下依旧能够

进行高能量的存储和释放。这样的器件性能指标对于电极材料的设计制备提出了较高的要求。在当前超级电容器电极材料的发展过程中,最引人注目的进展是将电极材料的研究从常规粉体材料扩展到了具有特殊纳米结构的电极材料开发上。一般而言,当所制备的电极材料具有大比表面积和适当孔径分布的纳米结构时,一些能够促进能量存储的特性便会显现。

目前多级结构粉体电极材料的研究主要集中在钴、镍、锰等过渡金属的氧化物、氢氧化物以及硫化物的形貌控制制备上。Xu 等通过溶剂热的方法制备了由纳米片堆积而成的 $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 花状微球,并详细考察了其电容性能^[33]。结果表明,当两种材料的摩尔比例为 3:2 时,所制备材料的比容量为 1190 F g^{-1} (电流密度为 4 A g^{-1}),材料循环 5000 圈后电容值几乎无衰减。Li 等研究了通过两步法水热合成制备出的圆饼状 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 二元氢氧化物电极材料的电容性能,在电流密度为 2 A g^{-1} 时,研究发现添加了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的二元电极材料的比容量高达 2193 F g^{-1} ,同时,材料的循环稳定性能也得到了极大的改善^[34]。Yang 等采用两步法制备了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{MnO}_2$ 核壳多级结构电极材料,在电流密度为 2 A g^{-1} 测试条件下所得最大比容值为 1337.8 F g^{-1} ,此外,核壳多级结构电极材料表现出了良好的循环性能(2000 次循环后容量保持率为 82%)^[35]。由于过渡金属硫化物具有较窄的能量带隙以及更好的电化学活性,Chen 等采用“水热-离子交换”的制备方法获得了海胆状的 NiCo_2S_4 电极材料,所得材料表现出了极为优异的倍率性能和循环稳定性能,为硫化物电极材料在超级电容器领域内的应用提供了可靠的研究依据^[36]。

当然,尽管通过简单的合成手段能够实现对电极材料的形貌控制,从而达到改善材料电容性能的目的。但是,对于多级结构粉体材料来说,如何最大限度的提升材料的比表面积,以便改善材料自身的利用率仍旧充满挑战。为了实现这样的改性目的,当前研究人员针对于具有规整形貌的空心多级结构电极材料做了大量的积极探索,取得了一系列实验进展。Shao 等通过原位生长的方式,在纳米硅球上多次沉积制备了二元氢氧化物(LDH)空心微球,由于材料比表面积的大幅提升,使得所得电极材料的电化学活性得到了明显改善。在电流密度为 2 A g^{-1} 时,空心微球的比容量高达 735 F g^{-1} ,远远高于实心微球电极材料的比容量 406 F g^{-1} ,显示出此类空心结构材料作为电极材料的优势和潜力^[37]。此外,针对不同种类材

料所进行的形貌控制制备也得到了类似的结果,材料制备也由简单的空心结构向多级嵌套结构的研究方向完善和发展。Yu等以氧化硅为模板,制备出了具有嵌套结构的空心NiS纳米材料,与简单的粉体材料相比,NiS空心多级结构材料表现出了优异的倍率性能^[38]。

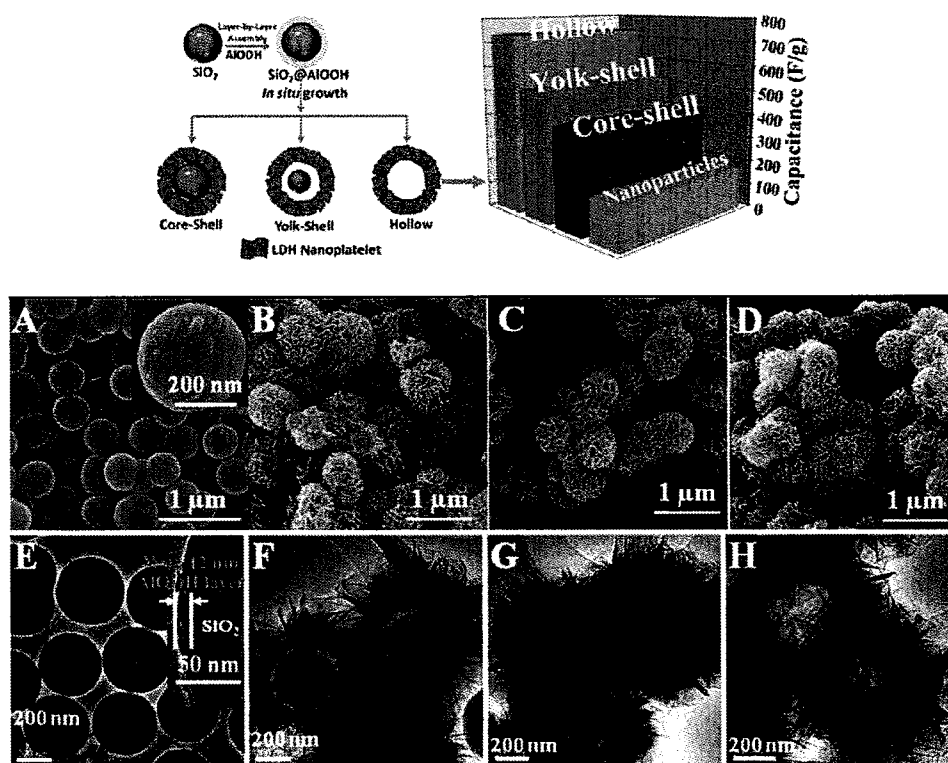


Fig. 1-5 Preparation of LDH microspheres with tunable interior architecture from core-shell to hollow structure. TEM and SEM images of (A, E) $\text{SiO}_2/\text{Al(OH)}_3$ microspheres; (B, F) $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ core-shell microspheres; (C, G) $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ yolk-shell microspheres; (D, H) NiAl-LDH hollow microsphere.

图1-5 LDH多级结构微球制备示意图。SEM和TEM表征(A, E) $\text{SiO}_2/\text{Al(OH)}_3$ 微球, (B, F) $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ 核壳结构微球, (C, G) $\text{SiO}_2/\text{NiAl-LDH}$ 卵壳结构微球, (D, H) NiAl-LDH 空心微球

此外,在形貌控制的同时,向体系中引入碳材料、纳米金属等具有良好导电性能的组分,也能对电极材料的电化学性能起到明显的改善作用。Qu等运用两步法制备了纳米金掺杂的NiO多级结构电极材料,由于复合材料自身导电性能的改善,在电流密度高达 20 A g^{-1} 时,复合材料的比容量仍能保持 619 F g^{-1} ,表

现出了优异的倍率性能和循环稳定性能^[39]。Ma 等通过水热合成的手段，制备出了具有花状三维结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GO}/\text{CNTs}$ 复合材料并且探索优化了制备条件，测试结构表明，当反应时间为 1 小时，所得复合材料具有完整的多级结构形貌，同时由于材料体系中 GO 的存在，材料的电化学活性获得大幅提升，在电流密度为 2 A g^{-1} 时，比容量为 1815 F g^{-1} ，同时循环 2000 次后比容量几乎无衰减^[40]。Fan

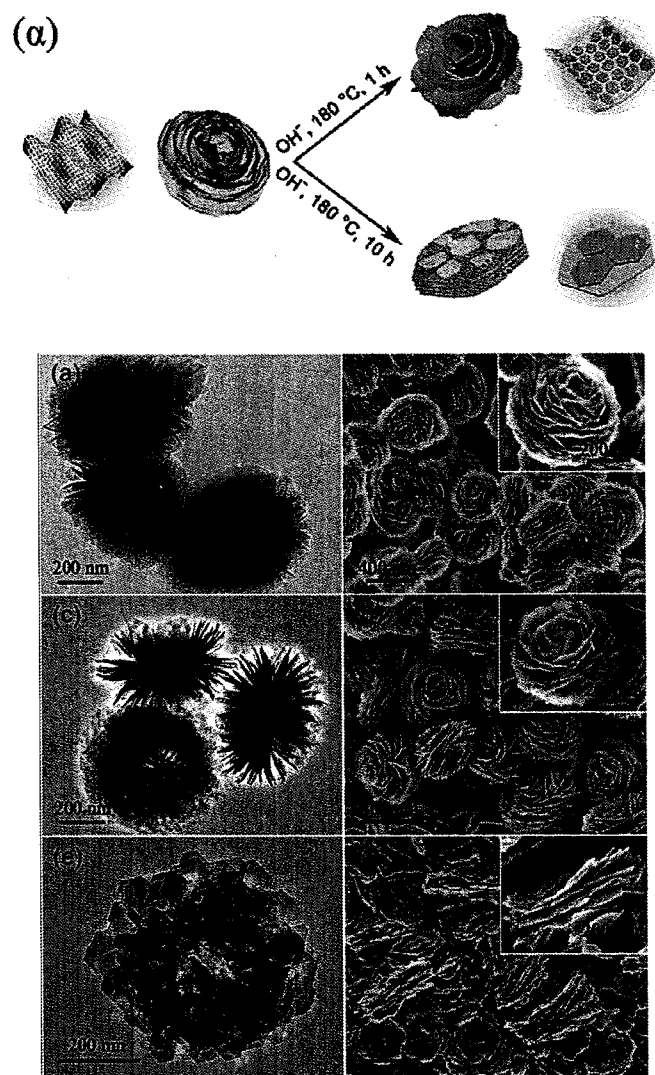


Fig. 1-6 Schematic illustration of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ into $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ with successive morphological changes (a). TEM and SEM images of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanoflowers before hydrothermal reaction (a and b), 1 h hydrothermal reaction (c and d), 10 h hydrothermal reaction (e and f).

图 1-6 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转变为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 制备示意图。(a, b) 水热反应前 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米花电镜图片, (c, d) 水热反应 1h 后 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米花电镜图片, (e, f) 水热反应 10h 后 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 纳米花电镜图片。

等通过对水热合成的碳球改性, 将其作为硬模板, 通过改变高温处理气氛条件, 制备出了空心以及具有碳核的 NiO 纳米微球, 研究发现, 当复合材料体系中存在碳核时, 其电化学活性明显高于空心结构微球材料^[41]。其他有关多级结构粉体电极材料的研究报道见表 1-2。

Table 1-2 overview of electrochemical behaviors of nanostructured powder materials for supercapacitors

表 1-2 基于纳米多级结构粉体材料的超级电容器性能对比

电极材料	电解液	电化学性能值			参 考 文 献
		电容值	功率密度	能量密度	
Mn ₃ O ₄ -Co ₃ O ₄	1 M Na ₂ SO ₄	450 F g ⁻¹	333 W kg ⁻¹	85.6 Wh kg ⁻¹	[42]
MWCNTs@MnO ₂	0.5 M Na ₂ SO ₄	380 F g ⁻¹	11.28 kW kg ⁻¹	—	[43]
NiO NSHSs	2 M KOH	415 F g ⁻¹	—	—	[44]
Chain-like NiCo ₂ O ₄	6 M KOH	1284 F g ⁻¹	—	—	[45]
NiCo ₂ S ₄	6 M KOH	1048 F g ⁻¹	—	—	[46]
NiMoO ₄ nanotube	2 M KOH	864 F g ⁻¹	—	—	[47]
Ni _x Co _{1-x} LDH-ZTO	2 M KOH	1805 F g ⁻¹	284.2 kW kg ⁻¹	23.7 Wh kg ⁻¹	[48]
Ni _x Co _{3-x} S ₄ hollow nanoprisms	2 M KOH	895.2 F g ⁻¹	—	—	[49]
NiCo ₂ O ₄ hollow spheres	6 M KOH	1141 F g ⁻¹	—	—	[50]
canbon/MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	252 F g ⁻¹	—	—	[51]
NiCo ₂ O ₄ /CFP	2 M KOH	1422 F g ⁻¹	—	—	[52]
Ni-Co-DHM	6 M KOH	2275 F g ⁻¹	—	—	[53]
NiCo ₂ O ₄ nanosheets@HA	2 M KOH	1886 F g ⁻¹	—	—	[54]
MoS ₂ @Ni(OH) ₂	6 M KOH	516 F g ⁻¹	11 W cm ⁻³	5.2 mWh cm ⁻³	[55]
Fe ₃ O ₄ @C@Ni-Al LDH	6 M KOH	767 F g ⁻¹	—	—	[56]
a-Ni(OH) ₂ nanosheets@HA	2 M KOH	1677 F g ⁻¹	—	—	[57]
CoS ₂ hollow sphere	2 M KOH	1301 F g ⁻¹	—	—	[58]
CNF@NiO	2 M KOH	642 F g ⁻¹	—	—	[59]

可以看出,多级结构粉体电极材料的研究经历了从简单多级结构向复杂结构发展的过程。同时,在多级结构电极材料的形貌控制制备中,为了能够最大限度地对材料进行优化,往往在获得多级结构形貌的同时向体系中引入其他活性组分。从而能够以形貌改进和导电性能改善两个方面同时对电极材料进行优化。然而,需要指出的是,上述电极材料在性能测试过程中,依旧采用了常规的“涂浆法”制备工作电极。这样的处理方式将不可避免的导致材料自身很大比例的比表面积由于不能有效的与电解液相互接触,因而无法有效地参与电极反应而发挥储能作用。为了能够有效地降低这种不利影响,从而最大限度的发挥材料的电化学性能,当前越来越多的研究工作开始寻找常规电极制作的替代方法,“binder-free”型电极的出现使得这种制备目标成为可能。

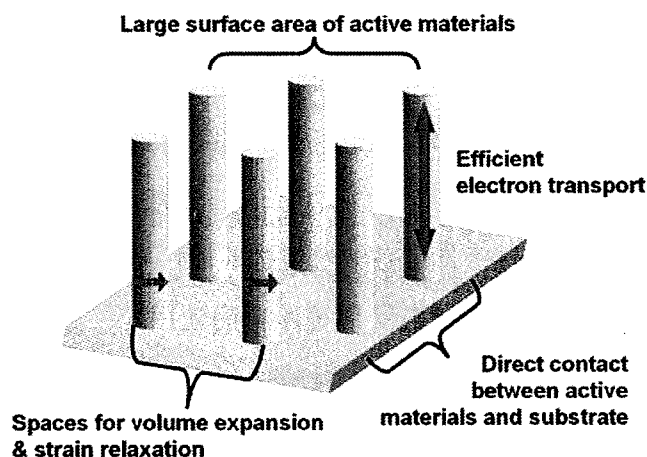


Fig. 1-7 the typical structure of binder-free electrode for supercapacitor

图 1-7 binder-free 型电极结构示意图

采用合适的方法将电化学活性材料直接生长在集流体上,从而在电极制作过程中不再添加任何导电助剂以及高分子粘结剂等,上述制备方式所获得的 binder-free 型电极材料在当前的研究中受到了研究者的广泛关注,图 1-7 所示为此类电极的基本结构^[60]。这种新颖的电极材料制备策略大大简化了电极的制作过程,同时方便了后续的结构优化步骤。使得设计制备出高性能的纳米结构电极材料变得简单有效。与传统的电极制作过程相比较, binder-free 型电极有如下特点:

1. 较大的比表面积: 相比固体粉末而言, binder-free 型电极材料定向堆积的排列方式使得电极活性物质之间具有可调控的自由孔隙,这种特殊的堆积结构所能提供的较大比表面积是超级电容器性能优劣的至关重要的影响因素之一。如前

所述, 超级电容器储能机理中能量存储主要是在电极/电解液两相间进行的, 因而较大的比表面积有利于增加电极材料与电解液的有效接触面积, 从而大幅提高超级电容器的比容量和能量密度。然而, 值得注意的是, 电极材料间过大的自由孔隙则会降低电极的体积比容量。因此, 对于特定的电极材料研究体系来说, 寻找到合适的材料定向堆积条件以便控制获得合适的自由孔隙, 对于提高电极整体电容性能尤为重要, 需要深入研究。同时, 为了增大电极自身的比表面积, 一些具有孔隙的泡沫状基体材料如泡沫镍、碳布等常常被选为电极制作过程中的导电集流体。

2. 具有规整纳米结构的电极活性物质, 极大地改善电子及离子传输通道: binder-free 型电极材料形成的结构规整的纳米阵列有利于改善材料的电子及离子导电性能。在电极材料的制备过程中, 材料会和反应液中存在的离子等发生掺杂, 这种掺杂作用既可能借助吸附作用发生于材料表面, 也可能进入材料内部从而在材料体相中形成离子缺陷。上述离子作用无疑会增强材料的导电性能。

3. 活性电极材料与集流体间简单有效的结合方式: 与传统的电极制作过程相比, binder-free 型电极直接将具有纳米结构的活性电极材料生长在集流体表面, 从而免去了高分子粘结剂和导电助剂等原料的使用, 并且可直接进行电化学测试, 使得电极制备步骤简化。

4. 电极活性材料的形貌可控生长: 通常情况下, 当采用合适的合成策略与恰当的制备手段时, 能够获得垂直于集流体表面生长的纳米线/片阵列。这种制备优势使得根据需要而开展的形貌控制制备以及后续的结构改性制备变为可能。

正是由于具有上述诸多性能优势, 如今针对于 binder-free 型电极材料的设计、制备已逐渐成为了超级电容器电极研究中的热点之一。

1.3.2 一维纳米线阵列及其多级结构电极材料

一维纳米材料是指在三维空间中有两维处于纳米尺度范围内的材料统称。如纳米棒、纳米线、纳米管等。有关纳米材料在储能领域内的应用研究已广泛开展^[61, 62], 这是由于在该尺度下材料所表现出的优异性质有利于改善其在储能应用中的性能。如较高的电极与电解液接触面积、较短的电子和离子传输距离, 以及在很多情况下固体块状材料所不具备的优异电化学反应活性等。Shen 等以碳布作为集流体, 通过水热制备的方式获得了 NiCo_2O_4 纳米线阵列, 在电流密度为 1 A g^{-1}

时, 电极材料的比容量为 1283 F g^{-1} , 经过 5000 次循环测试之后电容保持率高达 100%, 同时, 与 NiCo_2O_4 微球粉体材料相比较, 材料在比容量、倍率性能和循环稳定性能方面都得到了大幅提升, 显示出 binder-free 型电极材料的巨大优势^[63]。Yang 等在碳纤维纸上考察了不同形貌 Co_3O_4 材料的电化学活性, 测试结果发现当材料以纳米线的形式堆积为三维网状结构时, 在测试电流密度高达 25.34 A g^{-1} 的情况下材料比容量值依旧保持 1124 F g^{-1} , 显示出极高的倍率性能, 为后续 binder-free 型电极材料形貌控制制备提供了研究基础^[64]。

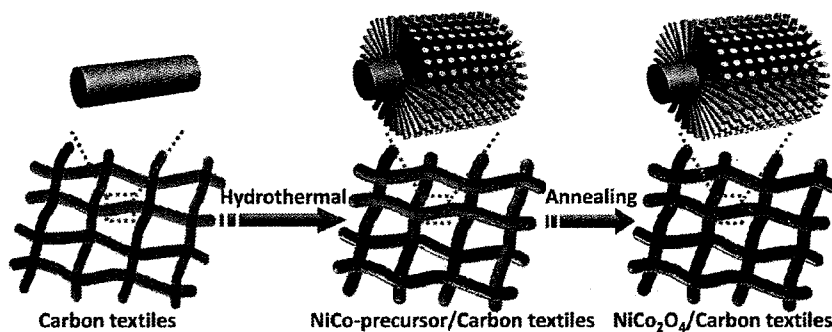


Fig. 1-8 Schematic illustration of the formation of NiCo_2O_4 NWAs/carbon textiles composite.

图 1-8 NiCo_2O_4 纳米线电极材料制备示意图

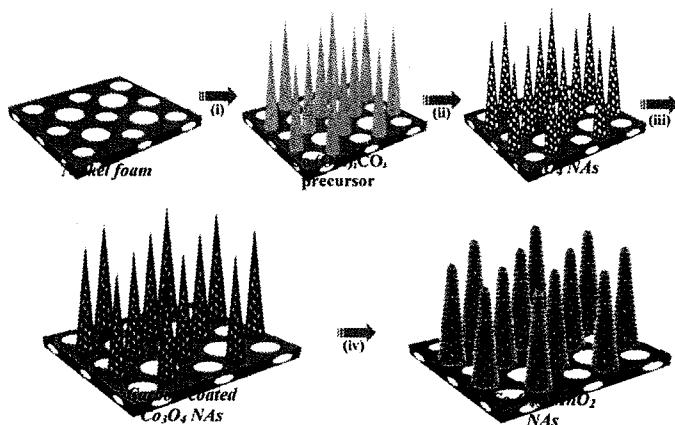


Fig. 1-9 Schematic illustrating the fabrication processes of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ NWs.

图 1-9 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 核壳纳米线电极材料制备示意图

同时, 研究发现, 在 binder-free 型电极的制备过程中, 采用多孔性的集流体所获得的电极电化学性能也远优于无孔纸状集流体电极。Rakhi 等讨论了不同碳基集流体对水热法制备的 Co_3O_4 电极材料性能的影响, 实验表明: 尽管水热制备

Table 1-3 overview of electrochemical behaviors of self-supported nanowire arrays for supercapacitors

表 1-3 基于纳米线阵列的超级电容器性能对比

电极材料	电解液	电化学性能值			参考 文献
		电容值	功率密度	能量密度	
Co ₃ O ₄ NW arrays	6 M KOH	1160 F g ⁻¹	19.5 W kg ⁻¹	37.8 Wh kg ⁻¹	[69]
MONRAs	0.5 M Na ₂ SO ₄	678 F g ⁻¹	11.28 kW kg ⁻¹	—	[70]
NiCo ₂ S ₄ nanotube Arrays	6 M KOH	2398 F g ⁻¹	156.6 W kg ⁻¹	31.5 Wh kg ⁻¹	[71]
ZnO@Co ₃ O ₄	2 M KOH	857 F g ⁻¹	—	—	[72]
Co ₃ O ₄ @NiMoO ₄	2 M KOH	1230 F g ⁻¹	5 kW kg ⁻¹	56.9 Wh kg ⁻¹	[73]
NiCo ₂ O ₄ MHSs	3 M KOH	2623 F g ⁻¹	250 W kg ⁻¹	91.1 Wh kg ⁻¹	[74]
Ni@rGO-Ni ₃ S ₂	6 M KOH	987 F g ⁻¹	975 W kg ⁻¹	55.2 Wh kg ⁻¹	[75]
Ni@rGO-Co ₃ S ₄		1369 F g ⁻¹			
Mn-Ni-Co nanowire	6 M KOH	638 F g ⁻¹	264 W kg ⁻¹	123 Wh kg ⁻¹	[76]
Ni _{0.5} Co _{1.5} (OH) ₂ CO ₃ NWPAs	2 M NaOH	928 F g ⁻¹	—	—	[77]
Mo-decorated Co ₃ O ₄	2 M KOH	2000	—	—	[78]
NiMoO ₄ NWAs	2 M KOH	4.94 F cm ⁻²	—	—	[79]
NiCo ₂ O ₄ @CoMoO ₄	2 M KOH	14.6 F cm ⁻²	—	—	[80]
NiCo ₂ O ₄ @NiO/CC	2 M KOH	1792 F g ⁻¹	420 W kg ⁻¹	270 Wh kg ⁻¹	[81]
NiCo ₂ O ₄ NSs@HMRAAs	1 M KOH	678 F g ⁻¹	7.8 kW kg ⁻¹	15.4 Wh kg ⁻¹	[82]
ZnCo ₂ O ₄ NWAs	3 M KOH	1625 F g ⁻¹	800 W kg ⁻¹	12.5 Wh kg ⁻¹	[83]
H-CoO _x @Ni(OH) ₂	6 M KOH	2196 F g ⁻¹	1.01 kW kg ⁻¹	45.3 Wh kg ⁻¹	[84]
Ni-Co oxides NWs@TiO ₂ NTs	1 M NaOH	2353 F g ⁻¹	—	—	[85]
ZnO@MnO ₂ nanoforest	1 M Na ₂ SO ₄	31.3 mF cm ⁻²			[86]
Ni ₃ S ₂ @Ni(OH) ₂ / 3DGN	3 M KOH	1277 F g ⁻¹	—	—	[87]
CoO@NiHON	—	798 F g ⁻¹	—	—	[88]
NiCo ₂ O ₄	2 M KOH	3.12 F cm ⁻²	—	—	[89]
TiN	PVA/KOH	0.33 F cm ⁻³	—	—	[90]

方法保持不变,但由于集流体的不同,Co₃O₄纳米线最终表现出了不同的堆积方式。相比花状堆积结构,刷状的堆积方式更有利于提升材料的电化学性能,该研究作为制备过程中集流体的选择提供了可靠参考^[65]。

此外,在制备了纳米线阵列电极材料的同时,通过电沉积、二次水热、化学浴沉积等制备手段,引入其他活性组分对电极材料的整体形貌进行了进一步优化,使材料在结构构筑的同时能够表现出极强的协同效应,这对材料最终的电化学性能的提升有着重要的作用,越来越多的相关研究工作被陆续报道。例如,Xia等在泡沫镍上制备了Co₃O₄纳米线阵列之后,采用化学浴沉积的方式向材料体系中引入NiO活性组分,经过高温处理,成功的制备出了Co₃O₄@NiO核壳纳米线多级结构阵列,与单一组分电极材料相比,该多级结构材料表现出了更好的电化学活性^[66]。随后,该小组又报道了通过电沉积的方式制备的Co₃O₄@Co(OH)₂核壳纳米线阵列,同样显示出很好的电化学活性^[67]。Kong等采用两步水热法制备了Co₃O₄@MnO₂核壳纳米针电极材料,在电流密度为0.5 A g⁻¹时,该材料最大比电容值高达1905.4 F g⁻¹,且多级结构材料表现出了较强的协同效应,电化学性能也远优于单一活性组分^[68]。其他一维纳米线阵列及其多级结构电极材料的相关研究报道见表1-3。

可以看出,相对于粉体材料来说,基于一维纳米线阵列等形貌的binder-free型电极材料的制备对于提升材料整体电化学活性有着明显的改善作用。研究者们从简单的一维纳米线阵列出发,逐步完善和丰富了此类形貌材料的研究体系。通过二元杂化、电沉积、二次水热、化学浴沉积等方式,制备了形貌优化的纳米线核壳多级结构材料,与单一组分的纳米线阵列相比,由于复合材料各组分间存在极强的协同效应,使得结构优化后的多级结构材料表现出更为优异的电化学性能。相关工作的开展也为后续形貌结构优化的电极材料开发提供了依据。然而,需要指出的是,一维纳米材料自身也存在着一些缺点。与粉体材料相比,较低的维度和较小尺寸大小使得一维纳米材料的化学以及热稳定性变弱。一般而言,理想的一维纳米材料应具有规整的微观形貌、统一的尺寸大小、均一的化学组成。然而,目前为止,材料的形貌、大小和化学组成的可控制备仍旧是一维纳米材料可控制备方法发展过程中的难题。

1.3.3 二维纳米片阵列及其多级结构电极材料

与一维纳米材料类似，目前基于二维纳米片电极材料的制备和应用的研究也在广泛进行中^[91]。和纳米线等一维材料相比，纳米片电极材料具有更好的结构以及化学稳定性。此外，由于材料电容性能在很大程度上依赖于材料有效的比表面积大小，因此，二维材料在超级电容器领域的应用研究引起了国内外研究人员极大的兴趣，一些高性能的电极材料也被陆续报道。Chen 等采用水热制备的方式研究了不同 Co/Ni 摩尔比例对于所获得的 LDH 纳米片阵列电极材料电化学性能的影响^[92]。此外，为了获得高沉积质量的纳米片电极，多次水热过程的实施也是简单有效的方法。Peng 等报道了在泡沫镍集流体上通过多次水热制备高沉积质量的 NiCo_2S_4 纳米片电极，研究发现，通过控制水热反应的次数，可以实现电极活性材料质量的选择性沉积，同时，不同的沉积质量对于电极整体的电化学活性有着显著的影响^[93]。然而，需要指出的是，此种制备方法缺点是仍无法有效的解决材料沉积质量和材料的有效利用率两者之间的相互制约。除水热合成外，采用电沉积的方式制备在集流体上制备纳米片阵列也是一种有效的制备方式，该方法制备过程简单快速，可以实现不同组分间的用量控制，且所得电极材料电化学活性高，同时，还可以根据需要选用恒电流、恒电压、脉冲沉积等不同制备方式，

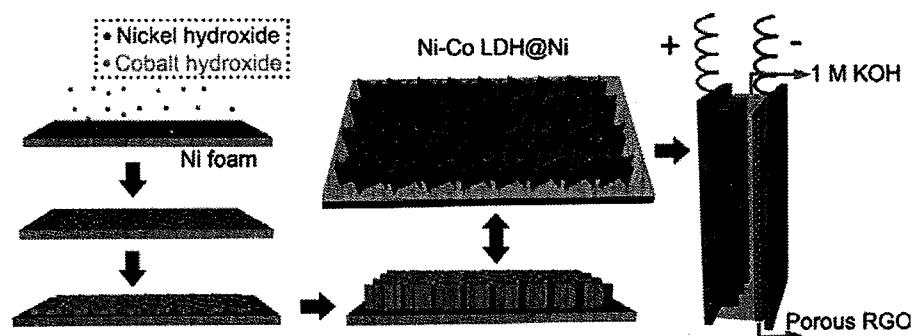


Fig. 1-10 the possible formation mechanism of Ni-Co LDH hybrid films supported on Ni foayims and the illustration scheme of the asymmetrical supercapacitors.

