

# 聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片自组装多孔柱阵列的制备及其赝电容性能研究

张志强,袁永锋,郭绍义,林金鑫,戎 泽

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

**摘 要:** 采用水热法结合电化学聚合技术在泡沫镍上生长聚吡咯包覆的  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱阵列。通过 XRD、FTIR 和 SEM 分析产物的组成与结构,发现产物呈现聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱阵列的复合结构。通过恒流充放电、循环伏安法研究  $\text{CoMoO}_4$  的超电容性能,在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下,包覆  $\text{CoMoO}_4$  的比电容为  $1205 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ;在  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  充放电循环 3000 次后,比电容值仍保持为初始值的 85.7%,是未包覆  $\text{CoMoO}_4$  材料的 1.6 倍,聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱阵列具有良好的赝电容特性和循环稳定性。

**关键词:**  $\text{CoMoO}_4$ ; 聚吡咯; 电化学聚合; 超级电容器

**中图分类号:** O614.81; TB331

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 01-0018-06

## 0 引 言

超级电容器是一种介于普通电容器和电池之间的储能装置,相对于传统的储能方式,超级电容器具有能量密度高、循环寿命长和安全系数高等优点。其中,过渡金属氧化物由于其自身的氧化还原特性能形成较高的赝电容,因而成为超级电容器电极材料的研究重点。在众多过渡金属氧化物中,  $\text{CoMoO}_4$  具有制备条件简单、生产成本低、环境友好等特点。但由于  $\text{CoMoO}_4$  具有棒状,纳米线阵列等不同形态,在充放电过程中因体积效应易发生粉化,从而导致倍率性能差、比电容达不到实际要求和循环稳定性不高等问题<sup>[1-4]</sup>。目前解决这些问题的方法主要是引入其他导电材料组成复合材料。Zhang 等<sup>[5]</sup>制备出  $\text{CoMoO}_4 @ \text{MnO}_2$  核壳纳米片,该结构材料在  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下循环 3000 次有 93% 的比容量得到保留。聚吡咯(PPy)材料具有优良的电化学稳定性以及较强的电荷贮存能力,是一

种理想的聚合物电极材料,聚吡咯复合其他材料能够有效改善它们的循环稳定性。Zhou 等<sup>[6]</sup>将聚吡咯与  $\text{CoO}$  复合,在  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下,2000 次循环后有 99.8% 的比容量得到保留,在  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下,比容量达到  $2223 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Chen 等<sup>[7]</sup>制备出  $\text{CoMoO}_4$  纳米棒,并将其与聚吡咯纳米粒子相互复合得到两种产物用于超级电容器电极材料,但是,  $\text{CoMoO}_4$  纳米棒的比电容远远低于  $\text{CoMoO}_4$  的理论容量,复合产物容量只有  $230 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Chen 等<sup>[8-9]</sup>在碳布上制备出  $\text{CoMoO}_4$  纳米线阵列与聚吡咯的复合产物,并分别用于锂离子电池和超级电容器的电极材料,结果表明  $\text{CoMoO}_4$  纳米线阵列的主要缺点是比电容较低和倍率性能差。因此,如何改善  $\text{CoMoO}_4$  的倍率性能、比电容和循环稳定性是现在研究的重点。本文采用水热法制备出  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装成多孔柱阵列,并直接生长在泡沫镍上,该材料表现出优良的倍率性能和较高的比电容,然后再利用电化学聚合技术使聚吡咯包覆于

收稿日期: 2016-03-16 网络出版日期: 2016-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51302247)

作者简介: 张志强 (1992-),男,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事超级电容器电极材料方面的研究。

通信作者: 郭绍义, E-mail: syiguo@zstu.edu.cn

$\text{CoMoO}_4$  柱阵列表面,改善循环的稳定性,最后系统地研究这一包覆材料的微结构和电化学性能,以及聚吡咯包覆层对  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱阵列赝电容性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

硝酸钴(AR,上海华精生物高科技有限公司),钼酸钠(AR,合肥科华精细化工研究所),吡咯( $\geq 99.0\%$ ,阿拉丁试剂(上海)有限公司), $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (AR,国药集团化学试剂有限公司),乙醇(AR,杭州龙山精细化工有限公司),泡沫镍( $\geq 96.0\%$ ,上海伟帝金属材料有限公司)。

