

基于镍泡沫支撑的 Co_3O_4 纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

张诚 邓明森 蔡绍洪

Co_3O_4 mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes

Zhang Cheng Deng Ming-Sen Cai Shao-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 128201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.128201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.128201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

吸附氢分子的振动态及熵的计算

Vibration states and entropy of adsorbed hydrogen molecules

物理学报.2017, 66(10): 103601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103601>

锯齿型碳纳米管的结构衍生及电子特性

Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes

物理学报.2017, 66(9): 093601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.093601>

基于改进 Basin-Hopping Monte Carlo 算法的 $\text{Fe}_n\text{-Pt}_m$ ($5 \leq n + m \leq 24$) 合金团簇结构优化

Structural optimization of $\text{Fe}_n\text{-Pt}_m$ ($5 \leq n + m \leq 24$) alloy clusters based on an improved Basin-Hopping Monte Carlo algorithm

物理学报.2017, 66(5): 053601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.053601>

Cu 偏析诱导 Co 团簇结构及性质异常的动力学模拟

Dynamics simulation on the segregations of Cu induced Co-based cluster structures and their properties

物理学报.2016, 65(12): 123601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.123601>

电场诱导 $(\text{MgO})_{12}$ 储氢的从头计算研究

The electric field effect on the hydrogen storage of $(\text{MgO})_{12}$ by ab initio calculations

物理学报.2015, 64(19): 193601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193601>

基于镍泡沫支撑的 Co_3O_4 纳米多孔结构的高性能超级电容器电极*

张诚¹⁾²⁾ 邓明森^{2)3)†} 蔡绍洪²⁾

1)(贵州师范大学, 贵州省普通高等学校低维凝聚态物理重点实验室, 贵阳 550001)

2)(贵州财经大学信息学院, 贵阳 550025)

3)(贵州师范学院, 贵州省纳米材料模拟与计算重点实验室, 贵阳 550018)

(2017年1月4日收到; 2017年3月16日收到修改稿)

在众多能量存储和转化器件中, 超级电容器由于具有功率密度高、充放电迅速和优异的循环性能的优点而被广泛研究. 然而, 较低的比容量和能量密度, 限制了超级电容作为大尺度能量存储和转化器件的广泛应用. 为了提高超级电容器的比容量, 需要增大电极材料和电解质的接触面积, 进而促进电极材料俘获/释放电解质中的粒子(例如电子、离子或者小分子). 在此, 我们通过简单的水热法联合高温退火实验方案能够大规模制备出镍泡沫支撑的 Co_3O_4 多孔纳米结构. 无需借助导电胶和粘合剂, 在集流器镍泡沫上“生长” Co_3O_4 多孔纳米结构直接作为超级电容的电极材料. 这种多孔纳米结构和一体化设计思路不仅能够有效提高电极的导电性, 而且能够有效缩短离子和电子的迁移路径. 由于多孔的结构特征和优异的导电性能, Co_3O_4 电极表现出超高比容量(在电流密度为 $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 比容量分别为 $1.87 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($936 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $1.80 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($907 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)), 较好的倍率性能(电流密度从 $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 保留其48.37%的初始电容)和超高的循环稳定性(经历4000次电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的循环充放电过程, 保留其92.3%的比容量). 这种多孔纳米结构和一体化设计思路对设计其他高性能储能器件具有重要的指导意义.

关键词: 多孔纳米结构, 超级电容器, 高性能, 循环稳定性

PACS: 82.47.Uv, 36.40.-c

DOI: 10.7498/aps.66.128201

1 引言

随着环境危机和能源危机的不断加剧, 设计和制备高效稳定的能量储存/转化器件已经成为当今能源技术的基础研究和实际应用过程中的重要挑战^[1]. 在能量存储/转化器件中, 超级电容器作为连接电池和传统电容器的桥梁, 具有功率密度高、充电时间短、循环寿命长、绿色环保等优点, 引起了广泛关注^[2]. 超级电容器是由两个电极、电解质

和隔膜构成, 能量的储存和释放过程是通过电极材料“俘获”和“释放”电解质中的粒子(电子、离子或者小分子)来实现^[3]. 根据储能机理和电极材料的不同, 超级电容器可以分为双极板电容器和赝电容器. 双极板电容器的电极材料通常是由碳基材料构成, 包括多孔碳、石墨烯、碳纳米管等, 其充放电过程主要是通过电极材料吸附和脱吸附“粒子”完成, 是简单的物理过程. 赝电容器的电极材料主要是过渡金属的氧化物、氢氧化物或者硫化物等, 其充放

* 贵州省普通高等学校低维凝聚态物理重点实验室(批准号: 黔教合KY字[2016]002)和贵州省科学技术基金(批准号: 黔科合J字[2011]2097号)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: deng@gznc.edu.cn

电过程是通过电极材料和电解质发生可逆的氧化还原反应, 是化学过程^[4]. 虽然双极板电容器能够提供超高的功率密度(大于 $1 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$)、超快的充电速率(几十秒甚至几秒)、优异的循环性能(循环上万次)等优点, 但受其储能机理的限制, 双极板电容器的比容量和能量密度常常比赝电容的能量密度低一个数量级^[5,6]. 因此, 设计和制备具有高的比容量、能量密度和循环稳定性的赝电容器具有非常重要的意义.