图 1-10 泡沫镍基体上水热生长 Ni-Co LDH 薄膜材料机理和不对称电容器的结构示意图

是一种有广泛应用价值的制备方法。Yuan 等采用恒电压在泡沫镍上沉积制备了 Co_3O_4 纳米片阵列，该电极材料在电流密度为 2 A g^{-1} 时比容量高达 2735 F g^{-1} ，电容值远远高于一般水热制备获得的同种材料^[94]。Chen 等通过调控反应液中 Ni/Co 摩尔比例，采用循环伏安法在碳布上成功制备了 CoNi_2S_4 纳米片阵列电极材料，测试结果表明，所得材料具有极好的倍率性能和循环稳定性能，同时，在两电极

Table 1-4 overview of electrochemical behaviors of self-supported nanosheet arrays for
supercapacitors

表 1-4 基于纳米片阵列的超级电容器性能对比

电极材料	电解液	电化学性能值			参考 文献
		电容值	功率密度	能量密度	
Co ₃ O ₄ Nanoflower	6 M KOH	1936 F g ⁻¹	—	—	[98]
Ni Al LDH	1 M KOH	795 F g ⁻¹	—	—	[99]
NiCo ₂ O ₄	2 M KOH	3.5 F cm ⁻²	—	—	[100]
NiCo ₂ O ₄	3 M KOH	2010 F g ⁻¹	—	—	[101]
Ni(OH) ₂ @NiCo ₂ O ₄	1 M KOH	5.2 F cm ⁻²	—	—	[102]
Co ₃ O ₄ /RuO ₂	30 % KOH	905 F g ⁻¹	0.8 kW kg ⁻¹	80 Wh kg ⁻¹	[103]
NiCo ₂ O ₄	3 M KOH	2658 F g ⁻¹	—	—	[104]
Ni(OH) ₂ nanoflakes	1 M KOH	1416 F g ⁻¹	150 W kg ⁻¹	18.4 Wh kg ⁻¹	[105]
CoMn-LDH/CFs	1 M LiOH	1079 F g ⁻¹	1.7 kW kg ⁻¹	126 Wh kg ⁻¹	[106]
CoMoO ₄ nanoplate	2 M KOH	2526 F g ⁻¹	—	—	[107]
Ni ₃ S ₂ nanosheet	6 M KOH	1370 F g ⁻¹	150 W kg ⁻¹	34.6 Wh kg ⁻¹	[108]
NiCo ₂ O ₄ @ NiCo ₂ O ₄ NiCo ₂ O ₄ @ NiO	2 M KOH	1925 F g ⁻¹ 2210 F g ⁻¹	—	—	[109]
NiCo ₂ O ₄ NSWC	2 M KOH	2132 F g ⁻¹	3.25 kW kg ⁻¹	125 Wh kg ⁻¹	[110]
NiO nanosheet	1 M KOH	674 F g ⁻¹	—	—	[111]
MnO ₂ /LDH/CFs	1 M LiOH	944 F g ⁻¹	—	—	[112]
Co ₃ O ₄ NSWA	1 M KOH	715 F g ⁻¹	—	—	[113]
NiCo ₂ O ₄ NS/3DGN	6 M KOH	2173 F g ⁻¹	—	—	[114]
Ni(OH) ₂ /UGF	6 M KOH	119 F g ⁻¹	44 kW kg ⁻¹	6.9 Wh kg ⁻¹	[115]
LDH@P(NIPAM-co-SPMA)	1 M KOH	518 F g ⁻¹	—	—	[116]
SnO ₂ @MnO ₂	1 M KOH	980 mF cm ⁻²	—	—	[117]
MnMoO ₄ 4H ₂ O NPs	1 M NaOH	642 F g ⁻¹	—	—	[118]

测试体系下，材料亦具备优异的功率密度和能量密度^[95]。

同时以纳米片阵列作为一级骨架结构，采用合适的制备手段进行多级结构形

貌的构筑也是二维纳米片材料研究的热点之一,越来越多电化学性能优异的多级结构电极材料被相继报道。Guan 等在水热制备的多孔 CoO 纳米片阵列上通过电沉积向体系中引入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性组分,制备获得了 $\text{CoO}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片多级结构电极材料。与单一的材料组分相比,这种结构复合的杂化材料表现出了优异的电化学性能,材料在拥有较高的质量比容量的同时,面积比容量也极为优异,这种不同活性组分的结构控制制备为解决材料质量比容量和面积比容量方面的相互限制提供的参考途径^[96]。Liu 等通过“水热-化学浴沉积”的方式实现了同种材料间的多级结构构筑,与水热合成所得 NiCo_2O_4 纳米片一级结构材料相比,多级结构形貌的构筑有利于减小电极材料的电子转移电阻,从而在比容量、循环稳定性等电化学性能上获得改善^[97]。其他二维纳米片阵列及其多级结构电极材料的相关研究报道见表 1-4。

1.3.4 导电性改性的多级结构电极材料

根据文献报道,我们不难发现,对于过渡金属基赝电容电极材料来说,通过设计恰当的制备途径,可以很好的实现材料的结构优化,而所获得的结构改性电极材料往往能够表现出优异的电化学活性。然而,过渡金属基赝电容电极材料由于自身相对较差的导电性能,使得所制备的电极材料在性能上获得进一步提升遇

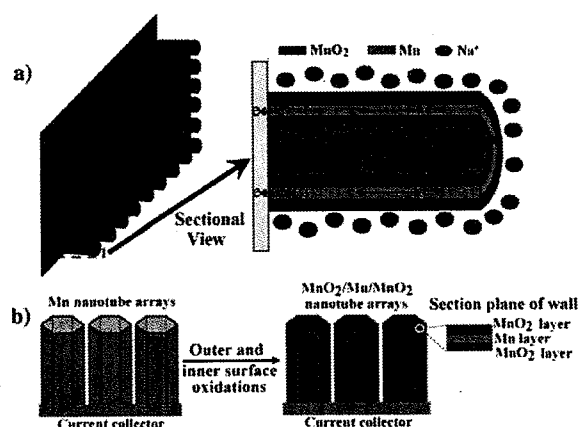


Fig. 1-11 (a) Nanotube Array Architecture, Triple-Layered Structure, and High Conductivity in Electrodes Provide Ion and Electron “Superhighways”. (b) Illustration of the Formation of $\text{MnO}_2/\text{Mn}/\text{MnO}_2$ SNTAs

图 1-11 (a) 纳米管阵列结构, 夹层结构和电子传到通道示意图, (b) $\text{MnO}_2/\text{Mn}/\text{MnO}_2$ 电极材料结构示意图

到了极大的限制。一般来说, 纳米金属颗粒、纳米碳材料和导电聚合物等具有优于过渡金属基电极材料的导电性能, 与纳米粉体材料导电性能改性方式类似, 文献中针对 bind-free 型电极材料导电性能方面的改性也越来越受到研究者的重视, 近期很多巧妙的改性方法被陆续研究报道, 为此类相关改性工作提供了有效的参考依据。Li 等通过两步电沉积的方式以 ZnO 纳米棒阵列为模板制备了金属锰纳米管阵列, 随后通过控制高温处理时间, 实现了金属锰纳米管的部分氧化, 最终获得了 $\text{MnO}_2/\text{Mn}/\text{MnO}_2$ 金属改性的氧化锰电极材料, 测试发现, 具有金属改性的电极表现出了优异的电化学活性, 材料具有优异的倍率性能和循环稳定性, 当电流密度为 1.5 A g^{-1} 时, 比容量最大值为 933 F g^{-1} , 在循环 3000 圈后比容量仅仅衰减 5%^[119]。

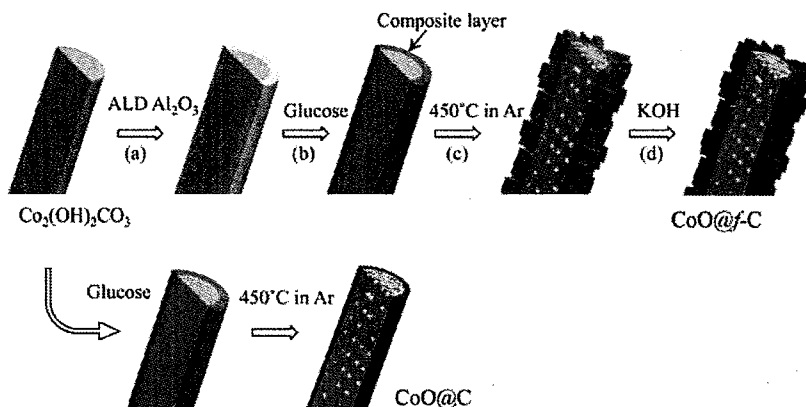


Fig. 1-12 Schematics of the formation process of the $\text{CoO}@f\text{-C}$ hybrid nanostructures in a comparison to $\text{CoO}@C$. (a) ALD coating of Al_2O_3 . (b) Immersion in glucose solution for 24 h. (c) Annealing at 450°C in argon atmosphere for 2 h. (d) Removal of alumina in KOH solution (can be also done during the electrochemical measurement in a KOH electrolyte).

图 1-12 $\text{CoO}@f\text{-C}$ 和 $\text{CoO}@C$ 电极材料的制备示意图。(a) Al_2O_3 原子层沉积, (b) 葡萄糖溶液中浸渍 24 h, (c) 氩气氛围内 450°C 热处理 2 h, (d) 铝元素的除去步骤

碳材料由于自身循环稳定性好, 导电性能优异, 常常被用于各种赝电容电极材料间的相互复合。Guan 等在采用碳材料对过渡金属氧化物导电性能改性方面设计了更为巧妙的制备手段, 研究者采用 ALD 的制备途径, 首先在水热合成的 CoO 前驱体上沉积 Al_2O_3 , 随后以葡萄糖为碳源, 制备了纳米结构碳材料改性的钴基电极材料, 研究表明, Al_2O_3 的存在对于纳米碳的形貌控制有着至关重要的作用, 而所获得的改性电极材料的电化学性能也得到了明显改善, 同时, ALD

改性方法亦可应用于其他纳米线材料的复合改性, 同样获得了形貌规整的核壳纳米线阵列, 显示出此方法极大的应用前景^[120]。

导电聚合物作为一类重要的超级电容器电极材料, 同样具有较好的导电性能, 且可供选择的聚合物种类繁多, 成本低廉, 结构易于设计和合成等优点引起了相关科研人员的重视。目前, 通过借助有机-无机材料间的协同作用, 针对于过渡金属基膜电容电极材料与导电聚合物间的复合研究也取得了类似的研究进展, 为超级电容器电极材料的设计和制备提供了一个新的途径。Han 等采用电沉积的制备方式, 以水热制备的 LDH 纳米片阵列为结构骨架, 得到了改性的 LDH@PEDOT 核壳纳米片阵列电极材料, 测试发现, 该复合材料表现出了优异的电容性能。同时, 更为有趣的实验现象是, binder-free 型核壳电极材料比相同组分的粉体材料具有更为优异的循环稳定性能。说明电极材料的结构改性和导电性能改性对于材料整体电化学性能的提升有着同样重要的作用, 该结果为后续的改性提供了借鉴^[121]。其他针对 binder-free 型电极材料导电性能方面改性的相关研究报道见表 1-6。

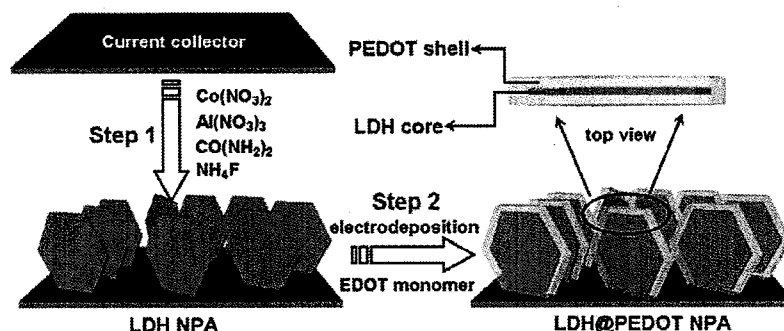


Fig. 1-13 Schematic illustration for the fabrication of LDH@PEDOT core/shell nanoplatelet array electrode.

图 1-13 LDH@PEDOT 核壳纳米片电极材料制备示意图

由上述研究工作可以看出, binder-free 型电极材料的发展同样也经历了由简单的一维、二维阵列向复杂的多级结构形貌控制制备的发展过程。在形貌控制的过程中, 不同种类材料间相互复合往往能克服单一材料的性能劣势, 所制备的复合材料能够表现出极强的协同效应, 从而使得其在比容量、倍率性能和循环稳定性等方面获得提升和改善。同时, 作为多级结构材料改性的另一种有效途径, 当过渡金属基材料与具有高导电性能的纳米金属颗粒、碳材料、导电聚合物等复

合后, 由于复合材料在导电性能方面的进一步改进, 同样能够使其电化学性能得到相应改善。然而, 尽管针对 binder-free 型电极材料的研究已取得了可喜进展, 但是在此类电极的探索过程中仍然存在着许多不足之处, 需要进一步的探索研究, 提供有效的解决途径。

Table 1-5 overview of electrochemical behaviors of electrical conductivity improved materials for supercapacitors

表 1-5 基于导电性改性的超级电容器性能对比

电极材料	电解液	电化学性能值			参 考 文 献
		电容值	功率密度	能量密度	
CoO@PPy	3 M NaOH	2223 F g ⁻¹	87.5 W kg ⁻¹	43.5 Wh kg ⁻¹	[122]
Co ₃ O ₄ /PEDOT-MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	400 F g ⁻¹	9.8 W kg ⁻¹	20 Wh kg ⁻¹	[123]
Ni@NiO	1 M NaOH	949 F g ⁻¹	—	84.8 Wh kg ⁻¹	[124]
Co ₃ O ₄ @PPy@MnO ₂	1 M KOH	782 F g ⁻¹	—	—	[125]
Co ₃ O ₄ @PPy@MnO ₂	1 M NaOH	629 F g ⁻¹	80 W kg ⁻¹	34.3 Wh kg ⁻¹	[126]
PPy-MnO ₂ -CC	H ₃ PO ₄ /PVA	1.41 F cm ⁻²	12.35 mW cm ⁻³	8.67 mW h cm ⁻³	[127]
TiO ₂ @PPy	1 M H ₂ SO ₄	64.6 mF cm ⁻²	—	0.013 mW h cm ⁻³	[128]
Ni@MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	1121 F g ⁻¹	72 kW kg ⁻¹	9 Wh kg ⁻¹	[129]
Ti@MnO ₂	1 M LiOH	467.8 F g ⁻¹	—	—	[130]
C/MnO ₂ DNTAs	1 M Na ₂ SO ₄	793 F g ⁻¹	16 kW kg ⁻¹	35 Wh kg ⁻¹	[131]
CuO@AuPd@MnO ₂	1 M KOH	1376 F g ⁻¹	413 mW cm ⁻³	0.55 mW h cm ⁻³	[132]
LDH@CNP	1 M KOH	1146 F g ⁻¹	51 kW kg ⁻¹	47.7 Wh kg ⁻¹	[133]
3DOM Mn/Mn	3 M KCl	1260 F g ⁻¹	0.5 kW kg ⁻¹	140 Wh kg ⁻¹	[134]
Co/NiO	2 M KOH	956 F g ⁻¹	—	—	[135]
MnPtNF	0.5 M Na ₂ SO ₄	1222 F g ⁻¹	—	—	[136]
Ni@Co ₃ O ₄	2 M KOH	780 F g ⁻¹	—	—	[137]

1. 相对于质量比容量来说, 电极材料的面积比容量更具有实际意义。然而, 质量比电容与面积比电容两者之间却常常存在着相互制约。通常情况下, 材料在集流体上的沉积质量决定了面积比容量的大小, 而材料的有效利用率却影响着其

质量比容量的高低。因此,如何在获得高电极材料沉积质量的同时,提高材料的有效利用率,对于解决质量比容量和面积比容量两者之间的性能冲突有着重要意义。然而,目前文献中针对此类问题的研究还不完善^[138-142]。

2. 如前所述,针对电极材料的改性,无论是 binder-free 型电极材料,还是粉体电极材料,结构改进和导电性能的改性两者往往是独立进行的。目前,两种改性方法从不同的实验角度出发,都能够在一定程度上使过渡金属基电极材料的电化学性能得到改善。但是,能否将两种改性途径通过简单有效的方式进行统一,值得研究者们进一步探索。

3. 研究体系应从三电极体系向两电极体系扩展。对于具有实用价值的电极材料体系而言,两电极测试环境下所得材料的性能参数会更有指导意义。因此,在电极材料开发探索过程中,以两电极测试数据为主的性能表征方式值得借鉴。

4. 对于电极材料的形貌控制制备而言,采用不同的制备方法可以实现同种材料的不同形貌合成,但是针对集流体以及最优形貌的选择依旧缺乏指导性的研究工作^[143, 144]。

1.4. 论文的选题依据以及研究内容

由前期大量研究工作可以看出,对于过渡金属基赝电容电极材料而言,结构改进对于后期提高电极整体电化学性能有着积极作用。在制备过程中,电极材料微/纳米多级结构的构筑,对于增加电极/电解液间的接触,从而达到改善材料有效利用率有着显著效果。此外,在结构改进的基础上,同时考虑材料整体导电性能的改善,探索巧妙、合理、可行的制备策略与合成手段,将具有高电化学活性的电极材料进行优化整合,实现结构优化与导电性改性两者相结合,对于电化学性能的提升也是有良好效果的。基于上述考虑,我们探索了以纳米线、纳米片等结构为基本形貌,通过适当的合成手段,从结构改性以及导电性能改性两方面入手,制备了钴、镍基核壳多级结构电极材料。本论文的主要研究内容如下:

1. 钴、镍基核壳纳米片阵列电极材料的制备、表征和电化学性能测试

我们首先采用“水热-电沉积”的合成手段制备了 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片阵列,并将其作为超级电容器电极材料,测试了所获得的核壳多级结构电极材料的电化学性能。测试结果发现,将两种不同种类的氢氧化物电极材料通过合适的制备手段进行整合之后,材料表现出了优异的电化学活性。

由于过渡金属氧化物是一类更为优异的赝电容电极材料。因此,在水热制备获得了 LDH 纳米片阵列之后,我们采用碱刻蚀的方法对 LDH 阵列进行了处理,该步骤的目的在于通过碱刻蚀对一级骨架进行结构优化,改善其作为电极材料的电化学性能。同时在碱刻蚀之后,采用“二次水热”的方法向体系中引入 NiMoO_4 电极组分,构筑纳米片多级结构阵列电极材料,并且对反应时间进行了优化,在三电极和两电极体系下系统地测试了以其为 binder-free 型电极的电化学活性。

2. 钴、镍基核壳纳米线阵列电极材料的制备、表征和电化学性能测试

通过改变水热合成的实验条件,对实验参数进行了优化调控,我们在泡沫镍基底上合成了 Co_3O_4 纳米线阵列,随后将文献中两种主要的针对电极导电性改性方法进行了整合,采用 HAuCl_4 与吡咯单体间的氧化聚合,通过简单有效的“一步法”制备出了改性的核壳纳米线阵列电极材料。电化学测试结果表明,这种简单的改性方法能够实现对过渡金属基电极材料的导电性改性,从而使所获得的金属氧化物/导电聚合物复合材料具有更为优异的电容性能。

钴、镍过渡金属基硫化物是一类具有高电化学活性的电极材料,但限于制备手段的匮乏,目前将钴、镍氧化物及其硫化物进行结构整合的电极材料报道较少。因此,我们在制备获得了 Co_3O_4 纳米线阵列的同时,采用“电沉积”的制备方式将钴、镍二元硫化物引入电极材料体系中,制备获得了 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料,并系统研究了材料的电容性能。

第二章 实验原料及表征测试方法

2.1 主要实验原料及试剂

本论文主要涉及实验原料及试剂见表 2-1。

Table 2-1 experiment materials

表 2-1 实验原料

名称	化学式	级别	厂家
水合硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司 天津市丰越化学品有限公司
水合硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	汕头市西陇化工股份有限公司
水合硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	西安化学试剂厂
乙酸镍	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	分析纯	中国医药上海化学试剂公司
钼酸钠	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
氟化铵	NH_4F	分析纯	西陇化工股份有限公司
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	分析纯	西陇化工股份有限公司
硫脲	$\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$	分析纯	西陇化工股份有限公司
水合氯化钴	$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
水合氯化镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津科密欧化学试剂有限公司
吡咯	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	分析纯	上海科丰化学试剂有限公司
氯金酸	HAuCl_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	分析纯	西陇化工股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	西陇化工股份有限公司
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯	西陇化工股份有限公司
盐酸	HCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
高氯酸锂	LiClO_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基硫酸钠	SDS	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
活性炭	C	市售	山西卡本贸易有限公司
聚四氟乙烯	$-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$	市售	上海齐耐润工贸有限公司
泡沫镍	Ni foam	市售	太原力之源电池；湖南长沙力元

2.2 主要实验仪器

本论文主要涉及实验设备见表 2-2。

Table 2-2 experiment instuments

表 2-2 实验设备

实验仪器	型号	厂家
电化学工作站	CHI660C; CHI660E	上海辰华仪器公司
LAND 电池测试系统	CT2001A	武汉金诺电子有限公司
精密分析天平	BS221S	北京赛多利斯天平有限公司
箱式炉	KSL-1100X	合肥科晶材料技术有限公司
真空管式炉	GSL-1600X	合肥科晶材料技术有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9240A	上海一恒科学仪器有限公司
超声波清洗器	KQ-300DE	昆山市超声仪器有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津市科器有限责任公司
Milli-Q 超纯水仪	Advantage A10	美国密理博(Millipore)公司
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司

2.3 电极材料的物理表征方法^[19, 23, 25]

2.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜是一种常用的能直观检测样品表面微观形貌的表征手段,它采用经过聚焦的极细高能电子束扫描样品,通过电子束与样品的相互作用产生各种效应,激发出各种物理信号,通过对这些信息的接受、放大和显示成像,从而对测试试样表面形貌进行观察。本论文使用 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜对制备材料进行微观形貌表征。

2.3.2 透射电子显微镜(SEM)

透射电子显微镜是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,电子与样品中的原子碰撞而改变方向,从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关,因此可以形成明暗不同的影像,影像将在放大、聚焦后在成像器件上显示出来。本论文使用 TF-20 型场发射扫描电子显微镜对制备材料进行微观形貌表征。

2.3.3 X 射线粉末衍射(XRD)

X 射线衍射仪是利用 X 射线衍射法对物质进行非破坏性分析的仪器，通常应用于晶体结构的分析。本论文采用 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪（XRD，日本 Rigaku 公司，CuK α 辐射源， $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ）表征。

2.3.4 X 射线光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱是用 X 射线去辐射样品，使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来。通过测量光电子的能量，从而获知样品中元素组成、化学状态和分子结构等方面的信息。本论文采用 ESCALAB 210 型 X 射线光电子能谱仪（VG Scientific, UK）对样品元素组成和化学状态进行分析。

2.3.5 比表面积测试仪(BET)

比表面积是衡量物质特性的一项重要参量，其大小与颗粒的粒径、形状、表面缺陷及孔结构密切相关。其原理是依据气体在固体表面的吸附特性，即在一定压力下，被测样品（吸附剂）表面在超低温下对气体分子（吸附质）的可逆物理吸附作用，并对应一定压力存在确定的平衡吸附量。通过测定平衡吸附量，利用理论模型等效求出被测样品的比表面积。本论文采用 asap 2020 型比表面积分析仪进行测试，通过 BET 和 BJH 公式分别对材料比表面积和介孔特性进行分析。

2.4 电极材料的电化学性能表征方法^[21, 22]

2.4.1 循环伏安测试

循环伏安法（Cyclic Voltammetry）是一种常用的电化学研究方法。该法控制电极电势以不同的速率，随时间以三角波形一次或多次反复扫描，电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应，并记录电流-电势曲线。

2.4.2 恒电流充放电测试

恒电流充放电法又称计时电位法，是研究材料电化学性能非常重要的一种方法。通常在恒流条件下对被测电极进行充放电操作，记录其电位随时间的变化规律，进而研究电极的充放电性能，计算其实际的比容量。

2.4.3 交流阻抗测试

交流阻抗法是一种利用小幅度交流电压或电流对电极扰动，进行电化学测试的方法。从获得的交流阻抗数据，可以根据电极的模拟等效电路，计算相应的电

极反应参数。本文采用 CHI660C, CHI660E 型电化学工作站通过交流阻抗测试确定电极材料的本征阻抗、电荷转移阻抗和传质扩散阻抗,以期了解电极材料电化学性能变化的原因。

2.4.4 循环稳定性测试

一般情况下,循环稳定性性能的好坏以测试完毕后的电极材料电容值与电容原始值之间的比值来表示。实验测试环境中,通常可用以测试循环性能的主要方法有:恒电流充放电和循环伏安法两种。此时,当超级电容完成一个完整的充放电过程或者一个完整闭合的伏安曲线即为一个循环。通过计算循环测试前后材料比电容的变化来判断电极电化学性能的稳定性。

