

C 包覆 CoMoO_4 复合纳米片阵列材料的 制备和赝电容性能的研究

戎 泽,袁永锋,郭绍义,林金鑫,张志强

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要:采用两步水热法,结合高温煅烧工艺,制备了直接生长在泡沫 Ni 基底上的 C 包覆 CoMoO_4 复合纳米片阵列材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和场发射扫描电子显微镜(SEM)分析 C 包覆 CoMoO_4 的结构特征,结果表明 C 成功包覆在多孔交联 CoMoO_4 纳米片的表面。通过循环伏安法和恒流充放电法分析 C 包覆 CoMoO_4 的电化学性能,发现 C 包覆显著提高 CoMoO_4 的比电容和循环性能。在 1 A/g 的电流密度下循环 2000 次,最高比电容达 1864.79 F/g ,比电容保持率 86.65% 。比电容和循环性能的改善是由于碳包覆提高了 CoMoO_4 电导率和结构稳定性,促进了赝电容反应。

关键词:超级电容器; CoMoO_4 ;碳包覆;复合纳米片阵列

中图分类号: O614.81; TB331

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 03-0343-05

0 引 言

超级电容器是一种介于传统电容器和二次电池之间的新型能量储存装置,具有循环寿命长、功率密度高、生产成本低、环境友好等特点^[1]。超级电容器通常分为双电层电容和赝电容两种。以过渡金属氧化物为电极材料的赝电容由于发生了氧化还原反应,具有比以碳为电极材料的双电层电容更高的比容量,是超级电容器的研究热点^[2]。然而金属氧化物存在电导率低、结构不稳定等缺点,使高性能赝电容的发展和运用停滞不前^[3-7]。

最近,许多研究者将目光投向了二元过渡金属氧化物,因为它们具有更高的电导率和电化学活性,例如 NiCo_2O_4 ^[8]、 CoMoO_4 ^[9] 和 NiMoO_4 ^[10] 等,其中 CoMoO_4 的性能尤为突出。本文课题组早期制备了 CoMoO_4 多孔纳米片柱状阵列材料,在电流密度 4 mA/cm^2 下表现出 1.92 F/cm^2 的比电容^[11]。针对 CoMoO_4 电导率较低的不足,对 CoMoO_4 进行复合化研究也开展了很多工作,例如 Zhang 等^[12] 制备

$\text{CoMoO}_4/\text{MnO}_2$ 复合物作为超级电容器电极材料,在电流密度 3 mA/cm^2 下表现出 2159.4 F/g 的比电容。通过导电聚合物包覆 CoMoO_4 的方法也可以得到高性能超电容材料,例如 Chen 等^[13] 制备聚吡咯包覆 CoMoO_4 纳米片自组装多孔柱阵列,在电流密度 100 mA/g 下表现出 1205 F/g 的比电容。

制备有序的、高比表面积的纳米结构电极材料有利于改善材料的电化学性能^[14]。本文使用两步水热法以及高温煅烧工艺,制备了具有 3D 交联网状结构的 C 包覆 CoMoO_4 复合纳米片阵列,直接生长在泡沫镍基底上,并通过相关电化学试验测试其性能。

1 实验部分

1.1 CoMoO_4 纳米片阵列的制备

采用水热法制备 CoMoO_4 纳米片阵列,将 $0.87 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于 60 mL 去离子水,再将 $0.72 \text{ g Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入溶液中,溶解完

全,将溶液转移入 100 mL 特氟龙内衬的反应釜中,把清洗干净的泡沫 Ni(2cm×2 cm)置于反应釜中并将反应釜密封移入恒温箱,于 120 ℃下反应 5 h,随后冷却至室温,将泡沫 Ni 取出并用乙醇和去离子水交替清洗数次,60 ℃下干燥 12 h。

1.2 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列的制备

采用水热与高温煅烧法制备 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列,将 1.18 g 葡萄糖完全溶解于 60 mL 去离子水中,并将溶液转移至 100 mL 特氟龙内衬的反应釜,将生长了 CoMoO₄ 前驱体的泡沫镍置于反应釜中,放入 120 ℃恒温箱中反应 5 h,冷却至室温,将泡沫 Ni 取出并用去离子水超声清洗 1 min,60 ℃下干燥 12 h。随后,将干燥后的泡沫 Ni 置于氩气 (Ar) 氛围的石英管式炉中于 400 ℃下(升温速率为 5 ℃/min)煅烧处理 5 h,待自然冷却至室温后,取出泡沫 Ni,干燥。