在过渡金属氧化物中, Co_3O_4 由于其广泛存在于自然界并且具有绿色环保等特点, 可作为超级电容器和电池的电极材料而被广泛研究^[7,8]. 为了提高 Co_3O_4 的电化学性能, 人们提出设计多孔的 Co_3O_4 纳米结构. 一方面, 多孔纳米结构能够有效增加电极材料和电解质的接触面积, 进而增加发生可逆氧化还原反应的可能性; 另一方面, 多孔纳米结构能够很大程度上缩短电解质离子和电子的扩散路程, 进而提高氧化还原反应的动力学特征^[9]. 但是由于 Co_3O_4 较差的导电性能, 严重地制约了基于 Co_3O_4 作为电极的超级电容器的商业应用前景. 为了提高导电性能, 在制备基于 Co_3O_4 电极的超级电容器时常常需要在 Co_3O_4 和集流器之间添加导电胶和粘合剂. 众所周知, 导电胶和粘合剂的引入, 一方面会增加电极中对电容性能无贡献的质量比重, 更为重要的是会在不同材料的界面处引入界面电阻, 带来稳定性和安全性方面的隐患^[10]. 因此, 设计和制备无需导电胶和粘合剂将具有电容性能的活性物质直接“生长”在集流器上的超级电容器电极材料, 在理论研究和实际应用过程中都具有重要意义.

本文采用水热法联合高温退火后处理在集流器镍泡沫上直接“生长”多孔的 Co_3O_4 纳米结构. 在这种整体化设计思路中, Co_3O_4 多孔纳米结构作为超级电容器的电极材料具有以下优势: 1) 无需借助导电胶和粘合剂, 电活性材料 Co_3O_4 直接“生长”在集流器上, 从而大幅减小电极的接触电阻和对电容性能无贡献的电极质量; 2) 多孔的纳米结构能够大大提高电解质和电极材料的接触面积, 进而增加在电极材料表面/表面附近发生氧化还原反应的概率; 3) 多孔的结构能够有效地释放循环充放电过程中引起的部分应变和应力, 进而提高电极材料的循环稳定性. 电化学性能测试表明 Co_3O_4 的多孔纳米结构作为超级电容器电极材料, 表现出优异的比容量、较高的倍率性能和超高的循环

稳定性.

2 实验

2.1 制备样品

镍泡沫($1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$)在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸中浸泡 15 min, 除去镍泡沫表面的氧化物, 之后分别用丙酮和去离子水超声清洗 30 min 以增强镍泡沫的表面活性. 配置 450 mL 浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钴溶液, 装入容积为 500 mL 的玻璃瓶中. 将清洗干净的镍泡沫放入玻璃瓶中, 密封并转移到温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的电炉中保温 12 h. 随后, 取出玻璃瓶自然冷却至室温, 取出镍泡沫并用去离子水清洗干净, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的保温箱中干燥 6 h. 最后, 氩气作为保护气体, 在 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度条件下, 由室温升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 并且保温 4 h, 随后自然冷却至室温.

2.2 样品表征

样品的形貌和结构首先用扫描电子显微镜(SEM, Hi-tachiS3400, Japan)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100F, Japan)表征. 制备TEM样品过程如下: 首先把制备的样品放入装有无水乙醇的离心管中, 随后把离心管置于超声机中超声处理 10 min, 最后用滴管取 1 mL 液体滴定在碳膜铜网上并在室温条件下干燥处理. 用X射线衍射仪(X'TRA, Thermo ARL X'TRA, Switzerland)测试X射线衍射(XRD)谱, 用电子能谱仪(Ulvac-Phi, Inc., Japan)测试X射线光电子能谱(XPS). 在液氮温度(77 K)条件下通过氮气吸附法测定样品比表面积. 电化学性能由电化学工作站(CHI 660D, Chenhua Instruments, China)测试.