2.4.5 活性炭电极制备

在组装不对称电容器时,其活性炭负极采用“涂浆法”制备。具体步骤为:将活性炭和聚四氟乙烯按质量比 95 : 5 混合,滴加少量无水乙醇调制成浆,随后均匀涂抹在泡沫镍集流体上,涂覆后于 80°C 烘箱干燥,最后在 10 MPa 压力下压制得到工作电极。

第三章 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料的制备及其电容性能研究

3.1 前言

LDH(Layered double hydroxides)是一类具有类水滑石片层结构的无机材料,其结构通式一般可以表示为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ 。由于此类材料具有规整纳米片结构,且可以根据需要选择离子插层,因此在光、电、磁等研究领域内有着广泛的应用前景^[145-147]。在各类 LDH 材料中,钴、铝是两种常见的二价和三价离子,而将其作为超级电容器的电极材料时具有如下的性能优势:

1. 钴基氢氧化物是一种具有优异电化学活性的材料,由于自身结构和电化学稳定性好,因此在超级电容器电极材料的应用中有着广泛的研究价值^[148-150]。

2. 研究发现,当在过渡金属基氢氧化物中掺杂氢氧化铝之后,材料的电化学活性将会获得显著提升^[151, 152]。

由于 LDH 具有较好的结构稳定性,且纳米片制备过程简单高效,因此,在多级结构的制备过程中是一类优异的骨架结构材料。此外,由电沉积所得的氢氧化镍作为电极材料具有极好的电化学活性,但是单一的氢氧化镍在研究过程中存在稳定性差的弊端。为了改善其两种材料电化学性能,体现出各自的性能优势,我们采用“水热-电沉积”的制备方法获得了结构改进的 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料,系统地优化了制备条件,并详细地探索了材料的电化学性能,测试结果表明,当两种材料通过结构控制制备的途径进行整合之后,具有多级结构形貌的电极材料表现出了优异的电化学活性和稳定性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

水合硝酸钴 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 水合硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 氟化铵 NH_4F , 尿素 $CO(NH_2)_2$, 水合硝酸镍 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 等均为分析纯,使用前未做进一步处理。

3.2.2 电极材料的制备

CoAl LDH 纳米片阵列的制备^[112, 121, 153]: CoAl LDH 纳米片的制备采用水热合

成法, 首先将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol), NH_4F (5 mmol) 和尿素 (35 mmol) 溶于 50 mL 超纯水中, 随后将反应液转入水热反应釜中, 同时向反应液中放入经超声洗涤过的基底 (泡沫镍、导电玻璃), 反应釜置于 95°C 烘箱中反应 6 h, 反应结束后超声洗涤样品, 于 50°C 烘箱干燥。

$\text{CoAl LDH}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片的构筑^[96, 154, 155]: 制备过程以 CoAl LDH 纳米片为骨架结构, 通过电沉积的制备方式向材料体系中引入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性组分。具体流程如下, 将 10 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 超纯水中, 待完全溶解后在三电极体系中进行电化学沉积。制备过程中以铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, CoAl LDH 纳米片/泡沫镍为工作电极, 电沉积在电流密度为 0.25 mA cm^{-2} 的条件下进行。不同沉积时间的样品采用上述相同的制备条件 ($t = 20 \text{ min}, 40 \text{ min}, 60 \text{ min}, 100 \text{ min}$)。

3.2.3 电极材料的结构表征

样品晶体结构通过 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 表征。微观形貌结构由场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6701F) 和场发射透射电镜 (FETEM, TF-20) 进行表征。

3.2.4 电极材料的电化学性能测试

样品的电化学性能测试在室温下进行, 在三电极测试体系中, 将负载活性材料的泡沫镍直接用作工作电极, SCE 用作参比电极, 铂片电极为对电极, 电解液为 2 M KOH 水溶液。电化学工作站选择上海辰华 CHI 660E, 循环伏安法测试条件 ($-0.2 \sim 0.6 \text{ V Vs. SCE}$), 恒电流充放电测试条件 ($0 \sim 0.45 \text{ V}$), 交流阻抗测试条件 (频率范围 $0.01 \sim 100 \text{ kHz}$, 振幅为 5 mV)。材料的电化学循环稳定性能在武汉金诺蓝点电子有限公司 Land CT 2001A 电池测试系统上进行。

3.3 结果与讨论

$\text{CoAl LDH}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳多级结构电极材料的制备过程如图 3-1 所示, 主要包括两个步骤: 一, 通过水热合成在泡沫镍集流体上制备 CoAl LDH 纳米片阵列; 二, 以 CoAl LDH 纳米片阵列为基本骨架结构, 进行恒电流电化学沉积, 向材料体系中引入氢氧化镍活性组分, 最终构筑起 $\text{CoAl LDH}@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片阵列电极材料。

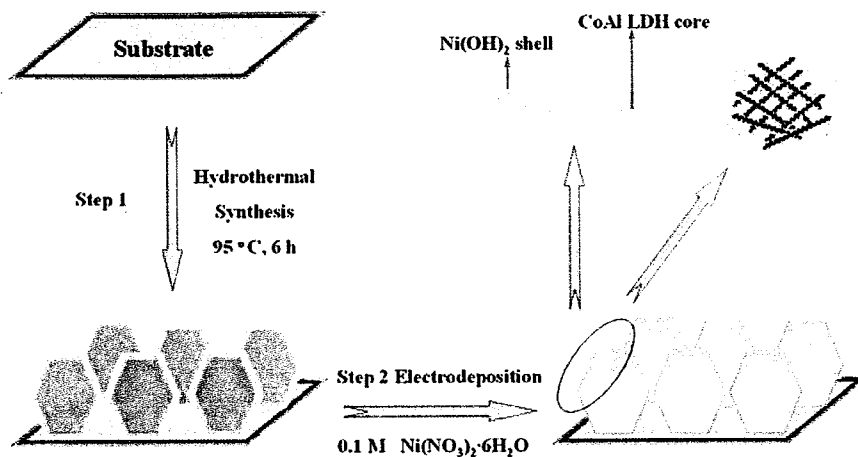


Fig. 3-1 Schematic illustration of the two-step synthesis of hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrode.

图 3-1 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料的制备示意图

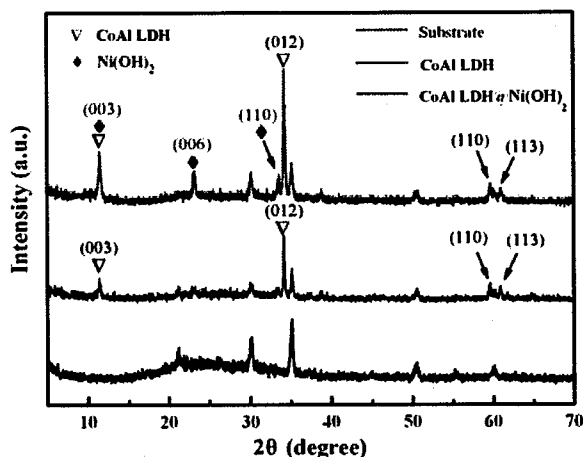


Fig. 3-2 XRD patterns of the CoAl LDH NSAs, hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs and ITO substrate.

图 3-2 ITO、CoAl LDH 纳米片和 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片阵列材料的 XRD 表征

样品的 XRD 表征结果如图 3-2 所示, 根据文献报道可知, 典型的类水滑石结构材料通常在(003), (006), (012), (015), (018), (110), 和(113)晶面有特征衍射峰, 但是, 当纳米片材料有固定的排列取向时, 一部分特征衍射峰会消失^[112, 121]。可以看出, 我们所制备的材料 XRD 表征结果正好和上述文献结果吻合, 样品在 11.8°, 34.3°, 59.8° 和 60.8° 的衍射峰可归属为(003), (012), (110) 和(113)晶面的特征衍射峰, 同时一部分衍射峰的消失, 说明我们制备的 CoAl LDH 纳米片电极材料具有定向的排列取向。此外, 与单一的 CoAl LDH 材料相比, 核壳纳米片材

料在 11.8° , 23.8° 和 33.7° 处的衍射峰说明样品中含有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性组分, 上述 XRD 结果充分表明我们制备了具有特殊排列方式的 $\text{CoAl LDH@Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片电极材料^[96, 156, 157]。

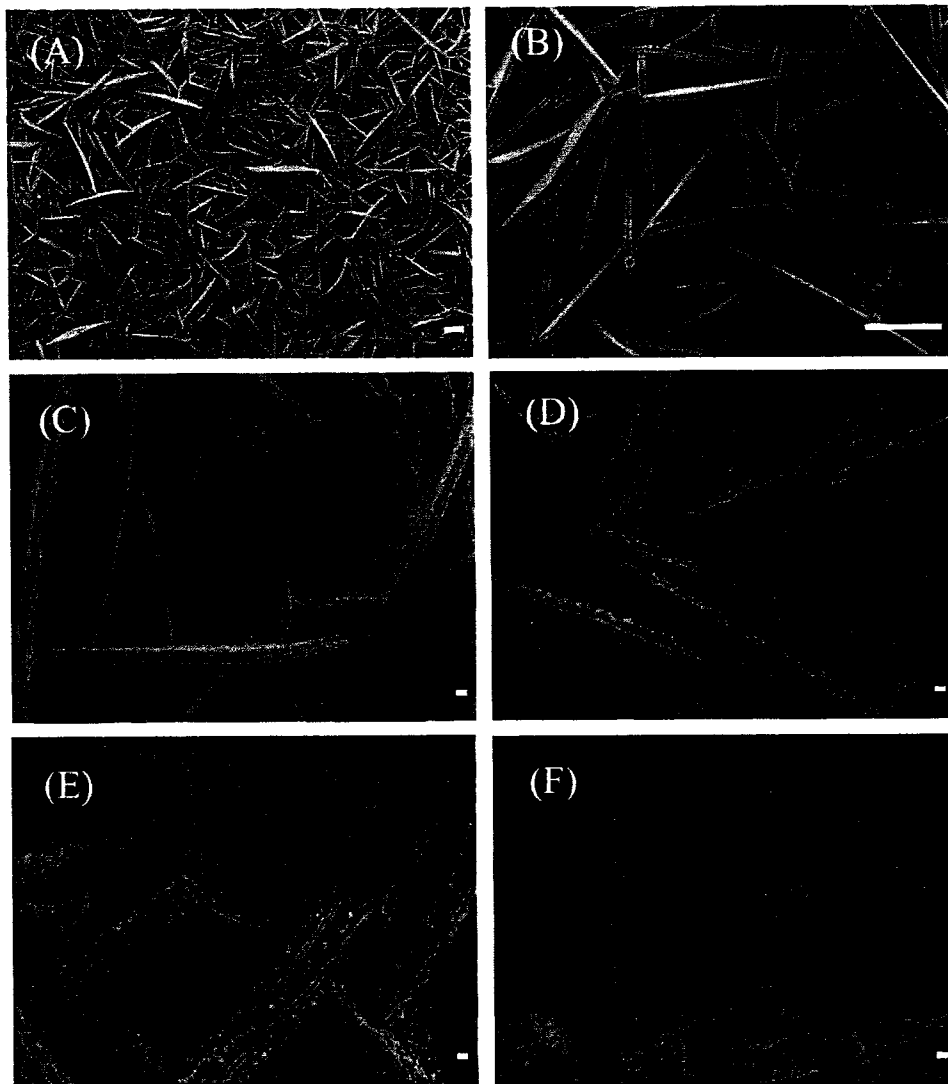


Fig. 3-3 SEM images of CoAl LDH NSAs (A, B) Scale bar = $1\mu\text{m}$. SEM images of the CoAl LDH@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NSAs obtained by electrodeposition for various times: $t = 20\text{ min}$ (C), 40 min (D), 60 min (E) and 100 min (F), respectively. Scale bar = 100 nm .

图 3-3 (A, B)不同放大倍率下的 CoAl LDH 纳米片阵列(标尺 $1\mu\text{m}$)和不同电沉积时间下的 CoAl LDH@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 核壳纳米片阵列材料的 SEM 图片: $t = 20\text{ min}$ (C), 40 min (D), 60 min (E) and 100 min (F), 标尺 100 nm 。

在成功制备获得了 CoAl LDH 纳米片阵列和 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片阵列材料之后,我们对样品进行了全面的微观结构表征,图 3-3 为不同放大倍率下样品的扫描电镜图片。由图 3-3 (A, B)可以看出, CoAl LDH 纳米片垂直于基体表面,纳米片之间交错排列,形成了大量的“V”型孔道。这种垂直排列的开放结构有利于后续结构改进的实施。图 3-3 (C-F)为不同电沉积时间后的样品形貌变化图。随着电沉积时间的增加, Ni(OH)₂ 活性组分的沉积量也随之增加。在电沉积时间为 60 min 时,样品能够形成完整的核壳纳米片多级结构形貌,且同时保留了大量的“V”型孔道。我们推测,这种结构形貌的存在将会极大地促进样品电化学性能的改善。这将在后续的电化学表征中得到证实。

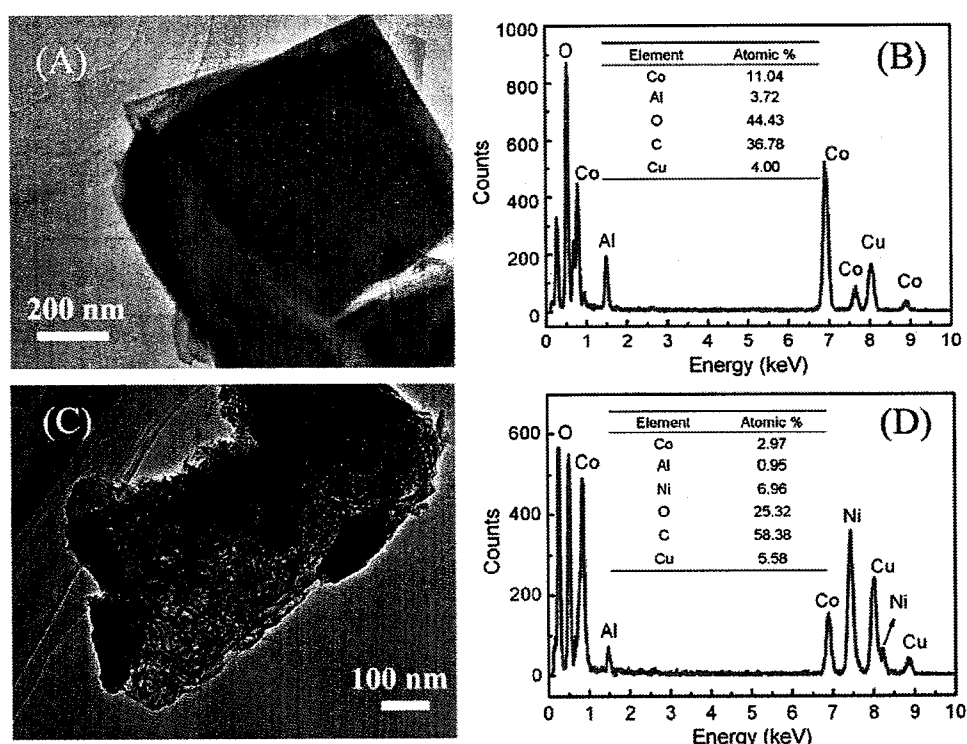


Fig. 3-4 TEM images of CoAl LDH NSAs (A) and hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs (C). Scale bar: (A) 200 nm; (C) 100 nm. And EDX spectra of CoAl LDH NSAs (B) and hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs (D).

图 3-4 CoAl LDH 纳米片阵列和 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片阵列材料的 TEM 表征图片 (A, C)和 EDX 分析(B, D)

同时,为了进一步表征所制备材料的核壳多级结构形貌,我们分别对两种样品进行了透射电镜表征,结果如图 3-4 所示。从透射电镜图片中可以清楚的看见 CoAl LDH 的纳米片状结构,而当采用电沉积向体系中引入 Ni(OH)₂ 活性组分后,

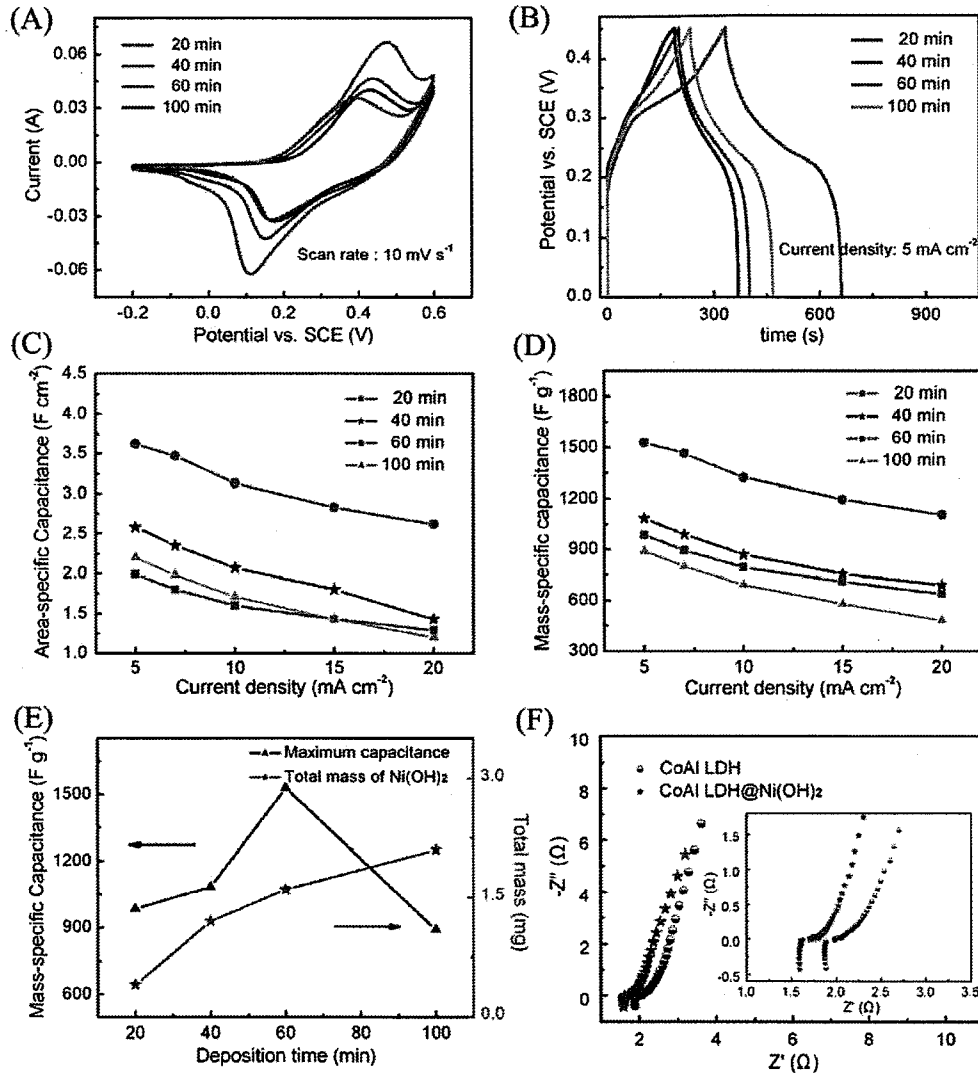


Fig. 3-5 (A) CV curves of the hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrodes at a scan rate of 10 mV s⁻¹, (B) charge/discharge curves of the hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrodes at 5 mA cm⁻², (C, D) Mass-specific capacitance and areal-specific capacitance of the hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs at different current densities, (E) the specific capacitance values and total deposition mass of Ni(OH)₂ as a function of deposition time, (F) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz. The inset shows the magnified high-frequency regions.

图 3-5 (A) 10 mV s⁻¹ 扫速下不同沉积条件下所得 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 的 CV 曲线, (B) 5 mA cm⁻² 电流密度下不同沉积条件下所得 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 的恒电流充放电曲线, (C, D) 不同沉积条件下所得 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 的面积比容量和质量比容量随电流密度的变化关系, (E) 电沉积时间和电极材料最大比容量的变化关系, (F) 最优条件下 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 和 CoAl LDH 电极材料交流阻抗测试。

材料形成了完整的核壳结构,说明了我们所采用的两步法构筑多级结构电极材料是可行的。同时,通过 EDX 分析结果表明,我们所制备的材料中也确实含有 Co, Al, Ni 元素。

为了获得最优的电沉积条件,我们首先测试了不同沉积时间下所制备样品的电化学性能,结果如图 3-5 所示。非矩形的 CV 闭合曲线表明样品都具有明显的赝电容性质,当沉积时间选择 60 min 时,电极材料的 CV 闭合曲线面积最大,同时,非线性的恒电流充放电结果也说明该条件下样品的电化学性能最好。图 3-5(C, D)为四种样品的倍率性能对比,可以看出,在整个电流密度范围内,电沉积 60 min 的电极材料表现出了更好的电容性质,且随着 Ni(OH)₂ 活性组分引入量的改变,多级结构电极材料的电容性能先增大后减小的趋势,这与我们扫描电镜形貌表征结果相对应,说明样品的形貌控制对于材料整体的电化学性能有着重要作用。此外,为了深入了解这种性能变化的原因,我们测试了最优条件下 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 和 CoAl LDH 的交流阻抗性质,如图 3-5(F)所示。在整个频率范围内,两种材料也都具有相似的阻抗谱图形状。但从高频区谱图可以看出,通过两步法制备所获得的 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 电极材料具有较小的内阻,说明材料整体导电性能的改善是材料电化学性能提升的一个重要原因。

在获得了最优电沉积条件后,为了能够进一步说明通过两步法构筑多级结构电极材料所体现的性能优势,接下来我们详细地对比讨论了三组分样品各自的电化学性质,结果如图 3-6 所示。其中,电化学沉积样品在上述最优条件下进行。对比三种样品的 CV 曲线可以发现,多级结构电极材料的 CV 闭合曲线面积最大,说明其电化学活性最好,这一结果与恒电流重放电测试结果吻合。在相同的电流密度下,CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料的充放电时间最长,相比于单一活性组分而言,我们通过结构整合制备的多级结构电极材料表现出了较强的协同效应,说明材料具有了更好的电容性能。同时,协同效应也可在倍率性能和循环稳定性能中得到体现^[96]。如图 3-6(D, E)所示,在整个电流密度测试范围内,复合材料都表现出了更高的电容性能(1528 F g⁻¹),并且在经过 1300 圈循环之后,电容保持率为 92%,材料稳定性能远远优于单一的 Ni(OH)₂ 电沉积电极材料,上述结果充分说明结构优化是积极有效的。此外,我们所报道的复合材料电化学性能也要优于文献报道的同类材料数值^[153, 158-161]。

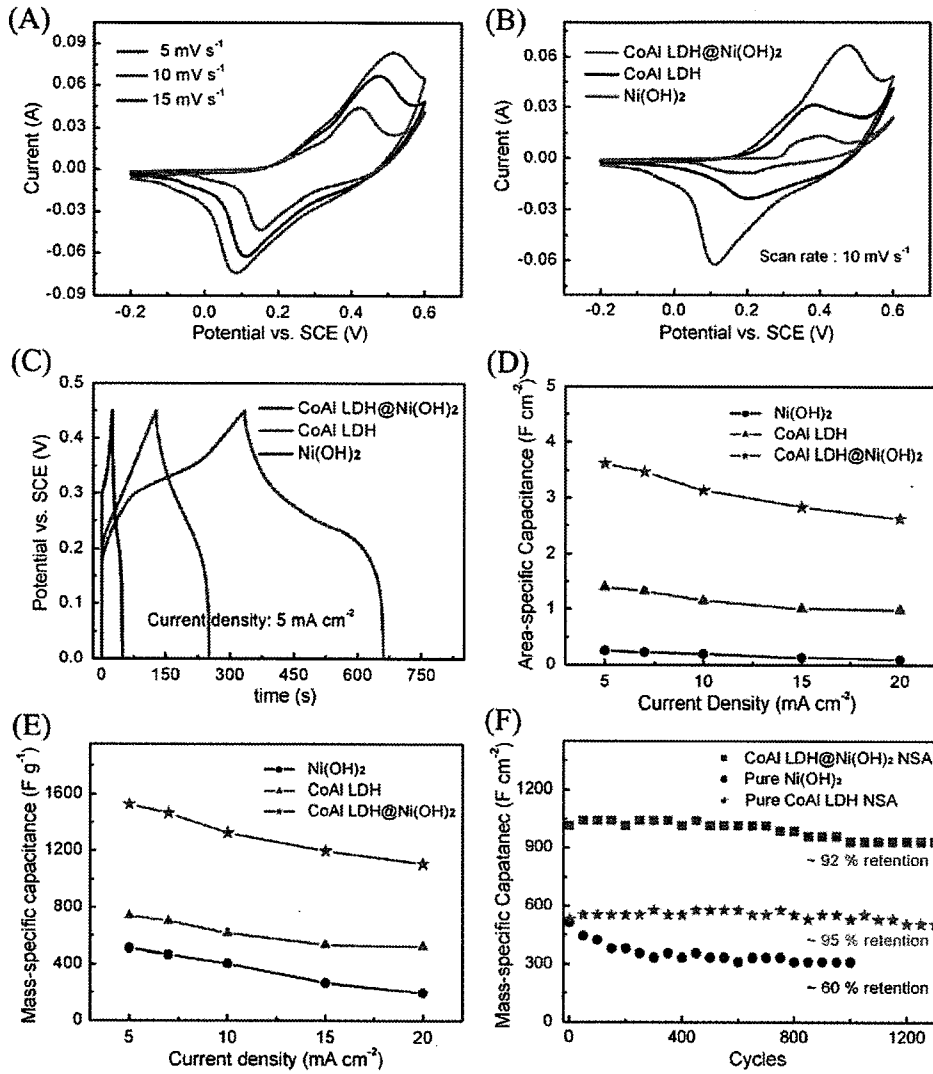


Fig. 3-6 (A) CV curves of the hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrodes at various scan rates, (B) CV curves of the CoAl LDH NSAs, Ni(OH)₂ and hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrodes at a scan rate of 10 mV s⁻¹, (C) charge-discharge curves of the CoAl LDH NSAs, Ni(OH)₂ and hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrodes at 5 mA cm⁻², (D, E) Mass-specific capacitance and areal-specific capacitance as a function of current densities, (F) Cycling performance of hierarchical CoAl LDH@Ni(OH)₂ NSAs electrode.

