

Co₃O₄ 纳米片的制备及其电化学电容性能

张 防 郝 亮 傅清宾 张校刚*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 以配位超分子化合物为前驱物, 通过液相氧化分解得到了六方形 CoOOH 纳米片, 进而在空气中热处理制得了 Co₃O₄ 纳米片。利用 XRD、TEM、FESEM 对 CoOOH 和 Co₃O₄ 纳米片的结构和形貌进行了表征。电化学测试表明, Co₃O₄ 纳米片电极在 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液中表现出良好的电化学电容特性, 在电流密度为 1 A·g⁻¹ 其单电极比容量可达到 227 F·g⁻¹。

关键词: Co₃O₄; 纳米片; 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(2010)05-0827-05

Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Co₃O₄ Nanosheets

ZHANG Fang HAO Liang FU Qing-Bin ZHANG Xiao-Gang*

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

Abstract: Co₃O₄ nanosheets with hexagonal shape were prepared through a facile complex-precursor solutions procedure and sequential thermal decomposition at atmospheric pressure. The structure and morphology of products were characterized by XRD, TEM and FESEM. The electrochemical performance of Co₃O₄ electrode was investigated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge measurements. The electrochemical experiment revealed that Co₃O₄ electrode exhibited good electrochemical capacitance performance in 6 mol·L⁻¹ KOH electrolyte. Its specific capacitance as single electrode is up to 227 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹.

Key words: Co₃O₄; nanosheets; capacitor performance

近十几年来, 金属钴氧化物以其独特的物理化学性质以及在磁性^[1-2]、催化^[3-4]、电化学^[5-7]、传感器^[8-9]等领域的广泛应用引起研究者的极大关注。金属钴氧化物的微观结构, 如晶粒尺寸、分布范围以及晶体形貌是影响和决定其性能的关键因素。因此, 探索适当的反应和方法制备不同形貌和尺寸的钴氧化物并研究其性能具有重要意义。

尖晶石 Co₃O₄ 可用作超级电容器的赝电容电极材料, 由于赝电容主要来自于电极材料表面或近表面快速可逆的氧化还原反应, 因此制备纳米片状或多孔结构 Co₃O₄ 可有效提高其比容量。目前, Co₃O₄ 纳米片的制备方法通常采用溶剂热方法合成

Co(OH)₂, 进而通过热分解获得 Co₃O₄。Xiong 等在水-乙醇胺溶剂体系中合成了六方形 Co(OH)₂ 纳米片, 进而通过热分解合成了 Co₃O₄ 纳米片, 并研究了其电化学电容行为^[10]; Liu 等^[11]以及 Zhu 等^[12]在其他水-有机胺体系中利用同样的方法合成了多孔 Co₃O₄ 纳米片。

由于有机配体可在晶体表面吸附, 起到类似表面活性剂或 Capping 试剂的作用, 导致晶体发生取向生长, 从而获得具有规则几何形貌的晶体材料。因此, 以配位化合物为前驱物制备纳米材料, 尤其是具有规则几何形貌的纳米材料日益引起研究者的关注。Xiong 等以 1, 10-菲咯啉为配体在溶液中合

收稿日期: 2009-11-25。收修改稿日期: 2010-02-08。

国家自然科学基金(No.20633040, 20873064)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者: 张 防, 男, 35 岁, 讲师; 研究方向: 化学电源及其材料。

成了 FeOOH 纳米线^[13]。Li 等以金属锌的配位聚合物为前驱体,经热解制备了 ZnO 纳米棒^[14]。近来,以配位化合物为前驱体制备 Co₃O₄ 纳米材料也有报道。Zhan 等以钴的丁二酮肟配合物为前驱体在水热条件下合成了六方形 Co(OH)₂ 纳米片,进而通过热分解制备了多孔 Co₃O₄ 纳米片^[15]。

