

Co₃O₄ 纳米片阵列的制备方法 及其在超级电容器中的应用研究进展

宋姗姗 岳红彦* 高鑫 王宝 张宏杰 关恩昊 王唯一

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 氧化钴(Co₃O₄)纳米片阵列具有比表面积大、环境友好以及成本低等优点,同时具备比电容高、循环稳定性好、容量大等电化学性能,是应用前景广阔的超级电容器材料。综述了 Co₃O₄ 纳米片阵列的制备方法及其在超级电容器中的研究进展,并对其未来发展进行了展望。

关键词 Co₃O₄ 纳米片阵列,制备方法,超级电容器

Preparation of Co₃O₄ nanosheet array and their application in supercapacitor

Song Shanshan Yue Hongyan Gao Xin Wang Bao Zhang Hongjie
Guan Enhao Wang Weiyi

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040)

Abstract Co₃O₄ nanosheet arrays exhibit large specific surface area, environmentally friendly feature and cost-effective character. Meanwhile, they show outstanding electrochemical properties, such as high specific capacitance, good cycle stability and large capacitance, which are excellent supercapacitor materials with broad prospect of applications. The preparation methods of Co₃O₄ nanosheet arrays, their applications and prospects in supercapacitors were reviewed.

Key words Co₃O₄ nanosheet array, preparation method, supercapacitor

超级电容器是一种新型储能元件,具有循环稳定性好、充放电速度快、环境友好等优点。超级电容器电极材料主要有碳材料、金属氧化物和导电聚合物,目前研究较多的金属氧化物包括氧化钴(Co₃O₄)^[1]、氧化钌(RuO₂)^[2]、氧化锰(MnO₂)^[3]和氧化镍(NiO)^[4]等。Co₃O₄ 是正尖晶石结构过渡金属氧化物,广泛应用于催化剂、电化学以及耐腐蚀、耐高温等领域。目前 Co₃O₄ 纳米结构主要有纳米片(及其阵列)、纳米线(及其阵列)、纳米棒、纳米球和纳米花等^[5-11]。其中,纳米片阵列结构具有更大的比表面积和较少缺陷,以及优异的磁学、电学和光学性能,在超级电容器、传感器、电化学催化等领域具有广阔的发展前景。

Co₃O₄ 纳米片阵列少污染、低成本和高理论比

电容特性使其在超级电容器中展现出独特的优势,同时纳米片阵列大比表面积可以增加电解液与电极的有效接触面积,缩短载流子的扩散路径,提高电极的电导率。以 Co₃O₄ 纳米片阵列作为电极材料,可以获得具备高能量密度、良好循环稳定性和较大电容量等优异电化学性能的超级电容器。

1 Co₃O₄ 纳米片阵列制备方法

目前,Co₃O₄ 纳米片阵列制备方法包括电化学沉积法、化学气相沉积法以及水(溶剂)热法等,可实现在泡沫镍、泡沫石墨烯、氧化铟锡(ITO)玻璃、碳布、铜箔及硅晶片等基底上的生长。

1.1 电化学沉积法

电化学沉积法是在电场作用下,电流通过六水

基金项目:黑龙江省自然科学基金(LC2015020);国家留学人员科技活动项目(2015192);哈尔滨市应用技术与开发项目(青年后备人才,2016RAQXJ185);哈尔滨理工大学青年拔尖人才培养计划(201604)

作者简介:宋姗姗(1993-),女,硕士研究生,研究方向为纳米材料及其应用。

联系人:岳红彦(1978-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为纳米生物传感器及新型能源存储材料。

硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 水溶液, NO_3^- 在阴极表面被还原成 OH^- , Co^{2+} 与 OH^- 在静电力作用下结合成氢氧化钴 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 纳米片阵列, 随后在退火过程中热分解成 Co_3O_4 纳米片阵列。Yuan 等^[12] 以 0.05mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液作为电解质溶液, 在沉积电压 -1.0V (vs SCE), 沉积时间 20min 条件下, 在泡沫镍基底上合成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列, 随后退火制备出 Co_3O_4 纳米片阵列。Zou 等^[13] 以相同的沉积电压在泡沫石墨烯基底上合成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列, 研究发现随着沉积时间改变, 退火后得到的 Co_3O_4 纳米片阵列的比电容也随之改变, 当沉积时间为 20min 时, 比电容达到最大值。Cheng 等^[14] 以 15mmol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液为前驱体溶液, 碳布为基底, 以 50mV/s 速率从 -1.8 (vs SCE) 扫描到 -0.7 (vs SCE), 循环 15 次后退火得到 Co_3O_4 纳米片阵列。

1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是将 Co 前驱体在氧气环境下, 与 O 原子结合, 沉积到基底上, 逐渐形成 Co_3O_4 纳米片阵列的过程。Wu 等^[15] 将在玻璃基底上通过磁控溅射形成的 Co 薄膜放入管式热压炉, 通入氧气, 400°C 保温 2h , 合成了高度和厚度分别为 $1\mu\text{m}$ 和 30nm 的相互交织的 Co_3O_4 纳米片阵列。

1.3 水(溶剂)热法

水热法是指以水为溶剂, 将大气环境难以溶解或反应的物质在高温高压反应釜中达到饱和度, 实现结晶或生长的方法。水热法是目前应用最多的合成 Co_3O_4 纳米片阵列方法, 具备反应条件温和、设备简单、操作简便等优点, 而且可以通过调节反应温度、反应物比率等参数控制生成物尺寸和形貌。He 等^[16] 用 3mmol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 15mmol/L 尿素水溶液, 在泡沫镍基底上合成六角 Co_3O_4 纳米片阵列, 于水热溶液中加入 12mmol/L 氟化铵(NH_4F), 在生长条件相同的情况下, 得到矩形 Co_3O_4 纳米片阵列。Zhang 等^[17] 通过掺杂 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} (浓度比为 $1:2$) 的方式用水热法合成了生长在 ITO 基底的菱形 Co_3O_4 纳米片阵列。为了获得超薄结构, Yang 等^[18] 用水热法合成了生长在泡沫镍基底上的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列, 然后将得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列分别放入 15mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 10mmol/L 尿素水溶液以及 2mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 4mmol/L 六亚甲基四胺(HMT)水溶液中水热, 得到表面平整和呈弯曲矩形的超薄 Co_3O_4 纳米片阵列。

溶剂热法是在水热法基础上发展起来的, 与水热合成不同的是溶剂为乙醇和乙二醇等非水液体。Zhu 等^[19] 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 乙醇为溶剂, 还原氧化石墨烯(rGO)为基底, 通过溶剂热法得到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列, 在空气中退火合成了 Co_3O_4 纳米片阵列。研究发现, 用氩气替代空气退火可以合成 CoO 纳米片阵列。Wang 等^[20] 以醋酸钴 $[\text{Co}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 为前驱体, 乙二醇为溶剂, 加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 于 160°C 保温一定时间, 合成了生长在硅晶片、泡沫镍、铜箔以及碳布基底上的六角 Co_3O_4 纳米片阵列。

2 Co_3O_4 纳米片阵列在超级电容器中的应用

为提高 Co_3O_4 纳米片阵列的比表面积和电导率, 进而提高材料的电容性能, 研究人员通过制备超薄纳米片阵列, 在基底上覆盖石墨烯类导电层以及与其他金属氧化物或氢氧化物复合等方式提高超级电容器电极的电化学性能。

