

文章编号: 1671-6833(2013)03-0046-04

多孔 Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学性能研究

刘 密¹, 韩莉锋¹, 肖元化^{1,2}, 张爱勤^{1,2}, 刘少军¹, 曹永博¹, 李 峰^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 新疆大学 应用化学研究所, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 采用溶剂热法制备片状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物, 经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 即可得到多孔 Co_3O_4 纳米片. 通过场发射扫描电镜(FESEM)和透射电镜(HRTEM)观测了纳米片的形貌, 利用X射线衍射(XRD)分析了纳米片的结构, 通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试了材料的电化学电容性能. 结果表明: 多孔 Co_3O_4 纳米片厚度约为 50 nm, 孔径主要分布在 10 nm 左右; 0.5 A/g 恒流充放电情况下, 比容量高达 707 F/g , 当电流密度高达 8 A/g 时比容量依然高达 547 F/g ; 同时, 该材料循环 1 000 次后, 容量保持率为 97.4%.

关键词: 电化学电容器; Co_3O_4 ; 多孔; 纳米片

中图分类号: O614.81+2

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.012

0 引言

作为一种清洁、高效的新型储能器件, 电化学电容器(Electrochemical capacitors)因其具有功率密度高、充电时间短、充电效率高、循环寿命长、无记忆效应、免维护和工作温度范围宽等优点, 正成为新能源领域里的研究热点^[1-4].

电极材料是影响电化学电容器性能的关键. 当前, 电化学电容器电极材料主要分为: 碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物. 其中, 碳材料的低比容量与导电聚合物的低稳定性限制了其更广泛的应用^[5]. 而作为过渡金属氧化物的 Ru 和 Ir 氧化物电极材料, 具有比容量高、稳定性强和导电性好等优点^[6], 但其昂贵的价格限制了其大规模应用^[7]. 因此, 提高氧化镍、氧化钴、氧化锰等廉价过渡金属氧化物的比电容与稳定性已经成为电化学电容器研究的焦点, 其中 Co_3O_4 因其具有超高的理论容量与环境友好性, 正越来越受到大家的广泛关注^[8-10]. 然而到目前为止, 关于多孔 Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学电容器性能依然少有报道.

采用一种简单的溶剂热方法制备了片状 $(\text{CoCO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物, 再经 $400\text{ }^\circ\text{C}$

煅烧 2 h 得到多孔 Co_3O_4 纳米片, 并通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试了该多孔 Co_3O_4 纳米片所制备电极的电化学电容性能. 研究结果表明该材料在电化学电容器方面具有很好的应用潜力.

1 实验部分

1.1 多孔 Co_3O_4 纳米片的制备

将 $1.455\text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) 和 0.24 g 尿素分别加入到 20 mL 蒸馏水和 20 mL 乙二醇组成的混合溶液中, 室温条件下磁力搅拌 30 min 后, 将得到的混合溶液放入具有聚四氟乙烯内胆的高压釜中密封, 于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 16 h 后, 自然冷却至室温, 再将溶液离心, 并使用去离子水与无水乙醇各洗涤 5 次, 所得固体物经 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 所得产物即为前驱物. 最后, 将前驱物于马弗炉中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 冷却至室温, 即得到黑色的多孔 Co_3O_4 纳米片材料.

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射分析仪(X-ray Diffraction, XRD, Rigaku, D/Max-2550VB, $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$, 40 kV)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, JE-

收稿日期: 2012-11-10; 修订日期: 2012-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21071130); 河南省科技创新杰出人才基金项目(114200510012); 河南省科技攻关项目(112102210239)

通信作者: 李峰(1963-), 男, 河南信阳人, 郑州轻工业学院教授, 博士, 博士生导师, 主要从事纳米材料及微纳器件加工方面的研究, E-mail: lifeng696@yahoo.com.

OL JSM7001F, 10 kV)、高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM JEOL JEM-2100 200 kV) 等对所得材料的结构和形貌进行了表征。

1.3 电化学性能测试

将制得的多孔 Co_3O_4 纳米片与乙炔黑和聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 以质量比 80:10:10 混合后, 放入研钵中充分研磨, 并加入一定量的无水乙醇润湿后反复搅拌成糊状。将其置于超声波清洗器中超声分散一定时间, 用玻璃棒均匀地涂布到 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍上, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 后, 在 8 MPa 下压制成工作电极, 将制备好的工作电极放在 6 mol/L 的 KOH 溶液中, 浸泡 20 h。测试采用三电极体系, 制备好的膜电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。循环伏安和交流阻抗测试在 CHI660D 电化学工作站上进行。

