

钴基材料的制备与应用研究进展

苏丹阳¹ 杨 朝¹ 姚少巍^{1,2} 韩 理¹ 王 静^{1,2*}

(1.华北理工大学材料科学与工程学院,唐山 063000;

2.华北理工大学河北省无机非金属材料重点实验室,唐山 063000)

摘 要 综述了近年来钴基复合材料在锂离子电池负极材料、超级电容器材料、催化材料、气体敏感性测试等领域的应用研究,重点讨论了制备方法与材料形貌、应用之间的关系。 Co_3O_4 与碳球、石墨、碳纳米管复合时,由于碳材料的多样性、制备方法的差异性,造成复合材料的形貌千差万别,从而应用于不同的领域。总结了目前研究中出现的问题,展望了未来的发展方向。

关键词 Co_3O_4 , Co_3O_4 -碳复合材料,制备方法

Research advance on preparation and application of Co-based material

Su Danyang¹ Yang Zhao¹ Yao Shaowei^{1,2} Han Li¹ Wang Jing^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000; 2.Key Laboratory of Inorganic Material of Hebei Province, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000)

Abstract Overview about relationship between the preparation method, morphology and the application of material were provided (e.g. lithium-ion battery cathode material, super capacitor material, catalytic material, gas sensitivity test, etc.). Due to the diversity of carbon materials and the difference in the preparation method, the morphology and application of Co_3O_4 composite with carbon ball, graphite and carbon nanotubes were discussed. The problems remaining to be solved were summarized and the future advances were prospected.

Key words Co_3O_4 , Co_3O_4 -carbon composite, preparation method

纳米级材料颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高,具有尺寸效应、表面效应及特殊的物理化学效应,如磁学、光电化学特性。因此纳米材料在电化学、材料的催化、生物医学及环保等领域均表现出优异的性能。如今材料纳米化与否已经成为预测材料性能好坏的因素之一^[1-4]。

纳米 Co_3O_4 因其制备方法不同具有多种不同的形貌,如球型、纤维状、多孔状、团簇状。同种材料不同形貌决定了其性能的千差万别。根据前人的研究结果,综述了纳米 Co_3O_4 制备、形貌与应用之间的关系。纯纳米级金属氧化物的电导率相对较低,在电化学中常将其与碳材料(无定形碳、石墨、碳纳米管)复合,提高材料的导电性。在催化领域 Co_3O_4 常以碳材料作为载体发挥其催化特性, Co_3O_4 -碳复合材料是电化学及材料催化氧化等领域所研究的热

门材料。同时,碳材料的形态多种多样,其物理化学性能也各不相同。研究人员根据碳材料的不同性能来选用相应制备复合材料的方法,并将其应用到不同的领域或在同一领域比较其性能差异^[5-12]。

1 Co_3O_4 纳米材料

纳米 Co_3O_4 材料的合成过程一般较复杂,据有关文献报道,一般采用前驱体制备和高温热处理两步,前驱体的制备方法一般是形成其形貌的关键步骤,不同热解温度可进一步修饰形貌特征。

1.1 溶剂-热解法

溶剂-热解法是以水或其他液体为溶剂,在高压下制备材料的方法^[13]。

钴盐通过溶剂-热解法合成不同形貌 Co_3O_4 的前驱体,前驱体高温下分解为 Co_3O_4 。Wang 等^[14]

基金项目:河北省科技计划项目(16273706D)