1.3 样品的结构表征

使用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700)、场发射扫描电子显微镜(FESEM/EDS,Hitachi S-4800)表征产物的晶体结构和微观形貌。

1.4 样品的电化学测试

使用三电极体系进行电化学测试,C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列作为工作电极,甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极,2 M KOH 水溶液为电解液,测试温度 25℃。在普林斯顿电化学工作站(PARSTAT2273)和 NEWARE 电池测试仪(CT-3800W)上进行测试。循环伏安的测试条件:扫描电位窗口 0~0.6 V,扫描速率 5 mV/s。恒流充放电测试条件:工作电压 0~0.45 V,电流密度分别为 1、2、4、6 和 8 A/g。比电容计算公式:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta U} \quad (1)$$

其中: C 为比电容量,F/g; I 为放电电流,A; m 为活性物质的质量,g; Δt 为放电时间,s; ΔU 为放电电势差,V。

2 结果与分析

2.1 样品的结构表征

使用超声波清洗仪将泡沫 Ni 上生长的活性材料震落分离,清洗干燥后获得粉末样品,对其进行 XRD 物相分析,结果如图 1 所示。XRD 图谱中位于 23.3°、25.5°、26.5°、27.2°、28.4°、33.7°、36.6°、38.9°、40.2°、47.2°和 53.6°处的特征衍射峰与 β -

CoMoO₄ 的标准衍射图谱(JCPDF 卡号 21-0868)一致,分别对应 β -CoMoO₄ 的 (021)、(201)、(002)、(-112)、(-311)、(-222)、(400)、(040)、(003)、(222)、(-422)和(-532)晶面;位于 26.6°、43.5°和 54.8°处的特征衍射峰与 C 的标准衍射图谱(JCPDF 卡号 75-2078)一致,对应 C 的(111)、(010)和(222)晶面,说明泡沫镍上生长的材料是 CoMoO₄ 与 C 的复合物。CoMoO₄ 是 Co(NO₃)₂ 和 Na₂MoO₄ 水热反应的产物,C 是葡萄糖热分解的产物。XRD 图谱没有出现其他明显杂峰,说明了合成反应的彻底性及复合材料的高纯度。

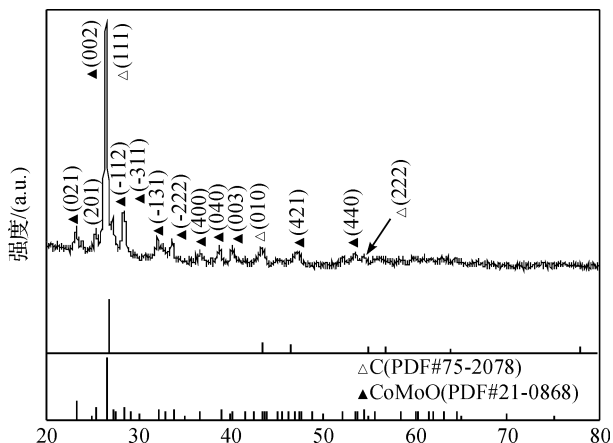


图1 C 包覆 CoMoO₄ 的 XRD 图谱

通过 EDS 进一步分析合成材料的化学组成(图 2)。EDS 谱图证实了合成材料是由 Co、Mo、O、C 组成(Ni 元素来源于泡沫 Ni 基底)。Co、Mo、O、C 的原子百分比含量分别为 6.49%、4.14%、18.56% 和 20.51%,Co、Mo、O 的原子比约为 1:1:4,很好吻合了 CoMoO₄ 的分子式,进一步说明了 CoMoO₄ 的水热法合成的成功。没有多余的 O 存在,说明了葡萄糖热分解碳的彻底性。

