

层状 Co_3O_4 的制备及其电化学电容行为

王兴磊¹ 何宽新¹ 张校刚^{*,1,2}

(¹ 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

(² 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 以 P123 为模板水热合成制备了 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体, 200 °C 热处理后得到了具有层状结构的 Co_3O_4 。循环伏安、恒流放电等电化学测试表明, 200 °C 所得 Co_3O_4 电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中和 $-0.1 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) 电位范围内, 具有较好的循环稳定性能, 单电极比电容达到 $505 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 层状 Co_3O_4 ; 超级电容器; 电容性能

中图分类号: O614.81⁺2; O636.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1019-04

Preparation and Electrochemical Capacitance of Layered Co_3O_4

WANG Xing-Lei¹ HE Kuan-Xin¹ ZHANG Xiao-Gang^{*,1,2}

(¹ Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

(² College of Material Science & Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: A layered Co_3O_4 was obtained by thermal decomposition of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor prepared via a hydrothermal process. The structure and morphology were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical properties of Co_3O_4 electrode were preformed by cyclic voltammogram and galvanostatic charge/discharge measurements in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte with the potential range from -0.1 to 0.5 V (vs Ag/AgCl). The results demonstrated that the layered Co_3O_4 obtained at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ had a good stability and cyclic performance. Its specific capacitance as single electrode was up to $505 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: Co_3O_4 ; supercapacitor; capacitance

电化学电容器作为一类介于传统电容器和电池之间的新型储能器件, 因具有优良的脉冲充放电性能以及传统物理电容所不具有的大容量储能性能、优良的可逆性及长循环寿命、质量轻等优点而被人们用作燃料电池的启动动力、移动通讯和计算机的电力支持等^[1-3]。电化学电容器在电动汽车上的应用可减少电动车辆对蓄电池大电流放电的限制; 延长蓄电池的循环使用寿命, 提高电动汽车实用性^[4-6]。

目前, 在电化学电容器的研究中, 活性炭等电极材料虽然性能稳定、价格便宜, 但其内阻较大, 不适

合在大电流情况下工作^[7]; Ru 和 Ir 等贵金属氧化物^[8,9]电极材料比电容量虽然很高, 但昂贵的价格限制了其实际应用。CoO_x 电极材料是一类性能较好的电化学电容器电极材料, 若考虑 Co_3O_4 整个体相都参与反应形成超电容, 则其电容可达 $2100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10], 但目前所报道的 CoO_x 单电极比电容量最高为 $401 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11,12], 较其理论容量仍然有较大的差距。本文以硝酸钴为原料, 尿素为沉淀剂, 聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇(P123)为表面活性剂, 水热合成 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体, 不同温度下热分解制得 Co_3O_4 , 研究其

收稿日期: 2005-12-19。收修改稿日期: 2006-03-06。

国家自然科学基金资助项目(No.20403014)。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者: 王兴磊, 男, 25 岁, 硕士生; 研究方向: 电化学电容器。

在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中和电位范围 ($0.1 \sim 0.5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) 内, 循环伏安、恒流放电等性能。测试结果表明, $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所得 Co_3O_4 的单电极比电容达到 $505 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 层状 Co_3O_4 的制备

准确称取硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (A.R., 0.004 mol), 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ (A.R., 0.016 mol), P123 (0.4 g) 溶于 30 mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌直至溶液变为澄清。然后将混合物转入内衬聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 装填度为 80% , 密封、 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 24 h 。反应完全冷却至室温可得粉红色 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀, 抽滤, 用去离子水、无水乙醇反复淋洗, $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 。将得到的粉末分别在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 在马弗炉中热处理 3 h 得到 Co_3O_4 黑色粉末。

1.2 材料的物理表征

采用日本 Mac M18^{ce} 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定, 实验条件: Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.151418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV , 管电流 100 mA , 扫描范围 $2\theta = 10^{\circ} \sim 70^{\circ}$, 扫描速度 $10^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$; 用德国 Leo1430VP 型扫描电子显微镜观察样品的形貌及颗粒大小。

1.3 材料的电化学测试

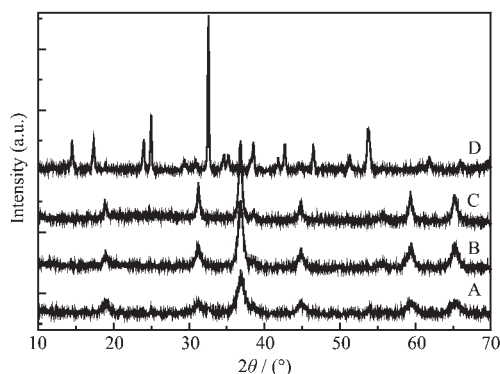
将 Co_3O_4 粉末与乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 以质量比 $70:25:5$ 混合成糊状, 均匀地涂在镍网上, 常温下干燥后压成面积为 1 cm^2 的电极片, Ag/AgCl 作参比电极, 以铂电极作为辅助电极。研究电极的循环伏安测试和放电测试在 CHI660 电化学工作站上进行, 电解质: $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 工作电位范围为 $-0.1 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 扫描速度为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电活性物质的量为 5 mg 。恒流充放电测试由 Arbin 电池测试仪完成, 以 10 mA 恒流从 0 V 至 0.4 V 进行充放电。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理表征