恒电流充放电测试采用蓝电电池测试系统, 在不同电流密度下对电化学电容器进行恒流充放电测试, 通过充放电曲线可得知电容器的工作情况和电容值。电化学电容器的电容可根据下列公式计算^[2]: $C_m = I\Delta t / (\Delta V_m)$ 。(1)

2 结果与讨论

图 1 为前驱物 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 及产物 Co_3O_4 的 XRD 图谱。由图 1(a) 可知, 前驱物的衍射峰与 JCPDS-48-0083 中的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 图谱基本一致, 无明显的杂质峰存在, 表明所制备的为正交相 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ ^[12]。该前驱物经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 衍射图谱与 JCPDS-4-1467 中的 Co_3O_4 图谱完全一致^[13], 如图 1b 所示, 表明前驱物经煅烧后已经完全转变为立方尖晶石结构 Co_3O_4 。

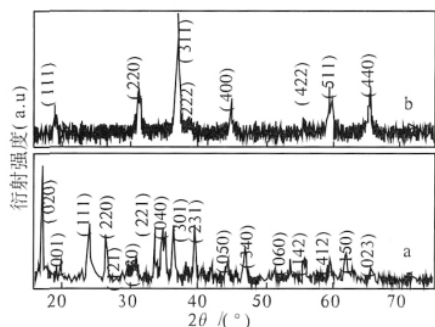


图 1 (a) 前驱物与 (b) 经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后所得产物的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ produced in solvothermal reactions and (b) Co_3O_4 powers after annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$.

图 2 中 a、b 为前驱化合物 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 照片。由图 2(a) 低倍 SEM 照片可以发现, 大量的前驱物都是以片状结构形式存在。进一步放大倍数, 则可以发现该前驱物表面光滑, 厚度约为 62.3 nm 。图 2 中 c、d 为前驱物经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后所得 Co_3O_4 的 SEM 照片。由图 2 可知, 经高温煅烧后, 所得 Co_3O_4 依然保持片状结构, 但因前驱物发生分解, 失去其中的水和碳, 导致结构发生萎缩和坍塌, 生成孔状结构^[14], 同时表面呈现粗糙形态。另外, 片的厚度也萎缩至 50.5 nm , 如图 2(d) 所示。

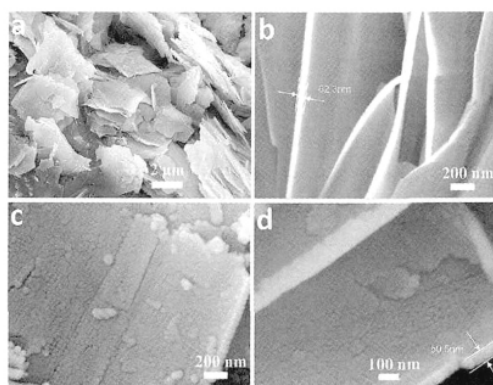
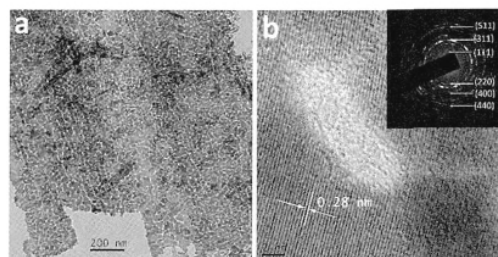


图 2 前驱物 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 与多孔 Co_3O_4 纳米片的 FESEM 图

Fig.2 FESEM images of cobalt carbonate hydroxide hydrate $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ and porous Co_3O_4 nanoplates

图 3(a) 为煅烧后多孔 Co_3O_4 纳米片的 TEM 照片, 由图可知, 该片状结构表面分布着密集的孔状结构, 孔径大小在 10 nm 左右。图 3(b) 为相应的 HRTEM 与 SAED 照片, 其测量的晶面间距为 0.28 nm , 与面心立方相 Co_3O_4 的 (220) 的面间距一致^[12]。SAED 照片表明所得的 Co_3O_4 为多晶结构。SAED 中明显的衍射环和 HRTEM 中清晰的晶格条纹说明热处理后 Co_3O_4 具有良好的结晶性。



(a) TEM (b) HRTEM

图 3 多孔 Co_3O_4 纳米片的 TEM 和 HRTEM 图
Fig.3 TEM and HRTEM images of porous Co_3O_4 nanoplates

图 4 为多孔 Co_3O_4 纳米片电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线. 由图 4 可见: 在 $-0.1 \sim 0.45 \text{ V}$ (vs. SCE) 电压范围内, Co_3O_4 电极表现出法拉第准电容的性质, 而非纯双电层电容^[9]. 另外, 该 Co_3O_4 电极材料在工作电位范围内显示出良好的电容特性, 有一对较强的氧化还原峰, 阳极峰出现在 0.31 V 附近, 对应的阴极还原峰出现在 0.15 V 附近^[15]. 同时, 随着扫描速度的增加, 峰电流急剧增大, 表明电极上发生了快速的可逆氧化还原反应.

