

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.001

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/碳纳米管复合膜的超级电容器性能

张永霞<sup>1</sup>, 王玫<sup>1</sup>, 方华<sup>2\*</sup>, 程顺要<sup>2</sup>, 王嘉辉<sup>2</sup>

(1. 郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 采用电泳沉积法在镍片上沉积Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/碳纳米管(CNT)复合膜。利用XRD、SEM和TEM对Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜进行物性分析,利用循环伏安和恒流充放电测试表征电容性能。研究表明在CNT表面成功包覆了一层Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>壳层,形成独特的核/鞘纳米电缆结构。电化学测试表明,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜电极具有较好的电容性能,在充放电电流密度为0.5 mA/cm<sup>2</sup>时,比电容高达282 F/g;增加电流密度到15 mA/cm<sup>2</sup>时,比电容为209 F/g,并具有优异的循环稳定性。

**关键词:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 电泳沉积法; 碳纳米管; 超级电容器; 电沉积

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

## Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carbon Nanotube Composite Film for Supercapacitor and Its Performances

ZHANG Yongxia<sup>1</sup>, WANG Mei<sup>1</sup>, FANG Hua<sup>2\*</sup>, CHENG Shun Yao<sup>2</sup>, WANG Jiahui<sup>2</sup>

(1. School of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanotube (CNT) composite film was deposited on nickel foil by electrophoretic deposition. The physical properties of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT composite film were investigated by XRD, SEM and TEM tests. The electrochemical capacitive performances were checked by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge tests. Results showed that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles were successfully coated on the sidewall of CNT, resulting in unique core/sheath nanocable structure. Electrochemical tests proved that the excellent capacitive performances were achieved. A high capacity of 282 F/g was achieved at 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, and when the current density was increased to 15 mA/cm<sup>2</sup>, the specific capacitance was 209 F/g with excellent cyclic stability.

**Keywords:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; electrophoretic deposition; carbon nanotube; supercapacitor; electrodeposition

超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、适合快速充/放电和长循环寿命等优点,是一种有前

途的电化学储能器件<sup>[1]</sup>。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作为赝电容性超级电容器电极材料,理论比电容高达3560 F/g,具有高

收稿日期: 2019-06-02

修回日期: 2019-08-20

作者简介: 张永霞(1986-),女,助理实验师,研究方向为电子功能材料与微纳器件, email: 2014825@zzuli.edu.cn

通信作者: 方华, email: fh@zzuli.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(U1504204,61704157)

的氧化还原活性、优异的可逆性、环境友好以及成本低等优点,已经受到广泛的关注<sup>[2-3]</sup>。然而,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>较差的导电性导致其倍率性能差,在充/放电过程中体积膨胀大和颗粒易于团聚而导致其循环稳定性差<sup>[4-5]</sup>。研究碳材料与Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒之间的复合材料,可以发挥协同效应,同时提高电极的导电性和减缓Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的团聚,从而获得优异的电容性能<sup>[6]</sup>。如Wang N等<sup>[2]</sup>采用简单的自交联法合成出三维纳米多孔的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/碳复合电极材料,在循环伏安扫描速度为5 mV/s时比电容为645 F/g,具有优异的循环稳定性。

利用电泳沉积技术可制备纳米结构的功能膜层,并具有成本低、适用性强、工艺简单、不需要粘结剂、可控的膜层厚度以及可以在室温下操作等诸多优点<sup>[6]</sup>。利用电泳沉积技术来制备各类化学电源用的纳米结构膜电极的研究已经引起广泛关注<sup>[7]</sup>。本文采用一步电泳法和后续的热处理工艺,在镍片上沉积出了具有核鞘纳米电缆结构的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/碳纳米管(CNT)复合膜,电化学测试表明其作为超级电容器电极材料具有优异的电容性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、材料与仪器

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,北京化工厂,AR;无水乙醇,北京化工厂,AR;KOH,天津科密欧,AR。

镍片,厚0.01 cm,北京翠铂林;CNTs,成都有机化学有限责任公司。

Hitachi S-4800型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM);JEOL 2010F型透射电子显微镜(TEM);Rigaku D/Max-2400型X射线粉末衍射分析仪(XRD);上海辰华CHI660E型电化学工作站;深圳新威2001型电池测试仪。