2.1.1 材料的 XRD 分析

图 1 为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体和不同温度下热处理得到的 Co_3O_4 的 XRD 图。由图可知, 当处理温度为 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, XRD 图中衍射峰较宽。当烧结温度上升到 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 峰强度有所增强, 说明此时产物的粒子已向晶型转变。当烧结温度升到 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 衍射峰已变得十分尖锐, 说明晶化增大。图 1D 是 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体样品的 XRD 衍射图, 与 JCPDS(1-1020) 卡上的 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 衍射数据一致, 并且无明显的杂质峰存在。



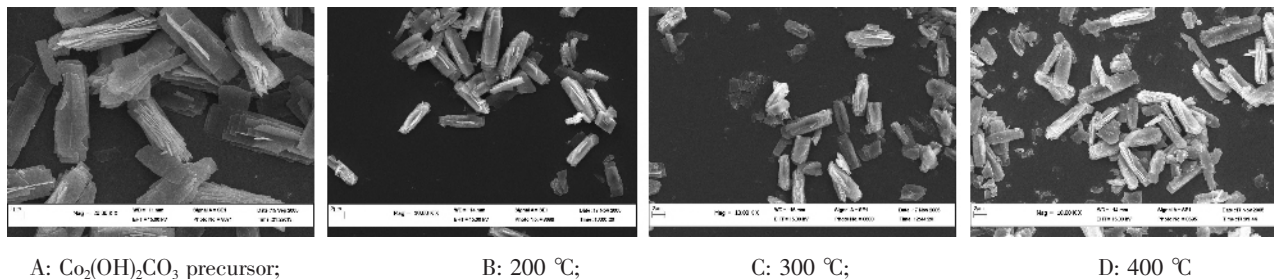
A: $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; B: $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; C: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$; D: $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

图 1 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体及 Co_3O_4 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor and Co_3O_4

2.1.2 材料的形貌分析

图 2A 所示的 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的 SEM 照片表明, 所得 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 为微米纸状结构, 每 1 个颗粒为类长方体, 每 1 个类长方体又有若干层, 像纸张一样一层一层叠在一起, 长约 $5 \mu\text{m}$, 宽约 $1.5 \mu\text{m}$, 每一层很薄约 $0.1 \mu\text{m}$ 。其形成层状结构的可能机理是: P123 是聚乙二醇和聚丙二醇的聚合物, 具有长链结构, 在溶液中交错形成层状, 以此为模板 Co^{2+} 嵌在层



A: $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor;

B: $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

C: $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

D: $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

图 2 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体及 Co_3O_4 的扫描电镜照片

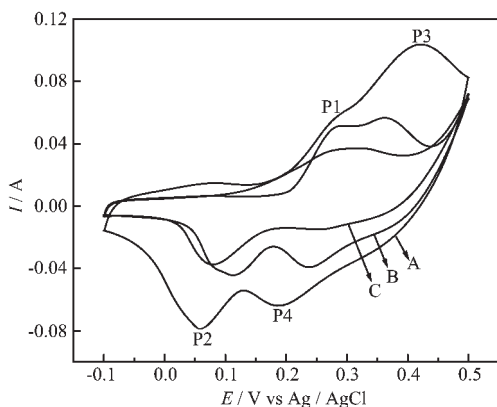
Fig.2 SEM images of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor and Co_3O_4

与层之间。加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 尿素分解生成的 NH_4OH 与 Co^{2+} 在沉淀反应过程中逐渐形成层状结构。由图 2B 中所示的 200 $^{\circ}\text{C}$ 热分解得到的 Co_3O_4 SEM 照片可知, 200 $^{\circ}\text{C}$ 时 Co_3O_4 基本上没有改变其层状结构特征。图 2C, 2D 中所示的分别是 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 时热分解得到的 Co_3O_4 SEM 照片, 300 $^{\circ}\text{C}$ 时基本形貌没有改变, 只是生成了些碎片, 400 $^{\circ}\text{C}$ 时碎片进一步增多。

2.2 电化学性能表征

2.2.1 循环伏安测试

法拉第准电容器的电容主要来源于电极材料自身的氧化还原过程, 可以通过循环伏安图的阳极电流或阴极电流来估算电容。图 3 是不同温度下热处理得到的 Co_3O_4 电极在 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线。200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理得到的 Co_3O_4 电极材料在工作范围内显示具有较好的电容特性, 有 2 对氧化还原峰, 且氧化还原电流很大; 其中, P1 峰对应 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 的过程, P2 峰对应其逆过程; P3 峰对应 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} 的过程, P4 峰对应 Co^{4+} 还原成 Co^{3+} 的过程。300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的 Co_3O_4 电极材料虽然也有 2 对氧化还原峰, 但是氧化还原电流比 200 $^{\circ}\text{C}$ 的 Co_3O_4 小, 并且在 0.4 V 附近开始极化。400 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理得到的 Co_3O_4 电极材料只有 1 对氧化还原峰, 在 0.4 V 以后极化严重。