作者简介:苏丹阳(1994-),女,硕士研究生,研究方向为电化学。

联系人:王静(1972-),女,博士,教授,研究方向为电化学。

以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为钴盐,以去离子水为溶剂,合成了纺锤状的 CoCO_3 , 450°C 热解合成了哑铃状的 Co_3O_4 纯相。作为锂离子电池负极材料,60 次循环时,放电比容量为 $913\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环 100 次时其容量为 $1036\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Wang 等^[15] 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为钴盐,以去离子水为溶剂,合成了 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片,热解温度为 350°C , Co_3O_4 为六边形,温度为 500°C , Co_3O_4 为吊环状。多孔六边形的 Co_3O_4 首次放电比容量为 $1183\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环到 100 次时容量约为 $900\text{mA} \cdot \text{h/g}$,吊环状的 Co_3O_4 首次充电比容量为 $1123\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环到 10 次时,容量已经衰减为 $300\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Hou 等^[16] 以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钴盐,乙二醇为溶剂,采用溶剂-热解法制备了直径为 $2\mu\text{m}$ 的球状前驱体,由厚度为 100nm 的片层基元组成。热解温度为 400°C ,前驱体全部转变为 Co_3O_4 ,纳米片变为疏松多孔状, 600°C 时纳米片转变为纳米颗粒。以纳米片状和纳米颗粒为基元组成的 Co_3O_4 的首次放电比容量分别为 $1500\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 、 $1200\text{mA} \cdot \text{h/g}$,50 次循环后比容量分别衰减为 $1000\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $800\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Xu 等^[17] 以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钴盐,乙二醇为溶剂,用溶剂-热解法制备由片层基元组成的纳米微球前驱体,热解温度为 350°C 形成了 Co_3O_4 微球,片层基元变为多孔状。将其作为追踪二甲苯的气体敏感性材料,其反应活性是商用 Co_3O_4 的 4 倍。

用于合成 Co_3O_4 的钴盐主要有 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成的前驱体为单分散颗粒, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 合成的前驱体是由纳米基元组装而成的微球。热解过程可使 Co_3O_4 变为疏松多孔状,作为电池负极材料使用可抵抗锂离子反复嵌入-脱出过程的体积变化。

1.2 模板-热解法

模板法因其制备方法简便、成本低,容易合成具有规则形貌且分散性好的纳米材料,近年来受到广泛关注^[18-19]。

Li 等^[20] 以二维氧化石墨烯为模板合成了 $\text{Co}(\text{OH})_2$,热解温度为 600°C ,合成了二维多孔的 Co_3O_4 纯相并除去模板。 Co_3O_4 为褶皱的纳米薄片,纳米片的厚度为 $4\sim 8\text{nm}$,纳米尺寸的孔洞均匀分布在整個纳米片上。作为锂离子电池负极材料,首次放电比容量为 $1380\text{mA} \cdot \text{h/g}$,首次库伦效率为 99.1% ,充放电循环共 240 次,材料的比容量逐渐提升。Umwgaki 等^[21] 以二氧化硅为模板合成了

CoCO_3 ,热解温度为 350°C ,热解后的产物溶于 NaOH 溶液中去除二氧化硅,合成了 Co_3O_4 空心球,粒径约为 $400\sim 500\text{nm}$ 。空心球用于催化 CO 还原,其性能优于 Co_3O_4 纳米颗粒。Zhang 等^[22] 以团状废弃的餐巾纸为模板吸附 Co^{2+} 形成孔管结构,热解温度为 500°C ,维持其形貌合成了 Co_3O_4 纯相, 800°C 下煅烧去除模板,直径为 $50\sim 150\text{nm}$ 的 Co_3O_4 颗粒组装为外径 $2.2\mu\text{m}$ 多孔管结构的聚集体,孔径为 67nm 。作为锂离子电池负极材料,其可逆比容量为 $1053\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环 50 次后容量仍能维持在 $727\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Zheng 等^[23] 以沸石咪唑盐骨架-67 多面体为模板,热解温度为 400°C 去除模板并合成了中空且表面多孔的 Co_3O_4 ,孔径约为 14.2nm 。当温度为 120°C 时,其催化 CO 的转化率可达 100% 。Wu 等^[24] 以聚苯乙烯球为模板吸附 Co^{2+} ,热解温度为 550°C 去除模板并合成了三维分级多孔的 Co_3O_4 。其比表面积为 $58.75\text{m}^2/\text{g}$,粒径为 20nm ,对 NH_3 有优异的感测性能,在 100mg/L 时的灵敏度为 146% ,反应时间为 2s 。

模板-热解法合成的 Co_3O_4 形貌较规则,模板剂吸附 Co^{2+} ,使 Co_3O_4 在其表面形成,去除模板后, Co_3O_4 可维持模板的原形貌。二氧化硅为球型,可合成 Co_3O_4 空心球;沸石咪唑盐骨架-67 为多面体,可合成中空的 Co_3O_4 多面体;团状废弃的餐巾纸可合成孔状 Co_3O_4 。石墨和聚合物多用于形成材料中的小孔。由于空隙的存在,增大了材料的比表面积,且可起到缓冲作用,可提高材料的反应活性及稳定性。