本文研究了金属钴的异烟酸配合物在常压条件下的分解反应及其产物的热分解反应。通过选择一具有三维氢键网状结构的配位超分子化合物 [Co(INA)₂(H₂O)₄]_n (INA 为异烟酸)为前驱体,在碱性水溶液中经氧化分解合成了六方形 CoOOH 纳米片,并通过高温煅烧制备了多孔 Co₃O₄ 纳米片。分别利用 XRD、TEM、FESEM 等手段对中间产物 CoOOH 及其热分解产物 Co₃O₄ 的结构和形貌进行了表征,并研究了 Co₃O₄ 纳米片的电化学电容性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

1.1.1 前驱体 [Co(INA)₂(H₂O)₄]_n 的合成^[16]

分别称取 0.122 g (1 mmol) 异烟酸和 0.237 g (1 mmol) CoCl₂·6H₂O 溶于装有 5 mL DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺)和 10 mL H₂O 的混合溶剂中,室温下搅拌 10 min。然后将其转移到带有聚四氟乙烯内衬的 30 mL 不锈钢高压釜中密封,140 °C 晶化 48 h,然后以 2 °C·h⁻¹ 的降温速率缓慢降至室温。反应得到的橙色块状晶体经过滤后用蒸馏水洗涤 3 次,室温干燥。

1.1.2 Co₃O₄ 纳米片的制备

称取 0.375 g (1 mmol) 配合物晶体加入装有 100 mL 水的烧瓶中,然后加入 0.4 g (10 mmol) NaOH,并加热至沸腾。反应 2 h 后过滤,产物用蒸馏水洗涤 3 次,于 40 °C 真空条件下干燥 2 h,得到褐色粉末 CoOOH。干燥后的 CoOOH 粉末置入管式炉中,在空气中 400 °C 煅烧 2 h,得到黑色粉末 Co₃O₄。

1.2 材料的表征

样品的物相分析采用 Bruker D8 Advance X-射线衍射仪表征 (Cu Kα 靶, λ=0.154 06 nm, 40 kV, 40 mA, 扫描范围为 10°~80°, 扫描速率为 4°·min⁻¹), 样品的形貌分析采用日立 JEM 2100 高分辨透射电镜 (加速电压 200 kV) 和 LEO 1530 VP 场发射扫描电镜 (加速电压 15 kV) 观察。

1.3 电化学测试

称取 5 mg 纳米 Co₃O₄ 样品与乙炔黑混合研磨均匀,再加入聚四氟乙烯乳液进一步混合 (75:20:5,

w/w)。将混合后的物质均匀地涂在泡沫镍上,常温下干燥后压制成面积为 1 cm² 的电极片。利用 CHI-660 电化学工作站对样品进行电化学测试,采用三电极体系 (饱和甘汞电极做参比电极,铂电极做辅助电极,Co₃O₄ 电极做工作电极) 在 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中进行循环伏安及恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为配合物前驱体在碱性溶液中氧化分解产生的中间产物 CoOOH 及其热分解产物 Co₃O₄ 的 XRD 图。对照标准衍射图谱可知,图 1a 中在 2θ 为 20.3°, 37°, 38.9°, 50.7°, 65.4°, 69.3° 出现的特征衍射峰归属于菱形水钴矿 CoOOH (PDF No. 72-2280, 晶胞参数 *a*=0.467 6 nm, α=35.47°)。图中未出现杂质 Co(OH)₂ 的特征衍射峰,表明产物为纯的 CoOOH。这一结果表明,钴配合物在空气中的分解反应,Co²⁺ 易被氧化分解为 CoOOH 而不是 Co(OH)₂。图 1b 中在 2θ 为 31.2°, 36.8°, 44.8°, 59.3°, 65.2° 出现的特征衍射峰归属于面心立方结构的尖晶石 Co₃O₄ (PDF No. 78-1969, 晶胞参数 *a*=0.808 5 nm)。图中未发现 CoOOH 的特征衍射峰,表明 CoOOH 在经过高温煅烧后完全分解为 Co₃O₄。

