纳米球状 Co_3O_4 的制备及电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.003

罗 珉 钱 银
李福枝

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要：过渡金属氧化物由于高比电容和较好的电化学稳定性，是目前应用最为广泛的电极材料之一。以六水合氯化钴（$CoCl_2·6H_2O$）、尿素、十二烷基硫酸钠（SDS）、环己烷为原材料，采用微乳液法合成了纳米球状 Co_3O_4，进而制备出 Co_3O_4 电极材料。重点探究了制备过程中微乳液法的反应温度、SDS 以及 $CoCl_2·6H_2O$ 用量对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响。通过循环伏安测试、恒电流充放电（GCD）以及长循环测试，对 Co_3O_4 电极材料的电化学性能进行分析。研究结果表明，在反应温度为 140 ℃、SDS 用量为 1.5 g、$CoCl_2·6H_2O$ 用量为 8 mmol 下制备的 Co_3O_4 电化学性能最优，其在 1 A/g 电流密度下比电容高达 371.428 F/g，在 2 A/g 电流密度下进行 1000 次 GCD 测试后，比电容保留率为 73.76%。

关键词：微乳液法；纳米球；Co_3O_4；电化学性能
中图分类号：TQ152 **文献标志码**：A
文章编号：1674-7100(2024)06-0017-10
引文格式：罗 珉，钱 银，李福枝 . 纳米球状 Co_3O_4 的制备及电化学性能 [J]. 包装学报，2024，16(6)：17-26.

1 研究背景

化石燃料的不断消耗以及由此造成的环境污染问题已经是人类所面临的严重问题，现迫切需要绿色可再生的新能源作为替代 [1-2]。目前，新能源主要包括太阳能、风能、海洋能、化学电池能等，其中超级电容器因充放电速度快、循环寿命长、功率密度高、对环境友好等优点受到极大的关注。然而，超级电容器低能量密度的缺点限制了其在实际生活中的应用和发展 [3-5]。

超级电容器常见的电极材料包括碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物，其中过渡金属氧化物（Co_3O_4、MnO_2、NiO、RuO_2 等）由于高理论容量、优异的导电性、良好的电化学稳定性、高能量密度等特性而成为研究热点，尤其是 Co_3O_4，因其丰富的化学价态和相对低廉的成本而备受关注 [6-8]。众所周知，赝电容由电解质与材料表面的活性物质发生快速且可逆的氧化还原反应提供，同时纳米结构是改善电极与电解质之间离子传输的有效策略 [9]。因此，目前研究重点在于设计和开发具有独特纳米结构的电极材料。Lu Y. 等 [10] 通过静电纺丝技术从聚丙烯腈纳米纤维均匀分布的金属有机骨架（metal-organic framework，MOF）中获得了具有原位三维结构的纳米多孔 Co_3O_4，在电流密度为 1 A/g 时其比电容高达

收稿日期：2024-06-18
基金项目：湖南省教育厅科学研究基金资助项目（23A0416）
作者简介：罗 珉（2001-），男，湖南衡阳人，湖南工业大学硕士生，主要研究方向为新型能源材料，E-mail：1271758163@qq.com
通信作者：李福枝（1978-），女，湖南株洲人，湖南工业大学副教授，博士，主要从事新型高分子材料及新能源材料研究，E-mail：lifuzhi@hut.edu.cn

970 F/g。Chen J. L. 等[11]开发了一种具有纳米颗粒三级结构的超快充放电速率的 Co_3O_4 电极材料，在电流密度为 0.5 A/g 时其比电容达到了 279 F/g。Li G. M. 等[12]采用一步水热法和退火法在泡沫镍上制备了锰掺杂 Co_3O_4 介孔纳米针，在 6 A/g 的电流密度下充放电循环 10 000 次后，其电容保持率为 104%，具有优异的循环稳定性。综上所述，纳米材料独特的微观结构和形态赋予了其优异的电化学性能[13]；此外，纳米材料还拥有较大的比表面积，这为氧化还原反应提供了更多的活性位点，并且缩短了离子传输距离，进而提高了比电容[14]。

