

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO 复合多孔纳米材料的 软模板合成及在高性能电容器中的应用

田欣 曹鑫 向红叶 李玲英 蒋澍<sup>通讯作者</sup> (邵阳学院食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

**摘要:** 使用氯化钴, 氯化铜为原料, 以十二烷基硫酸钠为软模板, 将油浴一锅法与后续高温煅烧相结合, 制备多孔中空海绵状 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO (CCO) 纳米材料。利用 XRD 和 SEM 方法对合成的纳米材料的物相和表面形貌进行鉴定和表征。测试结果表明所制备的 CCO 纳米材料具有稳定均匀的中空结构, 可有效增大与电解液的接触面积, 粒子尺寸为 20-50nm。该材料在电流密度为 1A · g<sup>-1</sup> 时, 比电容达到 959F · g<sup>-1</sup>, 电流密度达到 16A · g<sup>-1</sup> 后, 比电容保持率为 82.98%, 经过 3000 次循环充放电后, 该纳米材料比电容保留率为 71.43%, 表明该纳米材料具有优秀的比电容倍率性能, 预期将在超级电容器领域具有巨大潜在价值。

**关键词:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO; 一锅油浴法; 纳米材料; 超级电容器

**Abstract:** Using cobalt chloride and copper chloride as raw materials, the one-pot oil-bath and subsequent high-temperature calcination method was combined to prepare porous hollow sponge-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO (CCO) composite nanomaterials. The CCO composite was characterized by XRD and SEM techniques to confirm its crystal structure and surface morphology. The test results showed that the prepared CCO nanomaterial has a stable and uniform hollow structure, which can effectively increase the contact area with the electrolyte, and the particle size is 20-50 nm. When the current density was 1 A · g<sup>-1</sup>, the specific capacitance (SC) reached 959 F · g<sup>-1</sup>, and after the current density increased to 16 A · g<sup>-1</sup>, the SC retention is 82.98 %. After 3000 cycles of charging and discharging, the SC retention of the nanomaterial is 71.43%, indicating that the nanomaterial has excellent specific capacitance, capacitance retention and cycl-life performance. The excellent battery-type characteristic of CCO will have great potential in the field of supercapacitors.

**Keywords:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO; one-pot oil-bath method; nanomaterials; supercapacitors

进入 21 世纪以来, 人类对传统能源的消耗与日俱增。常规能源的大量消耗所带来的环境污染既损害人体健康, 又影响动植物的生长, 破坏经济资源, 损坏建筑物及文物古迹, 严重时可改变大气的性质, 使生态受到破坏<sup>[1-3]</sup>。

缓解传统能源消耗所带来的环境污染问题已成为全人类面临的共同挑战。而采用安全且无污染储能装置提供能量是解决这一问题的有效手段。超级电容器作为一种新型高效储能器件, 与传统化石能源供能装置相比具有电容量大, 充放电快, 循环稳定性高并具有更高的功率密度等优势<sup>[4-7]</sup>。在超级电容器研究领域, 金属氧化物因其具有比容量高, 成本低, 适合商业化发展和环境友好等优点而具有较好的应用前景。此外, 过渡金属元素存在可变价位, 晶格内可发生氧化还原反应, 提供电池型电容, 有效提高了过渡金属氧化物电容器的能量密度<sup>[4, 8-10]</sup>。

金属氧化物普遍导电性能较差, 当电流密度较高或扫描速率较高时, 极大限制了电容器的电容性能稳定性。纳米结构的二元金属氧化物具有导电性好, 成本低廉, 具有多重氧化形态, 比表面积大和循环稳定性高等优点, 不同原子间的相互作用可有效提高材料的比电容量, 提高超级电容性能<sup>[11-15]</sup>。目前, CuCo 尖晶石复合氧化物已经被广泛应用于各种功能材料, 例如催化, 光检测,

气体传感器等领域<sup>[16-17]</sup>。

2020 年, Jia 等通过研磨-络合方法制备了一系列草酸比例不同的 CCO<sub>x</sub> (x=0, 1, 3, 5) CuCo 尖晶石复合氧化物, 该尖晶石氧化物用于研究甲苯在空气中的催化氧化<sup>[18]</sup>。R.boopathiraja 等报道了一种水热立方法, 通过添加两种不同类型的沉淀剂(草酸和 NaOH) 制备 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒, 并用于高性能超级电容器的研究<sup>[19]</sup>。2019 年 Ling 等开发了一种 MOF 模板, 可以在碳布(CC/CuCo 氧化物) 上生成分层结构的叶片状 CuCo 氧化物 3D 阵列, 用于高灵敏度葡萄糖检测催化剂<sup>[20]</sup>。Fereshteh Saleki 等于 2019 设计了一种自模板法合成双壳 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 小球, 用于制作电池电极材料<sup>[21]</sup>。