2.3 电化学测试

室温条件下, 样品的电化学性能测试采用三电极系统测试完成. 制备的样品作为工作电极, Pt片($1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}\times 0.05 \text{ cm}$)和标准甘汞电极分别作为对电极和参比电极. $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH水溶液作为电解质. 在放电过程中, 电极材料的面比电容根据公式 $C_a = It/(\Delta VS)$ 计算得到; 电极材料的质量比电容根据公式 $C_m = It/(\Delta Vm)$ 计算得到, 其中 I , t , ΔV , S 和 m 分别为放电过程中的电流大小、放电时间、放电电压降、样品的面积和样品中 Co_3O_4 的质量. 样品中活性物质 Co_3O_4 的质量通过电子

秤称量“生长” Co_3O_4 纳米结构前后镍泡沫的质量得到.

3 结果与讨论

通过简单的水热法联合高温退火后处理,成功地制备出 Co_3O_4 多孔纳米结构. 首先用SEM和

TEM表征样品的形貌和结构特征. 如图1所示, Co_3O_4 纳米结构均匀地“生长”在镍泡沫上,形成了均匀的涂层并且没有明显的团聚现象. 通过高放大倍率的SEM图片(图1(f)),得知 Co_3O_4 互相连接在一起并且形成类似“花”状结构. 需要强调的是,这种互相连接的结构能大幅提高其作为超级电容器电极材料的循环稳定性^[11]. 如图2所示,

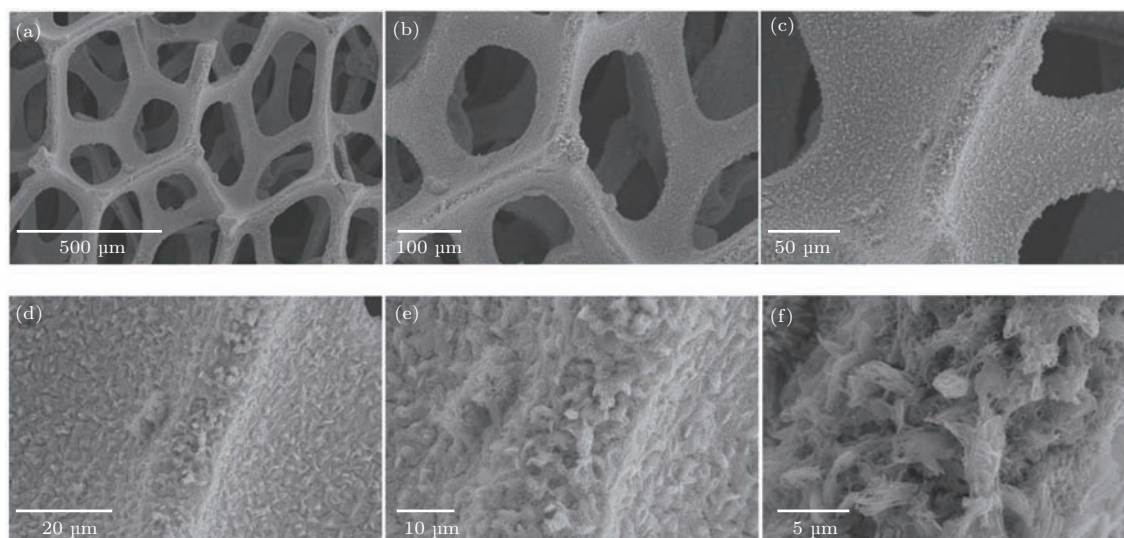


图1 不同放大倍率下 Co_3O_4 SEM照片

Fig. 1. SEM images of Co_3O_4 under different magnifications.