### 1.2 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜电极的制备

首先把镍片裁成3 cm×4 cm的小片,在乙醇中超声去油污,干燥,焊上导电镍带。在电泳试验前,把13 mg CNT和52 mg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O超声分散到无水乙醇中。把镍箔和铂片(3 cm×4 cm)放到上述悬浊液中并保持相互平行。镍箔为负极,铂片为正极,采用直流50 V的电压进行电泳实验,电泳时间设定为150 s。电泳结束后,把制备的膜电极用无水乙醇清洗3次,然后室温下干燥,最后在管式炉

中和氮气气氛下200 °C的温度下热处理2 h。

### 1.3 物性分析

利用FE-SEM和TEM来测试样品形貌和微结构。利用XRD分析样品的相组成,采用Cu靶Kα线,λ=0.15406 nm,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度为4 °/min,扫描范围2θ为10~90 °。

### 1.4 电化学性能测试

电化学测试采用三电极体系,以所制Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜电极工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解质溶液为6 M KOH水溶液。循环伏安(CV)测试在电化学工作站上进行,电压窗口0~0.4 V(vs SCE),扫速为5 mV/s。恒流充放电测试在电池测试仪上进行,充放电电流密度为0.5~15 mA/cm<sup>2</sup>,电压窗口为0~0.4 V(vs SCE)。根据公式(1)计算材料的比电容C<sub>m</sub>(F/g)。

$$C_m = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta U) \quad (1)$$

式中:I为充放电电流(A),Δt为放电时间,m为活性物质质量(g),ΔU为放电电压差(V)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物性表征

在前期的研究中,为解释一步电泳法制备核鞘纳米电缆结构的反应机理,提出了“微阴极诱导包覆机理”<sup>[8]</sup>。利用SEM表征Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜的形貌,结果如图1所示,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜具有三维纳米多孔的形貌,是由一端粗、一端细的棒状材料构成。这种形貌可印证“微阴极诱导包覆”的反应机理:CNT在电泳力的作用下运动到阴极表面,很有可能是一端先与阴极接触,由于CNT的良好导电性,其转变成阴极的一部分,成为阴极的一个凸起,延伸到电泳沉积液本体,在其表面开始发生阴极反应,并开始有氢氧化钴沉积在CNT表面。由于尖端放电现象,也由于CNT延伸到沉积液本体的那一端,其表面附近反应物离子浓度应该比阴极表面更高,沉积的氢氧化钴也应多一些。

利用TEM进一步表征Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合膜的形貌,结果如图2所示。由图2可清晰看到Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT复合材料的核鞘纳米结构,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>鞘层均匀包覆在CNT侧壁上,形成独特的核鞘纳米电缆结构。

如图3所示,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT复合材料的XRD图谱都在2θ=19.0°、31.3°、36.8°、44.8°、59.4°、65.2°、和

77.3°的位置出现了衍射峰,分别对应着 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS PDF卡号为43-1003)的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)和(533)晶面。而在 $2\theta=26.2^\circ$ 的位置出现的峰对应着CNT的(002)晶面。