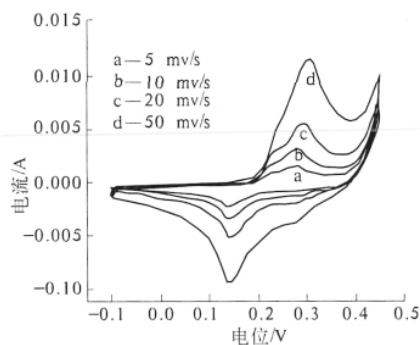


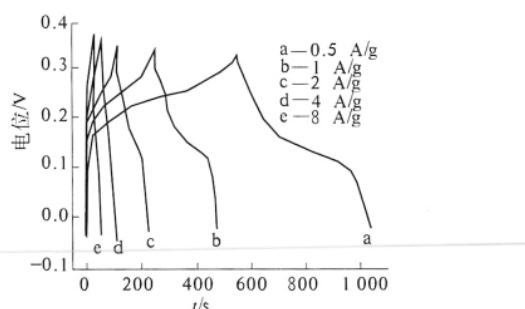
图 4 不同扫描速度下多孔 Co_3O_4 纳米片电极的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of porous Co_3O_4 nanoplate electrode at different scanning rates

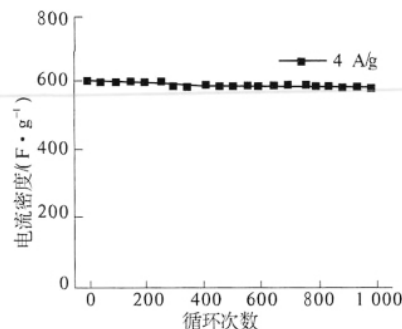
图 5(a) 为多孔 Co_3O_4 纳米片电极在 $0 \sim 0.4 \text{ V}$ 工作电位范围内, 不同电流密度下的充放电曲线. 放电曲线分为两段: 在 $0.13 \sim 0.4 \text{ V}$ 电位范围内, 电位与时间呈非线性关系, 表现为典型的赝电容行为. 电容来自电极与电解液界面间的氧化还原反应或电化学吸脱附. 而在 $-0.02 \sim 0.13 \text{ V}$ 电位范围内, 电位与时间则呈良好的线性关系, 表现出理想的双电层电容行为, 是由电解质离子在电极与电解液界面间的聚集产生. 根据公式(1)计算得到在电流密度为 $0.5, 1, 2, 4$ 和 8 A/g 情况下多孔 Co_3O_4 纳米片电极的比电容分别为 $707, 654, 611, 595, 547 \text{ F/g}$. 其电流密度 8 A/g 下的比容量相对于 0.5 A/g 电流密度下的比容量依然保持 77.3% , 表明该电极材料在大电流下具有优良的充放电性能和功率特性.

图 5(b) 为 Co_3O_4 电极在 4 A/g 恒定电流密度下放电比容量与循环次数关系图. 由图可以看出, 在经过 1000 次循环后容量保持率为 97.4% , 说明材料表现出良好循环寿命. 图 5(c) 为采用电化学阻抗谱测定了 1000 次循环前后电极阻抗的变化. 循环前后的阻抗图均表现为高频区的一个压扁的半圆弧和低频区的一条斜线. 经过 1000

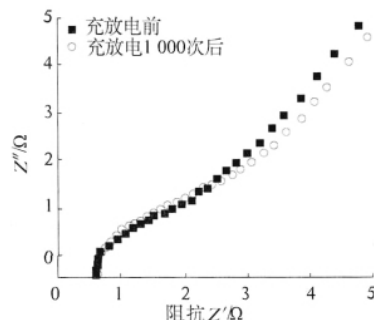
次充放电循环后, 高频区半圆的直径仅从 0.58Ω 变成 0.61Ω , 表明电极具有良好的循环稳定性.