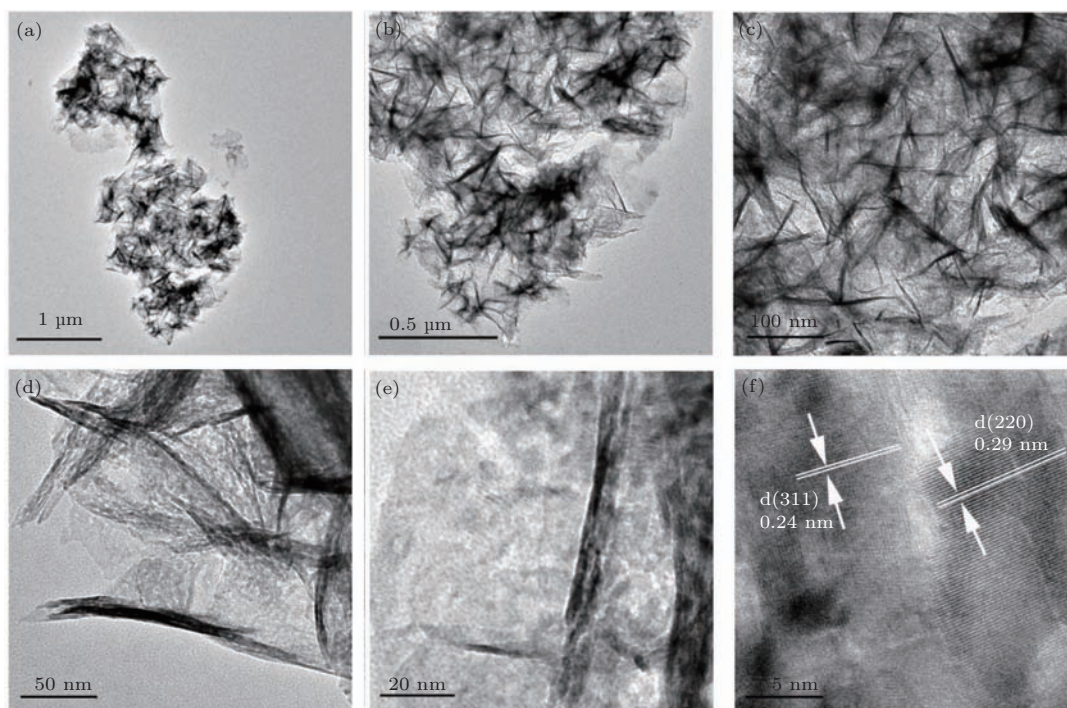


图2 不同放大倍率下 Co_3O_4 TEM照片

Fig. 2. TEM images of Co_3O_4 under different magnifications.

TEM 图片表明 Co_3O_4 纳米结构具有多孔的结构特征. 如图 2(e) 所示, 纳米孔的孔径为 2—10 nm, 并且较为均匀地分布于 Co_3O_4 纳米结构中. 在液氮温度 (77 K) 条件下通过氮气吸附法测定 Co_3O_4 比表面积 (图 3(e)), 高达 $118.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 显然, 在

Co_3O_4 纳米结构中较高的比表面积有效增加了电极材料和电解质的接触面积, 提高了在 Co_3O_4 表面发生氧化还原反应的可能性^[12]. 此外, Co_3O_4 孔径分析进一步证实了纳米多孔特征. 如图 3(f) 所示, Co_3O_4 表现出比较宽泛的孔径分布 (从 3 nm