### 1.2 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片自组装多孔柱阵列的制备

采用水热法制备  $\text{CoMoO}_4$  孔柱阵列材料,将 4 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4 mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  与 80 mL 去离子水混合,溶解完全后,将溶液转移至 100 mL 反应釜,再将清洗干净的泡沫镍( $2 \times 2$  cm)置于水热反应溶液中,然后将反应釜密封移入恒温箱,150℃ 条件下反应 7 h,随后冷却至室温,将反应产物取出后洗涤数次,经烘箱干燥后,再经 350℃ 热处理 2 h 获得产物。

### 1.3 聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的制备

采用基于循环伏安法的电化学聚合技术将聚吡咯包覆于  $\text{CoMoO}_4$  孔柱阵列材料表面。循环伏安法的电位窗口  $-0.1 \sim 1.2$  V,扫描速率  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,循环扫描 6 次得到产物。其中,电化学工作站选用 PARSTAT(AMTPAR2273),采用 3 电极体系,工作电极为生长在泡沫镍上的  $\text{CoMoO}_4$ ,参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgO}(\text{SCE})$  电极,对电极为铂片。电解液是 0.1 M 吡咯和 0.2 M  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (SDBS)溶解于 80 mL 去离子水形成的溶液。

### 1.4 聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的结构表征和电化学测试

使用 FESEM(Ultra 55)、XRD(DX-2700)以及 FTIR(Tensor 27)表征产物的微观形貌和结构组成。采用三电极体系进行恒流充放电、循环伏安和交流阻抗等电化学测试,工作电极是泡沫镍上的聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱阵列,参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgO}(\text{SCE})$  电极,对电极为铂片,电解液为 2 M KOH 水溶液。LAND(CT-3800

W)充放电仪进行恒流充放电,电流密度分别为 100、200、400、600  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,电压范围是  $0 \sim 0.4$  V。PARSTAT 电化学工作站进行循环伏安及交流阻抗测试,循环伏安的扫描电位范围为  $0 \sim 0.5$  V,扫描速率分别是 5、10、20、50  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。交流阻抗测试频率范围为  $0.1 \sim 10^5$  Hz,交流振幅是 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 结构表征

采用 XRD 对制备的最终产物进行物相分析,由于活性物质在泡沫镍上的负载量较少,导致 XRD 图谱基本是泡沫镍的特征峰。为了去除基底泡沫镍的影响,采用超声波清洗法将聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  从基底上分离下来获得复合材料粉末,再将粉末用于 XRD 分析,结果如图 1 所示。产物的 XRD 谱的衍射峰基本与尖晶石相  $\text{CoMoO}_4$  的标准峰相吻合,未发现其他物质的衍射峰。 $18.91^\circ$ ,  $23.24^\circ$ ,  $25.69^\circ$ ,  $36.64^\circ$ ,  $40.08^\circ$ ,  $42.78^\circ$  的衍射峰,分别对应于  $\text{CoMoO}_4$  的  $(-201)$ ,  $(021)$ ,  $(002)$ ,  $(-132)$ ,  $(400)$ ,  $(041)$  晶面(JCPDS No. 25-1434),  $13.20^\circ$ ,  $28.40^\circ$ ,  $33.70^\circ$ ,  $46.31^\circ$  和  $54.55^\circ$ , 分别对应于  $\text{CoMoO}_4$  的  $(001)$ ,  $(-311)$ ,  $(-222)$ ,  $(133)$  和  $(510)$  晶面(JCPDS No. 21-0868)。由于采用电化学聚合法制备的杂环高分子聚合物聚吡咯不具有规则的晶体结构,XRD 图谱没有显示聚吡咯的存在<sup>[10-15]</sup>。因此,FTIR 被用于进一步分析产物的物相。