A: 200 $^{\circ}\text{C}$; B: 300 $^{\circ}\text{C}$; C: 400 $^{\circ}\text{C}$
图 3 Co_3O_4 电极在 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of Co_3O_4 electrode at 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.2.2 恒电流放电测试

恒电流放电是测试电容行为的重要手段, 通过放电曲线可以知道电容的大小。图 4 所示分别是 200 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的 Co_3O_4 电极在 10 mA 电流时的放电曲线图。由图可知不同电极的

开路电压大约都在 0.4 V, 放电曲线没有表现出纯的双层电容或纯的法拉第电容行为。其单电极质量比电容 C_p 可用下式表示:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta U \times \Delta m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta U \times \Delta m} \quad (1)$$

式中: Q : 电量, C; ΔU : 放电电压范围, V; Δt : 放电时间, s; I : 充放电电流, A; Δm : 电极材料用量, g。

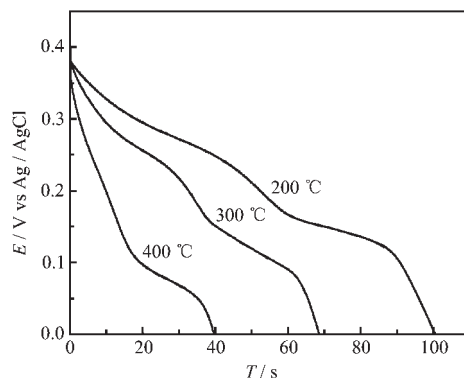


图 4 Co_3O_4 电极在 10 mA 电流时的放电曲线

Fig.4 Discharge curves of Co_3O_4 electrode at 10 mA

据此公式可计算得出 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所得 Co_3O_4 电极的质量比电容为 505 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 同样计算出 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 时所得 Co_3O_4 电极的质量比电容分别为 344 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 200 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见, 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的 Co_3O_4 电极质量比电容最大, 说明 200 $^{\circ}\text{C}$ 时所得 Co_3O_4 电极材料由于层状结构保持得较好, 比表面积大, 因而具有较大的比电容。

图 5 中所示的是 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理得到的 Co_3O_4 电极在 10 mA 电流下比电容与循环次数的关系图。从图可看出, 该物质经过 500 次循环后其比电容仍保持在 96% 以上, 1000 次循环后比电容量在 94%, 这表明层状 Co_3O_4 有较好的循环性能。

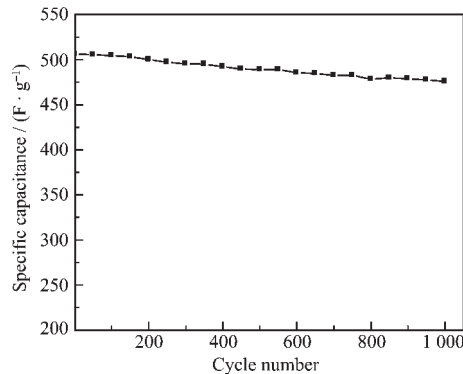


图 5 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所得 Co_3O_4 电极的比电容与循环次数的关系

Fig.5 Relationship of specific capacitance and cycles for Co_3O_4 electrode obtained at 200 $^{\circ}\text{C}$

3 结 论

以 P123 为模板采用水热法可以制备层状结构的 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体,热处理后所得 Co_3O_4 依然可以保持这种层状结构,但是 Co_3O_4 电极的形貌和电化学电容性质与热处理温度有很大的关系,随着温度的升高,层状结构会受到破坏,而 200 °C 热处理制得的 Co_3O_4 电极材料的循环性能最好,单电极比电容可达 $505 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(6):1539~1548
- [2] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**(1):L6~L8
- [3] Miller J M, Dunn B, Tran T D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(12):L309~L311
- [4] NAN Jun-Ming(南俊明), YANG Yong(杨 勇), LIN Zu-Geng(林祖赓). *Dianyuan Jishu(Chinese J. Power Sources)*, **1996**,**20**(4):152~156
- [5] Pell W G, Conway B E, Adams W A, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**80**(2):134~141
- [6] Faggioli E, Rena R, Danel V, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **84**(2):261~269
- [7] Peter J M, George L P, Sarki M K, et al. *J. Power Sources*, **2000**,**91**(1):68~76
- [8] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**(8):2699~2703
- [9] WANG Xiao-Feng(王晓峰), WANG Da-Zhi(王大志), LIANG Ji(梁 吉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(4):371~376
- [10] Lin C, Ritter J A, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(12):4097~4103
- [11] CAO Lin(曹 林), ZHOU Yin-Ke(周盈科), LU Mei(陆 梅), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **2003**,**48**(7):668~680
- [12] Cao L, Lu M, Li H L. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(5):A871~A875