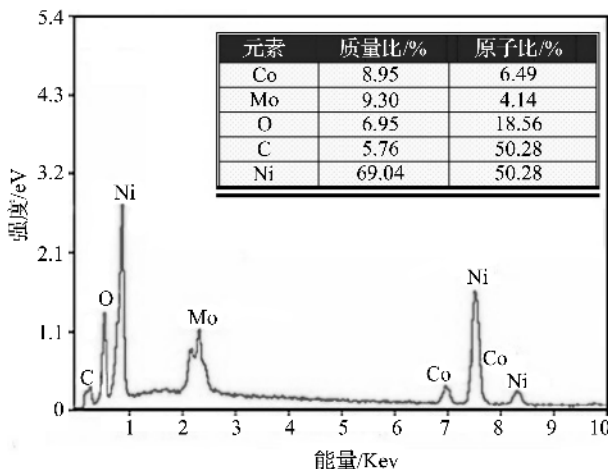


图2 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列/泡沫 Ni 的 EDS 图谱

通过 SEM 对碳复合 CoMoO₄ 前后的结构进行观察。图 3(a)–(b) 是首次水热反应合成的 CoMoO₄ 的 SEM 照片。从图中可以清晰观察到: CoMoO₄ 呈多孔交联纳米片阵列结构竖立生长在泡沫镍表面, 由纳米片合围的孔洞直径大约 3.65 μm, CoMoO₄ 纳米片厚度约为 150 nm, 表面较粗糙, 存在一些纳米孔洞, 为葡萄糖的表面附着提供了良好的基底条件。CoMoO₄ 纳米片阵列经过葡萄糖水热反应及煅烧处理后的 SEM 照片如图 3(c)–(d) 所示, 从图中可以清晰观察到: CoMoO₄ 纳米片阵列的多孔交联结构未出现明显的断裂和脱落, 显示该结构良好的结构稳定性。SEM 没有观察到独立的大颗粒碳存在, 但是发现 CoMoO₄ 纳米片表面变得更加光滑细腻, 纳米片边缘由不平整变平滑, 特别是纳米片表面的纳米孔洞都被填实, 显示 CoMoO₄ 纳米片表面覆盖了一层新物质, 结合 XRD 和 EDS 结果, 可以推测 CoMoO₄ 纳米片表面有较大可能是覆盖了葡萄糖分解而来的 C。

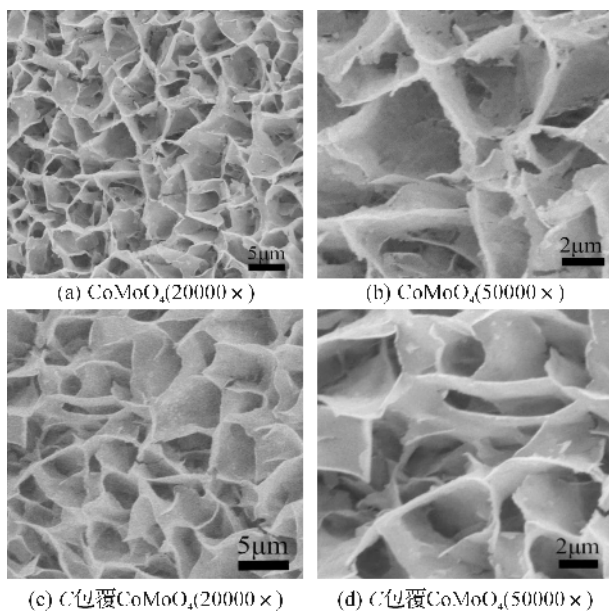


图3 CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 的 SEM 照片

2.2 C 包覆 CoMoO₄ 的电化学性能

图 4 比较了 CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列在 5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线。CoMoO₄ 呈现一对明显的氧化还原峰, 分别位于 0.29 V 和 0.11 V, 说明 CoMoO₄ 发生了可逆的法拉第赝电容反应, 电化学反应方程式描述如下:



包覆 C 以后, CoMoO₄ 的循环伏安曲线面积扩大了, 峰电流也提高了, 显示 CoMoO₄ 的赝电容反应

活性加大了, 这应该是 C 包覆提高了 CoMoO₄ 的电导率, 促进了 CoMoO₄ 的电化学反应动力学导致的。不过 CoMoO₄ 的氧化还原峰分别移到 0.34 V 和 0.06 V, 显示包覆使极化加大了, 这是 C 包覆于 CoMoO₄ 表面阻碍了内部 CoMoO₄ 与外部电解液接触引发的^[15-16], 从另一方面证实了 CoMoO₄ 表面包覆 C 的存在。