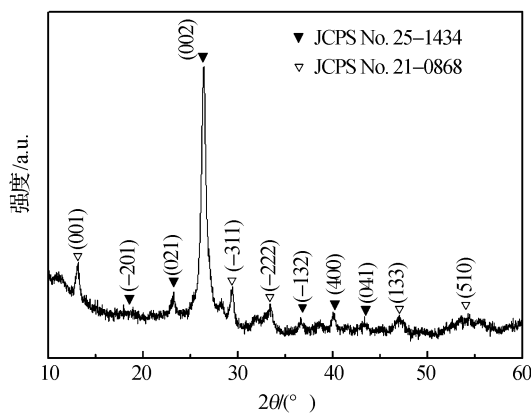


图 1 聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  的 XRD 谱

图 2 为产物的 FTIR 谱图。图 2 中,  $747 \text{ cm}^{-1}$  和  $923 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别对应于 C—H 和 C—C 吡咯环平面外的变形振动,  $995 \text{ cm}^{-1}$  揭示了 C—H 和 N—H 的吡咯环同平面变形振动,  $1201 \text{ cm}^{-1}$  对应于

$\text{NH}_2^+$  基团在聚吡咯链上的振动,  $1125\text{ cm}^{-1}$  揭示了吡咯环的振动,  $1287\text{ cm}^{-1}$  和  $1389\text{ cm}^{-1}$  分别对应于  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动,  $1493\text{ cm}^{-1}$  和  $1664\text{ cm}^{-1}$  表明了  $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}-\text{C}$  的伸缩振动<sup>[14-16]</sup>。这些数据表明制备的样品中含有聚吡咯材料。二元金属氧化物  $\text{CoMoO}_4$  不能产生明显的红外吸收谱, 所以 FTIR 图谱不能反映  $\text{CoMoO}_4$  的存在<sup>[7]</sup>。结合 XRD 和 FTIR 分析, 可以说明得到的产物是由  $\text{CoMoO}_4$  和聚吡咯组成的。

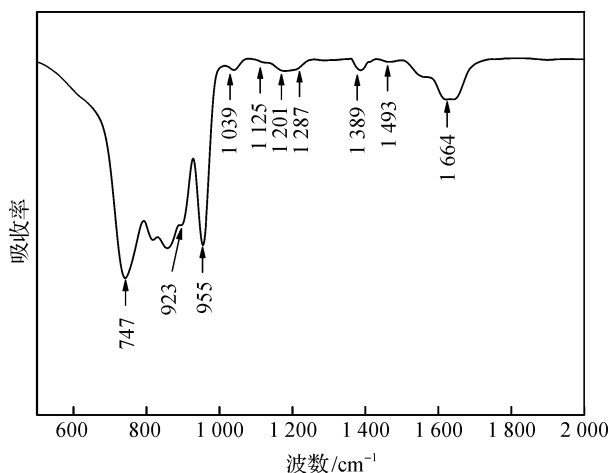


图2 聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  的 FTIR 谱

采用 SEM 对产物进行形貌表征。图 3(a) 可以发现泡沫镍表面生长的  $\text{CoMoO}_4$  呈现出阵列形态, 阵列由  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装多孔柱结构形成, 多孔柱阵列的高度为  $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。图 3(b) 是  $\text{CoMoO}_4$  纳米片自组装成多孔柱的高倍放大图片, 可以看出纳米片的厚度仅为  $5\sim 10\text{ nm}$ , 这种片状结构相对于棒状的  $\text{CoMoO}_4$ , 提高了活性物质与电解液的有效接触面积, 更有利于离子向更深层的嵌入和脱出, 可以大幅提高  $\text{CoMoO}_4$  的比电容。图 3(c) 是聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  的 SEM 照片,  $\text{CoMoO}_4$  上包覆了聚吡咯使原本尖锐的纳米片边缘钝化,  $\text{CoMoO}_4$  柱间和纳米片间的空隙减小但不会消失, 这种空隙的存在有利于电解液通过, 并且有利于缓解充放电过程中因体积效应而造成的材料粉化问题。图 3(d) 是聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  在  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下 3000 个循环后的 SEM 照片, 可以看出  $\text{CoMoO}_4$  阵列有一定的破损但整体孔柱形态依然存在, 相比于  $\text{CoMoO}_4$  纳米棒和纳米线显示出良好的结构稳定性。