各项研究表明, 铜钴双金属氧化物纳米材料具有优秀的电化学性能, 在超级电容器领域具有广阔的应用前景, 然而, 目前现有的合成方法普遍成本较高且操作复杂, 难以用于实际生产并商业化, 且少有报道使用软模板法合成铜钴双金属氧化物纳米材料并用于超级电容器性能研究。因此, 本文设计了一种制备铜钴双金属氧化物纳米材料的简单方法, 即添加十二烷基硫酸钠(SDS) 作为表面活性剂, 使用一锅油浴法与高温煅烧相结合, 制备了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO (CCO) 纳米材料, 并对产物的结构和形貌进行表征, 对其电化学性能进行测试并分析, 为开发 CCO 纳米材料高性能电容器提供新的合成思路。

## 1 实验部分

### 1.1 氧化物纳米材料的制备

将 1.6mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.8mmol  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 8.4mmol 尿素, 12mmol SDS 依次加入 240mL 去离子水中, 使用油浴加热至  $120^\circ\text{C}$ , 加热 4h 后, 抽滤保留淡粉色沉淀物, 过夜干燥, 颜色由淡粉色变为墨绿色, 最后在马弗炉中  $400^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 得到黑色固体即为目标产物。

### 1.2 电极的制备

使用泡沫镍作为基底制作电极材料。将泡沫镍裁剪至合适形状, 分别置于 2mol/L HCl 溶液和无水乙醇中超声清洗 30min, 以除去表面的氧化物和油脂, 分别使用去离子水和无水乙醇对泡沫镍进行清洗,  $80^\circ\text{C}$  烘干 12h 后记录质量  $m_1$  备用。将步骤 1 中得到的产品研磨和聚四氟乙烯分散液 (60wt%, PTFE) 以质量比为 95:5 混合, 并加入一定量无水乙醇, 使用超声均匀分散, 将制作完成的均匀分散液滴加到称量好的泡沫镍表面, 使用红外灯烤干并用玻璃片压实,  $80^\circ\text{C}$  干燥 12h, 取出后称重并记录质量  $m_2$ , 电极涂覆质量  $m=m_2-m_1$ 。

### 1.3 材料的表征

使用帕纳科 Empyrean 锐影型 X 射线衍射仪测定所得产物的物相组成和结晶度, 工作电压为 45kV, 工作电流为 40mA, 扫描角度范围为  $10\sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用扫描电子显微镜对产物的表面形貌进行分析。

### 1.4 电化学性能测试

使用上海华辰 CH660E 电化学工作进行电化学性能测试。在 2M KOH 溶液中, 使用铂片电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 进行循环伏安测试 (CV)、不同电流密度下充放电测试 (CP)、并计算其比电容和倍率性能。循环伏安测试电势区间为  $0\sim 0.5\text{V}$ , 扫描速率为  $0.05\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。调节电流密度为  $1\sim 16\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并记录其放电时间。

## 2 结果与分析

### 2.1 电极材料的 XRD 表征

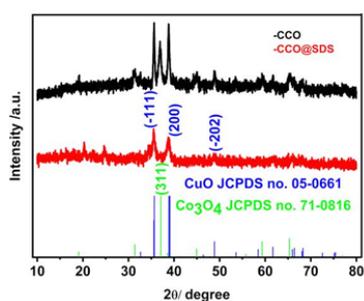


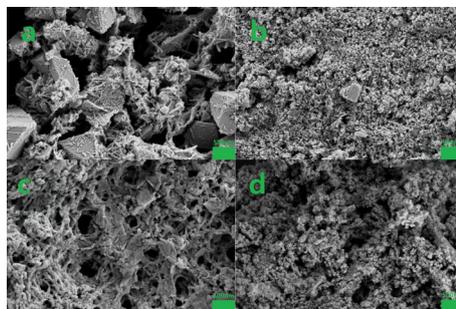
图 1 CCO 的 XRD 图谱

CCO 粉末材料与未加入 SDS 得到的 CCO 的 XRD 图如图 1 所示。CCO 样品与未加入 SDS 的 CCO 前驱体具有相同的衍射峰, 在  $2\theta$  为 35.5, 36.9, 38.9, 48.8 处均出现较强衍射峰, 分别对应 CuO (JCPDS No.05-0661) 的 (-111), (200), (-202) 晶面和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS No.71-0816) 的 (311) 晶面, XRD 图像中并未出现多余杂质峰, 说明实验所制备的纳米材料具有较好的结晶