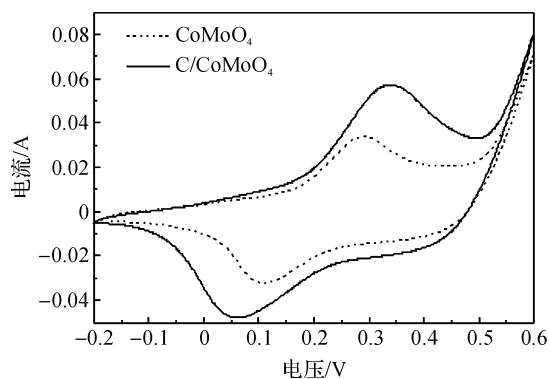


图4 CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列的循环伏安曲线的对比

图 5(a) 是 CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列在电流密度 1 A/g 下的恒流充放电曲线。CoMoO₄ 的充放电曲线显示了一对明显的充放电平台, 与 CV 曲线的氧化还原峰相吻合, 这一非线性的曲线轮廓再次揭示了 CoMoO₄ 的赝电容特性。包覆 C 之后, CoMoO₄ 的充电平台从 0.18~0.25 V 下降到 0.16~0.23 V, 放电平台从 0.10~0.17 V 提高到 0.12~0.19 V, 充电平台的下降意味着 CoMoO₄ 的充电效率能被提高, 放电平台的提高意味着 CoMoO₄ 的放电功率和放电能量能被改善, 这是 C 包覆提高 CoMoO₄ 电导率的结果和直接证据。同时也发现 C 包覆 CoMoO₄ 的放电瞬时电压降从 15 mV 减小到 12 mV, 电压降的减小进一步证明了 C 包覆改善了 CoMoO₄ 电导率, 降低了电极内阻。图 5(b) 是 CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 纳米片阵列在 1 A/g 下循环 2000 次的循环性能。在前 250 次循环中, 由于活化作用, CoMoO₄ 和 C 包覆 CoMoO₄ 的比容量持续增加, 到第 250 次时达到最大值, 分别为 1492 和 1865 F/g, 碳包覆使 CoMoO₄ 的比容量增加了 25%。随后两个材料的比容量都缓慢下降, 至 2000 次循环时, 比容量分别降至 961 和 1133 F/g, 碳包覆 CoMoO₄ 的比容量仍然高了 18%。观察整个 2000 次充放电循环, C 包覆对 CoMoO₄ 的比容量都有提高, 作用显著。

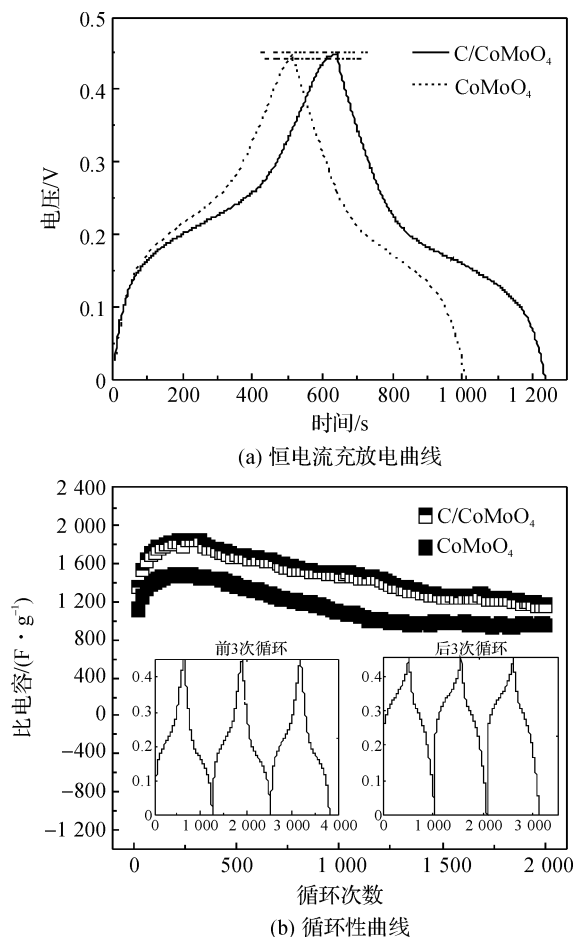


图5 CoMoO_4 和 C 包覆 CoMoO_4 纳米片阵列的性能对比

图6为C包覆 CoMoO_4 纳米片阵列的倍率性能。在电流密度依次为1、2、6、8和1 A/g时,C包覆 CoMoO_4 的平均比电容分别是1375、693、353、185、1395 F/g。经过多次大电流循环后,当电流回归初始值1 A/g时,C包覆 CoMoO_4 的比容量没有明显下降,表明了C包覆 CoMoO_4 良好的倍率性能。同时,在大电流循环时C包覆 CoMoO_4 的比电容较稳定,也说明了其具有较好的循环稳定性。