图 3-6 (A)不同扫速下最优 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 电极材料的 CV 曲线, (B) 10 mV s⁻¹ 扫速下三组分样品的 CV 曲线对比, (C) 5 mA cm⁻² 电流密度下三组分样品的恒电流充放电对比, (D, E) 三组分样品的面积比容量和质量比容量随电流密度的变化关系, (F) 最优 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 电极材料的循环稳定性能测试。

3.4 本章小结

1. 通过“水热-电沉积”的制备方法获得了结构改进的 CoAl LDH@Ni(OH)₂ 核壳纳米片电极材料, 当电沉积时间为 60 min 时, 所得材料具有规整的多级结构形貌。

2. 电化学测试发现, 在最优制备条件下, 多级结构电极材料表现出了优异的电容性能, 与单一活性组分相比, 结构复合材料具有强的协同效应, 该方法为过渡金属基赝电容电极材料结构优化提供了一个简单有效的改性途径。

3. 该多级结构材料的制备可以在不同的基体上实现, 为后续集流体的选择提供的相应的实验基础。

第四章 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料的制备

及其电容性能研究

4.1 前言

为了获得高性能的赝电容超级电容器, 针对于电极材料的结构优化有着重要的意义。 Co_3O_4 是一种具有高理论比电容值的赝电容材料。由于自身电化学活性高, 循环寿命长等特点, 使得其在制备多级结构电极材料过程中, 常常被选为复合材料的骨架结构进行后续的结构改进^[162, 163]。目前, 钴基骨架结构主要有纳米线, 纳米片两种基本形貌。对于纳米片的制备而言, 电沉积与水热合成是经常采用的两种制备方法^[92, 94, 103, 104]。相比于电沉积, 水热制备获得的纳米片结构规整, 并且纳米片交错排列所暴露的间隙更大, 非常有利于后续大规模多级结构形貌的构筑。但是, 目前文献中由单一水热制备所获得的钴基纳米片的电化学活性却仍有待提高。因此, 探索水热制备中辅助的改性方法就显得很有必要。本章我们将在上一章制备 CoAl LDH 的基础之上, 通过碱刻蚀的方法, 获得了结构改进的钴基纳米片阵列, 并将其应用于后续的多级结构纳米片电极材料的结构构筑之中。电化学性能测试结果表明, 在水热制备的基础之上通过简单的碱刻蚀处理, 钴基纳米片电极材料的电化学活性得到了较为明显的改善, 同时将其作为一级骨架结构进行后续的形貌控制制备所获得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料也表现出了极好的电容性能。可以预见, 这种简单的碱刻蚀处理方法为后续制备同类纳米结构电极材料提供了有效的辅助途径。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 水合硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 氟化铵 NH_4F , 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 草酸镍 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 钼酸钠 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯, 使用前未做进一步处理。

4.2.2 电极材料的制备

碱刻蚀钴基 LDH 纳米片的制备^[164]: CoAl LDH 制备参看第三章, 将制备好的 CoAl LDH 用 5 M NaOH 水溶液进行碱刻蚀处理, 反应过夜, 待反应完毕后,

样品用大量超纯水洗涤，于 50 °C 烘箱干燥备用。

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片的构筑^[165]：制备过程以碱刻蚀过的 LDH 为骨架结构，通过二次水热的方式引入 NiMoO_4 活性组分。具有流程如下，将 0.5 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 超纯水中，待完全溶解后，将所配溶液转入水热反应釜中，同时把碱刻蚀后的 LDH 放入反应液中，反应釜置于 140 °C 烘箱中反应 1 h，随后用超纯水洗涤干燥，最后将所得样品在 300 °C 条件下热处理 3 h。不同水热反应时间的样品采用上述相同的制备和热处理条件（ $t = 0.5 \text{ h}, 1 \text{ h}, 2 \text{ h}$ ）。

4.2.3 不对称超级电容器的组装

我们以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片为正极，活性炭为负极组装了不对称超级电容器^[92]。由于正极材料与负极材料之间需满足电荷平衡关系，因此可以换算出正负极活性材料的质量比，即：

$$m_+/m_- = \Delta V_- C_- / \Delta V_+ C_+$$

其中， C 代表单电极的比电容值（ F g^{-1} ）， V 代表三电极测试体系中所选择的电势窗口， m 代表单电极活性材料质量。

由于 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料的负载量已知，根据上述关系式便可以计算出整个不对称超级电容器的活性材料总质量。电极材料功率密度和能量密度由如下公式计算：

$$E = 0.5 C (\Delta V)^2$$

$$P = E/t$$

4.2.4 电极材料的结构表征

样品晶体结构通过 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪（XRD，日本 Rigaku 公司， $\text{CuK}\alpha$ 辐射源， $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ）表征。材料表面物种由 X-射线光电子能谱仪（XPS，ESCALAB 210，VG Scientific，UK）进行测试。材料比表面积采用 asap 2020 型比表面积分析仪进行测试，样品测试前在 80 °C 下脱气处理 6 小时。微观形貌结构由场发射扫描电镜（FESEM，JSM-6701F）和场发射透射电镜（FETEM，TF-20）进行表征。

4.2.5 电极材料的电化学性能测试

样品的电化学性能测试在室温下进行,在三电极测试体系中,将负载活性材料的泡沫镍直接用作工作电极(Co_3O_4 纳米片沉积质量 $\approx 0.8 \text{ mg cm}^{-2}$, CoAl LDH 纳米片沉积质量 $\approx 1.1 \text{ mg cm}^{-2}$, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳多级结构沉积质量 $\approx 1.75 \text{ mg cm}^{-2}$),饱和甘汞电极(SCE)用作参比电极,铂片电极为对电极,电解液为 2 M KOH 水溶液。电化学工作站选择上海辰华 CHI 660E,循环伏安法测试条件($-0.2 \sim 0.6 \text{ V Vs. SCE}$),恒电流充放电测试条件($0 \sim 0.45 \text{ V}$),交流阻抗测试条件(频率范围 $0.01 \sim 100 \text{ kHz}$,开路电位,振幅为 5 mV)。材料的电化学循环稳定性能在武汉金诺蓝点电子有限公司 Land CT 2001A 电池测试系统上进行。

4.3 结果与讨论

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料的制备过程如图 4-1 所示,主要包括两个步骤:一,通过水热合成在泡沫镍集流体上制备 CoAl LDH 纳米片阵列,随后采用 5 M NaOH 水溶液对所获得的 LDH 纳米片阵列进行碱刻蚀处理;二,以经过碱刻蚀的 LDH 前驱体为基本骨架结构,进行二次水热反应,向材料体系中引入 NiMoO_4 活性组分,最终构筑起 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片阵列电极材料。

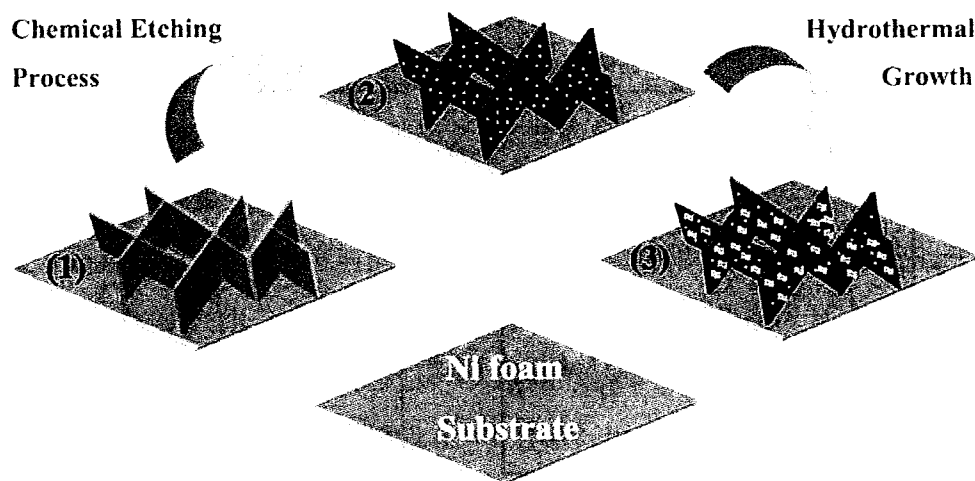


Fig.4-1 Schematic illustration of the chemical etched synthesis of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA electrode

图 4-1 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片多级结构电极材料制备示意图

在制备获得了 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料之后,我们首先对样品进行了 XRD 与 XPS 表征,表征结果如图 4-2 所示。图 4-2(A)为样品的 XRD 谱图,对于两种电极材料来说,在 44.4° , 51.6° , 和 76.1° 处较强的三个衍射峰可以归

属为泡沫镍基底的特征衍射峰^[96, 157]。除去基底衍射峰后, 样品在 31, 36, 35° 处的衍射峰可归属于 Co_3O_4 (220)、(311)、(440)晶面衍射峰, Co_3O_4 的晶型与标准谱 JCPD no. 42-1467 很好的对应, 说明我们制备的 Co_3O_4 为立方晶型。此外, 多级结构电极材料在 19.3 和 49.3° 处较弱的两个衍射峰对应于 NiMoO_4 (JCPDS no. 33-0948), 说明了样品中 NiMoO_4 活性组分的存在^[166]。为了进一步证明所制备的多级结构电极材料中的物质组成, 我们对样品进行了 XPS 分析, 图 4-2(B,C,D) 分别为 Ni, Co, Mo 的 XPS 分谱图。其中, 在 781 和 796 eV 结合能处的一对峰分别代表了 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{1/2}$, 说明样品中存在 Co_3O_4 。在 856 和 873.8 eV 结合能处的一对峰分别代表了 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$, 说明样品中存在二价镍。此外, Mo 3d 谱图中在 232.6 和 235.7 eV 结合能处存在两个明显的能谱峰, 表明样品中含有正六价态的 Mo^[167]。上述表征结果说明了我们所制备的多级结构电极材料

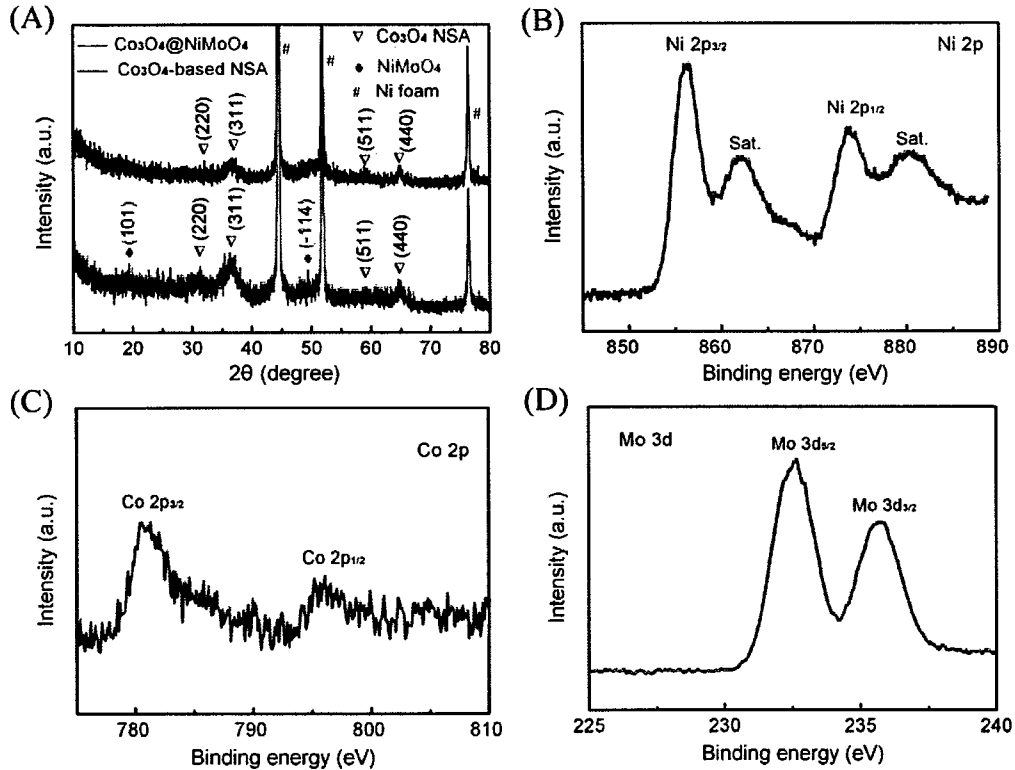


Fig. 4-2 (A) XRD patterns of the chemical etched Co_3O_4 NSA and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA electrodes. (B, C, D) XPS spectra of Co 2p, Ni 2p and Mo 3d for hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA electrode.

图 4-2 (A) 碱刻蚀 Co_3O_4 纳米片与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片杂化电极材料的 XRD 谱图。

(B, C, D) Co 2p, Ni 2p 与 Mo 3d 各元素的 XPS 分谱图。

中确实含有 Co_3O_4 和 NiMoO_4 两种活性组分。

同时,为了证明改性设计途径的合理性。我们针对钴基纳米片骨架进行了全面的结构表征。图 4-3 为碱刻蚀处理前后电极材料形貌变化的扫描电镜照片。通过对比我们发现,碱刻蚀处理并未破坏钴基纳米片阵列规整的微观形貌,材料整体上还是由具有开放结构且交错排列的纳米片组成,但是对于单一的纳米片来说,经过处理后,纳米片表面被刻蚀出了大小不等的小孔。我们推测,这种精细结构的改变将会有利于电极材料与电解液间的相互接触,从而引起材料电化学性能的改变,关于这一点,在后续有关电化学性能的测试中得到了证实。

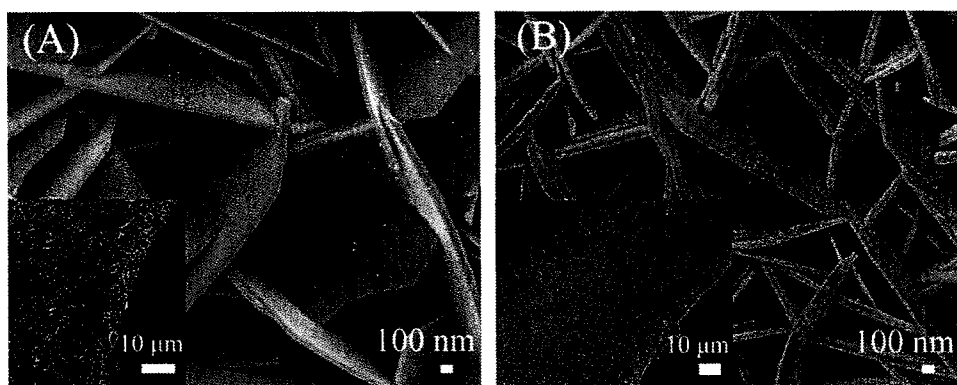


Fig. 4-3 SEM images of CoAl LDO NSA (A) and chemical etched Co_3O_4 NSA (B).

图 4-3 CoAl LDO 与碱刻蚀 Co_3O_4 纳米片扫描电镜图片

在成功制备了 Co_3O_4 纳米片骨架之后,我们采用二次水热合成的方法向体系中引入 NiMoO_4 活性组分,图 4-4 为不同水热时间下所获得的纳米材料的扫描电镜照片。可以看出,随着反应时间的改变,材料的微观形貌也发生着相应的变化,同时, NiMoO_4 活性组分的负载量也随之改变。在二次水热反应开始前,可以观测到 Co_3O_4 纳米片材料表面在经过碱刻蚀后所留下的大小不等的小孔,这与上述 SEM 表征结果吻合,二次水热反应 0.5 小时后,由于 NiMoO_4 活性组分的沉积,材料在保持原有纳米片结构的同时,开始出现多级结构形貌特征,值得注意的是,当水热反应时间延长至 1 小时,制备获得的电极材料具有了规整的多级结构形貌,而当反应时间继续增加至 2 小时,虽然 NiMoO_4 纳米片材料微观结构清晰可见,但过多 NiMoO_4 活性组分的沉积导致原有的 Co_3O_4 纳米片阵列形貌消失,因此,在本研究体系中,二次水热时间选定 1 小时为宜。可以预见, NiMoO_4 组分的引入,不仅仅是向电极材料体系中额外的增加了另一种电容活性组分,更为重

要的是它的添加改变了材料整体的微观结构,在原有的纳米片阵列上生长出了更为精细的纳米片结构,同时又保留了原有 Co_3O_4 纳米片骨架较大的“V”型孔道,这种微/纳米结构无疑会增加电极材料与电解液接触的活性面积,从而提升材料整体的电化学活性。

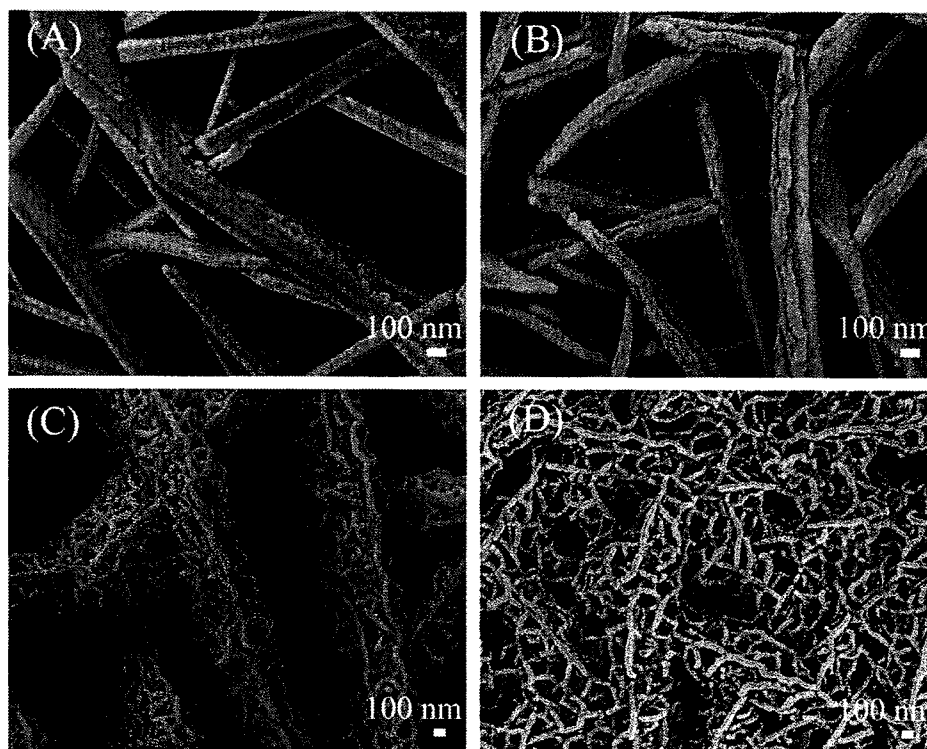


Fig. 4-4 SEM images of the electrodes obtained at different hydrothermal growth times: (A) 0 h, (B) 0.5 h, (C) 1 h, (D) 2 h.

图 4-4 不同水热时间下的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 扫描电镜图片.

(A) 0 h, (B) 0.5 h, (C) 1 h, (D) 2 h.

为了进一步表征材料的结构特征,我们对电极材料分别进行了透射与高倍透射电镜表征。图 4-5 显示的是所制备样品的透射电镜图片。可以看出,水热制备的纳米片材料形貌规整,测试结果与扫描电镜表征很好的吻合。从高倍透射电镜图片上,可以观察到清晰的晶格条纹, Co_3O_4 纳米片的晶格间距为 0.241 nm,对应于立方相 Co_3O_4 的(311)晶面,这与 XRD 结果一致。在 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片样品中,晶格间距 0.207 nm 和 0.465 nm 分别对应 NiMoO_4 的(330)和(101)晶面。上述结果也很好的证实了多级结构电极材料样品中含有 Co_3O_4 和 NiMoO_4 两种活性组分。

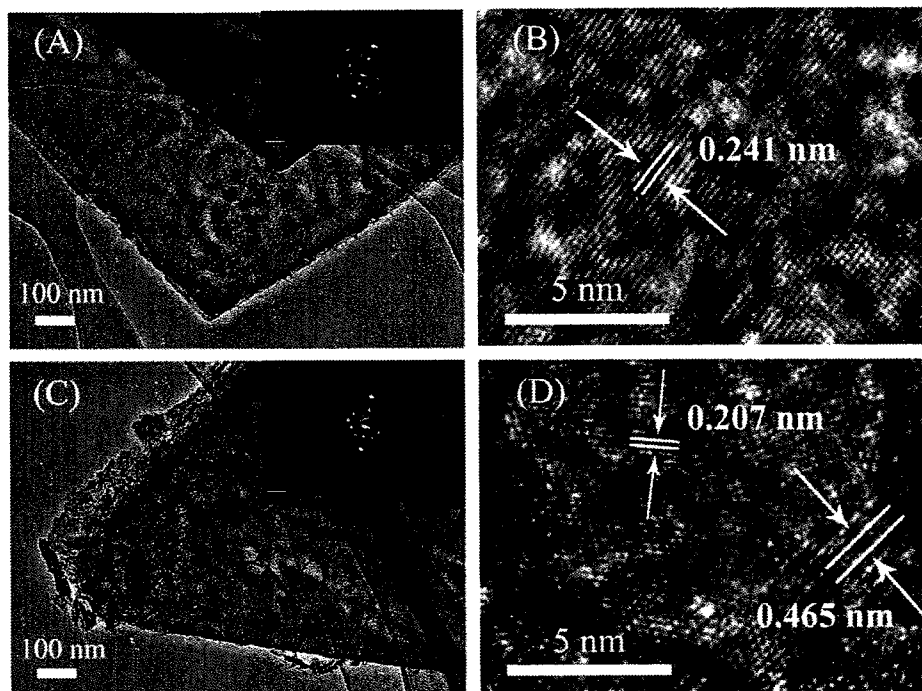


Fig. 4-5 TEM and HRTEM images of chemical etched Co_3O_4 NSA (A, B) and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA (C, D, 1 h sample). Inset: SAED patterns of chemical etched Co_3O_4 NSA (A) and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA (C).

图 4-5 Co_3O_4 纳米片与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片的透射电镜图片

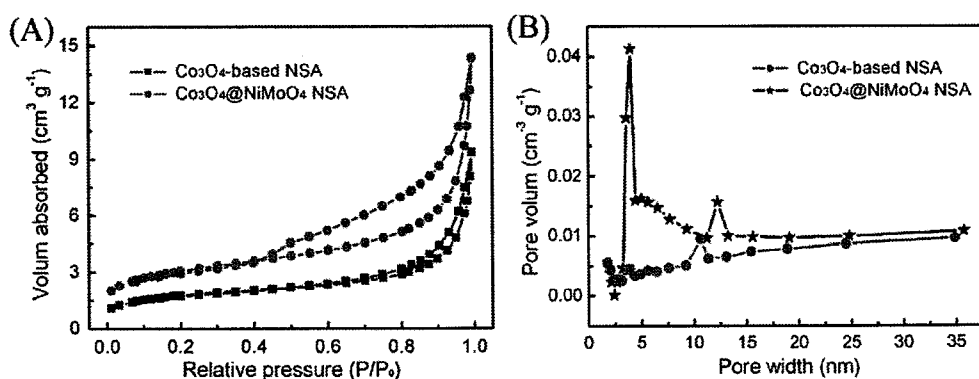


Fig. 4-6 (A) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Co_3O_4 -based NSA and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA (sample of 1h). (B) The pore size distribution curves of Co_3O_4 -based NSA and 3D hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA, respectively.

图 4-6 (A) Co_3O_4 纳米片与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片氮气吸附脱附曲线, (B) Co_3O_4 纳米片与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片孔径分布

Table 4-1 Specific surface areas of Co_3O_4 -based NSA grown on Ni foam, 3D hybrid

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA grown on Ni foam and bulk Ni foam, respectively.

表 4-1 Co_3O_4 纳米片, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片与泡沫镍比表面积

Sample	Specific surface area ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
Co_3O_4 -based NSA & Ni foam	5.98
hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ NSA & Ni foam	10.28
Ni foam	0.13

为了进一步验证所制备的多级结构材料的结构优势,如图 4-6 所示,我们对样品进行了 BET 分析。测试结果表明,单一的 Co_3O_4 纳米片比表面积为 $5.98 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$,而多级结构的比表面积则增大为 $10.28 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$,与泡沫镍集流体相比,两种结构材料的沉积使得电极比表面积增加,同时,具备多级结构的材料比表面积改善尤为明显。我们知道,材料与电解液间有效的接触面积在很大程度上决定了材料的电化学活性,由此可知,这种特定的生长方式将直接影响着材料最终的电容性能。这一结果在后续的电化学性能测试中也将得到证实。

为了验证所采用的碱刻蚀方法对于电极材料电容性能改善的有效性,在样品的电化学性能测试中,我们首先针对碱刻蚀前后样品电化学性能进行了对比。图 4-7 为 CoAl LDO 与 Co_3O_4 纳米片的电化学性能测试数据。在三电极测试体系下,所有测试均在 2 M KOH 电解液中进行。从所得循环伏安以及恒电流充放电性能比较来看,我们提出的碱刻蚀的改性方法获得了预期的效果。非矩形的 CV 曲线反映出两种材料的赝电容性质,同时,在经过碱刻蚀处理之后,改性电极材料的 CV 曲线中氧化还原峰变的更为明显,说明活性材料的电化学活性明显增强。此外,材料的电容性能由恒电流充放电测试也得到了很好验证,非线性的充放电曲线与 CV 测试结果相吻合,进一步反映出电极材料的赝电容性质,此外,值得注意的是,通过碱液刻蚀之后, Co_3O_4 纳米片放电曲线时间延长,表明材料具有更高的比容量值。由恒电流充放电结果计算可知,在电流密度为 3 mA cm^{-2} 时, Co_3O_4 纳米片电极材料的最大比电容值高达 1033 F g^{-1} ,而当电流密度为 30 mA cm^{-2} 时,材料比容量仍保留有 533 F g^{-1} ,这比未经处理的 CoAl LDO 纳米片的电容性能要好很多(3 mA cm^{-2} 电流密度下比容量为 516 F g^{-1}),同时,结构改性的 Co_3O_4 纳米片电极材料在整个电流密度测试范围内比容率性能也要优于 CoAl LDO 纳米片电极材料(51% vs 44%)。与文献报道相比,以上电化学测试结果说明由碱刻蚀得

到的纳米片阵列更利于充当一级骨架进行后续的结构控制制备实验^[143, 168-170]。

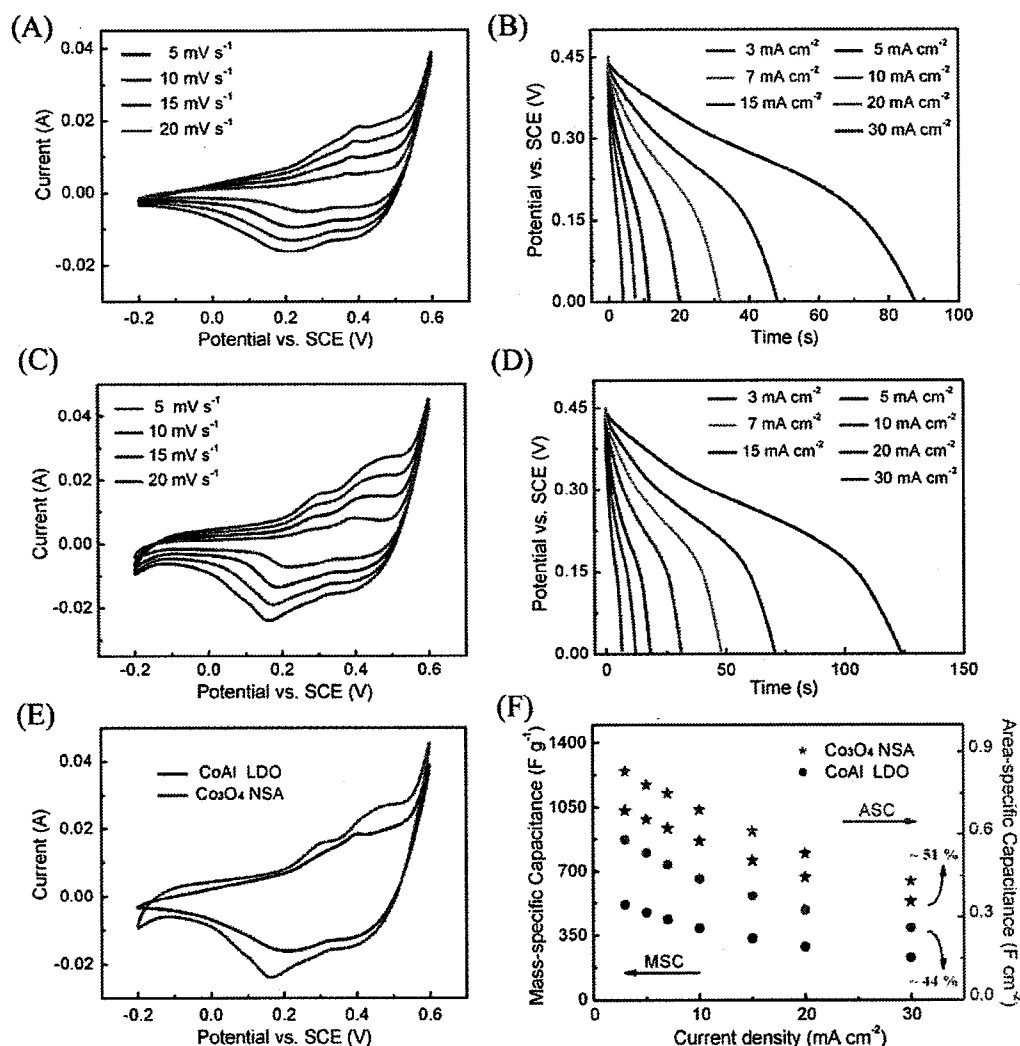


Fig. 4-7 (A, C) CV curves of the bare Co_3O_4 -based NSA and the CoAl LDO NSA electrodes at different scan rates, (B, D) discharge curves of the bare Co_3O_4 -based NSA and the CoAl LDO NSA electrodes at different current densities, (E) CV curves of the bare Co_3O_4 -based NSA and the CoAl LDO NSA electrodes at a scan rate of 20 mV s^{-1} , (F) Mass-specific capacitance and areal-specific capacitance of the bare Co_3O_4 NSA and the CoAl LDO NSA electrodes as a function of current densities.