性。

### 2.2 电极材料微观形貌分析

使用 SEM 分别对未加入 SDS 的 CCO 前驱体, 加入 SDS 的 CCO 前驱体以及对应的煅烧产物进行分析。如图 2 (a) 所示, 不加入 SDS 制备的 CCO 前驱体呈现出纳米花与大块颗粒的杂乱排列, 结构间也未形成有序结构。如图 2 (b) 显示, 煅烧后的 CCO 前驱体表明纳米花出现坍塌, 表面形成大量 50nm 直径的纳米颗粒, 区域间链接紧密但空隙较少。如图 2 (c) 显示, 加入 SDS 的 CCO 前驱体形成了整体结构, 各区域连接紧密, 纳米材料分布均匀, 形成大量直径 50nm-250nm 的纳米空隙, 材料整体表现出较好的结构均一性。如图 2 (d) 显示, 煅烧后得到的 CCO 产物由大量直径为 20-50nm 的纳米小球组装而成, 各区域间连接紧密, 结构间遍布大量空隙, 形成海绵状结构, 该结构可有效增大电极材料与溶液的接触面积。

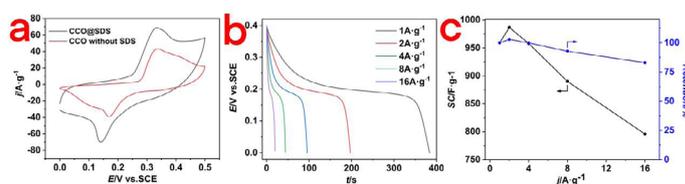


(a) 未加入 SDS 的 CCO 前驱体的 SEM 图像; (b) 未加入 SDS 的 CCO 样品的 SEM 图像; (c) 加入 SDS 的 CCO 前驱体的 SEM 图像; (d) 加入 SDS 的 CCO 样品的 SEM 图像

图 2

### 2.3 电化学性能分析

分别对 CCO 纳米材料和未加入 SDS 的 CCO 进行循环伏安 (CV) 测试 (测试电压区间均为  $0\sim 0.5\text{V}$ , 扫描速率  $0.05\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 扫描测试结果如图 3a 所示, 加入 SDS 的 CCO 纳米材料在  $0\sim 0.5\text{V}$  电势区间峰面积较大, 且峰高最高, 具有较好的氧化还原性能, SDS 的加入有效提升了 CCO 的电化学性能, 且 CCO 纳米材料峰电位与无 SDS 合成的 CCO 峰电位无较大偏移, 说明 SDS 的加入并没有改变 CCO 的基础结构。



(a) 未加入 SDS 的 CCO 和加入 SDS 的 CCO 样品的循环伏安曲线; (b) 不同电流密度下 CCO 纳米材料放电时间曲线; (c) 不同电流密度下 CCO 纳米材料的比电容性能变化

图 3

图 3b 为不同电流密度下 CCO 纳米材料放电性能测试, 电流密度从  $1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$  增大至  $16\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电时间从 383.6s 减小至 19.9s。当电流密度分别为  $1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $2\text{A}$

$\cdot g^{-1}$ ,  $4A \cdot g^{-1}$ ,  $8A \cdot g^{-1}$ ,  $16A \cdot g^{-1}$  时, 对应比电容为  $959F \cdot g^{-1}$ ,  $986.5F \cdot g^{-1}$ ,  $958F \cdot g^{-1}$ ,  $890F \cdot g^{-1}$ ,  $796F \cdot g^{-1}$  (图 3c), 电流密度扩大 16 倍后, 比电容为  $796F \cdot g^{-1}$ , 达到始值的 82.98%, 具有较高的比电容和倍率性能。

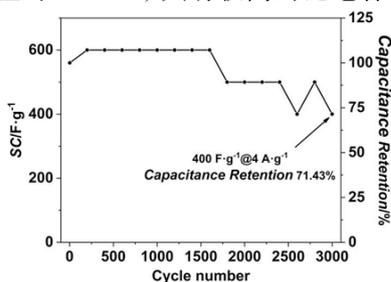


图 4  $4A \cdot g^{-1}$  电流密度下 CCO 纳米材料的循环性能曲线

本文另外对 CCO 纳米材料在  $4A \cdot g^{-1}$  电流密度下进行了循环稳定性测试, 测试结果如图 4 所示。当扫描次数低于 200 次时, 电解液逐渐与 CCO 纳米材料样品充分接触, 样品的比电容出现上升趋势, 当电极材料经过 3000 次循环充放电后, 其比电容为  $400F \cdot g^{-1}$ , 保留率为 71.43%。