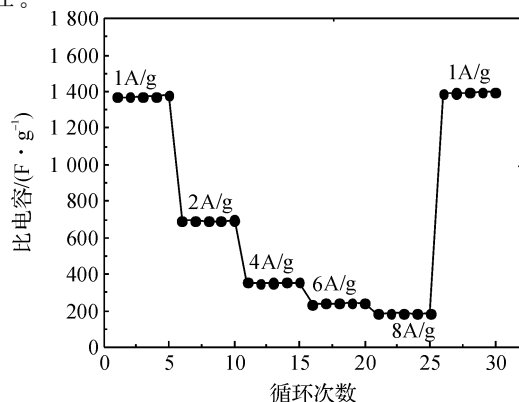


图6 CoMoO_4/C 纳米片阵列的倍率性能

3 结论

通过两步水热法结合高温煅烧工艺合成了C包覆 CoMoO_4 纳米片阵列材料。对比未包覆的 CoMoO_4 材料,C包覆明显提高了 CoMoO_4 的比电容、循环稳定性和倍率性能。充电曲线平台电压下降,放电平台上升,放电电压降下降,表明C包覆提高了 CoMoO_4 的电导率,从而有效地改善了 CoMoO_4 的电化学性能。因此,C包覆 CoMoO_4 多孔网状交联纳米片阵列复合材料是一种优异的赝电容材料,具有较大的应用潜能。

参考文献:

- [1] 牛玉莲,金鑫,郑佳,等. 石墨烯/钴镍双金属氢氧化物复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 无机化学学报, 2012,28(9):1878-1884.
- [2] XU K B, CHAO J, LI W. $\text{CoMoO}_4 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ nanorods grown on reduced graphene oxide as advanced electrochemical pseudocapacitor materials [J]. RSC Advances, 2014, 65(4):34307-34314.
- [3] GANESH K V, KARTHIKEYAN K, SIVAPRAKASAM, et al. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of CoMoO_4 nanostructures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10):5186-5193.
- [4] GUO D, ZHANG H, YU X Z, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of CoMoO_4 nanoplate arrays as supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 24(1):7247-7254.
- [5] 夏婧竹,王立伟,胡仁之,等. 表面官能团化增强碳纳米管超级电容器性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(9): 2099-2014.
- [6] SUN X, WANG G, HWANG J Y, et al. Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41):16581-16583.
- [7] GOURDIN G, MEEHAN A, JIANG T, et al. Investigation of the impact of stacking pressure on a double-layer supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1):523-529.
- [8] LIU X Y, ZHANG Y Q, XIA X H, et al. Self-assembled porous NiCo_2O_4 hetero-structure array for electrochemical capacitor [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239(239):157-163.
- [9] MANDAL M, GHOSH D, GIRI S, et al. High performance supercapacitor electrode material based on vertically aligned PANI grown on reduced graphene

- oxide/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hybrid composite [J]. RSC Advances, 2014, 4(50):26094-26101.
- [10] CAI D P, LIU B, WANG D D, et al. Enhanced performance of supercapacitors with ultrathin mesoporous NiMoO_4 nanosheets [J]. Electrochim Acta, 2014, 125(12):294-301.
- [11] 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, 164:260-263.
- [12] 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]. Power Sources, 2015, 296:162-168.
- [13] CHEN Y P, LIU B R, JIANG W, et al. Coaxial CoMoO_4 nanowire arrays with chemically integrated conductive coating for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. Nanoscale, 2015, 7(37):15159-15167.
- [14] 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.
- [15] KO Y, KANG Y, PARK S, et al. Superior cycling and rate performances of rattle-type CoMoO_4 microspheres prepared by one-pot spray pyrolysis [J]. RSC Advances, 2014, 4(34):17873-17878.
- [16] YU X Z, LU B G, XU Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO_4 -3D graphene hybrid electrodes [J]. Advanced Materials, 2014, 26(7):1044-1051.

Preparation of Carbon-coated CoMoO_4 Composite Nanosheet Array Material and Study on Its Supercapacitance Performances

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

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

Abstract: Carbon-coated CoMoO_4 composite nanosheet array materials which directly grew on foam Ni base were prepared by two-step hydrothermal process and high-temperature calcination technology. The structural features of carbon-coated CoMoO_4 composite were characterized by X ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS), and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that carbon was successfully coated on the surface of porous interconnecting CoMoO_4 nanosheet. Electrochemical performance of carbon-coated CoMoO_4 composite was examined by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (CD). The results indicate that, carbon coating could significantly improve specific capacitance and cycle performance of CoMoO_4 . After cycling for 2000 times under 1 A/g current density, the highest specific capacitance could reach 1864.79 F/g, and the retention rate of specific capacitance could reach 86.65%. The improvement of specific capacitance and cycle performance is because carbon coating enhances the conductivity and structure stability of CoMoO_4 , and carbon-coated method promotes pseudocapacitance reaction.

Key words: supercapacitor; CoMoO_4 ; carbon-coated; composite nanosheet arrays

(责任编辑:唐志荣)