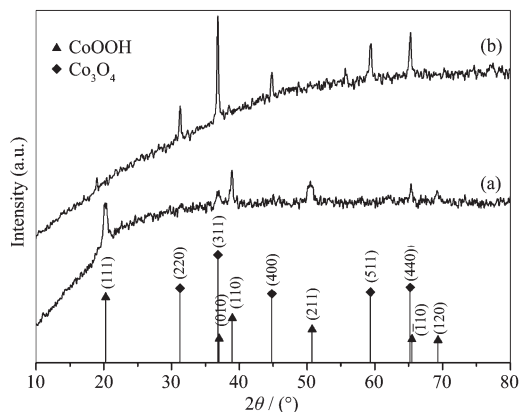
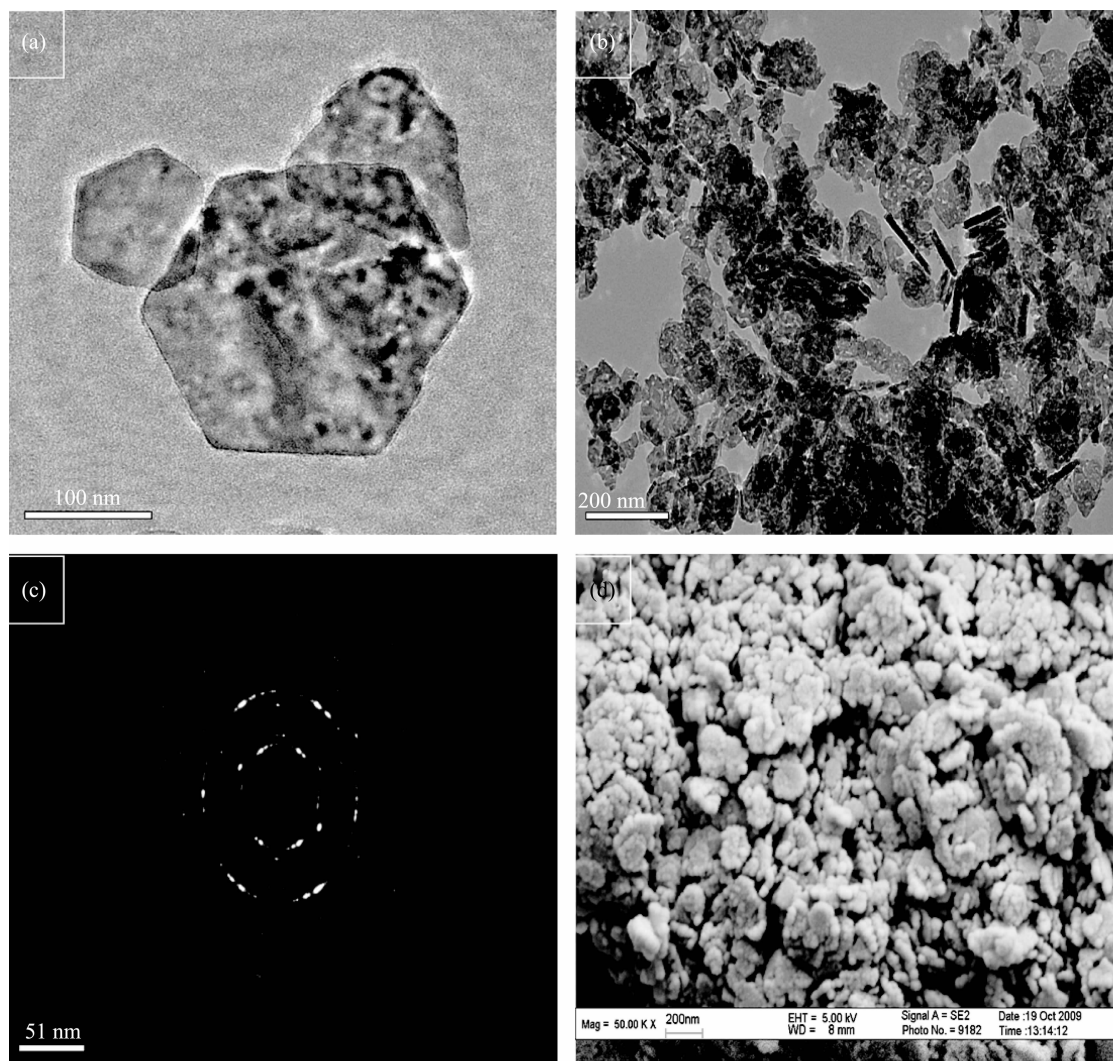