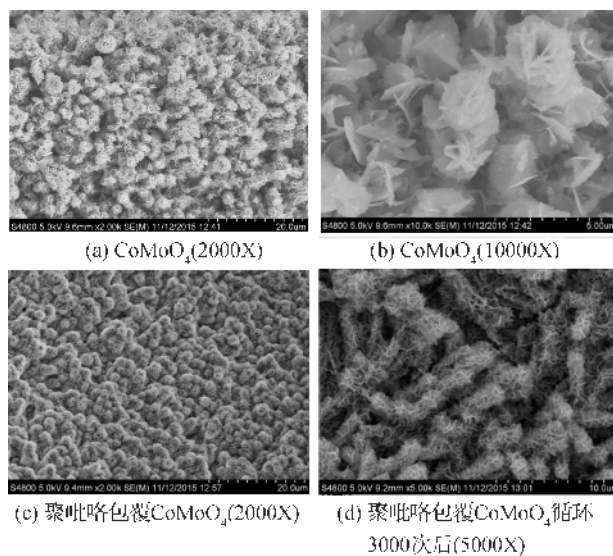


图3 聚吡咯未包覆及包覆  $\text{CoMoO}_4$  的 SEM 照片

## 2.2 聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的电化学性能测试

图 4 是聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  分别在  $5, 10, 20, 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速率下的循环伏安曲线。每一条曲线都可以清楚的看到两个明显的氧化还原峰, 说明复合材料发生了可逆的法拉第赝电容反应, 这个法拉第赝电容反应是  $\text{CoMoO}_4$  比电容的主要来源。在  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率条件下, 出现了典型赝电容反应的氧化还原峰, 说明包覆了聚吡咯的  $\text{CoMoO}_4$  产生的电荷可以及时传递, 表现出优秀的赝电容特性。具体的氧化还原过程可以描述如下<sup>[4, 15]</sup>:

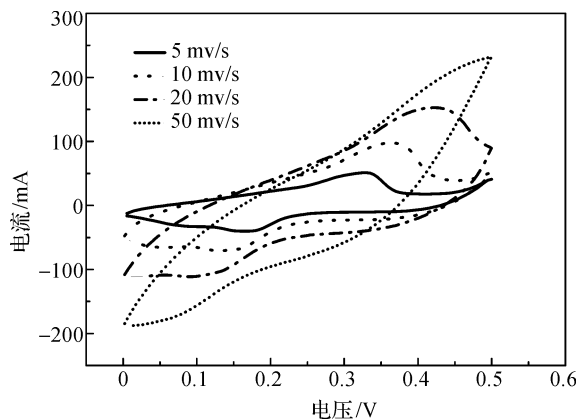
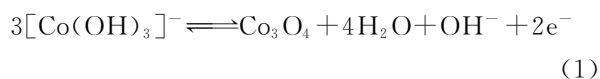


图4 聚吡咯包覆  $\text{CoMoO}_4$  的循环伏安曲线

图 5 为 CoMoO<sub>4</sub> 及聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在 10 mV · s<sup>-1</sup> 扫描速率下的循环伏安曲线的比较。CoMoO<sub>4</sub> 包覆聚吡咯后,它的循环伏安曲线的面积明显大于未包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的,说明聚吡咯包覆在 CoMoO<sub>4</sub> 上使得赝电容性能有了很大的提高。聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在氧化还原过程出现了两个附峰(在 0.1 V 和 0.45 V),揭示了在氧化反应中,聚吡咯被阴离子 p<sup>-</sup> 型掺杂;在还原反应过程中,它又被阳离子 n 型掺杂<sup>[7]</sup>,与 CoMoO<sub>4</sub> 的循环伏安曲线相比,聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的氧化还原峰向低电压方向漂移,原因是包覆聚吡咯使得 CoMoO<sub>4</sub> 纳米片内的结构更加紧密,聚吡咯在氧化还原反应中的参与,提升了 CoMoO<sub>4</sub> 的赝电容性。

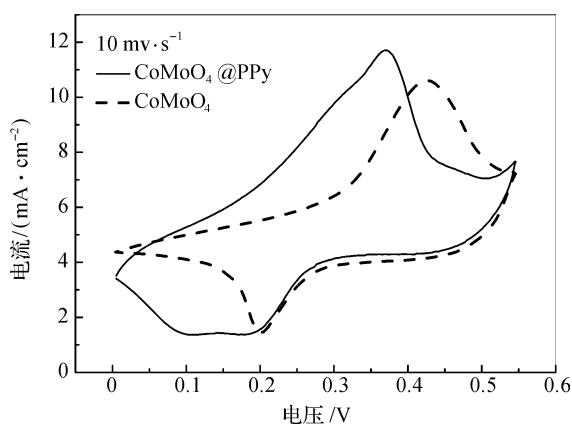


图 5 CoMoO<sub>4</sub> 和聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在 10 mV · s<sup>-1</sup> 扫描速率下的循环伏安曲线