将水热法合成的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列前驱体再次水热, 即纳米片刻蚀再结晶, 获得超薄结构, 增加了电极与电解液的有效接触面积, 促进了电解液离子扩散, 从而增强了材料电化学性能。Yang 等^[18] 在泡沫镍基底上合成了厚度 40nm Co_3O_4 纳米片阵列, 将该材料作为超级电容器电极, 在电流密度为 1A/g 时, 比电容可达到 1081F/g 。而将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片阵列前驱体放入 15mmol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 10mmol/L 尿素水溶液中再次水热, 退火后得到厚度 10nm 的超薄 Co_3O_4 纳米片阵列。测试结果表明, 超薄 Co_3O_4 纳米片阵列电极比表面积从 $220\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $302\text{m}^2/\text{g}$, 电流密度为 1.8A/g 时, 比电容高达 1782F/g , 远远高于一次水热合成的 Co_3O_4 纳米片阵列比电容(354F/g), 即使在 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 高电流密度条件下, 循环充放电 2000 次后, 比电容仍可达到初始值的 90% 以上, 显示出良好的循环稳定性。有序的纳米阵列结构可以在一定程度上阻止活性物质在电极表面的聚合, 同时使材料和基底紧密固定在一起。

通过在现有基底上覆盖石墨烯类导电层也可优化超级电容器电极的电容性能, 石墨烯类薄层增强了材料的电导性, 使得材料具备更大的比表面积。Yao 等^[21] 用电化学沉积法以 rGO/泡沫镍为基底合成了 Co_3O_4 纳米片阵列并用作超级电容器电极。测试结果表明, 在电流密度为 1A/g 时, 比电容可达到 1016.4F/g , 且在电流密度 7A/g 条件下循环充

放电 3000 次后,比电容仍可保留 95.5%。这说明 rGO 可以优化 Co₃O₄ 纳米片阵列微观结构,包括增加比表面积和改善气孔粒径分布,同时可以紧密固定纳米片,从而增强超级电容器电极循环稳定性和机械性能。Fan 等^[22]利用水热法在石墨烯/泡沫镍基底上合成三维分层多孔结构、厚度 30~50nm Co₃O₄ 纳米片阵列,并将其用于超级电容器。结果表明,电流密度为 1A/g 时,比电容可达 3533F/g,且在循环充放电 2000 次后,比电容仍可达到 2459F/g,远远大于生长在泡沫镍基底的 Co₃O₄ 纳米片阵列比电容(788F/g)。独特的三维多孔结构增加了电极表面与电解液的接触面积,促进了电极内活性组分的运输和赝电容反应。另外,覆盖在泡沫镍上的石墨烯层的褶皱和锐利边缘可以固定住 Co₃O₄ 纳米片阵列,从而增强电极循环稳定性。

通过将 Co₃O₄ 与其他金属氧化物或氢氧化物复合,可有效提高 Co₃O₄ 的电化学性能。Rakhi 等^[23]用电化学沉积法在碳布上合成了 RuO₂ 纳米颗粒修饰的 Co₃O₄ 纳米片阵列,并将该材料用于超级电容器电极。结果表明:电流密度为 1A/g 时,比电容可达到 905F/g;电流密度为 10A/g 时,循环充放电 5000 次后,比电容仍可达到初始值的 96%。RuO₂ 纳米颗粒涂覆在纳米片表面,既保持了良好的导电性,增加了 Co₃O₄ 纳米片阵列的比表面积,增强了其电容性能和循环稳定性,同时克服了 Co₃O₄ 纳米片阵列在高电流密度下电容量迅速衰退的缺陷。但是 Ru 价格昂贵,且 RuO₂ 本身带有毒性,基于环境友好的出发点,Zhong 等^[24]用电化学沉积法在 Ti 基底上合成了 Co₃O₄ 与氢氧化镍 [Ni(OH)₂]复合的 Co₃O₄ 纳米片阵列。研究发现,200℃退火可合成电化学性能更优异的 Co₃O₄ 纳米片阵列,将其用于超级电容器电极,比表面积达到 80.3m²/g,在 5mV/s 扫描速率条件下,比电容达到 1144F/g,循环充放电 500 次后,比电容仅有 6.6% 衰退,展现出良好的循环稳定性。相互交织的纳米片阵列可以促进电子运输,多孔结构使活性物质可以快速扩散,直接生长在 Ti 基底上增强了电极材料电导性,同时通过 Ni(OH)₂ 复合使得 Co₃O₄ 纳米片阵列表面粗糙,增加了更多活性物质附着点,从而增强了电容性能。