图 1 CoOOH(a)和 Co₃O₄(b)纳米片的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CoOOH (a) and Co₃O₄ (b) nanosheets

2.2 形貌分析

图 2 为配合物前驱体经氧化分解产生的中间产物 CoOOH 及其热分解产物 Co₃O₄ 的 TEM 和 SEM 照片。从图 2a 可以看出,配合物前驱体的分解产物主要由六方形的 CoOOH 纳米片组成,纳米片的六方形貌非常规整。纳米片的大小不均匀,较大的纳米片尺寸约在 200~300 nm 之间,较小的纳米



(a) TEM image of CoOOH nanosheets; (b) TEM image of Co_3O_4 nanosheets;
(c) ED pattern of Co_3O_4 nanosheets; (d) SEM image of Co_3O_4 nanosheets

图2 CoOOH 和 Co_3O_4 纳米片的 TEM 和 SEM 照片

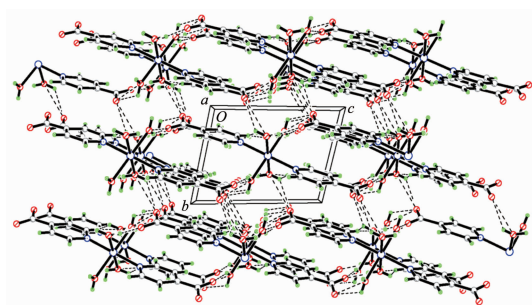
Fig.2 TEM and SEM images of CoOOH and Co_3O_4 nanosheets

片尺寸约为 100 nm 左右。图 2b 和 c 为高温煅烧产物 Co_3O_4 的 TEM 照片和电子衍射谱图。如图 2b 所示,煅烧产物由大量的 Co_3O_4 多孔纳米片组成,纳米片较薄,其厚度约在 20~30 nm 之间。而且从图中还可看出,在经过高温煅烧后,多数六方形纳米片的形貌得到保留,而且尺寸没有发生变化。图 2c 为纳米片的电子衍射谱图。图 2d 为 Co_3O_4 纳米片的 SEM 照片,由图也可看出, Co_3O_4 主要呈现薄的纳米片状形貌。通过以上分析表明,CoOOH 在经过分解,并重新结晶为 Co_3O_4 之后,其规则的六方形貌被保留了下来。

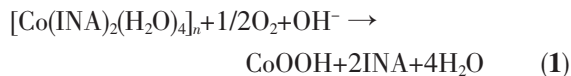
2.3 CoOOH 纳米片的形成机理与热分解

根据晶体结构分析,本文中所选用的配位超分

子化合物 $[\text{Co}(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 前驱体为单核结构。其对称结构单元包括 1 个 Co^{2+} 、2 个异烟酸根离子和 4 个配位 H_2O 分子。金属 Co 分别与 4 个 O 原子(H_2O)和 2 个 N 原子(异烟酸)配位,而配体异烟酸的羧基 O 原子未参与配位。单核结构间通过异烟酸配体的羧基 O 与相邻的配位 H_2O 分子间形成的氢键作用构成三维网状超分子结构(图 3)。文献表明,配位聚合物在碱性热解反应过程中,解离产生的含氮有机配体对纳米材料的晶体形貌具有重要的影响^[14,17]。通过以上分析,我们认为钴配合物前驱体在碱性条件下解离产生的异烟酸配体对六方形 CoOOH 纳米片的形成起了关键的作用。我们推测,当配合物在碱性水溶液中反应时,随着温度的升高,氢键被破

图 3 配合物前驱体沿晶体学 a -轴投影的堆积图Fig.3 Perspective view of complex precursor along crystallography a axis