(a) 纳米片在不同电流密度下的恒流充放电曲线图



(b) 放电比电容随循环次数的变化关系



(c) 多次充放电前后的交流阻抗图

图 5 多孔 Co_3O_4 纳米片恒流充放电情况

Fig. 5 The charge-discharge situation of the porous Co_3O_4 nanoplates

3 结论

通过简单的溶剂热反应与煅烧过程成功制备了多孔 Co_3O_4 纳米片. 该多孔 Co_3O_4 纳米片厚度约为 50 nm , 孔径主要分布在 10 nm . 电化学性能研究表明, 该材料表现出良好的电化学电容器性能. 0.5 A/g 恒流充放电情况下, 比容量高达 707 F/g . 当电流密度高达 8 A/g 时, 比容量依然高达 547 F/g . 同时该材料循环 1000 次后, 比容量保持率为 97.4% . 这可能由于该材料所具有的二维多孔结构, 拥有大的比表面积和良好的孔径分布, 使其有利于电解液的扩散和离子的传递, 增强了其电化学性能.

参考文献:

- [1] HALL P J, MIRZAEIAN M, FLETCHER S I, et al. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3 (9): 1238 – 1251.
- [2] MAI Li-qing, YANG Fan, ZHAO Yun-long, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance [J]. *Nature Communications* 2011(2): 381.
- [3] 黄建华, 赖琼钰, 宋建梅, 等. 超级电容器用无定形 V_2O_5 电容性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23 (2): 237 – 242.
- [4] 刘海晶, 夏永姚. 混合型超级电容器的研究进展 [J]. *化学进展* 2010, 23(2/3): 595 – 604.
- [5] LI Yan-hua, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, et al. Meso-macroporous Co_3O_4 electrode prepared by polystyrene spheres and carbowax templates for supercapacitors [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(3): 587 – 592.
- [6] LIU Xiao-rong, PICKUP P G. Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 410 – 416.
- [7] WEI Te-yu, CHEN Chun-hung, CHIEN H C, et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process [J]. *Advanced Materials* 2010, 22(3): 347 – 351.
- [8] GAO Yin-yi, CHEN Shu-li, CAO Dian-xue, et al. Electrochemical capacitance of Co_3O_4 nanowire arrays supported on nickel foam [J]. *Journal of Power Sources* 2010, 195(6): 1757 – 1760.
- [9] LIANG Yan-yu, SCHWAB M G, ZHI Lin-jie, et al. Direct access to metal or metal oxide nanocrystals integrated with one-dimensional nanoporous carbons for electrochemical energy storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15030 – 15037.
- [10] XIAO Yuan-hua, LIU Shao-jun, FANG Shao-ming, et al. Plum-like and octahedral Co_3O_4 single crystals on and around carbon nanotubes: large scale synthesis and formation mechanism [J]. *RSC Advances*, 2012 (2): 3496 – 3501.
- [11] WANG Yu, ZHONG Zi-yi, CHEN Yang, et al. Controllable synthesis of Co_3O_4 from nanosize to microsize with large-scale exposure of active crystal planes and their excellent rate capability in supercapacitors based on the crystal plane effect [J]. *Nano Research* 2011, 4(7): 695 – 704.
- [12] WANG Yu, ZHANG Hui-juan, WEI Jun, et al. Crystal-match guided formation of single-crystal tricobalt tetroxygen nanomesh as superior anode for electrochemical energy storage [J]. *Energy & Environmental Science* 2011, 4(5): 1845 – 1854.
- [13] ZHU Ting, CHEN Jun-song, LOU Xiong-wen. Shape-controlled synthesis of porous Co_3O_4 nanostructures for application in supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20(33): 7015 – 7020.
- [14] WANG Hua-tao, ZHANG Li, TAN Xue-hai, et al. Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized Co_3O_4 nanostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115: 17599 – 17605.

Fabrication and Electrochemical Properties of Porous Co_3O_4 Nanoplates

LIU Mi¹, HAN Li-feng¹, XIAO Yuan-hua^{1,2}, ZHANG Ai-qin^{1,2}, LIU Shao-jun¹, CAO Yong-bo¹, LI Feng^{1,2}

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 2. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Porous Co_3O_4 nanoplates prepared with a one-pot hydrothermal synthesis method were synthesized by calcining the precipitates $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ at 400 °C for 2h. That crystal structures and morphologies both of the precursors and products have been characterized with X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopic (FESEM), high-resolution transmission electron microscopic (HR-TEM). Electrochemical properties of the Co_3O_4 nanoplates were carried out using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the porous Co_3O_4 nanoplates had the thickness of about 50 nm, pore sizes about 10 nm and exhibited high specific capacitances of 707 F/g at 0.5 A/g and 547 F/g at 8 A/g. Furthermore, the specific capacitance of the materials was 97.4% after cycling for 1000 times.

Key words: electrochemical capacitor; cobalt oxide; porous; nanoplate