基于此，本研究采用微乳液法合成具有独特纳米结构的 Co_3O_4 作为超级电容器的电极材料，重点探究制备过程中微乳液法的反应温度、十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate，SDS）以及六水合氯化钴（$CoCl_2·6H_2O$）用量对其电化学性能影响，以获得性能优异的电极材料，拓展其应用前景。

2 实验部分

2.1 实验材料

$CoCl_2·6H_2O$，购自广东光华化学厂有限公司；尿素，购自台山市粤侨试剂公司；SDS，购自天津博迪化工股份有限公司；环己烷，购自上海阿拉丁试剂有限公司。所有试剂均为分析级，可直接使用。

2.2 实验仪器与设备

恒温加热磁力搅拌器，DF−101S 型，杭州惠创仪器设备有限公司；电化学工作站，CHI 760E 型，上海辰华仪器有限公司；电子天平，AY220 型，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；电热鼓风干燥箱，DHG−9625A 型，上海一恒科学仪器有限公司；X 射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD），D/Max 2550V 型，日本理学公司；扫描电子显微镜（scanning electron microscopy，SEM），Nova Nanosem 230 型，美国 FEI 公司。

2.3 合成方法

取 8 mmol 的 $CoCl_2·6H_2O$ 和 40 mmol 的尿素，溶于 5 mL 去离子水并不断搅拌，得到溶液 A。取 1.5 g SDS 溶于 5 mL 去离子水中，再加入 50 mL 环己烷，搅拌均匀得到溶液 B。然后，将 A 溶液缓慢滴入到 B 溶液中，并不断搅拌 1 h，得到深粉色的乳液。将混合后的乳液转移到 100 mL 不锈钢外壳聚四氟乙烯内胆的反应釜中，在鼓风干燥箱中 140 ℃反应 10 h。自然冷却至室温，微孔膜真空抽滤，并用无水乙醇和去离子水清洗产物数次，60 ℃真空干燥 12 h。将干燥所得物置于马弗炉中，500 ℃下煅烧 3 h，得到产物 Co_3O_4。

改变反应温度（100, 120, 140, 160, 180 ℃）、SDS 用量（0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g），以及 $CoCl_2·6H_2O$ 用量（4, 8, 12 mmol），其他条件不变，以探讨反应温度、SDS 及 $CoCl_2·6H_2O$ 用量对产物电化学性能的影响。

2.4 材料表征

采用 XRD 对样品物相进行分析表征。通过 SEM 对所得样品的形貌、微观结构进行表征。

2.5 电化学性能测试

将尺寸为 1 cm × 1 cm 的泡沫镍片置于 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 5 min，以去除泡沫镍表面的氧化层，再依次用无水乙醇、去离子水清洗数次，干燥待用。将活性材料、导电剂和黏结剂以 7:2:1 的质量比混合，并以乙醇作为分散剂，充分搅拌得到均匀的浆料。将浆液滴涂在处理好的泡沫镍上，并置于真空干燥箱中 60 ℃干燥 12 h。最后，用压片机以 10 MPa 压力将干燥好的泡沫镍压成片，每片泡沫镍的活性物质负载量约为 1 mg。

构建三电极测试体系，其中表面涂覆活性材料的泡沫镍为工作电极、铂片电极为对电极、Hg/HgO 电极为参比电极，采用电化学工作站对电极材料进行电化学测试，测试电解液为 0.5 mol/L KOH。循环伏安（cyclic voltammetry，CV）测试选取电压范围为 0.20~0.65 V，扫描速率分别为 5, 10, 20, 50, 100 mV/s。恒电流充放电（galvanostaic charge/discharge，GCD）测试电压窗口为 0.20~0.60 V，电流密度分别为 1, 2, 5, 10, 20 A/g。循环稳定性测试电流密度为 2 A/g，充放电循环 1000 圈。电极的比电容可根据式（1）进行计算。