坏。在碱的作用下异烟酸配体从骨架中脱离,导致骨架分解。与此同时, Co^{2+} 在碱性条件下也被氧化为 Co^{3+} 。但在 CoOOH 晶体生长过程中,未完全解离的异烟酸配体吸附在晶核的表面,起到了类似Capping试剂的作用,限制了晶核的生长从而导致纳米片的形成。异烟酸分子对 CoOOH 晶核表面的吸附不但阻止了粒子的聚集,同时也影响了晶面的生长。由于异烟酸分子对不同晶面的选择性吸附,使得 CoOOH 晶核在不同的晶面发生各向异性生长,从而导致六方形结构的形成。根据以上讨论,配合物在碱性条件下的分解、氧化过程可通过以下反应式表示:



从反应式可看出,对于 CoOOH 的生成,配合物与碱的化学计量比应为1:1。但在我们的实验中,过量的碱是必要的,因为过量的碱有利于异烟酸配体的去除。对比实验表明,即使碱过量10倍,仍对产物最终的形貌没有影响,说明本实验中碱(NaOH)仅仅只是提供了反应的基本条件。

根据热重分析, CoOOH 加热到 400°C 可完全分解为 Co_3O_4 。因此,实验选择 400°C 作为 CoOOH 纳米片的热处理温度。当将 CoOOH 纳米片在空气中, 400°C 条件下煅烧2h后,X-射线衍射分析表明 CoOOH 在该温度条件下完全分解为 Co_3O_4 。形貌分析表明,在 CoOOH 转化为 Co_3O_4 后,类似六方形的片状形貌保留了下来。

2.4 电化学电容行为

图4是 Co_3O_4 电极在 $0\sim 0.4\text{ V}$ 电位范围内以 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度扫描时的循环伏安曲线。由图可看出,循环伏安曲线未呈现规则的矩形特征,表明 Co_3O_4 电极产生的电容主要为赝电容,而非纯双电层电

容。 Co_3O_4 纳米片电极在工作电位范围内显示出良好的电容特性,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+} 氧化为 Co^{3+} 的过程,P2峰为其逆过程;P3峰对应 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} 的过程,P4峰为其逆过程。相应的氧化还原反应可通过下式表示:

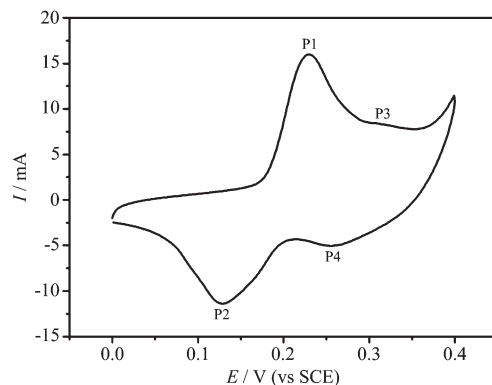
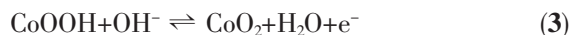
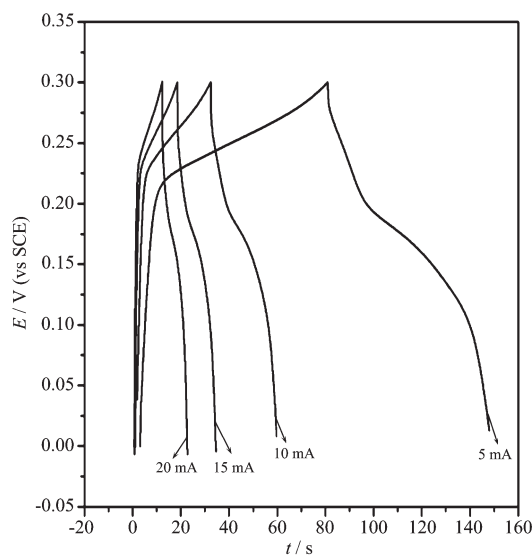
图4 Co_3O_4 电极在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速度下的循环伏安曲线Fig.4 CV curve of Co_3O_4 electrode at a scan rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图5是 Co_3O_4 电极在 $5, 10, 15, 20\text{ mA}$ 电流时的充放电曲线图,充放电电压范围是 $0\sim 0.3\text{ V}$ 。由图可看出,电位与时间不呈现线性关系,充放电曲线没有表现出纯的双电层电容行为,与循环伏安测试结果一致。其放电曲线分为两段:在 $0.2\sim 0.3\text{ V}$ 电位