1.3 静电纺丝-热解法

静电纺丝法经常被用来制备纤维,纤维成型的过程中,溶液或熔体在高压电场的作用下,通过流动与拉伸形变,溶剂蒸发或熔体冷却后固化,制得纤维状的材料^[25-26]。

Chen 等^[27] 以 $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ 、聚丙烯腈和氮-氮二甲基甲酰胺为原料,热解温度为 500°C 制得了直径约为 $200\sim 300\text{nm}$ 的 Co_3O_4 纤维。将该纤维用于锂离子电池负极材料,首次放电比容量为 $1250\text{mA} \cdot \text{h/g}$,60 次循环后仍能维持 $850\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Ding 等^[28] 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 、PVP、乙二醇为原料,热解温度为 500°C 合成了 Co_3O_4 纤维,纤维的直径为 $(105\pm 10)\sim (302\pm 25)\text{nm}$ 。以该纤维制造非霉的传感器用于检测碱性溶液中的葡萄糖,实验表明其检测速率快,少于 7s ,灵敏度高 $[36.25\text{A} \cdot \text{L}/(\text{mmol} \cdot \text{cm}^2)]$ 。Sun 等^[29] 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、PVP、乙醇为原料,热解温度为

400℃合成了 Co_3O_4 纤维。该纤维可以作为过氧化物酶有效地降解过氧化氢,米氏常数(K_m)为0.0262mmol/L。Kumar等^[30]以 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、PVP和乙醇为原料采用静电纺丝法,热解温度为475℃制备了 Co_3O_4 纤维,纤维的直径为250~350nm。将其作为超级电容器的电极材料其比电容可达407F/g。

静电纺丝多用于合成较长纤维,长纤维比表面积大、长径比大、表面能和活性高,且减少了短纤维在搭接处造成离子集聚而影响材料性能的情况^[31-32]。

2 Co_3O_4 -碳复合材料

根据碳原子的杂化方式和化学键的类型不同,碳存在多种不同的结构,如金刚石、石墨、富勒烯、碳纳米管、无定型碳^[33]。

2.1 Co_3O_4 -碳球复合材料

碳球主要由多糖通过水热的方法合成。在高温高压下葡萄糖首先通过聚合作用形成一些小分子有机物,当溶液刚好达到过饱和状态时,发生成核作用,这些小分子有机物通过分子间的相互脱水而引起的交联反应将促使体系发生碳化,所形成的晶核将会均一、各向、同性地生长,最后形成胶态碳球^[34-36]。

Kim等^[37]将干燥后的碳球溶解于 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 溶液中,超声分散。然后将溶液清洗并干燥。将干燥后的产物在空气中200℃下煅烧,即制得 Co_3O_4 -碳球复合材料。碳球的直径约为200~400nm, Co_3O_4 吸附在碳球表面。复合材料作为锂离子电池电极材料,充放电循环30次后,比容量维持在1200mA·h/g,比纯相的 Co_3O_4 材料(200mA·h/g)有明显的提高。Jayaprakash等^[38]通过溶剂-热解法制备 Co_3O_4 前驱体,并将其放入葡萄糖溶液中再次水热,水热后产物在氩气气氛中500℃煅烧制备 Co_3O_4 -碳球复合材料。该复合材料的首次比容量为800mA·h/g,循环107次容量为567mA·h/g。虽然比 Co_3O_4 首次比容量(1029mA·h/g)低,但循环性能得到改善(循环107次后 Co_3O_4 比容量衰减为376mA·h/g)。Dou等^[39]将干燥后的碳球浸渍于醋酸钴溶液约8h。将浸渍后的产物干燥后在300~800℃灼烧即得碳球- Co_3O_4 复合材料。 Co_3O_4 的直径约为1~2nm,吸附在碳球表面,复合材料可使99%的甲基橙被氧化,在10min内褪色,并且可以多次循环使用而保持性能不变,碳球- Co_3O_4 复合材料有很好的催化特

性,其良好的体积稳定性使锂离子重复嵌入-脱出的过程不易对结构造成破坏,从而提高循环稳定性。碳球表面含有大量亲水的羟基与羰基,可有效吸附溶液中金属阳离子,是良好的金属氧化物载体。

2.2 Co_3O_4 -石墨复合材料

石墨为碳的一种同素异形体,碳原子通过 sp^2 杂化形成片层结构,片层结构之间为范德华力^[40]。石墨的二维片层结构具有很大的比表面积,其独特的物理化学性能,受到国内外研究者的广泛关注。