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}, \qquad (1)$$

式中：C 为电极的比电容；I 为放电电流；Δt 为放电时间；ΔV 为电压窗口；m 为活性电极材料的质量。

3 结果与讨论

3.1 Co_3O_4 的表征

对最优配比下制得的材料进行 XRD 表征，以分析其晶体结构和物相组成，XRD 扫描曲线如图 1 所示。由图可知，本研究所制备材料的特征峰与 Co_3O_4

的标准衍射图谱（JCPDS：44-1003）基本对应，由此证明 Co_3O_4 材料的成功制备。

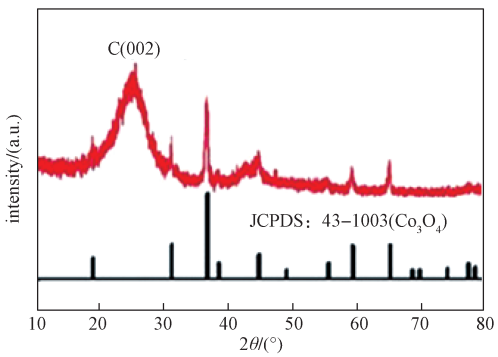


图 1 Co_3O_4 的 XRD 图

Fig. 1 The XRD pattern of Co_3O_4

通过 SEM 观察所制备 Co_3O_4 材料的微观结构，在不同倍数下的 SEM 结果如图 2 所示。

由图 2 可知，当放大倍数增大时，可以清楚地观察到 Co_3O_4 材料呈分散均匀的球状并且相互连接。利用图 1 中 Co_3O_4 衍射峰值的最大值处，可以估算出 Co_3O_4 的平均粒径约为 50 nm，这与图 2 中观察到 Co_3O_4 的纳米粒径基本吻合。这种独特的球状结构使得材料表面与电解液能够充分接触，同时较大的表面积为氧化还原反应提供了充足的场所，提升了 Co_3O_4 电极材料的电化学性能 [15]。