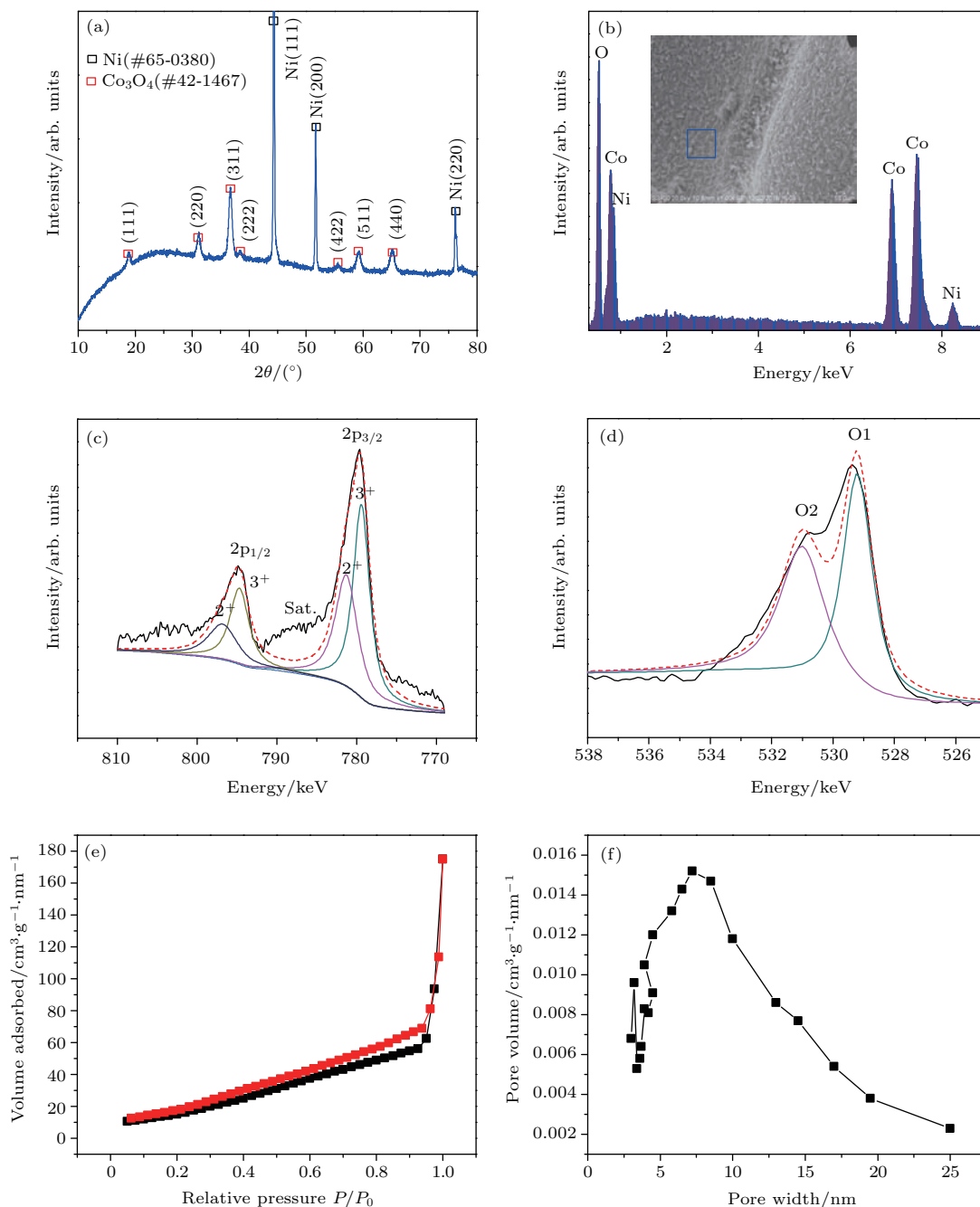


图3 (a) 镍泡沫支撑的 Co_3O_4 的 XRD 谱; (b) 镍泡沫支撑的 Co_3O_4 的 EDS, 内插图为 EDS 所对应的 SEM 照片; (c) Co_3O_4 中 Co 2p 的高分辨 XPS; (d) Co_3O_4 中 O 1s 的高分辨 XPS; (e) Co_3O_4 的液氮吸附和脱吸附测试; (f) Co_3O_4 中孔径分布测试

Fig. 3. (a) XRD pattern of the Co_3O_4 supported by Ni foam; (b) energy dispersive spectroscopy of the Co_3O_4 supported by Ni foam, with the corresponding SEM image in the insert; (c) high-resolution XPS of Co 2p for the Co_3O_4 ; (d) high-resolution XPS of O 1s for the Co_3O_4 ; (e) nitrogen adsorption and desorption isotherm of Co_3O_4 ; (f) pore size distribution of Co_3O_4 .

到 25 nm, 平均孔径为 8.9 nm). 高分辨的 TEM 图片如图 2(f) 所示, 说明经过 4 h 的 300 °C 高温退火处理, Co_3O_4 形成了很好的结晶结构. 在图 2(f) 中晶面间距为 0.24 nm 和 0.29 nm, 分别对应 Co_3O_4 的 (311) 和 (200) 晶面.

Co_3O_4 的结构特征和电子性质通过 XRD 谱、能量色散谱 (EDS) 和 XPS 进一步表征. 如图 3 所示, 除了镍泡沫的三个主要衍射峰 $\theta = 44.34, 51.67, 76.09$ 分别对应于镍 (#65-0380, $Fm\bar{3}m(225)$) 的 (111), (200) 和 (220) 晶面之外, 所有的衍射峰都可以和 Co_3O_4 (#42-1467, $Fd\bar{3}m(227)$) 的标准衍射谱对应, 进一步说明通过水热法联合高温退火后处理成功制备出 Co_3O_4 样品. 如图 3(b) 所示, EDS 也表明样品是由 Co 元素和 O 元素构成. 样品的电子结构性质由 XPS 进一步说明. 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 通过高斯展宽, Co 2p 发射能谱由两种自旋轨道电子态构成, 分别标为 Co^{2+} 和 Co^{3+} . 在 779.4 和 781.3 eV 的两个衍射峰来自 Co 2p_{3/2} 电子态, 794.7 和 796.8 eV 的两个衍射峰来自 Co 2p_{1/2} 电子态. 在 785—790 eV 能量范围内出现的衍射峰则是来自 Co 的其他化合物. 如图 3(d), 高分辨的 O 1s 能谱图说明了样品中有两种氧的电子态, 分别标记为 O1 (529.2 eV) 和 O2 (531.0 eV). 其中 529.2 eV 是典型的金属氧化物中 O 对应的衍射峰, 531.0 eV 则是缺陷位置具有低配位键的 O 的衍射峰, 常常出现在小的纳米颗粒中^[13]. 这些结果进一步表明我们成功合成了 Co_3O_4 的多孔纳米结构.

