

液晶模板法制备 Co_3O_4 分级多孔结构薄膜和 赝电容性能研究

裴有斌, 郭绍义, 袁永锋, 杨金林, 汪 伦

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用液晶模板法制备 Co_3O_4 纳米薄膜, 用循环伏安法和恒流充放电测试方法, 表征分析其微观结构和电化学性能。结果表明: Co_3O_4 薄膜是多晶体, 呈分级多孔结构, 该结构有利于电子和离子的扩散, 可显著改善超级电容器的比电容, 增强电容保持能力, 是一种优良的超级电容器电极材料。

关键词: 超级电容器; 分级多孔结构; 液晶模板法; Co_3O_4

中图分类号: O614. 8 **文献标识码:** A

0 引 言

超级电容器具有比电容大、充放电可逆性好、循环寿命长等优点, 是一种应用前景广阔的新型储能器件。电极材料是决定超级电容器性能的关键因素之一, RuO_2 被认为是理想的超级电容器电极材料, 其比电容高达 $720 \text{ F/g}^{[1]}$, 但其昂贵的价格限制了它的大规模应用。因此, 研究人员努力寻找能够代替 RuO_2 的廉价电极材料, Co_3O_4 就是其中一种具有很好应用前景的电极材料。 Co_3O_4 比电容高, 电容保持能力强, 成本低廉。电极的赝电容特性主要取决于电极材料的电化学性能和动力学性能, 而这些性能又与电极材料的微观结构、比表面积等密切相关, 制备多孔分级结构的电极材料可望显著改进超级电容器的性能。

近年来通过溶致液晶模板法制备介孔结构薄膜是一个研究热点。溶致液晶模板法可在整个反应过程中维持物相的拓扑结构, 再结合电沉积技术可制备多孔、高比表面积的薄膜。据报道, Zhou Wenjia 等已经利用溶致液晶模板法制备出具有介孔结构的氢氧化钴、氢氧化镍薄膜, 并用于超级电容器电极材料的研究^[2]。受此启发, 本文提出了一种利用溶致

液晶模板法制备具有介孔结构的 Co_3O_4 分级结构薄膜, 实验结果表明: 制备的分级多孔 Co_3O_4 薄膜具有高比电容和高电容保持能力, 显示出优良的电化学性能。

1 实 验

1.1 Co_3O_4 薄膜的制备

Co_3O_4 薄膜通过阴极电沉积法, 在两电极电解池中 80°C 下制备。工作电极是 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 的泡沫镍, 对电极是铂片, 电解液是由质量百分比为 50% 的非离子型表面活性剂 Brij 56 ($\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$) 和质量百分比为 50% 的水溶液 (含有 $1.0 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 0.1 M NaNO_3) 组成的混合溶液。把表面活性剂 Brij 56 加热到 80°C , 将含有 $1.0 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 0.1 M NaNO_3 的水溶液逐滴加入到上面的表面活性剂中, 最后把混合物密封在反应釜中放到恒温箱中, 保持 80°C , 时间 1 h , 让混合物充分溶解, 混合均匀。电沉积在 CHI660C 电化学工作站上实施, 电流密度为 2.0 mA/cm^2 , 时间 300 s 。电沉积产物是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱物薄膜。

电沉积后, 把前驱物薄膜依次放入乙醇、丙醇和去离子水溶液中 2 d , 以去除表面活性剂和其他可溶

性物质,洗涤干燥后,再把样品放入充满氮气的石英管式炉中恒温 250°C 热处理 1 h。退火后的薄膜厚度在 950 nm 左右, Co_3O_4 薄膜在泡沫镍上的负载量为 $0.9\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

1.2 样品的结构表征和电化学测试

Co_3O_4 薄膜通过场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi S-4700)、透射电子显微镜 (TEM, JEM 200 CX 160 kV) 和 X 射线衍射仪 (XRD, Philips PC-APD, Cu K radiation) 分析物相和微结构。电化学测试在三电极体系的电解池中进行,电解液是 2 M KOH 水溶液,工作电极是 Co_3O_4 薄膜,参比电极是 Hg/HgO 电极,对电极是铂片,温度 25°C 。利用循环伏安法在 $0\sim 6\text{ V}$ 范围内以 $10\text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速度对电极进行研究。采用 LAND 系列电池测试仪进行恒电流充放电测试。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 样品的 XRD 分析