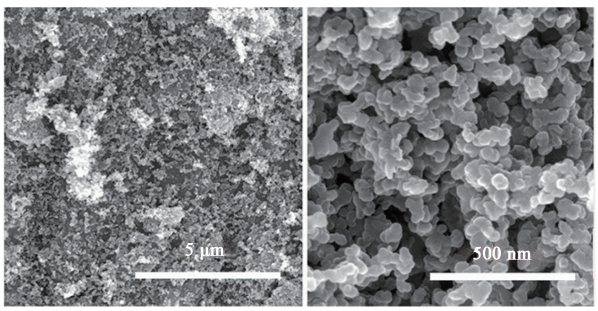


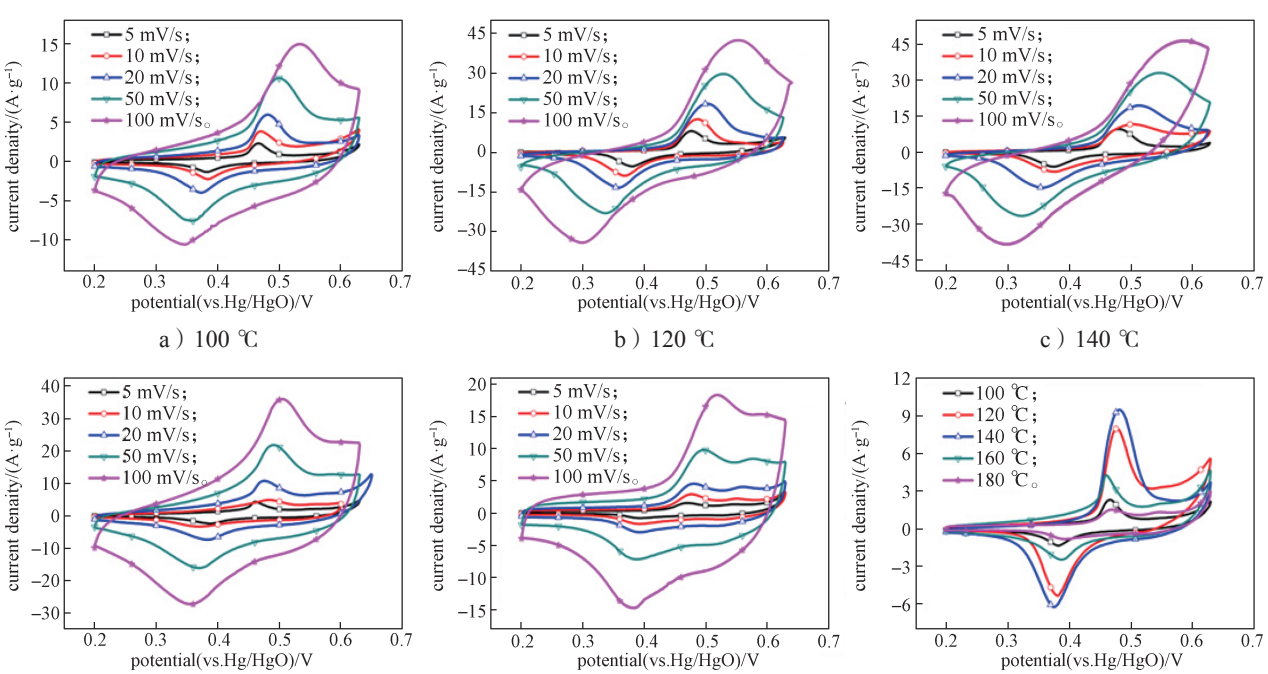
图 2 Co_3O_4 的 SEM 图

Fig. 2 The SEM image of Co_3O_4

3.2 反应温度对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响

为了研究反应温度对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响，分别在 100, 120, 140, 160, 180 ℃下制得了 Co_3O_4，并使用标准三电极体系在 0.5 mol/L KOH 溶液中测试了 Co_3O_4 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线，结果如图 3 所示。

由图 3a~e 可知，不同反应温度下制备的 Co_3O_4 电极材料分别在 5~100 mV/s 的扫描速率下都有较为明显的氧化峰和还原峰，这些氧化还原峰证明了 Co_3O_4 电极材料具有良好的赝电容行为 [16]。即便是在较大的扫速下，这些氧化还原峰仍然较为明显，说明该电极材料具有优异的可逆性能和速率性能 [17]。其相应的电化学反应可以表示为 [18]：



a）100 ℃　b）120 ℃　c）140 ℃

d）160 ℃　e）180 ℃　f）5 mV/s 下对比

图 3 不同反应温度下制得的 Co_3O_4 电极材料的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of Co_3O_4 electrode materials at different reaction temperatures

$$Co_3O_4+OH^-+H_2O \rightleftharpoons 3CoOOH+e^-, \quad (2)$$

$$CoOOH+OH^- \rightleftharpoons CoO_2+H_2O+e^-。 \quad (3)$$

图 3f 为不同反应温度下制备的 Co_3O_4 电极材料在 5 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线对比图。由图可知，不同 Co_3O_4 的 CV 曲线中对应的电流密度峰值也有着明显的区别，这说明不同反应温度下制得的 Co_3O_4 材料的电化学性能有所不同。CV 曲线的绝对积分面积与比电容的大小成正比 [19]。通过 CV 曲线对比可以看出，Co_3O_4 电极材料的 CV 曲线面积随着反应温度的提高呈先上升后下降的趋势，在 140 ℃时 CV 曲线面积达到最大，即此温度下制备的 Co_3O_4 电极材料的比电容最大。这是因为在不同的反应温度下，物质的物相和形貌均可能不同，进而导致其电化学性能差异 [20]。