图 4-7 (A, C) Co_3O_4 和 CoAl LDO 纳米片电极材料循环伏安图; (B, D) Co_3O_4 和 CoAl LDO 纳米片电极材料放电曲线; (E) 相同扫速下 Co_3O_4 和 CoAl LDO 纳米片电极材料循环伏安对比; (F) Co_3O_4 和 CoAl LDO 纳米片电极材料倍率性能。

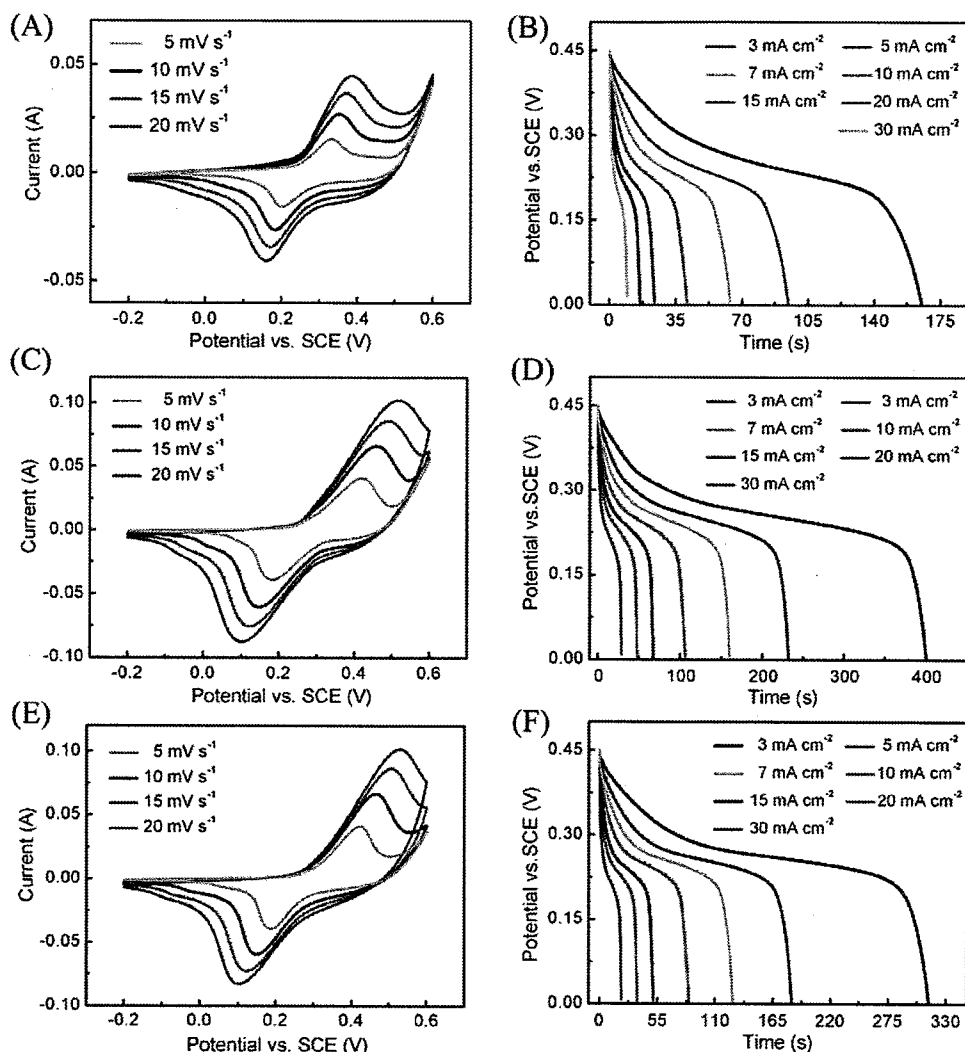


Fig. 4-8 Electrochemical performances of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ electrodes measured in 2 M KOH solution. (A, C, E) CV curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ electrodes at different scan rates, (B, D, F) discharge curves of pure Co_3O_4 electrode at different current densities.

图 4-8 不同二次水热时间下多级结构电极材料的电化学性能。(A, C, E)不同水热时间样品的循环伏安曲线, (B, D, F)不同水热时间样品的放电曲线。

由于碱刻蚀方法得到的 Co_3O_4 纳米片阵列性能优异, 因此, 后续的结构控制制备将采用此种改性过的纳米片作为骨架。图 4-8 所示为不同生长时间所得材料的循环伏安与恒电流充放电性能测试。循环伏安测试与充放电测试表明材料具有典型的赝电容性能, 并且电容性能随着水热生长时间的不同而表现出不同的电化学活性。因此, 通过控制水热反应时间的长短, 则可以实现对材料形貌及性能的有效控制, 且控制制备过程简便、安全。同时, 需要说明的是, 改变不同的反应

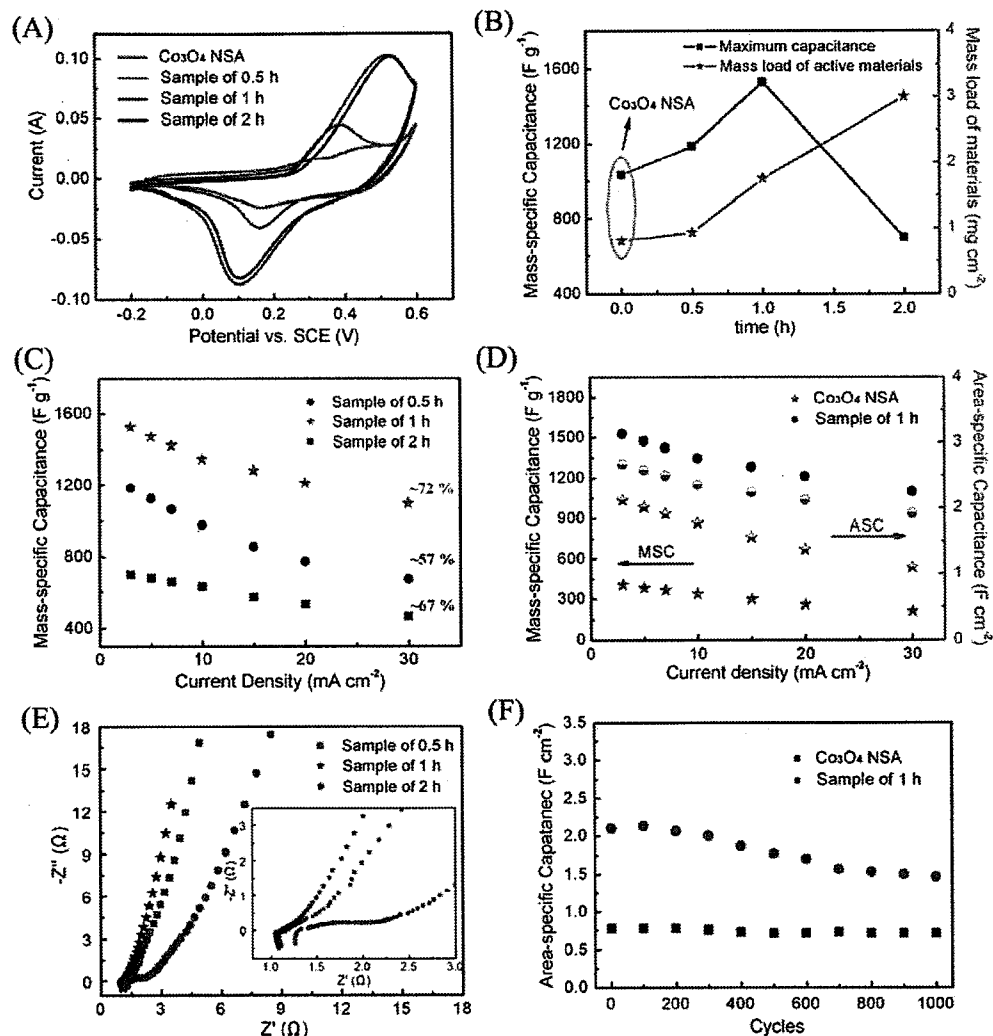


Fig. 4-9 (A) CV curves of the Co_3O_4 NSA and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ electrodes at a scan rate of 20 mV s^{-1} , (B) The specific capacitance values and mass load of active materials as a function of deposition time, (C) Specific capacitance of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ as function of current density, (D) Weight-specific capacitance and areal-specific capacitance of the bare Co_3O_4 NSA and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ electrodes as a function of current densities. (E) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz. (F) The cycling stability tests of the bare Co_3O_4 -based NSA and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ electrodes at different current densities.

图 4-9 (A) 相同扫速下 Co_3O_4 纳米片和不同水热时间所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳结构材料的 CV 曲线对比, (B) 水热时间与材料最大比容量的对应关系, (C, D) Co_3O_4 纳米片和不同水热时间所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳结构材料的比容量和电流密度之间的对应关系, (E) 不同水热时间所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳结构材料的交流阻抗谱图, (F) Co_3O_4 纳米片和最优制备条件下所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳结构材料的循环稳定测试。

时间,也能够实现电极材料活性组分在集流体上沉积质量的控制。

在研究了单一组分三电极体系测试条件下的电容性能之后,我们将二次水热制备所获得的多级结构电极材料的电容性能做了归纳比较,电化学测试数据如图 4-9 所示。多级结构电极材料的电容性能先随着水热反应时间的延长而相应的增加,当反应时间为 1 小时,在相同的扫速下,电极材料 CV 曲线所包围的闭合面积最大,由恒电流充放电曲线可以计算出比容量达到最大值 1526 F g^{-1} ,随后当进一步延长反应时间时,材料的电容性能有所减小。这种变化趋势与我们扫描电镜的表征结果很好的吻合。1 小时反应所得样品的整体形貌是最有利于材料比面积的增加的。反应时间太短,不利于微/纳形貌的构筑,而反应时间过长,引入的 NiMoO_4 过多,则会填充满 Co_3O_4 纳米片骨架所提供的交错开放孔道,不利于电极材料与电解液之间的有效接触,从而影响到材料整体的有效利用率。这种形貌决定性能的关系为我们设计制备相关电化学材料提供了实验依据。同时,材料性能也要优于文献报道值^[171-174]。

为了更好地探索我们制备的纳米片多级结构在电化学储能中的应用,我们以活性炭为负极,最优制备条件下所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片多级结构电极材料为正极,成功的组装了基于两电极测试条件下的不对称超级电容器 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$),其结构如图 4-10(A)所示。电学性能测试仍旧以 2 M KOH 作为电解液,电化学性能如图 4-10 所示。活性炭与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 电极材料的电位窗口分别为 -1.0 到 0 和 -0.6 到 0.2,而不对称电容器的 CV 电位窗口能够稳定扩展到 1.6V。当电位窗口固定为 1.5V 时,不同扫速下的 CV 曲线反应出不对称电容器的电容有赝电容和双电层电容两部分的贡献。根据不同电流密度下所得充放电曲线,经计算,在电流密度为 5 mA cm^{-2} 时,我们所组装的不对称电容器的最大比电容值为 121 F g^{-1} ,而当电流密度增大到 50 mA cm^{-2} 时,电容值仍高于 80 F g^{-1} ,根据所测得电容值,我们组装的不对称电容器在功率密度为 482 W kg^{-1} 时,能量密度最大值为 37.8 Wh kg^{-1} 。同时,上述能量密度也要优于文献中报道的数据,如 Ni-Co sulfides NWAs//AC (25 Wh kg^{-1})^[175], Co-Ni binary hydroxides//AC (31.2 Wh kg^{-1})^[176] 和 GNCC//AC (34 Wh kg^{-1})^[177],说明我们提出的碱刻蚀改性方法在构筑多级结构材料的过程中有效,并且制备获得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 核壳纳米片电极材料具有一定的应用价值。

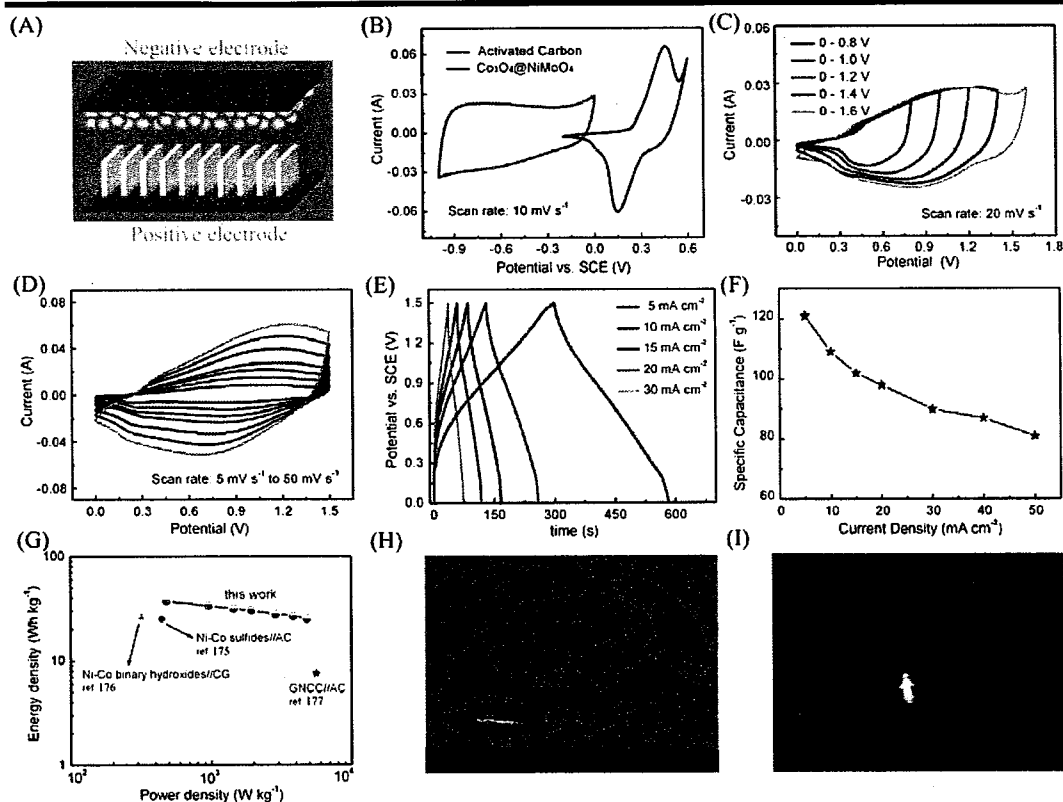


Fig. 4-10 (A) Graphic illustration of the asymmetric supercapacitor, (B) CV curves of the hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ (-0.2 to 0.6 V) and AC (-1.0 to 0 V) at a scan rate of 20 mV s^{-1} , (C, D) CV curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$ asymmetric supercapacitor at different scan voltage windows and different scan rates, respectively. (E) charge-discharge curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$ asymmetric supercapacitor at different current densities, (F) specific capacitance values of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$ asymmetric supercapacitor as function of current density, (G) Ragone plot of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$ asymmetric supercapacitor compared with other reported data. (H) A photograph of the as-fabricated asymmetric supercapacitor devices and light-emitting diodes (LED), (I) A photograph of a red LED lighted up by two $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4//\text{AC}$ devices in series.

图 4-10 (A) 不对称电容器结构示意图, (B) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ 正极和活性炭负极材料的 CV 曲线, (C, D) 不对称电容器不同电势窗口和固定电势窗口下的 CV 曲线, (E) 不对称电容器恒电流充放电曲线, (F) 不对称电容器电容值与电流密度的对应关系, (G) 不对称电容器的功率密度和能量密度图, (H) 不对称电容器器件串联实物图, (I) 不对称器件串联放电过程中完整电路实物图, 过程可将红色 LED 灯点亮。

4.4 本章小结

本章通过“水热-碱刻蚀”的制备方法获得了结构改进的钴基纳米片阵列电极材料，表征与测试结果表明，当采用了碱刻蚀的辅助处理方法后，钴基纳米片电极材料的电化学性能得到了改善。使其更有利于作为一级结构进行后续的形貌改性制备。随后，通过“二次水热”的制备方式向体系中引入了 NiMoO_4 活性组分。通过选择合适的反应条件，可以实现对结构复合材料的整体形貌控制制备。电化学测试发现，该方法为过渡金属基赝电容电极材料结构改性提供了一个简单有效的改性途径。

第五章 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料的制备 及其电容性能研究

5.1 引言

过渡金属氧化物是一类具有优异赝电容性质的电极材料^[178-187]。为了获得高性能的超级电容器,针对于过渡金属氧化物的改性研究一直以来都是该领域内的研究热点之一。**Binder-free** 型电极材料的出现,使得材料的形貌控制制备有了极为有效的途径。但是,由于过渡金属氧化物自身相对较差的导电性,导致了所制备的电极材料在实际的测试中电化学活性依旧不是很理想。因此,如何改善此类材料的导电性能就显得尤为重要。截止目前,文献报道中常用的改性方法可以大致分为以下两种:一,将过渡金属氧化物与具有良好导电性能的其他类型电容材料进行整合(如:碳材料、导电聚合物等)^[122, 125, 126, 131, 188];二,在制备过渡金属氧化物电极材料的过程中向体系中引入纳米金属颗粒(如:镍、金、银等),从而改善复合材料整体的导电性能^[124, 129, 189-191]。通过选择合适的制备手段,以上两种改性方式都可以实现对过渡金属氧化物电极材料电化学性能的改善。然而,如何通过简单有效的方法将这两种改性方法有效的统一起来,目前还未见相关文献报道。本章我们采用原位聚合的方法,首次在 Co_3O_4 纳米线表面利用一步法同时向电极材料中引入纳米金颗粒与导电聚合物,从而实现了两种改性方法的统一。测试结果表明,通过我们所提出的一步法制备的电极材料表现出了优异的电化学活性。这种简便的制备方法在过渡金属氧化物电极材料的改性中具有潜在的应用价值。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 氟化铵 NH_4F , 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, HAuCl_4 水溶液 (2.42 mM), 吡咯单体等均为分析纯,除吡咯单体减压重蒸外,其他试剂使用前未做进一步处理。

5.2.2 电极材料的制备

Co_3O_4 纳米线的制备^[66, 120, 192, 193]: 将 1.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 mmol NH_4F

与 7.5 mmol 尿素溶于 50 mL 超纯水中,待完全溶解后,将溶液转入水热反应釜中,同时向反应液中放入清洗干净的泡沫镍基体,于 120 °C 烘箱中反应 8 h 后取出样品,超声洗涤干燥,最后在 300 °C 条件下热处理 3 h。

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料的构筑^[122, 125]: 我们在 Co_3O_4 纳米线电极材料表面采用原位聚合的方式引入纳米金掺杂的聚吡咯,从而对电极材料进行导电性的改进。首先将 0.1 mL 蒸馏过的吡咯单体溶于 30 mL 无水乙醇中(48 mM),电磁搅拌 10 分钟,随后将 Co_3O_4 纳米线放入干净的培养皿中,用移液枪向 Co_3O_4 纳米线上逐滴滴入上述吡咯的乙醇溶液(滴加总体积为 0.4 mL)。样品静置数分钟后,转入低浓度 HAuCl_4 水溶液中。放置于避光环境中,反应过夜。待反应结束,所得样品分别用超纯水与乙醇洗涤干净,干燥备用。同系列不同吡咯浓度样品制备方法如上(24 mM, 96 mM)。

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 核壳纳米线电极材料的制备^[126, 188]: 根据文献报道,我们采用电沉积的方法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 核壳纳米线。电沉积母液的配置如下,将 50 mM 吡咯, 40 mM LiClO_4 和 56 mM SDS 溶于 100 mL 超纯水中。待完全溶解后,在三电极体系中以 Ag/AgCl 为参比电极, Pt 片为对电极,通过电沉积在 Co_3O_4 纳米线表面制备 PPy, 电沉积时间 $t = 60, 90, 120 \text{ s}$ 。

5.2.3 不对称超级电容器的组装

我们以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线为正极, 活性碳为负极组装了不对称超级电容器。具体的组装方法参看第四章。

5.2.4 电极材料的结构表征

样品晶体结构通过 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 表征, 材料表面物种由 X-射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 210, VG Scientific, UK)进行测试, 材料比表面积由微观形貌结构由场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6701F) 和场发射透射电镜 (FETEM, TF-20) 进行表征。

5.2.5 电极材料的电化学性能测试

样品的电化学性能测试在室温下进行, 在三电极测试体系中, 将负载活性材料的泡沫镍直接用作工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)用作参比电极, 铂片电极为

对电极，电解液为 2 M NaOH 水溶液。电化学工作站选择上海辰华 CHI 660E，循环伏安法测试条件 (-0.2 ~ 0.6 V Vs. SCE)，恒电流充放电测试条件(0 ~ 0.45 V)，交流阻抗测试条件(频率范围 0.1 ~ 100 kHz，开路电位，振幅为 5 mV)。材料的电化学循环稳定性能采用循环伏安法，扫速为 10 mV s⁻¹。

5.3 结果与讨论

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料的制备如图 5-1 所示。首先通过水热合成的方法在泡沫镍基底上制备出 Co_3O_4 纳米线；随后，以 HAuCl_4 水溶液和吡咯单体为原料，通过原位聚合的方式，采用一步法制备出结构改性的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线。

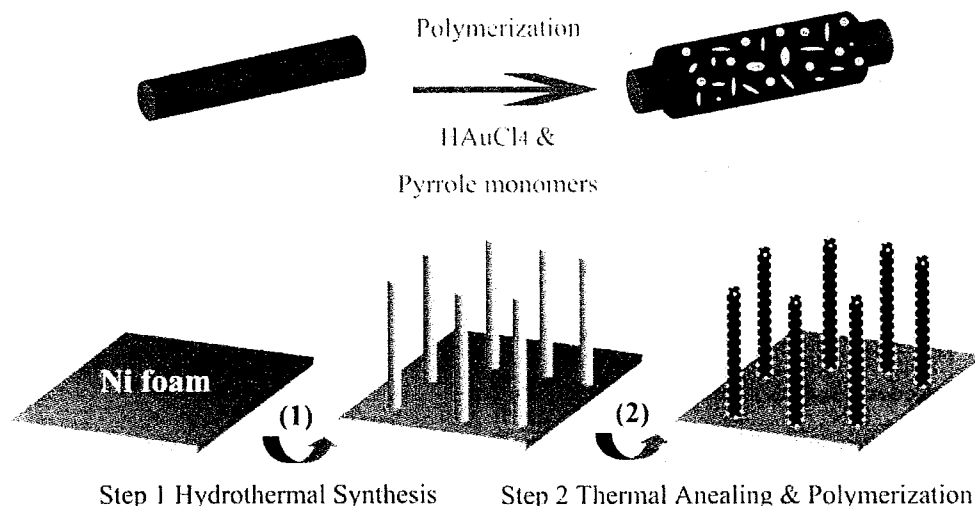


Fig. 5-1 Schematic illustration of the construction of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ NWAs electrode

图 5-1 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料制备示意图

5.3.1 电极材料的结构表征

在制备出 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料后，我们首先对材料进行了 XRD 与 XPS 的表征。为了避免泡沫镍基底峰的干扰，在表征之前我们先将样品从 Ni 基底上刮下并将粉末收集。图 5-2 为样品的 XRD 与 XPS 谱图。从 XRD 谱图可以观测到归属于 Co_3O_4 的全部特征衍射峰，且 Co_3O_4 的晶型与标准谱 JSCPD no. 42-1467 很好的对应，说明我们制备的 Co_3O_4 为立方晶型，结晶性很好。对于 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线而言，除了 Co_3O_4 的衍射峰外，值得注意的是，在 38.2° 处出现了较为明显的衍射峰，这可以归属为金的(111)晶面衍射峰(JSCPD no.