3 结语

综上所述,Co₃O₄ 纳米片阵列高理论比电容以及良好的循环稳定性使其在超级电容器领域独树一

帜,而且超薄结构的纳米片阵列,基底涂覆增强石墨烯类导电层以及与其他材料复合等都可以提高超级电容器的电化学性能。然而,目前 Co₃O₄ 纳米片阵列仍不适合大规模工业生产,且电化学性能尤其是比电容亟待提高。低成本、制备大尺寸超薄纳米片阵列、预先处理基底提高导电性以及与其他材料复合将是未来发展方向。相信随着科技的发展,Co₃O₄ 纳米片阵列作为超级电容器材料可以得到更广泛应用。

参考文献

- [1] Numan A, Duraisamy N, Omar F S, et al. Enhanced electrochemical performance of cobalt oxide nanocube intercalated reduced graphene oxide for supercapacitor application[J]. RSC Advances, 2016, 6(41): 34894-34902.
- [2] Yang F, Zhang L B, Zuzuarregui A, et al. Functionalization of defect sites in graphene with RuO₂ for high capacitive performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(37): 20513-20519.
- [3] Hu P, Yan M Y, Wang X P, et al. Single-nanowire electrochemical probe detection for internally optimized mechanism of porous graphene in electrochemical devices[J]. Nano Letters, 2016, 16(3): 1523-1529.
- [4] Sk M M, Yue C Y, Ghosh K, et al. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 308: 121-140.
- [5] Zhao C, Huang B, Zhou J, et al. Synthesis of porous Co₃O₄ nanonetworks to detect toluene at low concentration[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(36): 19327-19332.
- [6] Zhang Z, Wen Z, Ye Z, et al. Gas sensors based on ultrathin porous Co₃O₄ nanosheets to detect acetone at low temperature[J]. RSC Advances, 2015, 5(74): 59976-59982.
- [7] Wang X, Guan H, Chen S, et al. Self-stacked Co₃O₄ nanosheets for high-performance lithium ion batteries[J]. Chemical Communications, 2011, 47(45): 12280-12282.
- [8] Ren Z, Guo Y, Zhang Z, et al. Nonprecious catalytic honeycombs structured with three dimensional hierarchical Co₃O₄ nano-arrays for high performance nitric oxide oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(34): 9897.
- [9] Luo Y, Zhu H, Luo Y, et al. Aqueous synthesis of Pt supported 3D flower-like Co₃O₄ nanostructures with thin nanosheets as building blocks[J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(47): 9007-9010.
- [10] Zhang F, Yuan C, Lu X, et al. Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2012, 203: 250-256.
- [11] Wang H, Zhang L, Tan X, et al. Supercapacitive properties of