不同反应温度下制得的 Co_3O_4 电极材料在不同电流密度下（1, 2, 5, 10, 20 A/g）的 GCD 曲线如图 4 所示。

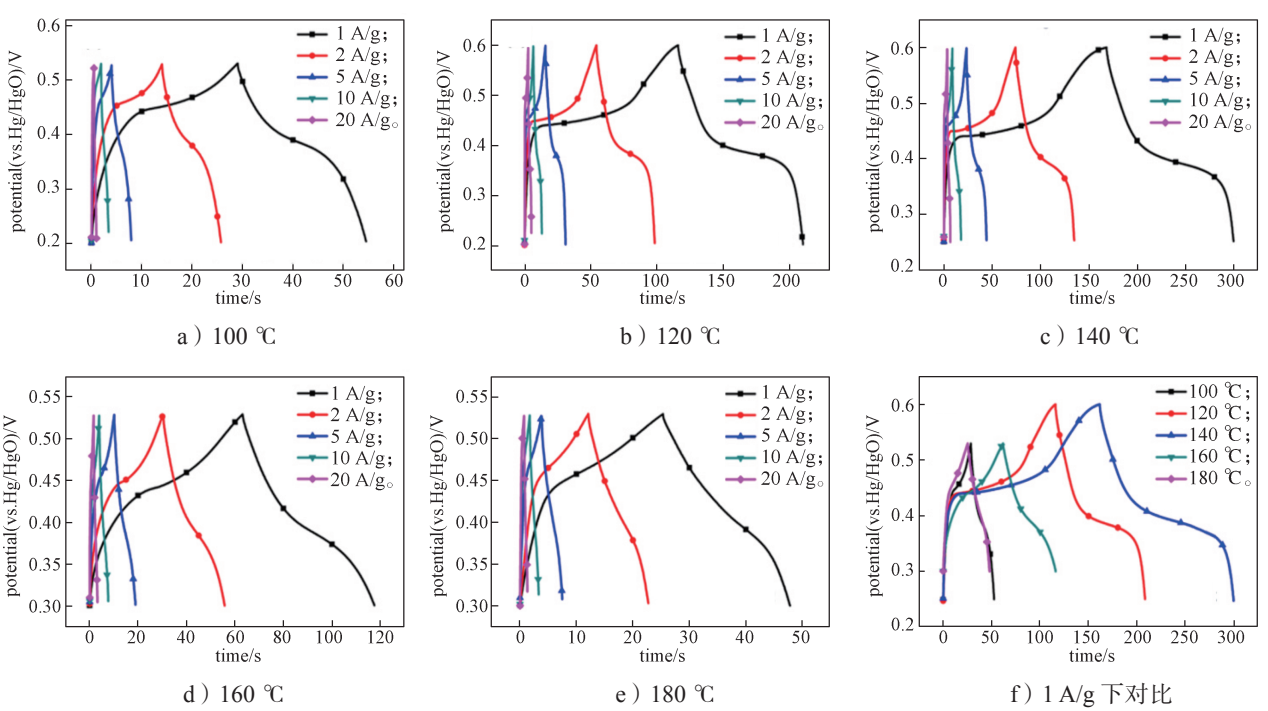
由图 4 可知，随着电流密度的不断增大，其充放电的时间不断减小，不同电极材料均呈现出近似三角形的充放电图形，此为典型的双电层电容特征；而在低电流密度下，均呈现出典型的肩形平台，此为电极材料发生氧化还原反应引起的法拉第赝电容特征 [21]。这是因为，当电流密度小时，电极材料有充足的时间进行充分的氧化还原反应；而电流密度增大时，时间缩短，致使电极材料氧化还原反应不完全 [22]。通过图 4f 中不同温度下制得的 Co_3O_4 电极材料在电流密度为 1 A/g 下的 GCD 曲线对比可知，在 140 ℃下制备的 Co_3O_4 电极材料的放电时间最长，这与 CV 曲线的分析结果一致。

通过式（1）计算不同温度下制备的 Co_3O_4 电极材料在不同电流密度下的比电容，结果如表 1 所示。由表可知，140 ℃下制备的 Co_3O_4 电极材料在不同电流密度下均表现出最大比电容。因此，结合 CV 和 GCD 的分析，在本研究实验体系下，最佳反应温度应为 140 ℃。

表 1　不同反应温度下制得的 Co_3O_4 电极材料的比电容

Table 1　Specific capacitance of Co_3O_4 electrode materials at different reaction temperatures