4-0478), 证明我们已成功地将 HAuCl_4 还原^[39]。

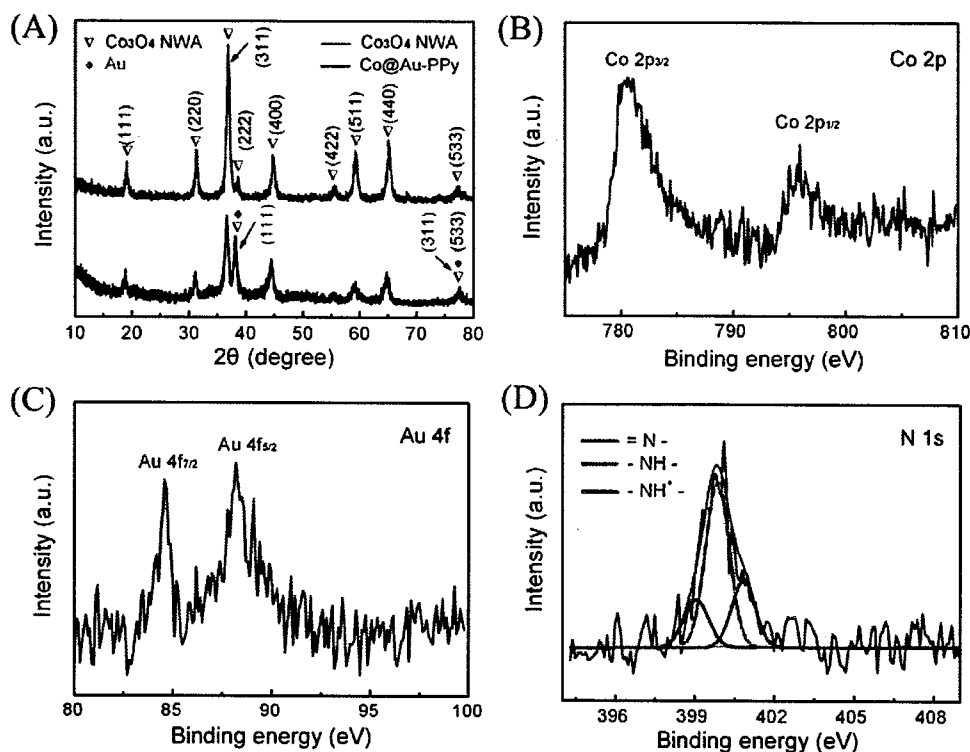


Fig. 5-2 (A) XRD patterns of the pure Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ NWAs electrodes; (B, C, D) XPS spectra of Co 2p, Au 4f and N 1s for $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ NWAs electrode
图 5-2 (A) Co_3O_4 纳米线与 $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ 核壳纳米线杂化电极材料的 XRD 谱图。(B, C, D) Co 2p, Au 4f 与 N 1s 各元素的 XPS 分谱图。

为了进一步验证我们所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ 核壳纳米线电极材料的组成成分, 我们采用 XPS 对复合材料做了进一步表征。Co 2p, Au 4f 和 N 1s 各元素的分谱图如图所示, 在 781 eV 和 796 eV 处的信号峰分别对应的是 Co 2p_{1/2}, Co 2p_{3/2} 的特征峰, 表明样品中存在 Co_3O_4 。84.5 eV 和 88.2 eV 处的信号峰归属于金, 说明我们成功的将 HAuCl_4 还原。而 N 1s 的信号峰则可以拟合为 3 个特征峰, 说明 $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ 核壳纳米结构材料中存在聚吡咯^[194, 195]。结合 XRD 表征, 上述结果很好的证明了我们所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ 电极材料中确实含有 Co_3O_4 , Au 和聚吡咯三种活性组分。

材料的微观结构信息可通过扫描和透射电镜表征获得, 结果如图 5-3 所示。由扫描电镜图片可以看出, 我们制备的 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@Au-PPy$ 纳米线具有针状形貌且垂直于泡沫镍基体表面生长, 纳米线长度达数微米。值得注意的是, 在向

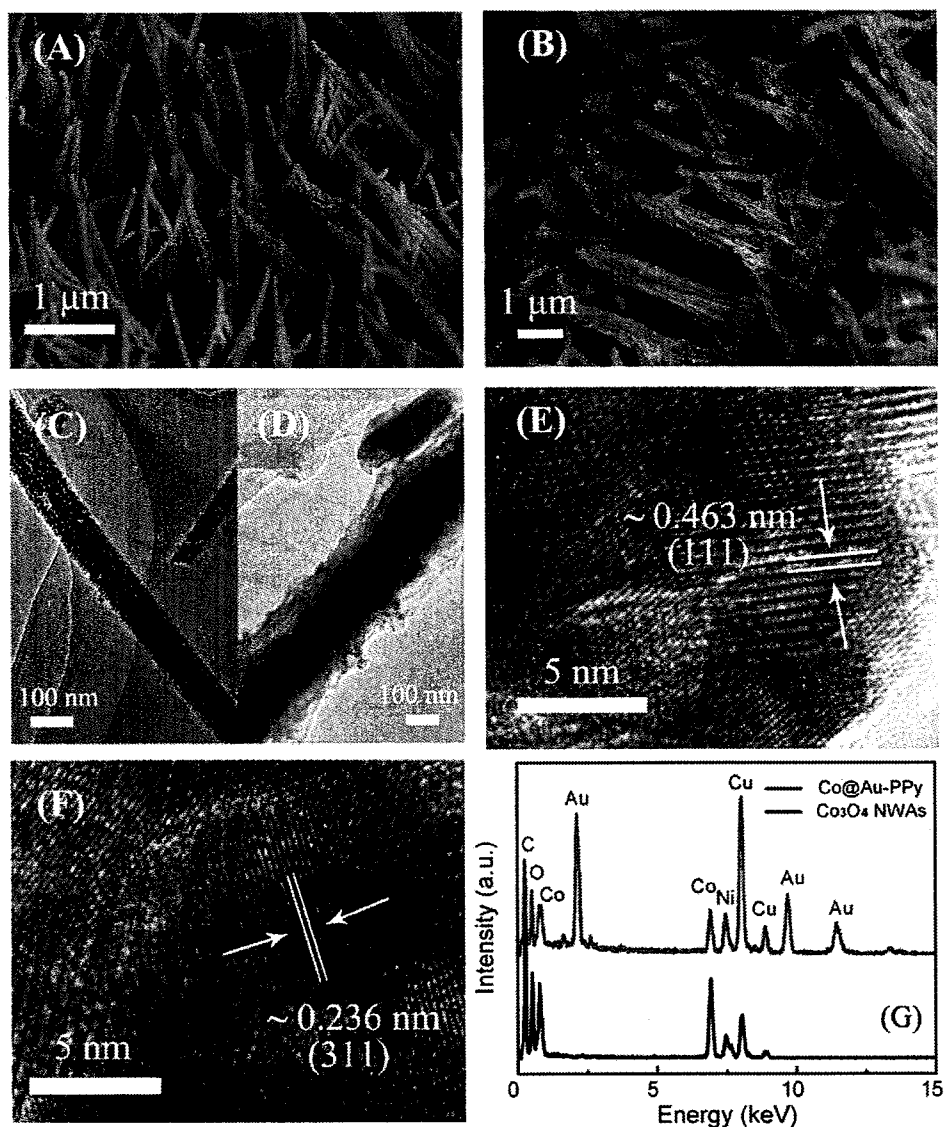


Fig. 5-3 SEM images of the bare Co_3O_4 NWAs (A) and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ NWAs (B) electrodes. TEM images of the bare Co_3O_4 NWAs (C) and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ NWAs (D) electrodes. HRTEM images of the bare Co_3O_4 NWAs (E, F). And EDX analysis (G) of the Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ NWAs, respectively.

图 5-3 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ 纳米线的 SEM 图片(A, B)和 TEM 图片(C, D)。 Co_3O_4 纳米线的 HRTEM 图片(E, F)和 EDX 谱图(G)

Co_3O_4 材料中引入了金掺杂聚吡咯后, 纳米线表面变的粗糙, 但复合材料的整体形貌并未受到明显影响, 仍旧垂直于泡沫镍基体。随后, 我们通过透射电镜的表征了解了电极材料更多的结构细节。从 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ 单根纳米线的透射图片可以看出, 我们制备的 Co_3O_4 纳米线直径为 $\sim 100 \text{ nm}$, 复合材料中包裹的

聚吡咯层厚度为~100 nm。同时，我们从透射图片中可以清楚的观测到 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 材料的核壳结构，这进一步证实了我们成功的制备出改性的纳米线电极材料。此外，在 Co_3O_4 纳米线的高倍透射电镜图片中能够观测到非常明显的晶格条纹，说明我们制备的纳米线材料结晶性很好，0.463 nm 和 0.236 nm 的晶格间距对应于立方晶系 Co_3O_4 的(111)，(311)晶面，这也与 XRD 测试结果吻合。此外，从复合材料的能谱图中我们可以看出样品中含有 Co, O, Au 元素(C, Cu 来自于微栅, Ni 来自于镍基底)，与 Co_3O_4 纳米线相比，很容易观测到 Au 元素的存在。上述表征结果进一步证实我们通过原位聚合的方式制备获得了 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料。

5.3.2 电极材料的电化学性能测试

为了获得最优的制备条件，我们首先针对吡咯单体的浓度进行了优化。试验中采用的浓度分别为 24, 48 和 96 mM。图 5-4 为不同浓度下样品的电化学性能对比。通过比较，我们发现，所有样品的 CV 曲线都有明显的氧化还原峰，表现出了极强的赝电容性质，当吡咯单体浓度为 48 mM 时，所制备的复合材料对应的 CV 曲线闭合面积最大，说明改制备条件下样品具有最优的电容性能，这与恒电流充放电测试结果吻合，非线性的充放电曲线也说明了材料的赝电容特征，且 48 mM 浓度样品的放电时间最长，也说明该浓度下所获得的核壳电极材料的电容性能最好。此外，整个电流密度范围内的倍率性能和交流阻抗测试结果也都说明了 48 mM 浓度样品性质更加优异。因此，在后续的电化学测试与讨论中，我们将主要围绕 48 mM 样品展开。

为了进一步证实我们所提出的改性方法的有效性。在最优的制备条件下，我们分别测试了 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 纳米线电极材料的电容性能，并将数据整理后进行对比。图 5-5 (A)是两种材料在 5 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安图谱。非矩形的图谱形状表明了两种材料的赝电容特性，值得注意的是， $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 循环伏安闭合曲线所呈现的积分面积远远大于 Co_3O_4 纳米线材料，说明复合材料具有较大的比电容值。这与恒电流充放电测试结果相吻合。由图 5-5 (B)可以看出， $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 材料具有更长的充放电曲线时间，两种材料所拥有的非线性充放电曲线也同时反映出它们的赝电容性质。根据不同电流密度条件下所获得的充放电曲线，经过计算，我们便可以得到材料的比电容值。图 5-5 (C, D)表示的是材

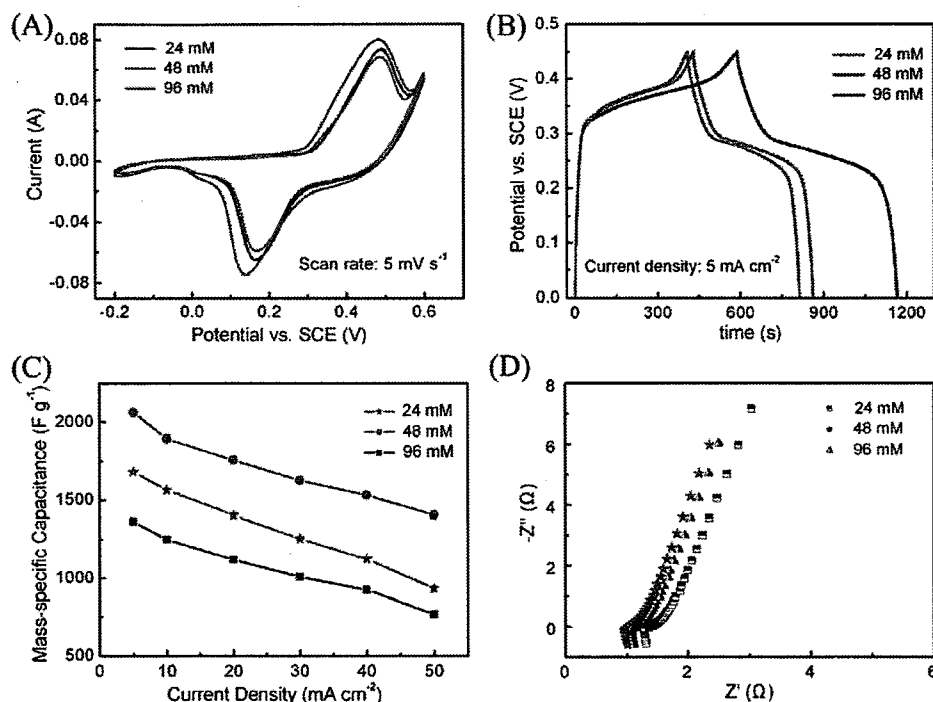


Fig. 5-4 (A) CV curves of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ electrodes at a scan rate of 5 mV s^{-1} , (B) Charge-discharge curves of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ electrodes at a different current density of 5 mA cm^{-2} , (C) The specific capacitance values of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au-PPy}$ electrodes as a function of current density, (D) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz.

图 5-4 (A) 5 mV s^{-1} 扫速下不同吡咯浓度样品的 CV 曲线, (B) 5 mA cm^{-2} 电流密度下电极材料的充放电曲线, (C) 不同电流密度下电极材料的比电容, (D) 电极材料的交流阻抗谱

料比电容值与电流密度的关系。当电流密度从 5 mA cm^{-2} 增大到 50 mA cm^{-2} 时, 复合材料的质量比电容与面积比电容分别为 2062 F g^{-1} (6.39 F cm^{-2}) 和 1405 F g^{-1} (4.35 F cm^{-2}), 而 Co_3O_4 纳米线电极材料的最大比电容值为 915 F g^{-1} (1.83 F cm^{-2}), 在整个电流密度范围内, 复合材料的比电容保持率也要明显优于 Co_3O_4 纳米线电极材料 ($68\% \text{ Vs. } 60\%$)。上述电化学测试结果表明通过我们所提出的改性方法得到的复合材料具有极大的性能优势^[120, 122, 125, 126]。这种优异的电容性能可以归因于我们针对 Co_3O_4 赝电容电极材料所实现的导电性的改性, 且改性结果通过交流阻抗的测试得到了进一步验证。图 5-5(E) 是两种材料的交流阻抗谱图, 测试频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。其中阻抗谱在高频区与实轴 Z' 的交点代表了电极整体的本征阻抗, 主要包括电解液离子阻抗, 电极材料自身的本征阻抗以及电极材

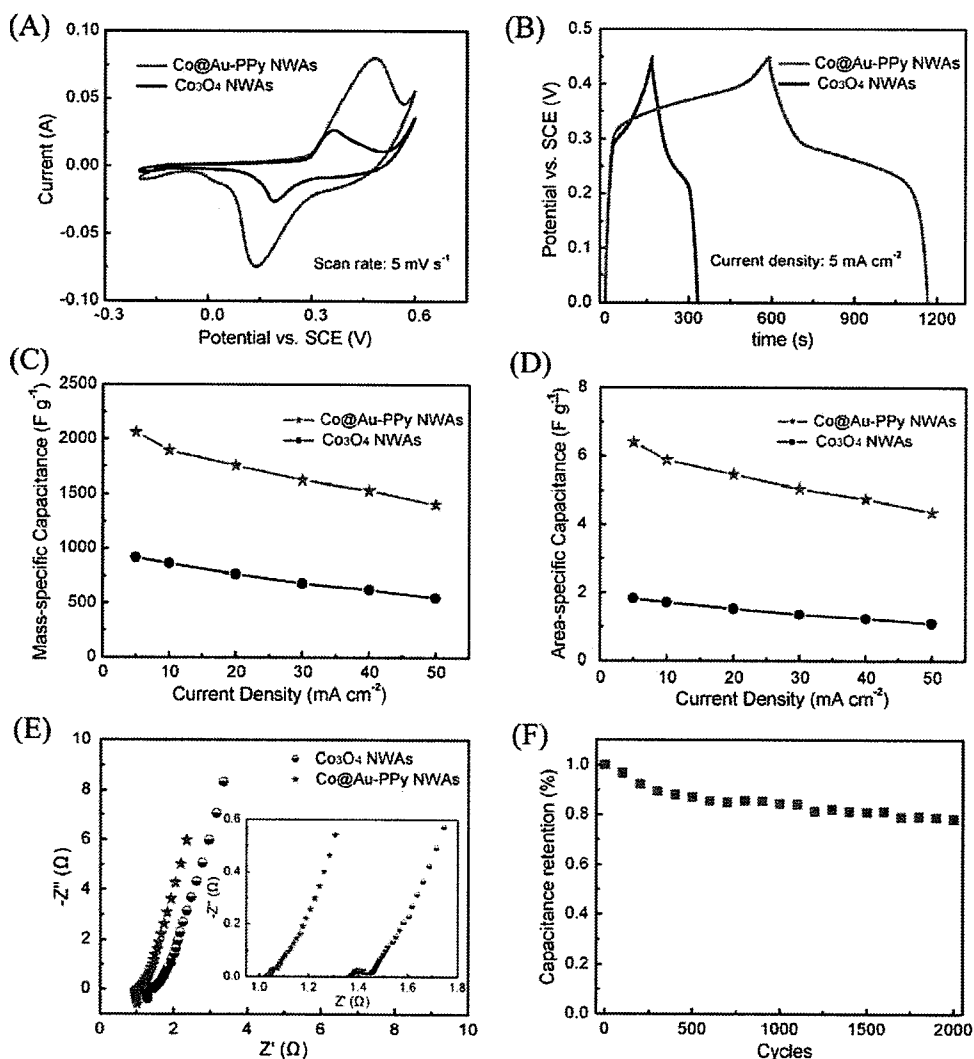


Fig. 5-5 (A) CV curves of the bare Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ NWAs electrodes at a scan rate of 5 mV s^{-1} , (B) Charge-discharge curves of the bare Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ NWAs electrodes at 5 mA cm^{-2} , (C, D) MSC and ASC values of the bare Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ NWAs electrodes as a function of current densities, (E) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz, the inset shows the magnified high-frequency regions, (F) The cycling stability test of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ NWAs electrode at 10 mV s^{-1} .

图 5-5 (A) 5 mV s^{-1} 扫速下 Co_3O_4 纳米线与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳电极材料的 CV 曲线, (B) Co_3O_4 纳米线与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳电极材料在 5 mA cm^{-2} 电流密度下恒电流充放电曲线, (C, D) 电极材料比电容值与电流密度的变化关系, (E) 5 mV s^{-1} 扫速下 Co_3O_4 与最优 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 电极材料的 CV 曲线, (E) Co_3O_4 纳米线与 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳电极材料的交流阻抗谱图, (F) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳电极材料的循环稳定性能

料与集流体间的接触阻抗三部分。通过对比我们发现,虽然两种电极有着相似的传质阻抗,但由于高导电性的 Au-PPy 的加入,使得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 电极具有较小的本征阻抗,同时高频区也没有出现和电荷转移阻抗相关的圆弧,说明 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 电极材料的导电性能获得了明显的提升。这些结果与电容性能的改善相吻合,从而进一步说明了我们改性方法是有效的。循环稳定性是考察电极材料的另一个重要指标。为此,我们以循环伏安法为表征手段,在扫速为 10 mV s^{-1} 的条件下对材料的循环寿命进行了测试。在循环 2000 圈之后, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 电极材料的比电容仍能够保持 78%。值得注意的是,在循环测试最初的 500 圈里,比电容值损失了 13%,这种情况主要是由于在测试过程中导电聚合物自身溶胀造成的^[188]。而在此后的 1500 圈中,比电容值仅仅损失了 9%,说明了我们所制备的电极材料具有相对较好的稳定性能。

为了更好地验证我们所提出的改性方法的有效性,在随后的实验中我们通过文献报道的电沉积的方法制备了未掺杂 Au 的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 电极材料,结果如图 5-6 所示。由该制备方法获得的电极材料 CV 曲线也都有明显的氧化还原峰,与非线性的充放电性能对应,说明材料具有明显的赝电容性质。同时,从电沉积时间与最大比电容的变化关系可以看出,当电沉积时间固定为 90 s 时,材料电容值最高,且在整个电流密度测试范围内, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 的面积比电容值都要优于 Co_3O_4 纳米线。从交流阻抗测试可以发现,电极材料的导电性能的改善是电容的提高的一个重要因素。然而,与我们所提出的一步法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 电极材料相比,电化学性能的改善依旧不是很理想。这说明了 Au 的掺杂对于性能提高有着重要的意义。

为了更加全面的表征 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 电极材料的电容性能,我们以最优制备条件下的复合材料为正极、活性碳为负极,组装了不对称超级电容器 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}//\text{AC}$),器件结构如图 5-7 (A)所示。在两电极体系中,电容性能测试同样在 2 M NaOH 电解液中进行。图 5-7 (B)显示的是在不同的电势窗口下的循环伏安曲线。可以看出,我们组装的不对称超级电容器电势窗口可以扩大到 1.6 V,这远远大于三电极体系中材料测试的电势窗口。较大的电势窗口对于提高电容器的功率密度以及能量密度有着重要的影响。图 5-7 (C)为固定电势窗口

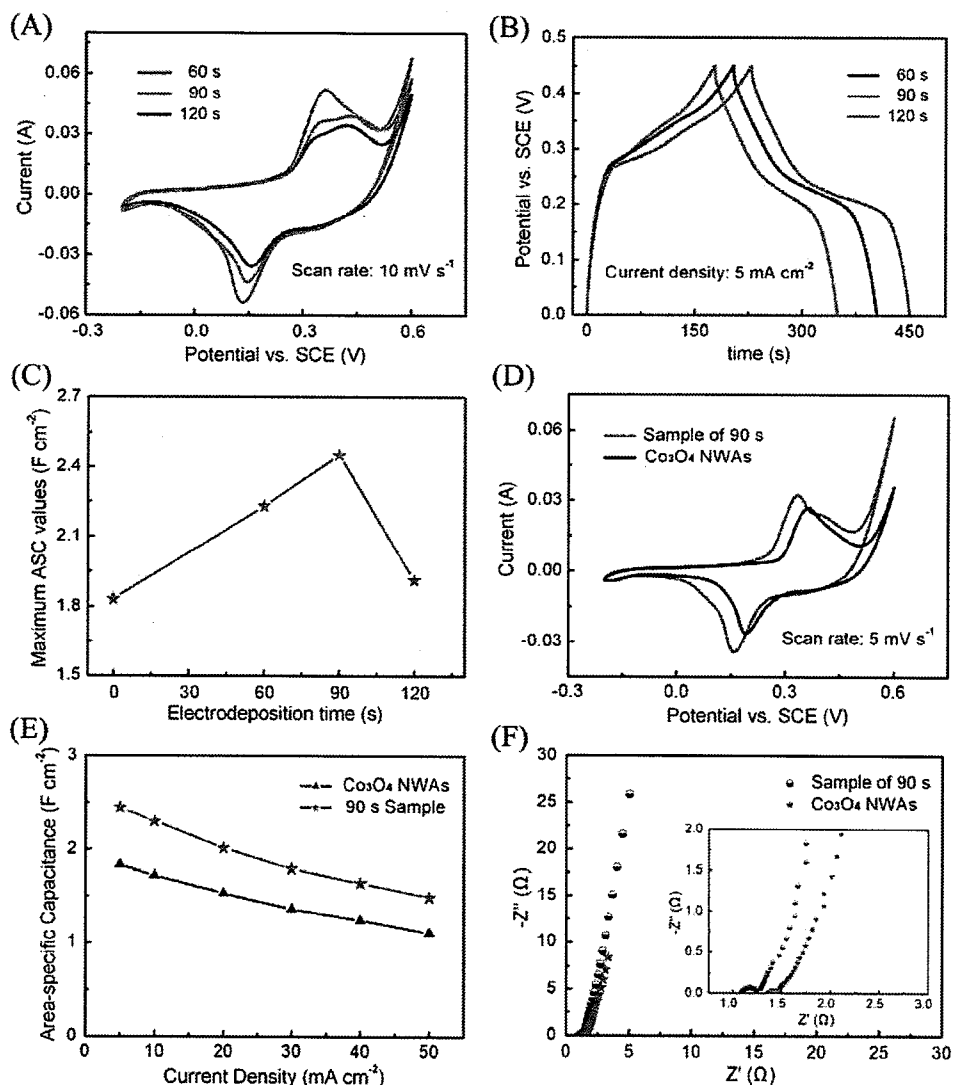


Fig. 5-6 (A) CV curves of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ NWAs electrodes at a scan rate of 10 mV s^{-1} , (B) Charge/discharge curves of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ NWAs electrodes at 5 mA cm^{-2} , (C) The maximum ASC values of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ NWAs electrodes as a function of deposition time, (D) CV curves of the pristine Co_3O_4 NWAs and $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ NWAs electrodes at a scan rate of 5 mV s^{-1} , (E) ASC values of the pristine Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ NWAs electrodes as a function of current densities, (F) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz.

图 5-6 (A) 10 mV s^{-1} 扫速下不同电沉积时间所得 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 材料的 CV 曲线, (B) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 材料在 5 mA cm^{-2} 电流密度下恒电流充放电曲线, (C) 材料最大比电容值与沉积时间的变化关系, (D) 5 mV s^{-1} 扫速下 Co_3O_4 与最优 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 电极材料的 CV 曲线, (E) Co_3O_4 与最优 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 电极材料比电容值与电流密度的变化关系, (F) Co_3O_4 与最优 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ 电极材料的交流阻抗谱图

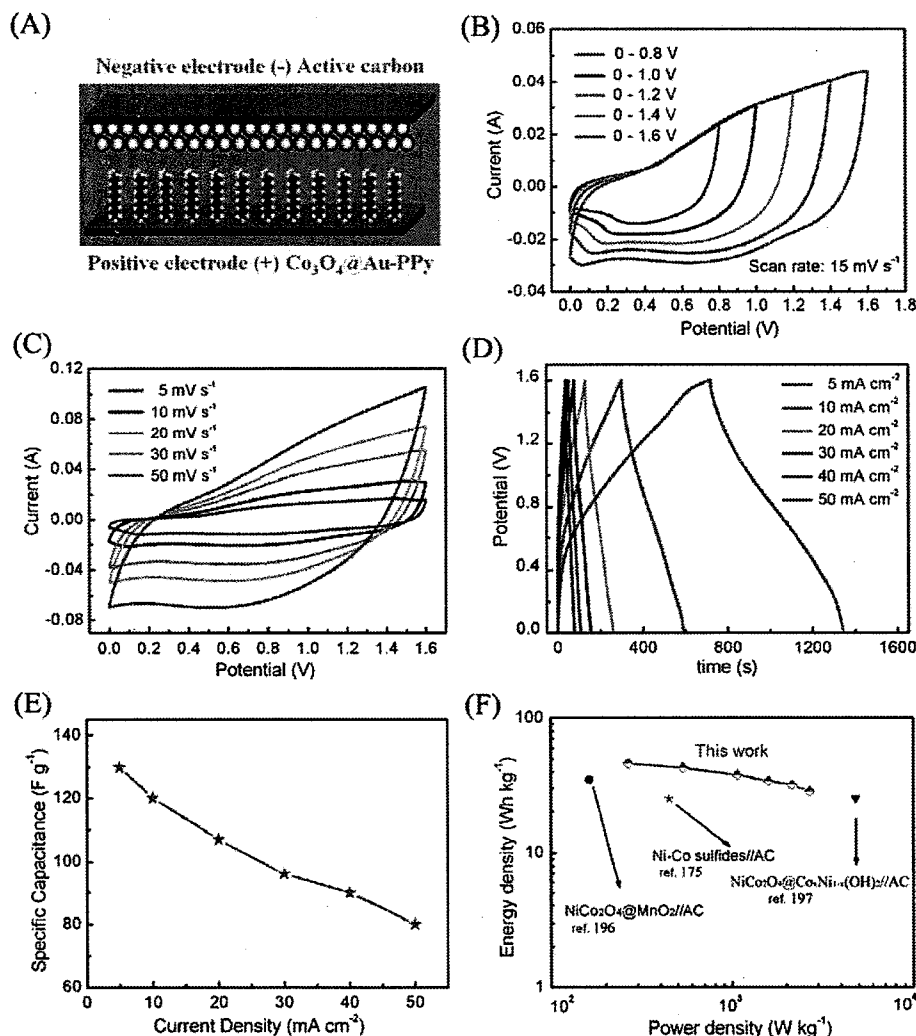


Fig. 5-7 (A) schematic illustration of the asymmetric supercapacitor configuration, (B, C) CV curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy//AC}$ asymmetric supercapacitor at different scan voltage windows and different scan rates, respectively. (D) charge-discharge curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy//AC}$ asymmetric supercapacitor at different current densities, (E) specific capacitance values of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy//AC}$ asymmetric supercapacitor as function of current density, (F) Ragone plot of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy//AC}$ asymmetric supercapacitor compared with other reported data.