图5 Co_3O_4 电极在不同电流密度下的充放电曲线
Fig.5 Galvanostatic charge/discharge curves Co_3O_4 electrode at different current density

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0~0.2 V电位范围内,电位与时间则呈线性关系,表现出理想的双电层电容行为,电容由电解质离子在电极与电解液界面间的聚集产生。因此,电极的比容量为赝电容与双电层电容的总和。单电极质量比电容 C_m 可根据以下公式计算:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (4)$$

式中, C_m 代表单位质量的比电容, I 为放电电流, t 为放电时间, m 为电极中活性物质的质量, ΔV 为放电电压范围。

根据此公式计算出Co₃O₄电极在1,2,3,4 A·g⁻¹电流密度下的比容量分别为227,185,160,140 F·g⁻¹。通过计算,放电电流密度在2,3,4 A·g⁻¹的比容量分别为电流密度为1 A·g⁻¹比容量的81%,70%和62%,这表明电流密度增加导致内阻增加,电极产生极化,故而比容量随着电流密度增加有所衰减^[8]。相比文献^[10],实验中合成的Co₃O₄纳米片电极在低电流密度下表现出了更高的电容值。这可能与其较薄的多孔片状结构有着紧密联系,较高的比表面和孔隙度,有利于增加电解液与Co₃O₄电极的接触面积,使电解液中的OH⁻更易渗透传输到电极表面或内部,发生快速有效的法拉第反应进行电荷的存储。

3 结 论

采用三维网状结构的金属钴配位超分子化合物为前驱体,在碱性溶液中经氧化分解合成了CoOOH纳米片,并通过进一步的热分解制备了Co₃O₄纳米片。形貌分析表明CoOOH具有规整的六方片状形貌,在转化为Co₃O₄后,多数纳米片的六方形貌得到保留。电化学测试表明,Co₃O₄电极在工作电位范围内(0~0.4 V)低电流密度下具有良好的电容特性,其单电极比容量在电流密度为1 A·g⁻¹时

可达到227 F·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Kurmoo M, Kumagai H, Hughes S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:6709-6722
- [2] Feyetherm R, Loose A, Rabu P, et al. *Solid. State. Sci.*, **2003**,**5**:321-326
- [3] Radwan N R E, Mokhtar M, El-Shobaky G A. *Appl. Catal., A*, **2003**,**241**:77-90
- [4] Deraz N A M. *Colloids Surf., A*, **2002**,**207**:197-206
- [5] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**,**407**:496-499
- [6] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**:366-377
- [7] Li W Y, Xu L N, Chen J. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**:851-857
- [8] Cao A M, Hu J S, Liang H P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:15858-15863
- [9] Nam H J, Sasaki T, Koshizaki N. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:23081-23084
- [10] Xiong S L, Yuan C Z, Zhang X G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**:5320-5326
- [11] Liu X H, Yi R, Zhang N, et al. *Chem. Asian J.*, **2008**,**3**:732-738
- [12] Zhu J X, Gui Z. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**118**:243-248
- [13] Xiong Y J, Xie Y, Chen S W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:4991-4996
- [14] Li Z Q, Xiong Y J, Xie Y. *Nanotechnology*, **2005**,**16**:2303-2308
- [15] Zhan F M, Geng B Y, Guo Y J. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**:6169-6174
- [16] ZHANG Fang(张 防). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University of Science & Technology*(南京理工大学博士学位文). **2009**.
- [17] Li Z Q, Xie Y, Xiong Y J, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**:1518-1521
- [18] Wang Y G, Xia Y Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**:A450-A454