电流密度 /（A·g^{-1}）	比电容 /（F·g^{-1}）				
	100 ℃	120 ℃	140 ℃	160 ℃	180 ℃
1	79.875	236.750	371.428	237.391	97.522
2	70.021	221.880	345.540	223.210	92.080
5	61.040	187.500	299.620	193.067	80.238
10	50.083	163.892	257.473	171.326	74.836
20	30.189	131.130	199.765	144.928	56.899



a）100 ℃　b）120 ℃　c）140 ℃

d）160 ℃　e）180 ℃　f）1 A/g 下对比

图 4　不同反应温度下制得的 Co_3O_4 电极材料的 GCD 曲线

Fig. 4　GCD curves of Co_3O_4 electrode materials at different reaction temperatures

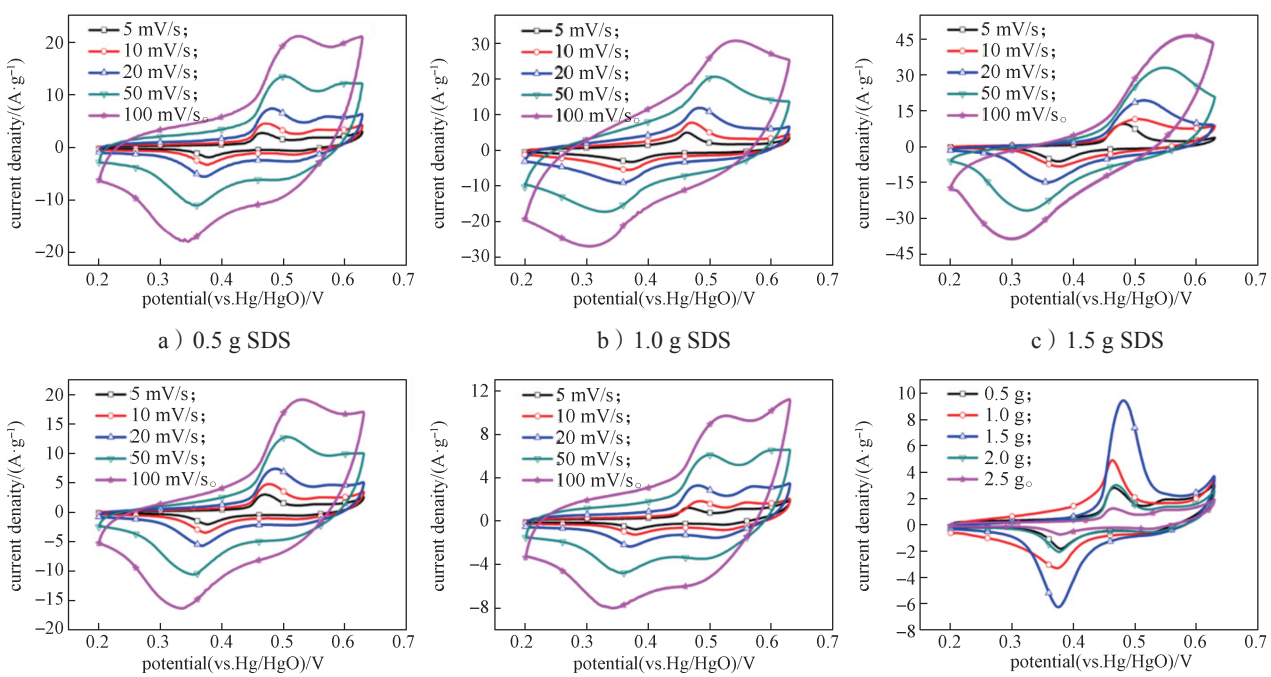
3.3 SDS 用量对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响

SDS 作为表面活性剂，在合成电极材料的过程中能影响产物的形态和尺寸[23]。因此，本研究在最佳反应温度（140 ℃）下，通过改变 SDS 的用量（0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g）来研究其对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响。所制得的 Co_3O_4 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线如图 5 所示。

由图 5a~e 可知，不同 SDS 用量得到的 Co_3O_4 电极材料在不同扫描速率下都能表现出清晰的氧化还原反应，但电流密度峰值有明显的差异。通过图 5f 中不同 SDS 用量制得的 Co_3O_4 电极材料在 5 mV/s 扫描速率下的CV曲线对比可知，在SDS用量为1.5 g时，CV 曲线面积最大。