图 1 是经过热处理后的 Co_3O_4 薄膜的 XRD 图谱。除了泡沫镍基体的三个衍射峰之外,试样还在 19.1° 、 31.2° 、 36.8° 、 38.5° 、 55.7° 、 59.1° 和 65.3° 显示出一些特征衍射峰,对应于尖晶石相 Co_3O_4 的 (111), (220), (311), (222), (422), (511) 和 (440) 晶面 (JCPDS 42 (1467)), 这说明在泡沫镍上合成了 Co_3O_4 。

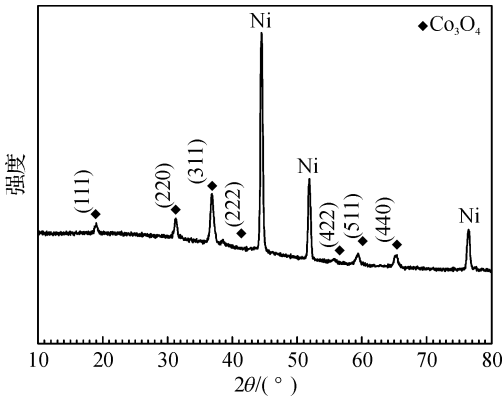


图 1 Co_3O_4 薄膜 XRD 图

2.1.2 Co_3O_4 的微结构

图 2 是 Co_3O_4 薄膜的 SEM 照片。制备的 Co_3O_4 显示出多孔网状结构,孔径 $30\sim 300\text{ nm}$,孔由厚度 $15\sim 20\text{ nm}$ 的纳米片形成,这些纳米片垂直排列在泡沫镍基体表面。这种多孔网状结构与 Zhou Wenjia 等人报道的类似^[2]。

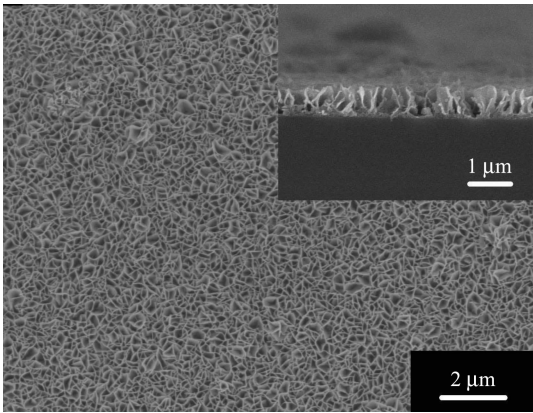


图 2 Co_3O_4 薄膜的 SEM 照片

通过透射电镜 (图 3a) 和高分辨透射电镜 (图 3b) 观察 Co_3O_4 纳米片的微结构,可见纳米片是多孔结构,由 $10\sim 50\text{ nm}$ 的纳米颗粒组成,纳米颗粒间具有直径 10 nm 左右的孔结构,使得纳米片也呈现出多孔连续网状结构。也就是说, Co_3O_4 纳米片之间和纳米片内部都呈多孔结构,所制备的 Co_3O_4 薄膜是分级多孔结构的薄膜。此外,纳米片的选区电子衍射和 Co_3O_4 标准谱 (JCPDS 42 (1467)) (图 3b 中的插图) 相吻合,这和前面的 XRD 结果一致,而衍射环则说明分级多孔 Co_3O_4 薄膜是多晶体。