图 6 为聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的放电曲线。放电曲线显示出明显的平台,这种非线性的曲线轮廓证实了聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 拥有优异的赝电容特性,实际比电容根据放电曲线可用下式计算:

$$C = \frac{I \Delta t}{M \Delta V} \quad (4)$$

式中:  $C$  为比电容量,  $F \cdot g^{-1}$ ;  $I$  为放电电流,  $mA$ ;  $M$  为活性物质的质量,  $mg$ ;  $\Delta t$  为放电时间,  $s$ ;  $\Delta V$  为放电过程中的电势,  $V$ 。

聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 不同充放电电流密度下的比容量的计算结果见表 1。可以看到,电流密度从 100 mA · g<sup>-1</sup> 增大到 600 mA · g<sup>-1</sup> 的时候,聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的比电容从 1205 F · g<sup>-1</sup> 降到 1082 F · g<sup>-1</sup>, 仍然能保持为初始值的 89%。说明聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在大电流充放电情况下仍然具有良好的赝电容性能,有一定的实际应用价值。

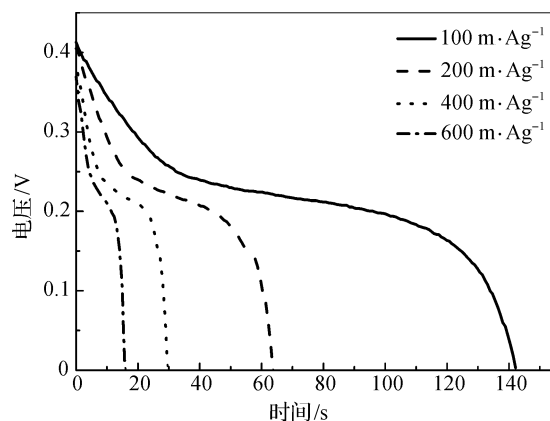


图 6 聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的放电曲线

表 1 聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在不同电流密度下的比电容量

比电容/(F · g <sup>-1</sup> )	1205	1154	1117	1082
放电电流密度/(mA · g <sup>-1</sup> )	100	200	400	600

图 7 为 CoMoO<sub>4</sub> 及聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 在 200 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下的循环性能曲线。聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 第 1 个循环的比容量为 1195 F · g<sup>-1</sup>, 前 500 个循环比容量快速减小到 1097 F · g<sup>-1</sup>, 随后缓慢下降, 至 3000 个循环时比容量是 1024 F · g<sup>-1</sup>, 衰减率为 14.3%。未包覆的 CoMoO<sub>4</sub> 在第 1 个循环的比容量为 1173 F · g<sup>-1</sup>, 比容量在前 500 次循环中快速衰减到 800 F · g<sup>-1</sup>, 在随后的循环缓慢下降, 至 3000 个循环时只剩下 610 F · g<sup>-1</sup> 的比容量得到保留, 衰减率在 48% 以上。循环充放电实验表明聚吡咯的包覆能够显著改善 CoMoO<sub>4</sub> 的放电比容量和循环稳定性, 原因是化学性质稳定的聚吡咯包覆, 提高 CoMoO<sub>4</sub> 在充放电过程中的结构稳定性, 减小了离子和电子迁移带来的材料粉化。