Co_3O_4 的电化学性质由标准的三电极测试系统得到. Co_3O_4 在不同扫描速率 (扫描速率从 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 的循环伏安 (CV) 扫描曲线如图 4(a) 所示. 在图中有明显的氧化还原峰出现, 这可能是由于 Co_3O_4 在碱性 KOH 电解质中发生如下可逆氧化还原反应引起的: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4\text{OH} + \text{e}^-$. 随着扫描速率的增大, 阴极峰和阳极峰分别向低电位和高电位移动, 并且基本上保持位置对称, 这说明 Co_3O_4 电极材料能够承受大电流循环充放电过程并且能够保持优异的可逆性. 在不同的扫描速率条件下, 所有的 CV 曲线都表现为相类似的形状, 而且电流密度会随着扫描速率的增大而不断的增大, 这都表明 Co_3O_4 样品具有很小的内阻和优异的比电容性能. 其优异的电化学性能可以通过恒定电流 (GCD) 充放电曲线进一步说明. 图 4(b) 是

电流密度从 2.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 5.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 GCD 曲线. 在放电过程中, 在 0.1—0.2 V 处有一个电压平台出现, 说明 Co_3O_4 样品的放电过程中是双相反应, 文献^[14] 同样报道过此现象. 放电电流从 2.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 5.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的过程中, 样品的面比电容 (质量比电容) 从 1.87 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (936 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) 缓慢减小到 1.80 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (907 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$). 无需导电胶和粘合剂在集流器镍泡沫上直接“生长”的 Co_3O_4 多孔纳米结构的面比容量可以和文献中报道的大多数过渡金属氧化物相媲美, 例如: 金原子掺杂的多孔 MnO_2 ^[15], NiCo_2O_4 ^[16], V_2O_5 ^[17] 等. 说明这种一体化设计思路在制备高性能储能器件中具有巨大的应用前景. 如图 4(c) 所示, 当电流密度为 40 和 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在开始放电时有一个较小的电压压降出现, 分别为 0.059 和 0.114 V, 这也说明 Co_3O_4 样品具有很小的内阻的特征. Co_3O_4 样品在不同放电电流密度下所对应的面比电容和质量比电容如图 4(d) 所示, 当电流密度增加 40 倍 (从 2.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 面比电容从 1.84 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降到 0.89 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (对应的质量比电容从 936 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 445 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), Co_3O_4 能保留其 48.37% 的初始电容, 说明了 Co_3O_4 纳米结构具有较好的比电容性能.

电极材料的电化学稳定性对于其实际应用具有十分重要的意义, 为了测试 Co_3O_4 电极的循环稳定性, 我们测试了 4000 次循环充放电过程, 并且测试了循环充放电过程前后的电化学阻抗图谱 (EIS). 图 4(e) 是 Co_3O_4 电极的 EIS. 通过对比在测试循环稳定性前, 经历 2000 次循环充放电过程和 4000 次循环充放电测试后的 EIS 图, 我们发现 EIS 图基本上保持形状不变, 只是在低频部分曲线的斜率稍稍向右偏移, 这说明 Co_3O_4 电极具有优异的循环稳定性. 在低频部分, EIS 图趋近于直线且几乎垂直于实轴, 表明 Co_3O_4 具有优异的电容性能. 高频部分和 X 轴交点非常小仅为 0.5 Ω , 这可能归功于互相连接的 Co_3O_4 直接“生长”在集流器镍泡沫上, 没有导电胶和粘合剂从而使得一体化设计的电极电阻十分小. 另外, 根据 GCD 曲线测试结果, 我们可以得到经历了 4000 次电流密度为 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的循环充放电测试, Co_3O_4 能保留其 92.3% 的比电容, 这进一步证实了 Co_3O_4 多孔的纳米结构作为超级电容器电极具有优异的循环稳定性.