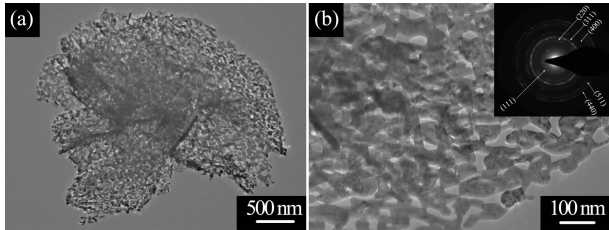


图 3 Co_3O_4 薄膜的 TEM(a) 和 HRTEM(b) 照片

2.2 电化学测试

2.2.1 循环伏安测试

分级多孔 Co_3O_4 薄膜的赝电容性能是通过循环伏安法和恒电流充放电实验来研究。图 4 是在

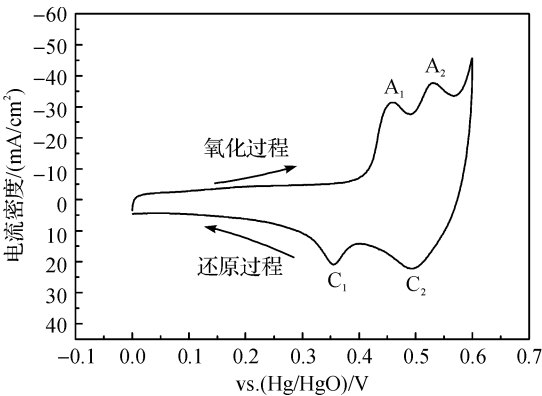
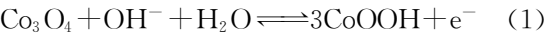


图 4 分级多孔 Co_3O_4 的循环伏安曲线

10 mV / s 的扫描速率下的循环伏安曲线,从图 4 中可以看出两组氧化还原峰,标示为 A₁/C₁ 和 A₂/C₂, 第一组氧化还原峰是 Co₃O₄ 转化为 CoOOH,可用反应下式表示^[3]:



第二组氧化还原峰是 CoOOH 和 CoO₂ 之间的可逆反应,可用反应下式表示:



2.2.2 恒流充放电测试

图 5 和图 6 是分级多孔 Co₃O₄ 薄膜在不同电流密度下的放电曲线和相应的比电容变化。充放电曲线展示的结果和循环伏安特性曲线是一致的,它们的比电容量可用下式计算:

$$C = \frac{I\Delta t}{M\Delta V} \quad (3)$$

式中 C(单位 F/g)表示比电容量, I(单位 mA)代表放电电流大小, M(单位 mg), ΔV(单位 V)和 Δt(单位 s)分别是活性物质的质量、放电过程中的电势差和放电时间。通过上式计算分级多孔 Co₃O₄ 薄膜在不同充放电电流密度下的比电容,结果如表 1 所示。

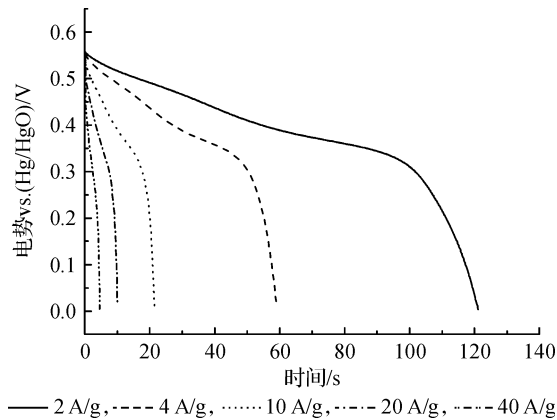


图 5 分级多孔 Co₃O₄ 在不同电流密度下的放电曲线

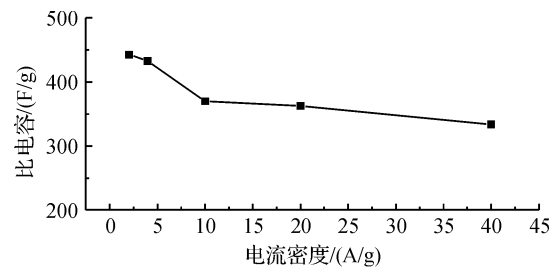


图 6 分级多孔 Co₃O₄ 在不同电流密度下的比电容

表 1 分级多孔 Co₃O₄ 在不同充放电电流密度下的比电容

比电容/(F/g)	443	433	370	363	334
充放电电流密度/(A/g)	2	4	10	20	40

从表 1 可以看出,当电流密度从 2 A/g 增加到 40 A/g, 超级电容器的电容还能保持最大值的 75%。进一步研究了在 2 A/g 的循环充放电性能, 采用分级多孔 Co₃O₄ 薄膜的超级电容器在循环 380 次后,比电容是 492 F/g。3000 次循环测试后比电容降到 464 F/g,但仍然是最大比电容量的 94.3%, 显示良好的循环稳定性,如图 7 所示。