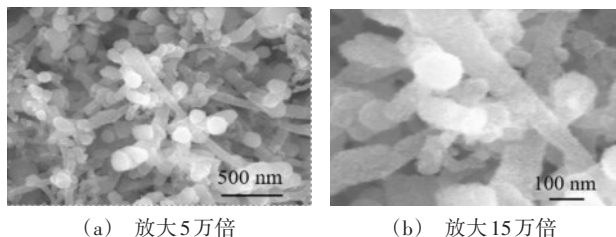


图1  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜的SEM图

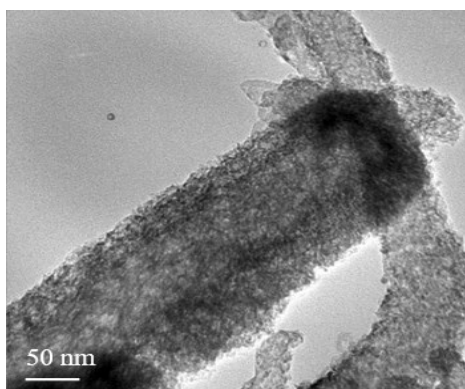


图2  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜的TEM图

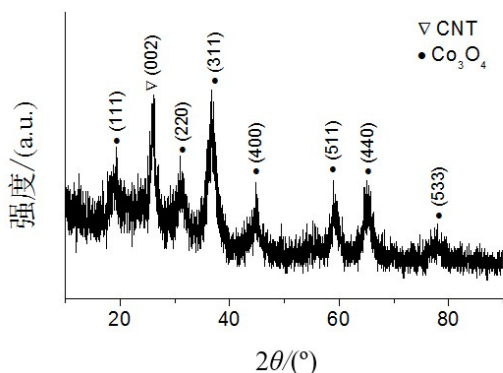
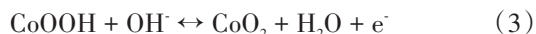
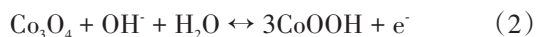


图3  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜的XRD图

## 2.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜的电容性能

图4为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜电极在5 mV/s的扫描速率下的循环伏安曲线,在0.20~0.35 V(vs. SCE)的电位区间内出现了明显的氧化还原峰,阴极还原峰由一个主峰和一个肩峰构成,阳极氧化峰只有一个峰(可能是因为两个反应峰距离太近),对应着 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 和 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$ 这两个氧化还原电

对之间的相互转变。不同氧化态的钴的相互转化可用下述电化学反应方程式来表示<sup>[9]</sup>:



由样品的循环伏安曲线可以看出,空白CNT膜只具有极小的响应电流,而 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜具有大得多的响应电流,表明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜具有明显改善的电容性能,其电容主要来自于包覆在CNT侧壁上的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 壳层贡献的赝电容。

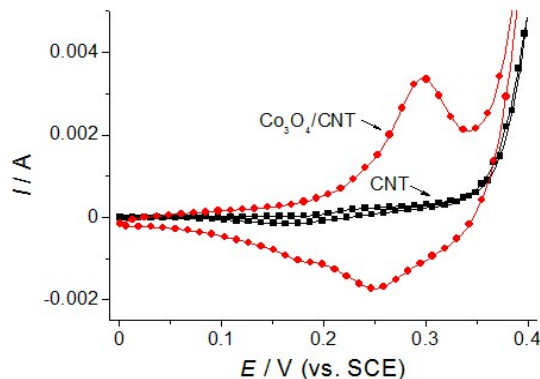


图4  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 膜电极的循环伏安曲线

图5为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 在不同充放电电流密度下的充放电曲线,从充放电曲线上可以看出,在0.25~0.30 V的电位区间内出现了明显的放电平台,表明复合材料以赝电容为主,随着充放电电流密度的增加,放电时间逐渐缩短,但是充放电曲线的形状基本能保持,表明其具有良好的功率性能。

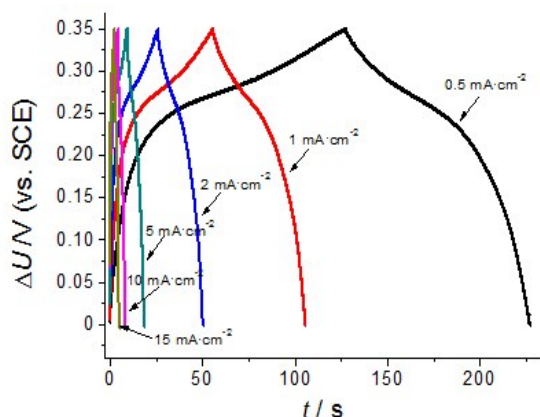


图5  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜电极在不同电流密度下充放电曲线

图6为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜电极的倍率性能。由图6可知,空白CNT的比电容很小,因此 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 复合膜的比电容主要来自于 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 壳的赝电容。在

电流密度为  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  时,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  的比电容为  $282 \text{ F/g}$ , 电流密度增加到  $15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  的比电容仍高达  $209 \text{ F/g}$ 。