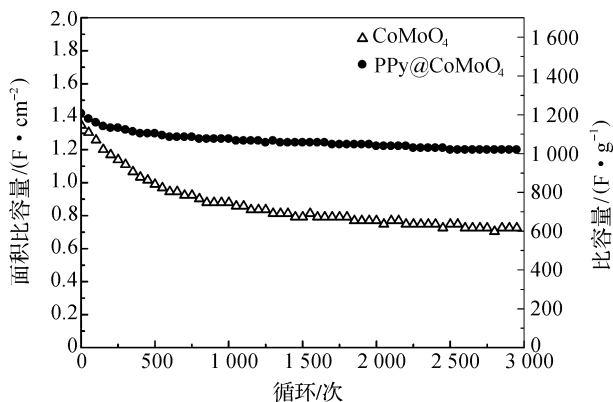


图 7 CoMoO<sub>4</sub> 及聚吡咯包覆 CoMoO<sub>4</sub> 的循环性能曲线



图8为 $\text{CoMoO}_4$ 及聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的电化学阻抗谱和拟合等效电路图。通过对拟合等效电路的阻抗值分析发现, $\text{CoMoO}_4$ 的 $R_s$ 值为 $1.983\text{ Ohm} \cdot \text{S}^2$ ,包覆聚吡咯的 $\text{CoMoO}_4$   $R_s$ 值减小到 $1.335\text{ Ohm} \cdot \text{S}^2$ ,这是由于聚吡咯的紧密包裹使得电极内部之间传递离子和电子的性能增强,阻力更小。在高频区的半圆形曲线,聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的半圆直径大于 $\text{CoMoO}_4$ 的半圆直径,分析拟合等效电路可知, $\text{CoMoO}_4$ 的 $R_t$ 值为 $1.206\text{ Ohm} \cdot \text{S}^2$ ,包覆聚吡咯的 $\text{CoMoO}_4$   $R_t$ 值为 $1.670\text{ Ohm} \cdot \text{S}^2$ ,说明复合材料的电极/电解液界面的阻抗更大,其原因是由于聚吡咯的包覆使得 $\text{CoMoO}_4$ 和电解液之间的离子交换变的相对困难。在低频区,聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 阻抗谱的直线斜率大于 $\text{CoMoO}_4$ 的并靠近 $45^\circ$ ,原因是聚吡咯的包覆使得 $\text{CoMoO}_4$ 孔柱阵列表面空隙变小,离子扩散过程更加接近于平面扩散过程,呈现出Warburg阻抗。

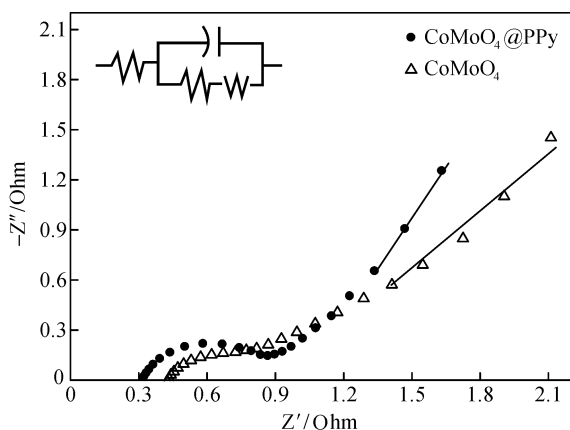


图8  $\text{CoMoO}_4$ 及聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 的电化学阻抗谱图

### 3 结 论

采用水热法结合电化学聚合技术在泡沫镍上生长被聚吡咯包覆的 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片自组装多孔柱阵列。聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片自组装多孔柱阵列表现出高的比电容,在充放电过程中的结构更加稳定,减少了离子和电子迁移带来的 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片粉化,使得 $\text{CoMoO}_4$ 纳米片的比电容和循环稳定性得到显著改善。在电流密度为 $200\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下,聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 孔柱阵列比电容为 $1195\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,高于 $\text{CoMoO}_4$ 的 $1173\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,充放电循环3000次后,聚吡咯包覆 $\text{CoMoO}_4$ 孔柱阵列的比电容( $1024\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ )仍保持初始值的85.7%,而 $\text{CoMoO}_4$ 仅剩余52%。因此,聚吡咯包覆