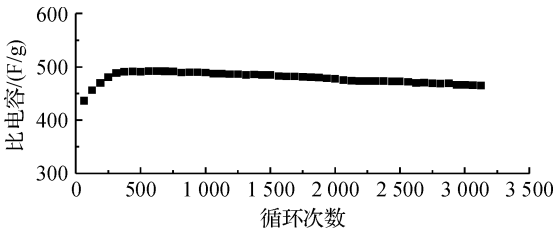


图 7 在 2 A/g 电流密度下循环次数对电容器容量的影响

采用分级多孔 Co₃O₄ 薄膜制备的超级电容器 膜电容可以与 Lee J K 等^[4]通过 CTAB 方法制得的介孔 Co₃O₄ 薄膜电容器(491 F/g)的性能相媲美,由于 ITO 基底的电导率较低,其制备的介孔 Co₃O₄ 薄膜电容器不适合高电流密度的场合。本工作制备的分级多孔 Co₃O₄ 的电容量比 Xia Xinhui 等研制的单层介孔 Co₃O₄ 薄膜电容器(358 F/g)^[5]和粉末 Co₃O₄ 材料电容器(<300 F/g)^[6]电容量都要高,但是低于 Co₃O₄ 纳米线电容器(600~746 F/g)^[3]、Ni/Co₃O₄ 复合薄膜电容器(2200 F/g)和 C/Co₃O₄ 复合材料(1066 F/g)^[7],这是由于镍和碳的介孔结构能够提供离子和电子进入膜电极材料活性表面的多孔传递网状通道,所以采用单一 Co₃O₄ 材料的电容器容量会远低于采用 Co₃O₄ 和镍、碳等复合材料的电容器。

分级多孔 Co₃O₄ 薄膜超级电容器优良的电容器性能和循环特性与薄膜分级多孔结构密切相关。分级的各种小孔有利于离子和电子在电解液和电极活性材料间传递,互相连通的孔状结构能提供较大的比表面积。这种分级多孔纳米结构可以使电解液和离子与电极材料快速亲和,促进电解液和电极材料充分接触。另外,由于纳米颗粒具有较高的比表面积,能提供更多的活性位置给离子扩散传输,尤其是高电流密度下的离子传输,因此具有较高的电极动力学性能。

3 结 论

制备了由纳米片组成的分级多孔 Co_3O_4 薄膜, 纳米片由纳米颗粒组成的多孔连续网状结构。这种分级多孔 Co_3O_4 薄膜比电容高、循环稳定性强, 是一种高性能的超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] 文建国, 周震涛, 阮湘元, 等. 金属氧化物电极材料赝电容特性研究[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(5): 55-57.
- [2] Zhou Wenjia, Zhang Jin, Xue Tong, et al. Electrodeposition of ordered mesoporous cobalt hydroxide film from lyotropic liquid crystal media for electrochemical capacitors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 905-910.
- [3] Gao Yinyi, Chen Shuli, Cao Dianxue, et al. Electrochemical capacitance of Co_3O_4 nanowire arrays supported on nickel foam [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (6): 1757-1760.

- [4] Lee J K, Kim G P, Kim K H, et al. Fabrication of mesoporous cobalt oxide (Co_3O_4) film by electrochemical method for electrochemical capacitor [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10: 3676-3679.
- [5] Xia Xinhui, Tu Jiangping, Wang Xiuli, et al. Mesoporous Co_3O_4 monolayer hollow-sphere array as electrochemical pseudocapacitor material [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 5786-5788.
- [6] Wang Guoxiu, Shen Xiaoping, Horvat J, et al. Hydrothermal synthesis and optical, magnetic, and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorods [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (11): 4357-4361.
- [7] Liang Yanyu, Schwab M G, Zhi L J, 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.

Preparation and Pseudocapacitance Performances of Hierarchically Porous Co_3O_4 Film by Lyotropic Liquid Crystalline Templates

PEI You-bin, GUO Shao-yi, YUAN Yong-feng, YANG Jin-lin, WANG Lun

(School of Machinery & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Hierarchically porous Co_3O_4 film is prepared through lyotropic liquid crystalline templates. The samples are characterized by XRD, TEM, FESEM and analyzed via cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The results indicate that the film presents a hierarchically porous structure consisting of interconnected Co_3O_4 nanoflakes, which can provide a fast electrochemical accessibility of the electrolyte and ions to the active materials. This hierarchically porous film structure is favorable for the diffusion of electrons and ions, which remarkably improves the specific capacitance, enhances cycling stability. Therefore, hierarchically porous Co_3O_4 film is a good electrode material for supercapacitor.

Key words: supercapacitor; hierarchically porous; liquid crystalline template; Co_3O_4

(责任编辑: 杨元兆)