- hydrothermally synthesized Co_3O_4 nanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (35): 17599-17605.
- [12] Yuan C, Yang L, Hou L, et al. Growth of ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7883-7887.
- [13] Zou Y Q, Kinloch I A, Dryfe R A. Mesoporous vertical Co_3O_4 nanosheet arrays on nitrogen-doped graphene foam with enhanced charge-storage performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(41): 22831-22838.
- [14] Cheng C, Zhou G, Du J, et al. Hierarchical porous Co_3O_4 nanosheet arrays directly grown on carbon cloth by an electrochemical route for high performance Li-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(6): 2250-2253.
- [15] Wu P F, Shi J B, Chang Y C, et al. Synthesis on large area and uniform nanosheet morphology of polycrystalline cobalt oxide Co_3O_4 obtained from oxidation of Co films in a pure oxygen atmosphere[J]. Crystal Research and Technology, 2014, 49 (11): 873-877.
- [16] He M, Zhang P, Xu S, et al. Morphology engineering of Co_3O_4 nanoarrays as free-standing catalysts for lithium-oxygen batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (36): 23713-23720.
- [17] Zhang X, Zhang J, Wang K. Codoping-induced, rhombus-shaped Co_3O_4 nanosheets as an active electrode material for oxygen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 21745-21750.
- [18] Yang Q, Lu Z, Sun X, et al. Ultrathin Co_3O_4 nanosheet arrays with high supercapacitive performance[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3537.
- [19] Zhu J, Sharma Y K, Zeng Z, et al. Cobalt oxide nanowall arrays on reduced graphene oxide sheets with controlled phase, grain size, and porosity for Li-ion battery electrodes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (16): 8400-8406.
- [20] Wang J, Gao B, Zhang L, et al. Controlled synthesis of porous Co_3O_4 -C hybrid nanosheet arrays and their application in lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2014, 4 (58): 30573-30578.
- [21] Yao T, Guo X, Qin S, et al. Effect of rGO coating on interconnected Co_3O_4 nanosheets and improved supercapacitive behavior of Co_3O_4 /rGO/NF architecture[J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(4): 38.
- [22] Fan H, Quan L, Yuan M, et al. Thin Co_3O_4 nanosheet array on 3D porous graphene/nickel foam as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 222-229.
- [23] Rakhi R B, Chen W, Hedhili M N, et al. Enhanced rate performance of mesoporous Co_3O_4 nanosheet supercapacitor electrodes by hydrous RuO_2 nanoparticle decoration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6): 4196-4206.
- [24] Zhong J H, Wang A L, Li G R, et al. Co_3O_4 /Ni(OH) $_2$ composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5656.

收稿日期: 2017-09-20

修稿日期: 2018-09-28

上海硅酸盐所在稀土掺杂氟化物中红外激光晶体研究方面取得新进展

1.8~3 μm 中红外激光由于具备处于大气窗口波段、对人眼安全、对大气分子敏感以及液态水分子强吸收等特性,在雷达、激光通信、环境监测以及高精度手术等领域具有重要的应用价值。

近日,中国科学院上海硅酸盐研究所苏良碧研究员课题组与山东师范大学、山东大学、哈尔滨工业大学等机构合作,基于“稀土发光离子局域格位结构设计”的思想,利用三价稀土离子在萤石型结构晶体 $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$ 中自发富集形成离子团簇的特性,通过合理的掺杂机制提高激活离子间的相互作用效率,在低浓度掺杂的情况下实现了超越 Stokes 量子效率的高效率中红外波段激光输出。

研究团队在 $\text{Tm}:\text{CaF}_2$ 晶体中引入调剂离子 La^{3+} ,合理设计晶体的组成和配比,显著提高了 Tm^{3+} 离子 2 μm 波段发射截面和荧光寿命;采用 792nm 激光二极管做泵浦源,在 $\text{Tm},\text{La}:\text{CaF}_2$ 晶体中实现了斜效率 67.8%(Stokes 量

子效率 41%)、功率 4.27W 的连续激光输出,激光波长调谐范围达 190nm(1850~2050nm)。

研究团队利用 CaF_2 - SrF_2 混晶中阳离子格位无序的特点,合理设计混晶中 Ca 和 Sr 的比例,在 4at.% $\text{Er}:\text{CaF}_2$ - SrF_2 晶体中实现了斜效率 41.4%(Stokes 量子效率 35%)、功率 712mW 的 3 μm 波段连续激光输出,同时在调 Q 模式下获得了锁模激光脉宽 1.78ns、重频 136.3MHz 的稳定脉冲激光输出。此外,采用 980nm 激光二极管做泵浦源,在 3at.% $\text{Er}:\text{SrF}_2$ 晶体中实现了斜效率 41%、功率 1.06W 的 3 μm 波段连续激光输出。

研究团队采用 1.94 μm 粉 Tm 光纤激光器做泵浦源,在 0.5at.% $\text{Ho}:\text{CaF}_2$ 晶体中获得了斜效率 59.8%、功率 7.17W 的 2 μm 波段连续激光输出。并且,利用声光调 Q 技术,实现了脉宽 54ns、单脉冲能量 1.9mJ、重复频率 3kHz 的脉冲激光输出,平均输出功率 5.71W,斜效率为 48.5%。(新型)