Zhao等^[41]将鳞片石墨在高氯酸作为插层剂、高锰酸钾作为氧化剂,处理后得到插层结构的石墨氧化物,将其溶于含有钴盐的溶液中搅拌0.5h,混合物经水热反应,在450℃下灼烧制得 Co_3O_4 -石墨复合材料, Co_3O_4 颗粒附着在石墨片层之间。将此复合材料作为锂离子负极材料,复合材料的首次充电比容量为586mA·h/g,但循环93次后比容量可达1183mA·h/g,并维持稳定。虽然比 Co_3O_4 首次比容量(836mA·h/g)低,但循环性能得到改善(Co_3O_4 循环到15次衰减为621mA·h/g)。Long等^[42]利用等离子辅助法制备了 Co_3O_4 -石墨复合材料, Co_3O_4 颗粒均匀地镶嵌在石墨的片层间。复合材料作为锂离子电池负极材料,可逆比容量为1368mA·h/g,循环50次后,容量仍能维持在1269mA·h/g。Sun等^[43]将鳞片石墨经过Hummers法制备了氧化石墨烯,将其与氨水混合,在水热条件下制备了 NH_2 -氧化石墨烯,将产物加入到含钴盐的溶液中搅拌几小时,经450℃高温灼烧即制得 Co_3O_4 - NH_2 -氧化石墨烯。将此材料用作超级电容器的负极材料,容量为2108.4F/g。

石墨有类似于硅酸盐的片层结构,比表面积大、导电性能好(10^4S/cm)。 Co_3O_4 -石墨复合材料作为锂离子电池负极材料其循环稳定性高,但会相应的降低 Co_3O_4 首次比容量^[44-45]。

2.3 Co_3O_4 -碳纳米管复合材料

碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子形成数层到数十层的同轴圆管构成。碳纳米管来源于石墨,其中有大量未成对电子,导电性能优异,在电化学方面有广泛的应用。碳纳米管的高导电性增强了锂储存性能,而管状形态提供了高孔隙率和低内阻的独特组合,同时碳纳米管也可缓冲活性物质的体积变化,从而减轻材料的粉碎^[46-47]。

Abbas等^[48]将碳纳米管用强酸处理,使其表面产生大量的亲水性羟基和羧酸酯,可吸附钴离子。用 $\text{Co}(\text{NO})_3$ 溶液浸渍碳纳米管3h,混合物经250℃

灼烧即制得碳纳米管- Co_3O_4 复合材料。碳纳米管的直径约为 20~30nm, 长度为几微米, Co_3O_4 的直径约 200~300nm, 随机的分散在碳纳米管表面。将此材料作为锂离子电池的负极材料, 首次放电比容量约为 $1450\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (Co_3O_4 纯相为 $1123\text{mA}\cdot\text{h/g}$), 循环 30 次后仍能维持在 $935\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (Co_3O_4 纯相为 $728\text{mA}\cdot\text{h/g}$)。Ke 等^[49] 利用水热条件下加入模板剂的方法, 制备了 Co_3O_4 纳米线阵列, 用三维的碳纳米管装饰 Co_3O_4 , 实验表明碳纳米管成团簇状嵌入 Co_3O_4 纳米阵列表面。用其作为超级电容器的电极材料, 容量为 559F/g , 是纯 Co_3O_4 纳米线阵列的 3 倍。Guan 等^[50] 采用原子层沉积法制备了 Co_3O_4 -碳纳米管复合材料, 将其作为超级电容器的电极材料, 其面积电容为 347.2mF/cm^2 , 而 Co_3O_4 约为 100mF/cm^2 , 碳纳米管的面积电容不足 50mF/cm^2 。

大表面积和独特的空隙结构使碳纳米管可以和电解液充分接触, 使得碳纳米管有很高的导电性 (5000S/cm), Co_3O_4 -碳纳米管复合材料具有很高的研究价值^[51]。

3 结语

碳材料在材料催化领域可以作为 Co_3O_4 的良好载体, 作为超级电容器材料可提高 Co_3O_4 的比电容。作为锂离子电池负极材料时, Co_3O_4 纯相的首次充电比容量较高, 但容量衰减较快, Co_3O_4 -碳复合材料可明显改善材料的循环稳定性, 但在一定程度上会降低材料的容量。此外采用模板法制备的二维多孔 Co_3O_4 的首次充电比容量及循环稳定性都相对较好。因此, 探索 Co_3O_4 与碳材料的最佳配比从而提高材料的性能, 以及寻找最佳形貌来制备性能更优越的材料是研究的热点问题。