图 5-7 (A) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy//AC}$ 不对称电容器结构示意图, (B, C) 不对称电容器在不同的电势窗口及不同扫描速度下的 CV 曲线, (D) 在固定的电势窗口下不对称电容器的恒电流充放电曲线, (E) 不对称电容器比电容值与电流密度的变化关系, (F) 不对称电容器的功率密度和能量密度关系图

不同扫速下所获得的循环伏安曲线。非矩形的闭合曲线反应出 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}//\text{AC}$ 不对称电容器的电容由双电层与赝电容两部分组成。为了获得不对称器件的比电容值,我们在不同电流密度下对器件进行了恒电流充放电测试。根据充放电曲线,经计算,整个不对称超级电容在电流密度为 5 mA cm^{-2} 时,比电容值高达 130 F g^{-1} ,同时,在整个电流密度测试范围内,比容率依旧能够保持 61.5%,此外,在功率密度为 266.5 W kg^{-1} 和 2676 W kg^{-1} 时,能量密度分别为 46.2 Wh kg^{-1} 和 28.4 Wh kg^{-1} ,表现出了很好的能量密度和功率密度性能。同时,上述能量密度也要优于文献中报道的数据,如 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2 \text{ NWA}//\text{AC}$ (33.9 Wh kg^{-1})^[196], $\text{Ni-Co sulfides NWAs}//\text{AC}$ (25 Wh kg^{-1})^[175] 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2//\text{AC}$ (31.2 Wh kg^{-1})^[197]。以上结果充分说明了我们采用一步法制备获得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料具有一定的应用价值,这种通过结构控制制备实现材料导电性能的改进方法对于同类型材料的制备有一定的指导和借鉴意义。

5.3 本章小结

本章通过“水热-原位聚合”的制备方法获得了结构优化的钴基纳米线阵列电极材料,电化学测试发现:

1. 通过一步法将两种改性方式有效的统一起来,拓展了过渡金属氧化物基结构改性电极材料的种类,该方法为过渡金属基赝电容电极材料结构改性提供了一个简单有效的改性途径。
2. 结构整合过后的电极材料表现出了较强的协同效应,纳米金的引入进一步改善了电极材料的导电性,从而极大地增强了材料整体的电化学活性。
3. 以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Au-PPy}$ 核壳纳米线为正极,活性炭为负极所组装的不对称超级电容器表现出了较好的电化学性能。

第六章 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni Sulfides}$ 核壳纳米线电极材料的制备及其电容性能研究

6.1 引言

对于 binder-free 型电极材料的改性而言,材料形貌的控制制备往往会对最终的电化学性能产生极为明显的影响。而针对于钴、镍基过渡金属氧化物、氢氧化物在超级电容器的应用研究中,形貌的可控制备一直以来都是研究的热点之一[102, 110, 113, 198-200]。同时,采用合适的制备手段,可以实现这些材料相应的纳米多级结构构筑。然而,过渡金属硫化物作为另一种重要的电极材料,尽管自身导电性能好,且电化学反应活性高,但是由于制备手段的限制,通过形貌控制构筑起的基于氧化物/硫化物的杂化材料却鲜有报道^[201, 202]。一般情况下,过渡金属硫化物的制备常采用简单的离子交换反应获得,但是这种制备方法却使得后续针对于氧化物/硫化物杂化电极材料的结构改性研究显得极为不易^[203-207]。为了克服上述缺点,同时完善硫化物杂化电极材料体系,在本章中我们采用“水热-电沉积”的制备方式,成功的将过渡金属基硫化物和氧化物两种电极材料进行了有效的整合,构筑了核壳纳米线多级结构电极材料,并系统深入地探索了电极制备条件对性能的影响。电化学性能测试表明,在最优条件下,我们所制备的杂化材料显示出了较强的协同效应,复合材料具有单一组分所无法比拟的性能优势,该实验工作作为后续相关的硫化物多级结构材料的制备提供了参考。

6.2 实验部分

6.2.1 实验原料

水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 氟化铵 NH_4F , 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 水合氯化钴 $\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 水合氯化镍 $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硫脲等均为分析纯,使用前未做进一步处理。

6.2.2 电极材料的制备

Co_3O_4 纳米线阵列电极材料的制备^[66, 120, 192, 193]: 将 1.746 g 水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.45 g 氟化铵 NH_4F , 1.8 g 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶于 150 mL 超纯水中,待完全溶解后,将反应液转入水热反应釜中,同时向反应液中放入经超声洗

涤过的泡沫镍基体，反应釜置于 120 °C 烘箱中反应 8 h，反应结束后超声洗涤样品，于 50 °C 烘箱干燥，最后在 300 °C 条件下热处理 3 h。

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线阵列电极材料的构筑^[95, 201, 202]：制备过程以热处理过的 Co_3O_4 纳米线为骨架结构，通过电沉积的方式引入钴、镍二元硫化物活性组分。具有制备流程如下，将 5 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，7.5 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 75 mM 硫脲溶于 200 mL 超纯水中，待完全溶解后在三电极体系中进行电化学沉积。沉积过程中以铂电极为对电极， Ag/AgCl 为参比电极， Co_3O_4 纳米线/泡沫镍为工作电极，在 -1.2 V 至 0.2 V 的电势窗口内以 10 mV s⁻¹ 扫速 CV 循环 6 圈。不同的 Ni/Co 摩尔比例以及不同沉积参数样品标记为 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S NWA}s X$ ($X = 0.5, 1.0, 1.5$)。

6.2.3 不对称超级电容器的组装

我们以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线为正极，活性碳为负极组装了不对称超级电容器。具体组装方法参看第四章。

6.2.4 电极材料的结构表征

样品晶体结构通过 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 表征。材料表面物种由 X-射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 210, VG Scientific, UK)进行测试。材料比表面积采用 asap 2020 型比表面积分析仪进行测试，样品测试前在 80 °C 下脱气处理 6 小时。微观形貌结构由场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6701F) 和场发射透射电镜 (FETEM, TF-20) 进行表征。上述所有表征都以电化学最优样品为测试样品的基础上进行。

6.2.5 电极材料的电化学性能测试

样品的电化学性能测试在室温下进行，在三电极测试体系中，将负载活性材料的泡沫镍直接用作工作电极 (Co_3O_4 纳米线沉积质量 $\approx 3 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳多级结构沉积质量 $\approx 4.0 \text{ mg cm}^{-2}$), Ag/AgCl 用作参比电极，铂片电极为对电极，电解液为 2M NaOH 水溶液。电化学工作站选择上海辰华 CHI 660E，循环伏安法测试条件 (-0.2 ~ 0.6 V Vs. Ag/AgCl)，恒电流充放电测试条件(0 ~ 0.45 V)，交流阻抗测试条件(频率范围 0.01 ~ 100 kHz，开路电位，振幅为 5 mV)。电极材料的电化学循环稳定性能在武汉金诺蓝点电子有限公司 Land

CT2001A 电池测试系统上进行。

6.3 结果与讨论

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳多级结构电极材料的制备过程如图 6-1 所示, 主要包括两个步骤: 一, 通过水热合成在泡沫镍集流体上制备 Co_3O_4 纳米线阵列; 二, 以热处理过的 Co_3O_4 纳米线阵列为基本骨架结构, 进行电化学沉积, 向材料体系中引入钴、镍二元硫化物电化学活性组分, 最终构筑起 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线阵列电极材料。

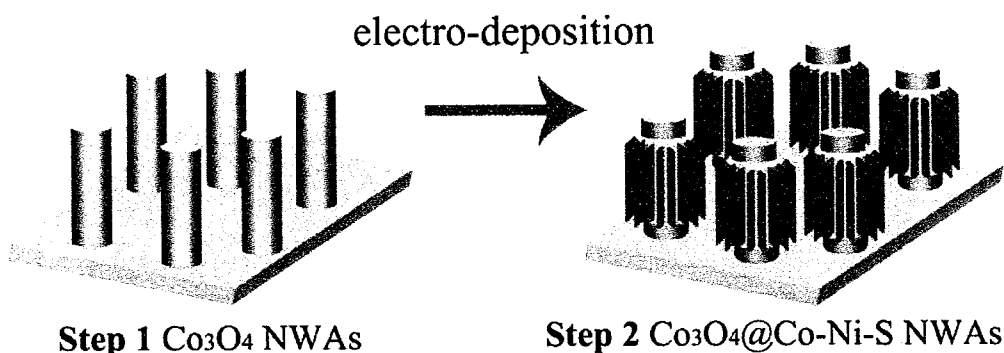


Fig. 6-1 Graphical illustration of the construction of hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrode

图 6-1 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni Sulfides}$ 电极材料的制备示意图

在成功地制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料之后, 我们首先采用 XRD 和 XPS 对样品成分进行了表征, 结果如图 6-2 所示。为了避免基底衍射峰的影响, 在表征之前我们先将测试样品从泡沫镍上刮下并将粉末收集。从 XRD 谱图可以观测到归属于 Co_3O_4 的全部特征衍射峰, 且 Co_3O_4 的衍射峰与标准谱 JCPD no. 42-1467 很好的对应, 说明我们制备的 Co_3O_4 为立方晶型。值得注意的是, 在 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线的 XRD 图谱中, 我们并未发现钴/镍二元硫化物的特征衍射峰。我们推测, 造成这种现象的原因是由于钴/镍二元硫化物在复合材料中高度分散且所占比例较低, 相类似的现象在文献中也有报道^[155, 202]。为了进一步证明所制备的多级结构电极材料中的物质组成, 我们对样品进行了 XPS 分析, 图 6-2(B,C,D)分别为 Ni, Co, S 的 XPS 分谱图。其中, 在 781 和 796 eV 结合能处的一对峰分别代表了 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{1/2}$, 说明样品中存在 Co_3O_4 。在 856 和 873.8 eV 结合能处的一对峰分别代表了 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$, 说明样品中存在二价镍。同时, S 的分谱图也显示了杂化材料中 S 元素的存在^[203, 206]。此外, 对于我们的材料研究体系而言, 钴/镍二元硫化物的存在以及其具体的结构特征

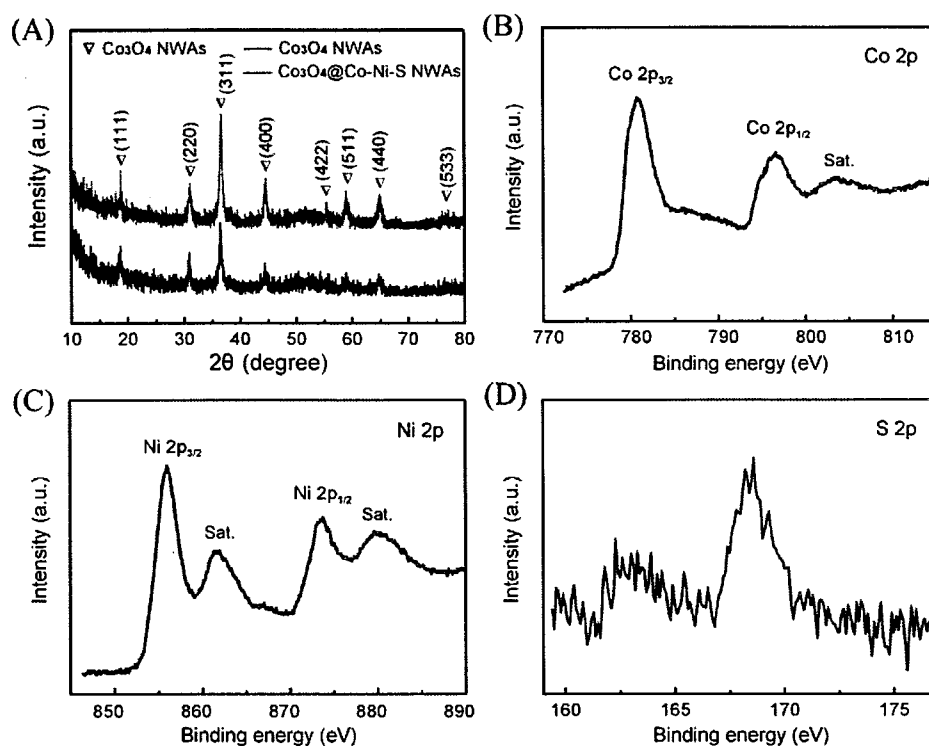


Fig. 6-2 XRD (A) and XPS (B) spectra of Co_3O_4 NWAs and hybrid $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes.

图 6-2 电极材料的 XRD 和 XPS 表征

将在 TEM 表征中进一步得到证实和详细说明。

图 6-3, 6-4 为样品的扫描电镜和透射电镜表征图片。由图 6-3(A), 6-4(A, B, C)可以看出, 我们成功的制备出了 Co_3O_4 纳米线电极材料, 且 Co_3O_4 纳米线均匀地覆盖了泡沫镍集流体表面, 形成了垂直于集流体生长的纳米线阵列, 纳米线长度达数微米。值得注意的是, 在经过电化学沉积钴/镍二元硫化物活性组分后, 纳米线表面变的粗糙, 但纳米线微观形貌并未受到破坏, 如图 6-3(B), 6-4(D, E, F)所示, 电极材料在形成核壳多级结构的同时很好的保留了材料原有的骨架结构。电极材料的这种核壳结构将会促进活性组分与电解液间的相互接触, 从而有利于提高材料的有效利用率, 达到改善电极整体电容性能的目的。

为了进一步表征材料的结构特征, 我们分别做了 TEM 和 HRTEM 测试, 图 6-3(C, D)为单根纳米线电极材料电沉积前后的形貌对比。可以看出, Co_3O_4 纳米线实际上是由纳米颗粒堆积而成, 产生这种堆积方式的原因在于材料经高温处理时有大量的水、气溢出, 热处理过后便会在材料体相留下介孔结构。而对于

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线来说,材料保持了原有的纳米线结构,且在纳米线的表面均匀地沉积上了一层钴/镍双元硫化物活性组分,形成了核壳多级结构。上述表征结果与扫描电镜结果很好的吻合,证明我们成功地制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料。同时,从高倍透射电镜表征看出,0.286 nm 和 0.204 nm 晶格间距说明我们制备的 Co_3O_4 为立方晶型,与 XRD 表征结果一致。而对于钴/镍双元硫化物活性组分而言,0.239 nm 和 0.215 nm 晶格间距证明了双元硫化物组成为 CoNi_2S_4 ,这与文献报道结果类似^[95]。

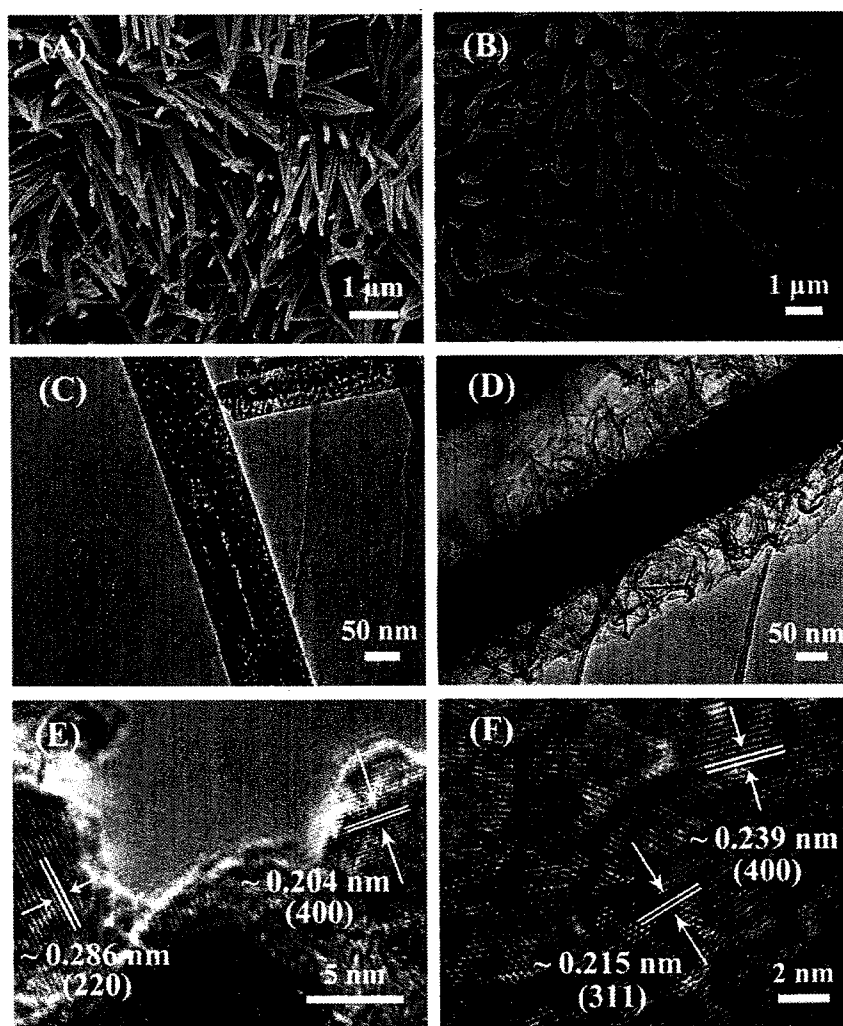


Fig. 6-3 SEM and TEM images of the pure Co_3O_4 NWAs (A, C) and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs (B, D) electrodes. HRTEM images of the pure Co_3O_4 NWAs (E) and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs (F) electrodes.

图 6-3 Co_3O_4 纳米线(A, C, E), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线(B, D, F)的扫描电镜和透射电镜表征照片。

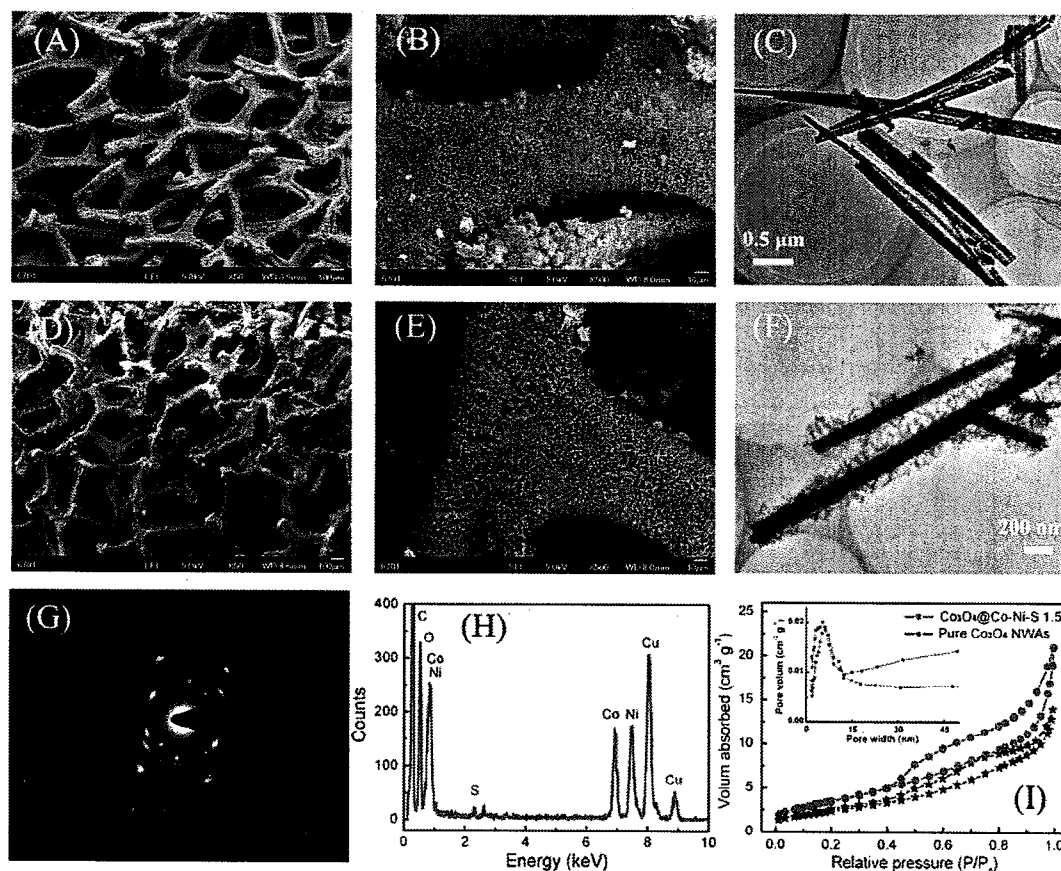


Fig. 6-4 (A, B, C) SEM and TEM images of pure Co_3O_4 NWAs; (D, E, F) SEM and TEM images of hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs; (G) corresponding SAED pattern of the hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs; (H) EDX analysis of hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs; (I) BET tests of the pure Co_3O_4 NWAs and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs, respectively.

图 6-4 Co_3O_4 纳米线(A, B, C), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线(D, E, F)扫描电镜和透射电镜表征照片, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线选取衍射(G)和 EDX 谱图(H), (I) Co_3O_4 纳米线和 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线氮气吸附-脱附测试和孔径分布。

Table 6-1 Specific surface areas of Co_3O_4 NWAs grown on Ni foam, hierarchical

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs grown on Ni foam and bulk Ni foam, respectively.

表 6-1 Co_3O_4 纳米线, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线与泡沫镍比表面积

Sample	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pure Co_3O_4 NWAs & Ni foam	9.02
hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs & Ni foam	13.65
Pure Ni foam	1.3

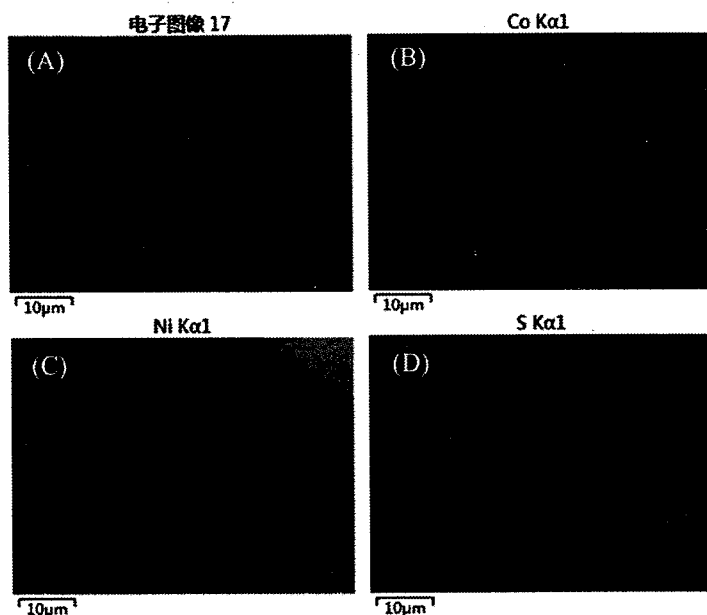


Fig. 6-5 (A) SEM image of the hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs on Ni foam (JSM-5601LV);
(B, C, D) elemental mapping images of Co, Ni and S.

图 6-5 (A) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料的扫描电镜图片, (B, C, D) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$
核壳纳米线电极材料 Co, Ni 及 S 元素的元素分布图

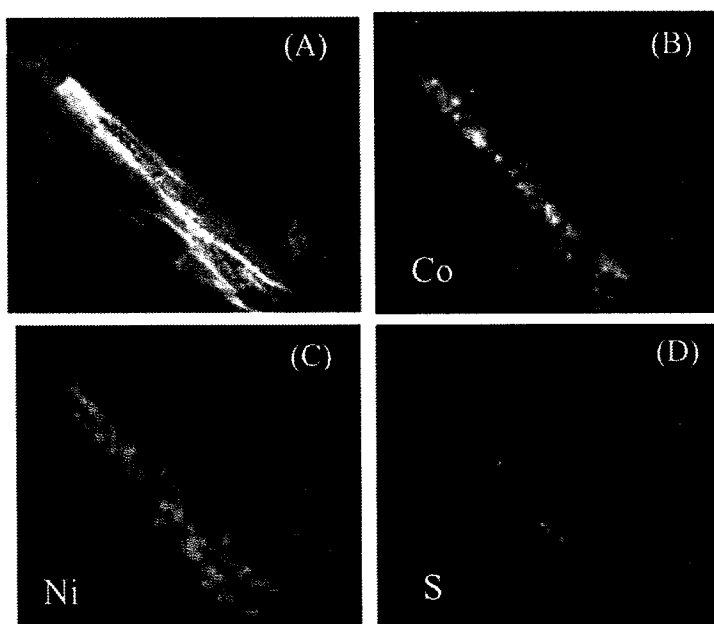


Fig. 6-6 (A) TEM image of the hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs; (B, C, D) elemental
mapping images of Co, Ni and S.