以上数据表明, CCO 纳米材料具有良好的倍率性能和循环稳定性。

### 3 结论

本文采用软模板法合成了 3D 多孔海绵状 CCO 复合金属纳米材料, 该方法将一锅油浴法与煅烧相结合, 通过添加表面活性剂, 得到了一种简单高效的 CCO 纳米材料合成方法。研究了其物相组成, 微观结构及其不同条件下的电化学性能。3D 多孔海绵状 CCO 复合纳米材料独特的多孔结构, 有效增大了电极与电解液的接触面积。该材料具有优秀的倍率性能以及循环稳定性, 在超级电容器领域具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

[1] Goodenough J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. Energy and Environmental Science,2014,7(1):14-18.  
 [2] Gonz lez A,Goikolea E,Barrena J A,et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2016(58):1189-1206.  
 [3] Simon P,Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat. Mater,2008,7(11):845-854.  
 [4] 李德全,卢清杰,张瑾,柳清菊. 超级电容器中金属氧化物电极材料的研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2020,27 (01):16-25.  
 [5] 黄晓斌,张熊,韦统振,齐智平,马衍伟. 超级电容器的发展及应用现状 [J]. 电工电能新技术,2017,36(11):63-70.  
 [6] 余丽丽,朱俊杰,赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势 [J]. 自然杂志,2015,37(03):188-196.  
 [7] 李丹,刘玉荣,林保平,孙莹,杨洪,张雪勤. 超级电容器用石墨烯/金属氧化物复合材料 [J]. 化学进展, 2015,27(04):404-415.

[8] 武文杰.  $MnO_2$  基电极的超级电容性能及动力学分析 [D]. 兰州:兰州大学,2020.  
 [9] 王长城,胡红利,李龙,闫新育,董海健. 过渡金属氧化物在超级电容器中的研究进展 [J]. 电力电容器与无功补偿,2020,41(05):81-87.  
 [10] 李姗姗,周祎. 超级电容器电极材料研究进展 [J]. 兰州文理学院学报(自然科学版),2020,34(04):39-43.  
 [11] Chen H M,Zhou J,Li Q,et al.Core-shell assembly of  $Co_3O_4 @NiO-ZnO$  nanoarrays as battery-type electrode for high-performance supercapattery[J]. Inorg. Chem. Front.,2019,6(9):2481-2487.  
 [12] 郭迪. 金属氧化物纳米阵列结构的合成及其超电容性能的研究 [D]. 长沙:湖南大学,2015.  
 [13] 陈海潮. 镍钴双金属化合物的赝电容特性研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2014.  
 [14] 刘卯成. 双金属氧化物及其复合材料的赝电容行为研究 [D]. 兰州:兰州理工大学,2013.  
 [15] 陈浩. 金属氧化物(氢氧化物)纳米结构材料的制备及其在光电探测器和超级电容器中的应用 [D]. 上海:复旦大学,2013.  
 [16] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, et al., Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, Chem. Rev.2017(17):10121-10211.  
 [17] X. Zhou, S. Lee, Z. Xu, et al., Recent progress on the development of chemosensors for gases, Chem. Rev.2015(15):7944-8000.  
 [18] Jia Z, Hx C, Gz C, et al. Facile synthesis of CuCo spinel composite oxides for toluene oxidation in air[J]. Ceram. Int.,2020,46(13):21542-21550.  
 [19] Boopathiraja R, Parthibavarman M, Begum A N. Hydrothermal induced novel  $CuCo_2O_4$  electrode for high performance supercapacitor applications[J]. Vacuum,2019(16):96-104.  
 [20] Long L, X Liu, Chen L, et al. MOF-derived 3D leaf-like CuCo oxide arrays as an efficient catalyst for highly sensitive glucose detection[J]. Electrochim. Acta,2019(30):243-252.  
 [21] Saleki F, Mohammadi A, Moosavifard S E, et al. MOF Assistance Synthesis of Nanoporous Double-shelled  $CuCo_2O_4$  Hollow Spheres for Hybrid Supercapacitors[J]. J. Colloid Interface Sci.,2019(56):83-91.

### 作者简介:

田欣(1999-),女,四川泸州人,学士,研究方向:纳米材料的合成与应用。

基金项目:2019年度湖南省大学生创新创业训练计划项目(S201910547033);邵阳学院2020年研究生科研创新项目(CX2020SY036)