大量的研究侧重于关注材料的微观形貌与性能的关系, 对于材料组成、微观结构、成键能力、化学反应机理与性能关系的研究较少, 可以作为进一步研究的方向。

参考文献

- [1] 翟庆洲, 裴式纶, 肖丰收, 等. 纳米材料研究进展 I—纳米材料结构与化学性质[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(3): 226-235.
- [2] 文玉华, 周富信, 刘曰武. 纳米材料的研究进展[J]. 力学进展, 2001, 31(1): 47-61.
- [3] Wu S P, Ge R Y, Lu M J, et al. Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery[J]. Nano Energy, 2015 15: 379-405.
- [4] Vignarooban K, Lin J, Arvay A, et al. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: a review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(4): 458-472.
- [5] Xu J M, Chen J P. The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials: a review[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 686: 753-768.
- [6] Zhao C H, Huang B Y, Fu W B, et al. Fabrication of porous nanosheet-based Co_3O_4 hollow nanocubes for electrochemical capacitors with high rate capability[J]. Electrochimica Acta, 2015, 178: 555-563.
- [7] Zhang J J, Liang Y Q, Jing M, et al. 3D microporous Co_3O_4 -carbon hybrids biotemplated from butterfly wings as high performance VOCs gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235: 420-431.
- [8] 黄国勇, 徐盛明, 王俊莲, 等. 锂离子电池负极材料用 Co_3O_4 及其复合材料研究进展[J]. 化学学报, 2013, 71: 1589-1597.
- [9] 唐水花, 孙公权, 齐静, 等. 新型碳材料作为直接醇类燃料电池催化剂载体的评述[J]. 催化学报, 2010, 31(1): 12-17.
- [10] 孙灵娜, 王小慧, 王强. 水热法合成四氧化三钴纳米材料[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(1): 17-20.
- [11] 张玉霞. 钴系化合物材料的制备及其在电催化水氧化方面的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [12] 张强, 艾常春, 刘洋, 等. 四氧化三钴负极材料合成方法研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(3): 67-70.
- [13] 魏明真. 溶剂热法合成纳米材料的研究进展[J]. 四川化工, 2007, 10(3): 22-24.
- [14] Wang X, Bo Z, Jian G, et al. Selective crystal facets exposing of dumbbell-like Co_3O_4 towards high performances anode materials in lithium-ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 83: 414-422.
- [15] Wang J Q, Du G D, Zeng R, et al. Porous Co_3O_4 nanoplatelets by self-supported formation as electrode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 4805-4811.
- [16] Hou X J, He J, An K, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 hierarchical microspheres with improved lithium storage performances[J]. Applied Surface Science, 2016, 383: 159-164.
- [17] Xu K, Zou J P, Tian S Q, et al. Single-crystalline porous nanosheets assembled hierarchical Co_3O_4 microspheres for enhanced gas-sensing properties to trace xylene[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 246: 68-77.
- [18] Maria P P, Yu E, Li J, et al. Template-based syntheses for shape controlled nanostructures[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 234: 52-71.
- [19] 王秀丽, 曾永飞, 卜显和. 模板法合成纳米结构材料[J]. 化学通报, 2005(10): 723-729.
- [20] Li Z P, Yu X Y, Ungyu P. Facile preparation of porous Co_3O_4 nanosheets for high-performance lithium ion batteries and oxygen evolution reaction[J]. Journal of Power Sources, 2016, 310: 41-46.
- [21] Umwagaki T, Inoue T, Kojima Y, et al. Fabrication of hollow spheres of Co_3O_4 for catalytic oxidation of carbon monoxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 68-76.