图 6-6 图 6-5 (A) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料的透射电镜图片, (B, C, D)
 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料 Co, Ni 及 S 元素的元素分布图

同时,为了了解我们两步法制备的核壳电极材料中各元素分布情况,我们分别采用 SEM 和 TEM 对材料各元素进行了分析,结果如图 6-5 和图 6-6 所示,电极材料中确实存在 Co, Ni 和 S 元素,且各元素在材料中分布均匀。

对于样品电化学性能方面的表征,我们首先在固定的沉积条件下,研究了不同 Ni/Co 摩尔比例对所制备样品的电化学性能影响,结果如图 6-7 所示。尽管我们在电沉积时所用的电沉积液摩尔比例不同,但是,相应的 CV 曲线表明样品都具有明显的赝电容性质,且氧化还原峰的峰位置随着原料摩尔比例的变化也相应的发生移动。产生这种现象的原因是硫化镍的氧化还原峰电位要高于硫化钴的峰电位,这在相关的文献报道中也有提及。此外,从样品非线性的恒电流充放电曲线上也能很好的印证电极材料的典型赝电容性质。同时,根据充放电曲线,我们计算获得了在不同电流密度下,不同样品的比电容值,如图 6-7(C, D)所示。不难发现,当 Ni/Co 原料摩尔比控制为 1.5 时,所获得的核壳多级结构电极材料具有最好的电化学活性,这与上述 CV 曲线和恒电流充放电曲线所得结果吻合。对于 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 材料来说,当电流密度为 5 mA cm^{-2} 时,其最大比电容值为 1550 F g^{-1} (5.69 F cm^{-2}),且在整体电流密度范围内,比容量保持率为 54.8%,表现出很好的电化学性能。为了进一步探索样品性能变化的原因,我们针对上述三种比例的电极材料进行了交流阻抗测试。测试发现,三种比例样品具有相似的交流阻抗图谱,其中, X=1.5 样品具有较小的内阻,说明材料导电性能的改善是多级结构电极材料电容性能提升的一个主要原因。

在获得了最优 Ni/Co 沉积比例之后,我们再次系统的考察了多级结构电极构筑时制备沉积条件对材料性能的影响关系。不同的沉积圈数下样品的 CV 曲线对比如图 6-8 所示。可以看出,当沉积条件选择 6 圈时,电极材料的 CV 闭合曲线面积最大,说明样品电化学活性最好,同时,恒电流充放电结果也说明该条件下样品的电化学性能最好。图 6-8(C)为三种样品的倍率性能对比,可以看出,在整个电流密度范围内, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 电极材料都表现出了更好的电容性质。同样地,为了深入了解这种性能变化的原因,我们测试了三种材料的交流阻抗性质,如图 6-8(D)所示。在整个频率范围内,三种材料也都具有相似的阻抗谱图形状。但从高频区谱图可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 具有更小的内阻,说明该制备条件下所获得的电极材料具有较小的内阻,材料整体导电性能的改善是材料电

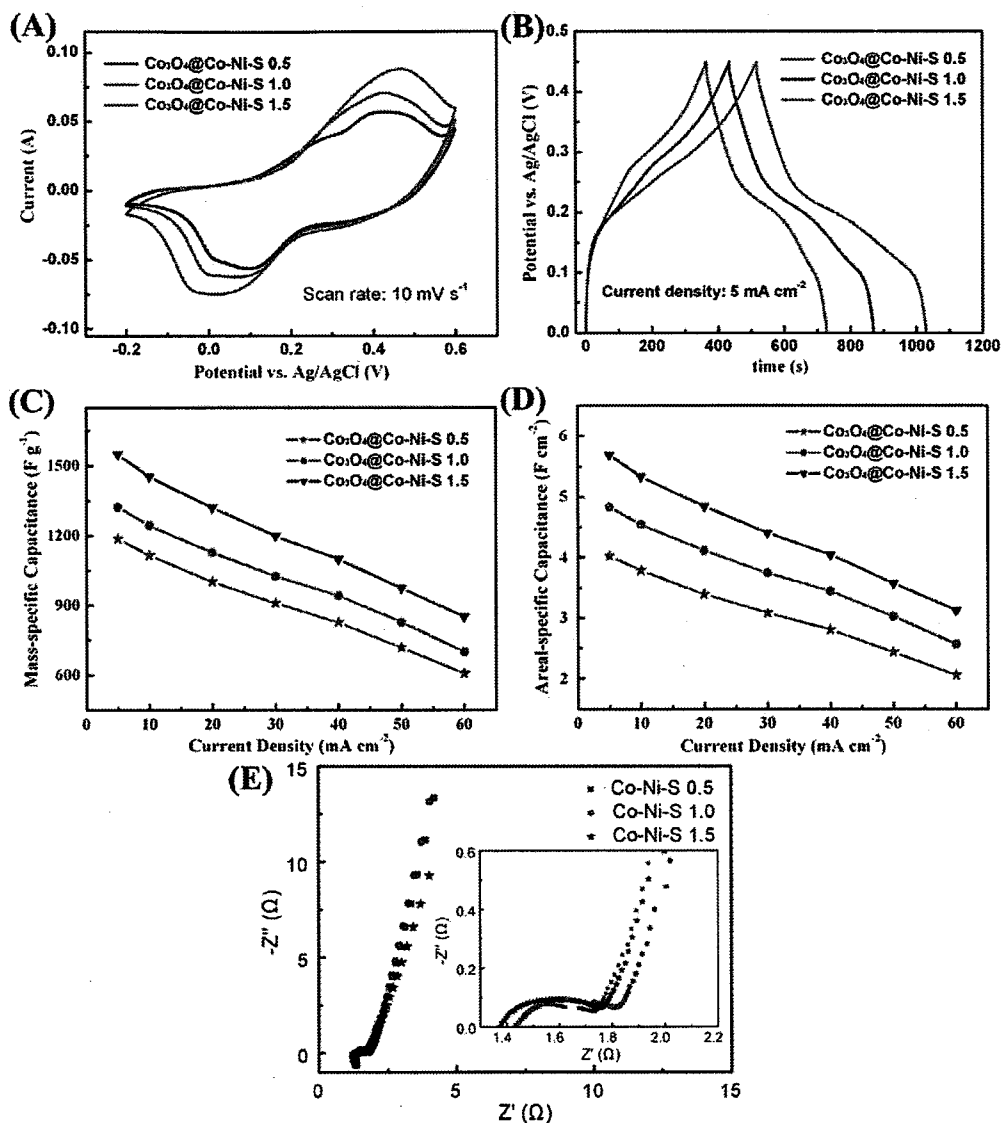


Fig. 6-7 Electrochemical performance of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs with different Ni/Co ratio (deposition conditions: 4 cycles). (A) CV curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; (B) charge-discharge curves of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes at a current density of 5 mA cm^{-2} ; (C, D) MSC and ASC values of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes as a function of current densities. (E) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz.

图 6-7 (A) 10 mV s^{-1} 扫速下不同 Ni/Co 摩尔比例 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料 CV 曲线, (B) 5 mA cm^{-2} 电流密度下不同 Ni/Co 摩尔比例 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料恒电流充放电曲线, (C, D) 不同 Ni/Co 摩尔比例 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线电极材料电容值与电流密度的变化关系, (E) 电极材料的交流阻抗谱图

化学性能提升的一个重要原因。

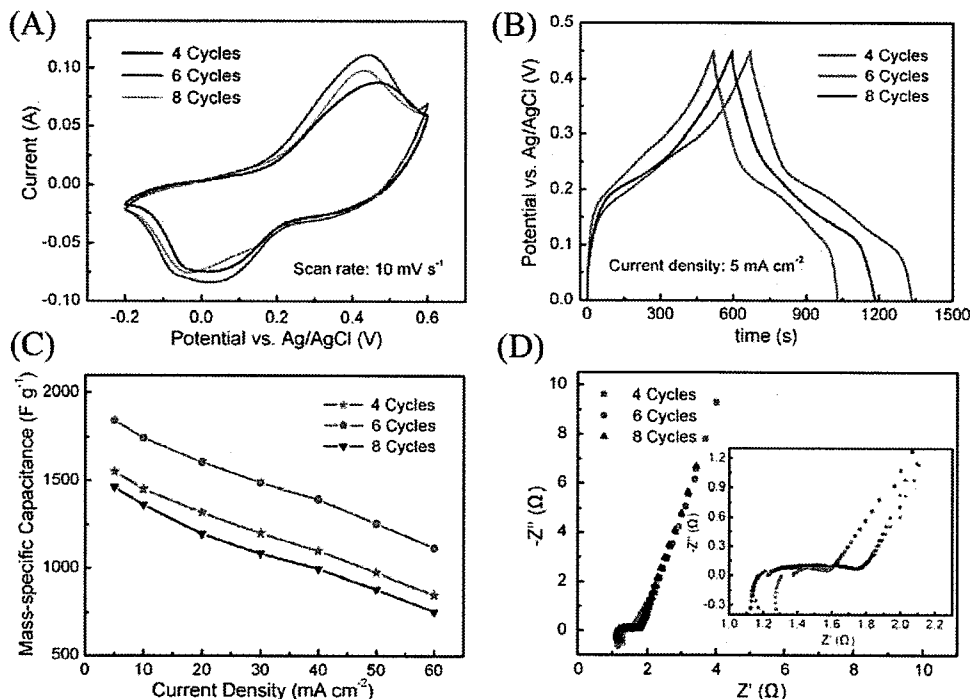


Fig. 6-8 Electrochemical performance of the hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs with different deposition conditions. (A) CV curves of hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; (B) charge-discharge curves of pure Co_3O_4 NWAs and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes at a current density of 5 mA cm^{-2} ; (C) MSC values of the hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes as a function of current densities; (D) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz, the inset shows the magnified high-frequency regions.

图 6-8 Co_3O_4 纳米线阵列、Co-Ni-S 二元硫化物以及 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs 多级结构电极材料电化学性能对比, (A)固定扫速下三种材料的 CV 曲线对比, (B)固定的电流密度下恒电流充放电对比、(C, D)倍率性能及循环稳定性能对比。

为了能够进一步说明通过两步法构筑多级结构电极材料所体现的性能优势, 接下来我们详细地对比讨论了三组分样品各自的电化学性质, 结果如图 6-9 所示。其中, 电化学沉积在上述最优条件下进行。对比三种样品的 CV 曲线可以发现, 多级结构电极材料的电化学活性最好, 这一结果与恒电流重放电测试结果吻合。说明我们制备的多级结构电极材料表现出了较强的协同效应, 相比于单一活性组分而言, 材料具有了更好的电容性能。同时, 协同效应也可在倍率性能和循环稳定性能中得到体现。如图 6-9(C)所示, 在整个电流密度测试范围内, 复合材料都表现出了更高的电容性能, 并且在经过 2000 圈循环之后, 电容保持率也要优于

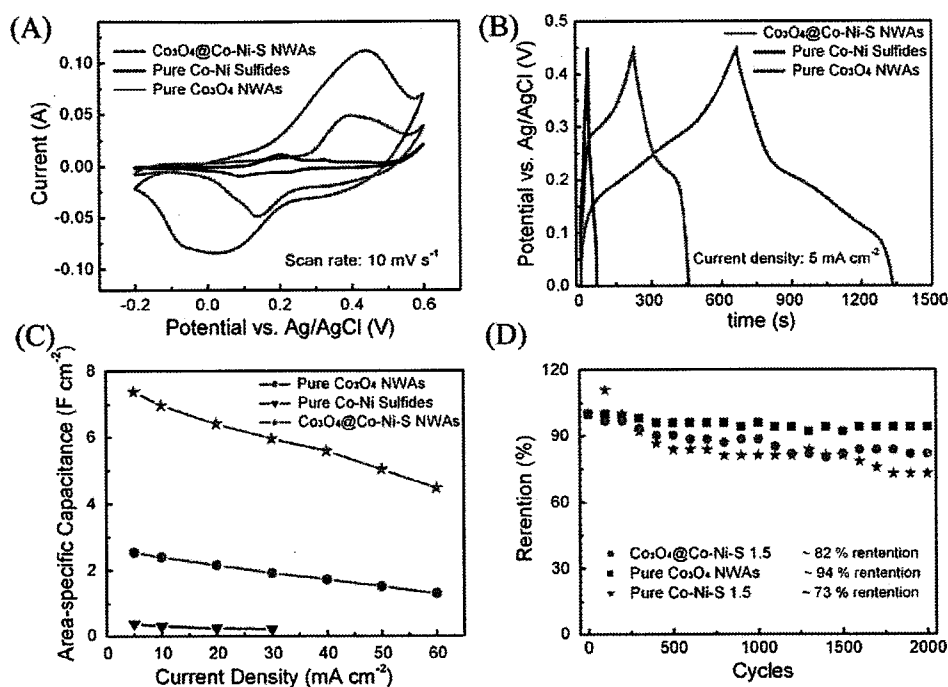


Fig. 6-9 Electrochemical performance of the pure Co_3O_4 NWAs, pure Co-Ni sulfides and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes measured in 2 M NaOH. (A) CV curves of the three electrodes at a scan rate of 10 mV s^{-1} ; (B) charge-discharge curves of the three electrodes at a current density of 5 mA cm^{-2} ; (C) ASC values of the three electrodes as a function of current densities; (D) cycling stability tests of the three electrodes.

图 6-9 Co_3O_4 纳米线阵列、 Co-Ni-S 二元硫化物以及 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs 多级结构电极材料电化学性能对比, (A)三种材料的 CV 曲线对比, (B)恒电流充放电对比、(C, D)倍率性能及循环稳定性对比。

单一的 Co-Ni-S 电沉积电极材料, 充分说明结构改性是积极有效的。

在对 Ni/Co 摩尔比例和电沉积实验条件进行优化之后, 我们在最优制备条件下对两种电极材料的电化学性能做了对比。如图 6-10(A)为样品的循环伏安曲线, 在相同的扫面速度下, 两种电极都有明显的氧化还原峰, 说明了材料具有典型的赝电容性质, 同时, 我们发现, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 核壳纳米线具有较大的 CV 曲线面积, 说明多级结构电极具有更好的电化学活性。上述结论与材料的恒电流充放电测试结果一致。非线性的充放电曲线再次证明了两种材料的赝电容性质, 并且在相同的电流密度下, 多级结构电极的充放电时间也明显增加, 说明结构改性的电极材料具有更高的比容量值。由恒电流充放电曲线我们计算了两种材料在不同

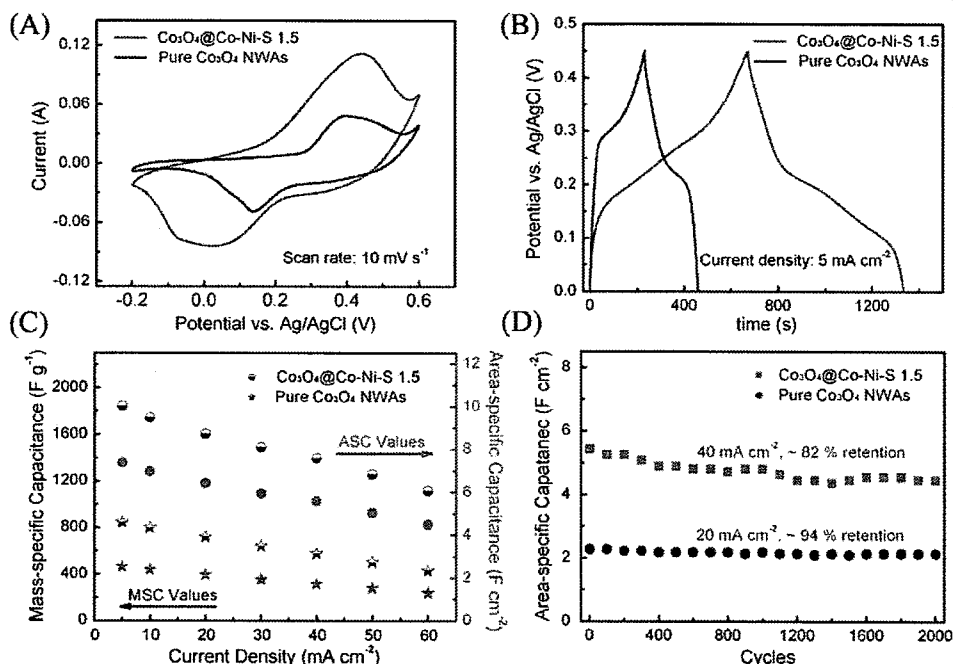


Fig. 6-10 Electrochemical behaviors of the pure Co_3O_4 NWAs and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs electrodes characterized in a standard three-electrode system. (A) CV curves of the two individual electrodes at a scan rate of 10 mV s^{-1} , (B) Charge-discharge curves of the two individual electrodes at a current density of 5 mA cm^{-2} , (C) MSC and ASC values of both the electrodes as a function of current densities, (D) The cycling stability tests of the pure Co_3O_4 NWAs and hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs.

图 6-10 Co_3O_4 纳米线阵列以及 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs 多级结构电极材料电化学性能对比, (A) 10 mV s^{-1} 扫速下 CV 曲线对比, (B) 5 mA cm^{-2} 电流密度下恒电流充放电曲线, (C) 质量比容量、面积比容量与电流密度的变化关系, (D) 循环稳定性测试

电流密度下的比容量值, 具体结果如图 6-10(C)所示。通过对比我们发现, 多级结构电极材料不仅具有更高的比容量值, 而且在整个电流密度测试范围内具有更好的倍率性能, 此外, 我们所报道的电容量值也高于文献报道的相关材料的电容量值 [201, 202, 208-211]。上述结果说明通过“水热-电沉积”两步法获得的多级结构电极材料很好的实现了我们结构改性的目的。

最后, 为了更加全面的表征所制备获得的电极材料的电容性能。我们以最优样品 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 核壳纳米线为正极, 活性碳为负极, 成功的组装了不对称超级电容器, 器件结构如图 6-11(A)所示。由两种电极材料的 CV 曲线可以预见, 整个器件的电势窗口可以增大至 1.6V。而由不同电势窗口下测试获得的电

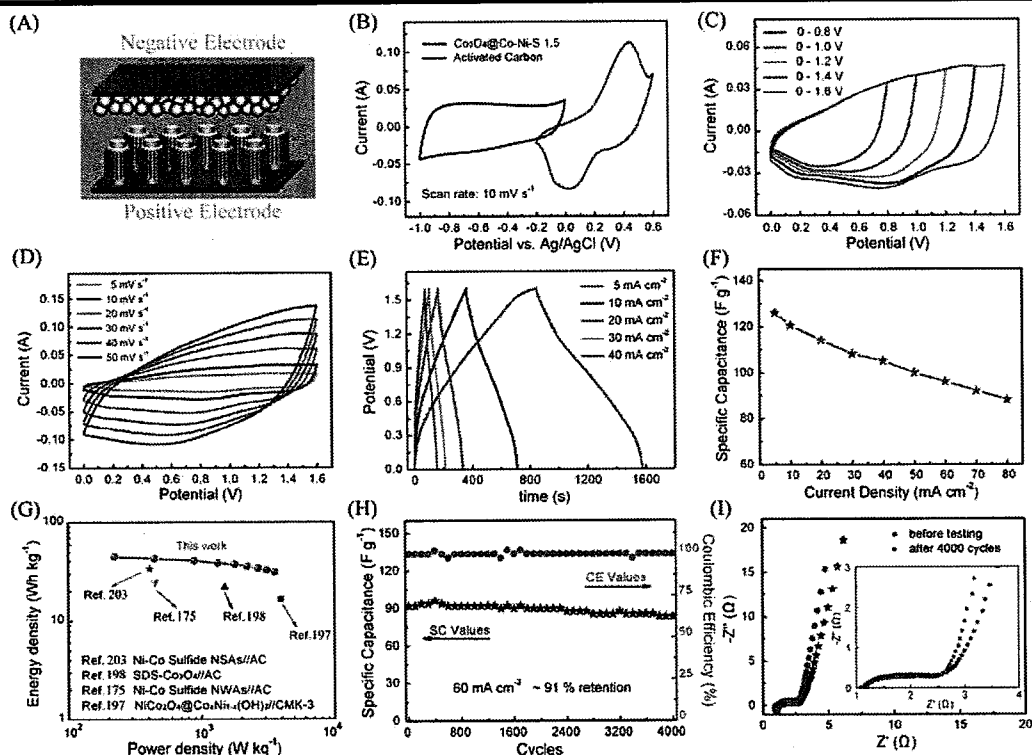


Fig. 6-11 (A) Graphic illustration of the asymmetric supercapacitor, (B) CV curves of hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs and AC at scan rate of 10 mV s^{-1} , (C, D) CV curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC asymmetric supercapacitor at different scan voltage windows and different scan rates, respectively. (E) charge-discharge curves of the as-fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC asymmetric supercapacitor at different current densities, (F) specific capacitance values of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC asymmetric supercapacitor as function of current density, (G) Ragone plot of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC asymmetric supercapacitor compared with other reported data, (H) The cycling stability and Coulombic efficiency of the $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC asymmetric supercapacitor, (F) EIS tests with the frequency from 0.01 Hz to 100 kHz. The inset shows the magnified high-frequency regions.

图 6-11 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ NWAs//AC 不对称超级电容器电化学性能。(A) 不对称电容器结构示意图, (B) 三电极体系下正负极电极材料的 CV 曲线对比, (C) 不对称超级电容器不同电势窗口下 CV 曲线, (D, E) 固定电势窗口下不对称超级电容器的 CV 曲线和恒电流充放电曲线 (1.6 V), (F, G, H) 不对称超级电容倍率性能、功率密度-能量密度图以及循环稳定性测试, (I) 循环稳定测试前后不对称电容器交流阻抗对比测试。

容器器件的 CV 曲线可知, 电势窗口的选择与单电极测试结果吻合。此外, 当选

定固定的电势窗口,不同扫速下 CV 曲线反映出样品的电容性能同时具有双电层和赝电容性质。图 6-11(E)为不同电流密度下的恒电流充放电曲线,根据在不同电流密度下所获得的充放电曲线,经计算,当电流密度为 5 mA cm^{-2} , 电容器器件的比电容值为 126 F g^{-1} , 在整个电流密度测试范围内,比电容保持率为 70%,在功率密度为 222 W kg^{-1} 和 3543.4 W kg^{-1} 时,能量密度分别为 44.8 Wh kg^{-1} 和 31.3 Wh kg^{-1} , 表现出了很好的电容性能。同时,上述能量密度也要优于文献中报道的数据,如 Ni-Co sulfide NSA//AC (33.9 Wh kg^{-1})^[203], Ni-Co sulfides NWAs//AC (25 Wh kg^{-1})^[175], $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ //AC (31.2 Wh kg^{-1})^[197] and SDS- Co_3O_4 //AC (34 Wh kg^{-1})^[198]。说明我们制备获得的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 核壳纳米线电极材料具有一定的应用价值。

6.3 本章小结

本章通过“水热-电沉积”的制备方法获得了结构改性的钴基纳米线阵列电极材料,电化学测试发现,该方法为过渡金属基赝电容电极材料结构优化提供了一个简单有效的改性途径。

1. 通过简单的两步法将钴/镍金属氧化物、硫化物两种不同类型的材料整合,拓展了过渡金属氧化物基结构改性电极材料的种类。
2. 结构整合过后的电极材料表现出了较强的协同效应,在比容量、循环稳定性等电化学性能方面具有单一活性组分所不能比拟的性能优势。
3. 以 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co-Ni-S}$ 1.5 核壳纳米线为正极,活性炭为负极所组装的不对称超级电容器表现出了较好的电化学性能。

第七章 结束语

能源短缺和环境污染是当前世界各国面临的严峻问题,有关新能源开发和利用的相关研究受到越来越多研究者的关注。作为一种新型的储能器件,超级电容器极具特点的能量存储释放方式和性能评价指标使得其在实际应用中能够与其它种类的储能器件形成良好的互补作用,因此具有潜在的商业价值。作为超级电容器最为重要的组成部分之一,电极材料性能的好坏在很大程度上决定着整个超级电容器的性能优劣。因此,针对于高活性电极材料的开发研究就显得尤为重要。本论文以水热制备为基础,将不同的辅助制备手段相结合,实现了电极材料的形貌控制制备。同时采用 XPS、XRD、SEM、TEM 和 BET 等分析手段对材料进行了形貌、成分和结构表征,并将所得多级结构材料作为超级电容器的电极材料进行了系统全面的性能测试和研究,主要研究内容和结果如下:

1. 通过“水热-电沉积”的制备方法获得了结构优化的 CoAl LDH@Ni(OH)_2 核壳纳米片电极材料。其中,当电沉积时间为 60 min 时,所得材料具有规整的多级结构形貌。同时,在最优制备条件下,多级结构电极材料表现出了优异的电容性能,与单一活性组分相比,结构复合材料具有强的协同效应,该方法为过渡金属基电容电极材料结构改性提供了一个简单有效的途径。

2. 利用简单的“碱刻蚀”方法对水热制备的 LDH 纳米片电极材料进行预处理,可以实现材料结构的进一步优化,从而达到性能改善的目的。同时,采用“二次水热”的制备方式也能够有效的构筑起核壳多级结构。测试结果表明,碱刻蚀能够有效地提高材料的电化学活性;同时,以此改性过的纳米片材料为骨架构筑的核壳多级结构材料也具有很好的电容性能。这种预处理方式对后续材料制备具有一定的指导意义。

3. 电极材料的导电性改性对于电化学性能的改善亦具有显著作用。我们以水热制备的 Co_3O_4 纳米线为研究对象,通过原位聚合的方式,采用“一步法”同时向电极材料体系中引入了 Au 和 PPy 两种具有高导电性能的活性组分,从而成功地构筑了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Au-PPy}$ 核壳纳米线电极材料,测试结果发现,该多级结构材料具有极好的电化学活性。这种简单的改性方法能够实现对过渡金属基电极材料的导电性改性,从而使所获得的金属氧化物/导电聚合物复合材料具有更为优异的电容性能。

4. 钴、镍过渡金属基硫化物是一种具有高电化学活性的电极材料，但限于制备手段匮乏，目前将钴、镍氧化物及其硫化物进行结构整合的电极材料报道较少。我们采用“水热-电沉积”的制备手段实现了两种活性材料的结构整合，且经过整合的电极材料表现出了极强的协同效应，具有单一活性组分所无法比拟的电化学性能优势，因此具有潜在的商业应用价值。该复合材料电容性能的提高主要得益于规整的多级结构的构筑和比表面积的增加。

由上述研究内容可知，对于过渡金属基电容电极材料而言，形貌的控制制备对于材料电化学性能的改善有着极为重要的作用。多级结构的构筑能够有效的减小材料团聚现象的发生，促进材料与电解液两相间的相互接触，从而提高材料的电化学活性。同时，在形貌控制制备过程中，不同种类材料间的相互复合往往能够表现出极强的协同效应，显著地克服单一材料在某一方面的性能劣势，从而使得复合材料在比容量、倍率性能和循环稳定性能等方面获得提升和改善。同时，作为多级结构材料改性的另一种有效途径，当过渡金属基材料与具有高导电性能的纳米金属颗粒、碳材料、导电聚合物等复合后，由于复合材料在导电性能方面的提高，同样能够使其电化学性能得到相应改善。然而，尽管针对 binder-free 型电极材料的研究已取得了可喜进展，但是在此类电极的开发中仍然存在着许多不足之处，需要进一步的探索研究，提供有效的解决途径。

1. 相对于质量比容量来说，电极材料的面积比容量更具有实际应用价值。然而，质量比电容与面积比电容两者之间却常常存在着相互制约。通常情况下，材料在集流体上的沉积质量决定了面积比容量的大小，而材料的有效利用率却影响着其质量比容量的高低。因此，如何在获得高电极材料沉积质量的同时，优化改进材料的有效利用率，对于解决质量比容量和面积比容量两者之间的性能冲突有着重要意义。但是，目前文献中针对此类问题的研究还不完善，相关工作依旧需要大量的探索。

2. 如前所述，针对电极材料的改性，无论是 binder-free 型电极材料，还是粉体电极材料，结构优化和导电性能的改性两者往往是独立进行的。目前，两种改性方法从不同的实验角度出发，都能够在一定程度上对过渡金属基电极材料的电化学性能进行改性。但是，能否将两种改性途径通过简单有效的方式进行统一，值得研究者们进一步探索。

3. 研究体系应从三电极体系向两电极体系扩展。对于具有实用价值的电极材料体系而言,两电极测试环境下所得材料的性能参数会更有指导意义。因此,在电极材料开发探索过程中,以两电极测试数据为主的性能表征方式值得借鉴。同时,电解液体系的拓展也是值得广泛研究和关注的。我们知道,对于超级电容器来说,能量密度和功率密度的提高不仅仅与比电容值相关,测试体系所能稳定提供的电势窗口也有明显的限制作用。开发出绿色无污染、具有宽电位窗口的电解液也同样值得关注。

4. 对于电极材料的形貌控制制备而言,采用不同的制备方法可以实现同种材料的不同形貌合成,但是针对集流体以及最优形貌的选择依旧缺乏指导性的研究工作。