$\text{CoMoO}_4$ 纳米片自组装多孔柱阵列材料具有良好赝电容性能和循环稳定性,在超级电容器电极材料中有实际的应用前景。

### 参考文献:

- [1] GANESH K V, KARTHIKEYAN K, SIVAPRAKASAM, et al. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of  $\text{CoMoO}_4$  nanostructures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 5186-5193.
- [2] GUO D, ZHANG H, YU X Z, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of  $\text{CoMoO}_4$  nanoplate arrays as supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2013, 24(1): 7247-7254.
- [3] YUAN Y F, LIN J X, ZHANG Z Q, et al. Cobalt molybdate nanoflake-assembling porous pillar array for high performance pseudocapacitor [J]. Materials Letters, 2016, 164: 260-26.
- [4] XU K B, CHAO J, LI W Y.  $\text{CoMoO}_4$  center dot  $0.9\text{H}_2\text{O}$  nanorods grown on reduced graphene oxide as advanced electrochemical pseudocapacitor materials[J]. RSC Advances, 2014, 65(4): 34307-34314.
- [5] ZHANG Z Q, BAO F X, ZHANG Y G, et al. Formation of hierarchical  $\text{CoMoO}_4$  @  $\text{MnO}_2$  core-shell nanosheet arrays on nickel foam with markedly enhanced pseudocapacitive properties [J]. Journal of Power Sources, 2015, 296: 162-168.
- [6] ZHOU C, ZHANG Y W, LI Y Y. Construction of high-capacitance 3D  $\text{CoO}$ @Polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor [J]. Nano Lett, 2013, 13: 2078-2085.
- [7] CHEN Y, KANG G Y, XU H, et al. Two composites based on  $\text{CoMoO}_4$  nanorods and PPY nanoparticles: Fabrication, structure and electrochemical properties [J]. Synthetic Metals, 2016, 215: 50-55.
- [8] CHEN Y P, LIU B R, JIANG W, et al. Coaxial three-dimensional  $\text{CoMoO}_4$  nanowire arrays with conductive coating on carbon cloth for high-performance lithium ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 132-138.
- [9] CHEN Y P, LIU B R, LIU Q, et al. Coaxial  $\text{CoMoO}_4$  nanowire arrays with chemically integrated conductive coating for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. Nanoscale, 2015, 7: 15159-15167.
- [10] JIANG H H, ZHAO L C, GAI L G, et al. Conjugation of methotrexate onto dedoped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PPy nanospheres to produce magnetic targeting drug with controlled drug release and targeting specificity for

- HeLa cell[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 207:18-25.
- [11] BASKER S, MEYRICK D, RAMAKRISHANA K S, et al. Facile and large scale combustion synthesis of  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ : Mimics the redox behavior of a battery in aqueous hybrid device [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253:502-507.
- [12] RAMYA R and MANICKAM M. Fabrication of ultrathin  $\text{CoMoO}_4$  nanosheets modified with chitosan and their improved performance in energy storage device[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44:6158-6168.
- [13] XU J, WANG D X, YUAN Y, et al. Preparation of polypyrrole sensitized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays hybrids for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167:119-125.
- [14] XU J, WANG D X, YUAN Y, et al. Polypyrrole/reduced graphene oxide coated fabric electrodes for supercapacitor application [J]. *Organic Electronics*, 2015, 24:153-159.
- [15] MA X J, KONG L B, ZHANG W B, et al. Facile fabrication and perfect cycle stability of 3D  $\text{NiO} @ \text{CoMoO}_4$  nanocomposite on Ni foam for supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2014, 34(4):17884-17890.
- [16] YANG L F, SHI Z, YANG W H. Polypyrrole directly bonded to air-plasma activated carbon nanotube as electrode materials for high-performance supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153:76-82.

## Preparation and Pseudocapacitance Performance of $\text{CoMoO}_4$ Nanoflake-Assembling Porous Pillar Array Coated by Polypyrrole

ZHANG Zhiqiang, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, LIN Jingxin, RONG Ze

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

**Abstract:** Hydrothermal method and electrochemical polymerization technique were used to prepare  $\text{CoMoO}_4$  nanoflake-assembling porous pillar array coated by Polypyrrole in the nickel foam. Composition and structure of the product were analyzed by XRD, FTIR and SEM. The product shows the composite structure that  $\text{CoMoO}_4$  nanoflake-assembling porous pillar array was coated with Polypyrrole film. To investigate the supercapacitance performance of the product by galvanostatic charging-discharging and cyclic voltammetry, the specific capacitance of  $\text{CoMoO}_4$  coated by polypyrrole was  $1205 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at the current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ . The specific capacitance remained 85.7% of the initial value after 3000 charging-discharging cycles at the current density of  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was 1.6 times more than non-coated  $\text{CoMoO}_4$ . Therefore,  $\text{CoMoO}_4$  coated by polypyrrole has good faradaic pseudocapacitance property and excellent cycling stability.

**Key words:**  $\text{CoMoO}_4$ ; polypyrrole; electrochemical synthesis; supercapacitor

(责任编辑:唐志荣)