- [22] Zhang X, Yang Z, Li C, et al. A novel porous tubular Co_3O_4 : self-assembly and excellent electrochemical performance as anode for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 294-301.
- [23] Zheng F C, Yin Z C, Xu S H, et al. Formation of Co_3O_4 hollow polyhedrons from metal-organic frameworks and their catalytic activity for CO oxidation[J]. *Materials Letters*, 2016, 182: 214-217.
- [24] Wu B F, Wang L L, Wu H Y, et al. Templated synthesis of 3D hierarchical porous Co_3O_4 materials and their NH_3 sensor at room temperature[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 154-163.
- [25] 周明阳. 电纺法制备纳米纤维及其应用研究[J]. *化工时刊*, 2007, 21(6): 65-68.
- [26] 薛聪, 胡影影, 黄争鸣. 静电纺丝原理研究进展[J]. *高分子通报*, 2009, (6): 38-46.
- [27] Chen M H, Xia X H, Yin J H, et al. Construction of Co_3O_4 nanotubes as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 160: 15-21.
- [28] Ding Y, Wang Y, Su L, et al. Electrospun Co_3O_4 nanofibers for sensitive and selective glucose detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26: 542-548.
- [29] Sun H Y, Zhu W Y. Co_3O_4 microbelts: preparation with the electrospinning technique and its investigation in peroxidase-like activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 399: 298-304.
- [30] Kumar M, Subramani A, Balakrishnan K. Preparation of electrospun Co_3O_4 nanofibers as electrode material for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 149: 152-158.
- [31] 李岩, 仇天宝, 周治南, 等. 静电纺丝纳米纤维的应用进展[J]. *材料导报 A*, 2012, 25(9): 84-88.
- [32] 洪菲菲. 磁响应柔性 SiO_2 纳米纤维膜的制备及液相分离研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [33] Belenkov E A, Greshnyakov V A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures[J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(4): 273-283.
- [34] 李艳华, 黄可龙. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{Co}$ /石墨复合材料的制备及其电容性能研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(18): 2185-2190.
- [35] 汪君, 时澜, 高英, 等. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(7): 191-198.
- [36] 刘守新, 孙剑. 水热法制备炭球-活性炭复合材料[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(6): 1132-1136.
- [37] Kim K S, Yong J P. Carbon-sphere framework dotted with Co_3O_4 as an electrode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 225: 513-517.
- [38] Jayaprakash N, Jones D W, Moganty S S, et al. Composite lithium battery anodes based on carbon@ Co_3O_4 nanostructures: synthesis and characterization[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 200: 53-58.
- [39] Dou J, Yin S M, Chong J Y, et al. Carbon spheres anchored Co_3O_4 nanoclusters as an efficient catalyst for dye degradation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 513: 106-115.
- [40] Wang B, Wang Y, Park J, et al. In situ synthesis of Co_3O_4 /graphene nanocomposite material for lithium-ion batteries and supercapacitors with high capacity and supercapacitance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 7778-7783.
- [41] Zhao Y, Li Y, Ma C L, et al. Micro-/nano-structured hybrid of exfoliated graphite and Co_3O_4 nanoparticles as high-performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 98-106.
- [42] Long H F, Zhang M Y, Wang Q, et al. Plasma-treated Co_3O_4 /graphene nanocomposite as high performance anode of lithium-ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 201: 200-207.
- [43] Sun X L, Jiang Z Q, Li C X, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 with different morphologies loaded on amine-modified graphene and their application in supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 507-517.
- [44] Du X S, Xiao M, Meng Y Z. Synthesis and characterization of polyaniline/graphite conducting nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(10): 1972-1978.
- [45] Wang L L, Zhang L Q, Tian M. Improved polyvinylpyrrolidone (PVP)/Graphite nanocomposites by solution compounding and spray drying[J]. *Polymer advanced technologies*, 2012, 23(3): 652-659.
- [46] 王敏伟, 李凤仪, 彭年才. 碳纳米管—新型的催化剂载体[J]. *新型炭材料*, 2002, 17(3): 75-79.
- [47] Liu Y, Zhang X G, Chang C K, et al. Promotive effect of multi-walled carbon nanotubes on Co_3O_4 nanosheets and their application in lithium-ion battery[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24: 184-190.
- [48] Abbas S M, Hussain S T, Ali S, et al. Synthesis of carbon nanotubes anchored with mesoporous Co_3O_4 nanoparticles as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105: 481-488.
- [49] Ke Q Q, Tang C H, Yang Z C, et al. 3D nanostructure of carbon nanotubes decorated Co_3O_4 nanowire arrays for high performance supercapacitor electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 9-15.
- [50] Guan C, Qian X, Wang X H, et al. Atomic layer deposition of Co_3O_4 on carbon nanotubes/carbon cloth for high-capacitance and ultrastable supercapacitor electrode[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26: 1-7.
- [51] Dai L M, Chang W D, Aek J B, et al. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage[J]. *Small*, 2012, 8(8): 1130-1166.

收稿日期: 2017-05-07

修稿日期: 2017-08-21