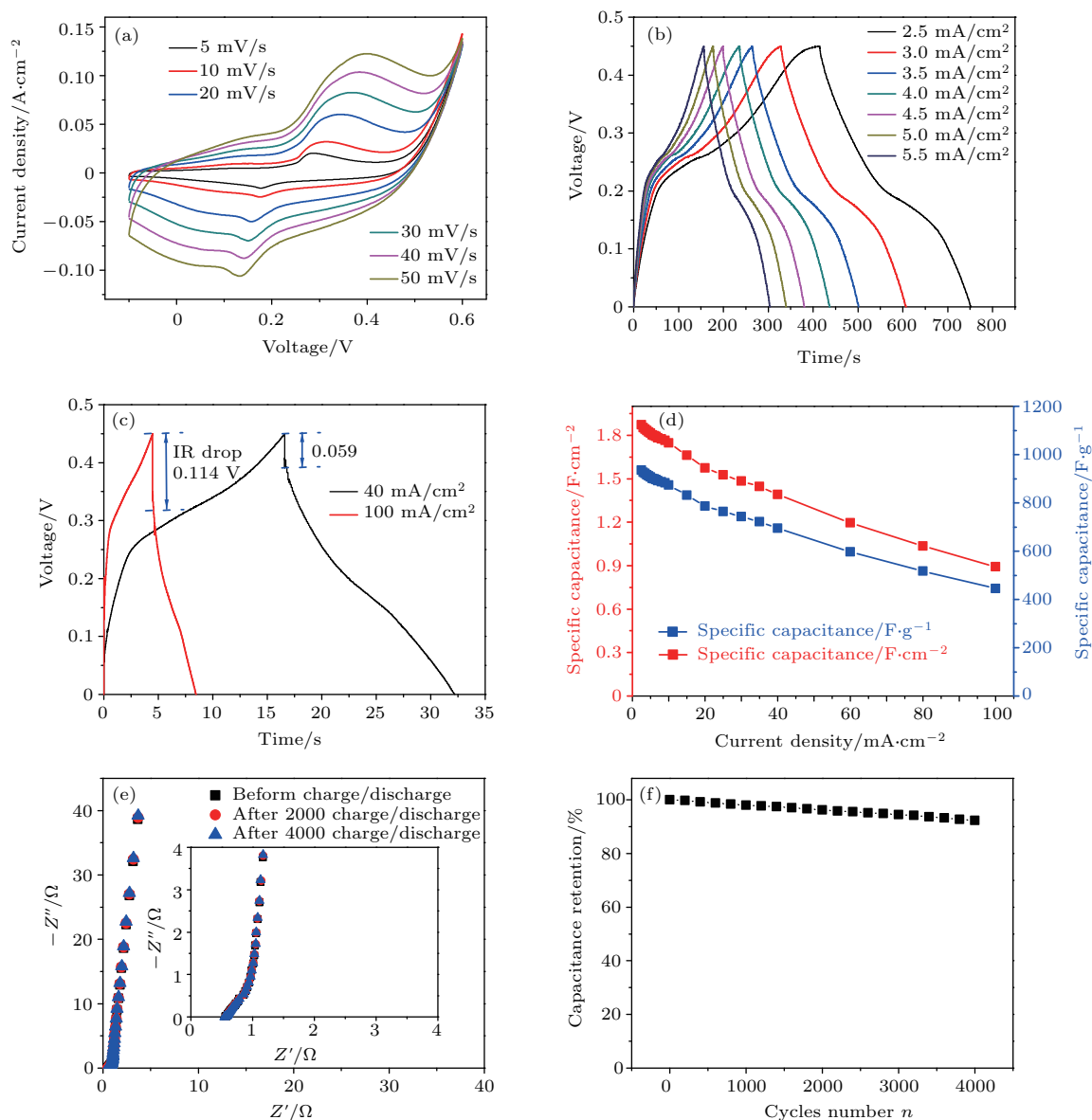


图4 Co_3O_4 电极的电化学性质 (a) 不同扫描速率下的循环伏 CV 扫描曲线; (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线; (c) 电流密度为 40 和 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 GCD 曲线; (d) 不同电流密度对应的面比电容 ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和质量比电容 ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$); (e) EIS, 内插图为 EIS 的高频部分; (f) 在 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, Co_3O_4 的循环稳定性测试

Fig. 4. The electrochemical behavior of Co_3O_4 electrode: (a) CV curves at different scan rates; (b) GCD curves at different current densities; (c) GCD curves at 40 and 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) the specific capacitances versus discharge current density for Co_3O_4 ; (e) the EIS, the insert is the high-frequency region of the plots; (f) cycling stability of the Co_3O_4 electrode at 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4 结 论

本文采用简单的水热法联合高温退火后处理得到了在集流器镍泡沫表面直接“生长”的多孔 Co_3O_4 纳米结构. 多孔的 Co_3O_4 纳米结构一方面有效地增加了电解质离子和电极材料的接触面积, 另一方面减小了电解质离子的扩散路程, 从而增加

了电解质离子和电极材料发生可逆氧化还原反应的概率. 此外, 由于没有采用导电胶和粘合剂, 从而降低了界面的接触电阻, 因此镍泡沫支撑的 Co_3O_4 纳米结构具有较好的导电性能. 这些因素都促使 Co_3O_4 具有优异的电容性能和循环稳定性. 这种不需要导电胶和粘合剂直接将电活性物质“生长”在集流器上的一体化的设计思路为我们设计高性能的能量储存/转化器件提供了重要的思路.