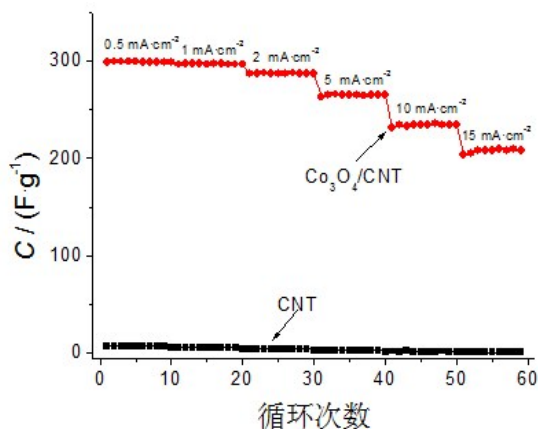


图6  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  复合膜电极的倍率性能

以  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  充放电电流密度进行循环性能测试, 结果如图7所示, 可以看出,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  膜和空白 CNT 电极均表现出较好的循环稳定性。其中,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  膜电极首次充放电放电比电容为  $298.5 \text{ F/g}$ , 在循环充放电初期有一个比电容上升的趋势, 循环几圈后稳定下来, 第20次循环放电比电容为  $310.9 \text{ F/g}$ , 循环充放电 1000 次后放电比电容为  $325.6 \text{ F/g}$ , 未见容量衰减, 表明其具有良好的循环稳定性。

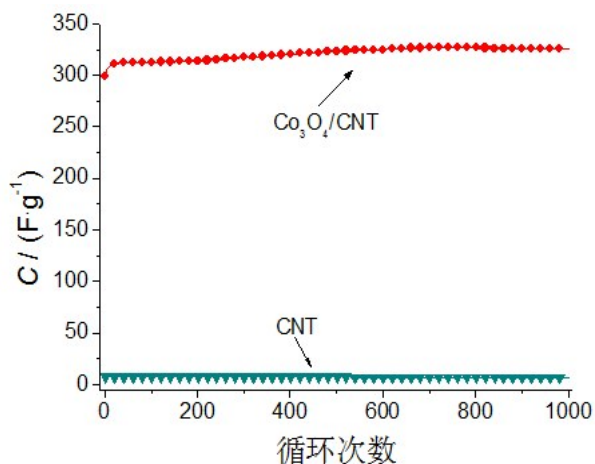


图7  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  复合膜电极的循环性能

### 3 结论

采用一步电泳法和后续的热处理工艺, 在镍片上沉积出了具有核鞘纳米电缆结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  复

合膜, 其中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  壳层均匀包覆在 CNT 侧壁表面, 形成独特的核鞘纳米电缆结构。电化学测试表明其作为超级电容器电极材料具有优异的电容性能。在充放电电流密度为  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  时, 比电容高达  $282 \text{ F/g}$ , 电流密度增加到  $15 \text{ mA/cm}^2$  时比电容为  $209 \text{ F/g}$ , 以  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  充放电电流密度循环充放电 1000 次, 未见有容量衰减。所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  复合膜电极具有独特的核鞘纳米电缆结构和三维纳米多孔结构的形貌, 有利于提高材料的电化学电容性能。

### 参考文献

- [1] 郝诗韵, 李迎春, 胡国胜, 等. 超级电容器用  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /镍泡沫复合电极材料的研究现状[J]. 化工新型材料, 2017, 45(01): 12-14.
- [2] Wang N, Liu Q, Kang D, et al. Facile self-cross-Linking synthesis of 3D nanoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /carbon hybrid electrode materials for supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16035-16044.
- [3] 宋姗姗, 岳红彦, 高鑫, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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[J]. 化工新型材料, 2019, 47(01): 53-56.
- [4] Fan H, Quan L, Yuan M, et al. Thin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheet array on 3D porous graphene/nickel foam as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 222-229.
- [5] 刘伟, 郑凯, 王东红, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线阵列@活性炭纤维复合材料的水热合成及电化学应用[J]. 无机材料学报, 2019, 34(5): 487-492.
- [6] Thomas B J C, Boccaccini A R, Shaffer M S P. Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(4): 980-982.
- [7] Kwade A, Haselrieder W, Leithoff R, et al. Current status and challenges for automotive battery production technologies[J]. Nature Energy, 2018, 3(4): 290-300.
- [8] Fang H, Zhang S, Liu W, et al. Hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @multiwalled carbon nanotube nanocable films with superior cyclability and high lithium storage capacity [J]. Electrochimica Acta, 2013, 108: 651-659.
- [9] 夏承锴, 梁彩琴, 刘霞, 等. 水热反应时间对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电化学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 133-136.