参考文献

- [1] Peng X, Peng L L, Wu C Z, Xie Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 3303
- [2] Lin T Q, Chen I W, Liu F X, Yang C Y, Bi H, Xu F F, Huang F Q 2015 *Science* **350** 1508
- [3] Lang X Y, Hirata A, Fujita T, Chen M W 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 232
- [4] Guan C, Liu J L, Wang Y D, Mao L, Fan Z X, Shen Z X, Zhang H, Wang J 2015 *ACS Nano* **9** 5198
- [5] Zhang G Q, Lou X W 2013 *Adv. Mater.* **25** 976
- [6] Zhang C, Geng X P, Tang S L, Deng M S, Du Y W 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 5912
- [7] Feng C, Zhang J F, He Y, Zhong C, Hu W B, Liu L, Deng Y D 2015 *ACS Nano* **9** 1730
- [8] Yu M H, Wang Z K, Hou C, Wang Z L, Liang C L, Zhao C Y, Tong Y X, Lu X H, Yang S H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602868
- [9] Zhou L, Zhao D Y, Lou X W 2012 *Adv. Mater.* **24** 745
- [10] Liu B, Zhang J, Wang X F, Chen G, Chen D, Zhou C W, Shen G Z 2012 *Nano Lett.* **12** 3005
- [11] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, Gómez-Romero P 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1777
- [12] Zhang C, Huang Y, Tang S L, Deng M S, Du Y W 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 759
- [13] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R, Zhang X G, Shen L F, Lou X W 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 4592
- [14] Yuan C Z, Wu H B, Xie Y, Lou X W 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1488
- [15] Kang J L, Hirata A, Kang L J, Zhang X M, Hou Y, Chen L Y, Li C, Fujita T, Akagi K, Chen M W 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 1664
- [16] Zhang J, Liu F, Cheng J P, Zhang X B 2015 *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** 17630
- [17] Zhu J X, Cao L J, Wu Y S, Gong Y J, Liu Z, Hoster H E, Zhang Y H, Zhang S T, Yang S B, Yan Q Y, Ajayan P M, Vajtai R 2013 *Nano Lett.* **13** 5408

Co₃O₄ mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes*

Zhang Cheng¹⁾²⁾ Deng Ming-Sen^{2)3)†} Cai Shao-Hong²⁾

1) (Guizhou Province Key Laboratory of Low Dimensional Condensed Matter Physics of Higher Educational Institution, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

2) (School of Information, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China)

3) (Guizhou Provincial Key Laboratory of Computational Nano-material Science, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China)

(Received 4 January 2017; revised manuscript received 16 March 2017)

Abstract

In various energy conversion and storage devices, supercapacitors have been extensively used due to their high power densities, fast delivery rates, and exceptionally long cycle lives. However, the low specific capacitances and low energy densities of supercapacitors largely hinder widespread applications in large-scale energy conversion and storage systems. To improve the specific capacitances of the supercapacitors, the surface areas of the electrode materials should be made as large as possible to allow the capturing and releasing of “particles” (such as ions, molecules, or electric charges). Here in this work, we demonstrate an efficient approach to the large-scale production of Co₃O₄ mesoporous nanostructure supported by Ni foam via a simple hydrothermal synthesis followed by ambient annealing at 300 °C for 4 h. The designed and fabricated Co₃O₄ mesoporous nanostructures directly serve as binder- and conductive-agent-free electrodes for supercapacitors, which thus provide more chemical reaction sites, shorten the migration paths for electrons and ions, and improve the electrical conductivity. By taking advantage of the structural features and excellent electronic conductivity, the Co₃O₄ exhibits the ultrahigh specific capacitances (1.87 F·cm⁻² (936 F·g⁻¹) and 1.80 F·cm⁻² (907 F·g⁻¹) at current densities of 2.5 mA·cm⁻² and 5.5 mA·cm⁻², respectively), high rate capacitances (48.37% of the capacitance can be retained when the current density increases from 2.5 mA·cm⁻² to 100 mA·cm⁻²) and excellent cycling stability (92.3% of the capacitance can be retained after 4000 charge/discharge cycles at a current density of 10 mA·cm⁻²). The nanostructuring approach and utilizing a binder- and conductive-agent-free electrode can be readily extended to other electrochromic compounds of high-performance energy storage devices.

Keywords: mesoporous nanostructure, supercapacitor, high-performance, cycling stability

PACS: 82.47.Uv, 36.40.-c

DOI: 10.7498/aps.66.128201

* Project supported by the Guizhou Province Key Laboratory of Low Dimensional Condensed Matter Physics of Higher Educational Institution (Grant No. [2016]002) and the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. QKH-J[2011]2097).

† Corresponding author. E-mail: deng@gznc.edu.cn