在本次分析 SDS 用量对 Co_3O_4 的影响中，对 GCD 进行了改进，将电压区间设置在 0.25~0.60 V。因为在选取电压区间时，将不同 SDS 用量制得的 Co_3O_4 电极材料的氧化还原峰都取在相同电压区间内，使得在 GCD 曲线（见图 6）分析时可以更直观地通过放电时间比较不同 Co_3O_4 电极材料的比电容大小。

由图 6a~e 可以看出，SDS 用量为 1.5 g 时，充放电时间是最长的，将近 300 s。图 6f 是不同 SDS 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料在电流密度为 1 A/g 下的 GCD 曲线对比图。之所以选取 1 A/g 电流密度的 GCD 曲线作比较，是因为在 1 A/g 的电流密度下，电子得失更加充分，反应更加完整。通过图 6f 可以看出，当 SDS 用量为 1.5 g 时，Co_3O_4 电极材料的放

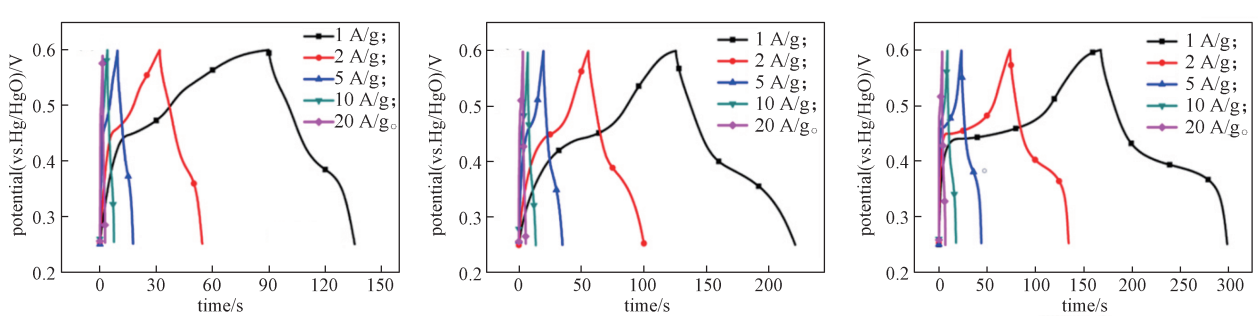


a）0.5 g SDS　b）1.0 g SDS　c）1.5 g SDS

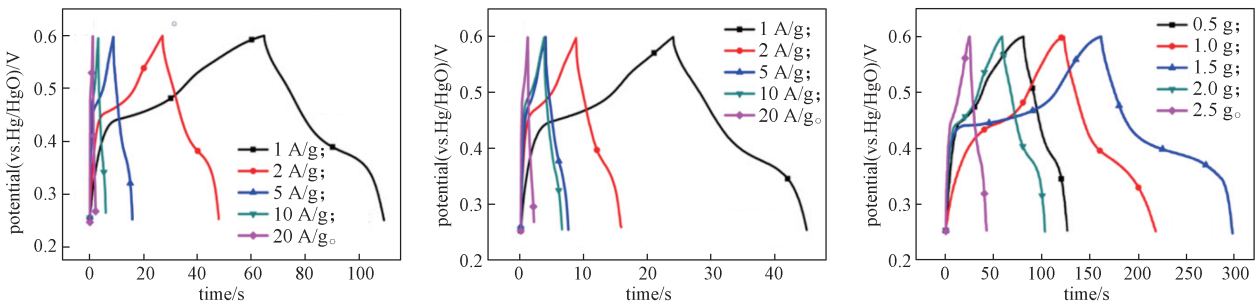
d）2.0 g SDS　e）2.5 g SDS　f）5 mV/s 下对比

图 5　不同 SDS 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的 CV 曲线

Fig. 5　CV curves of Co_3O_4 electrode materials at different dosages of SDS



a）0.5 g SDS　b）1.0 g SDS　c）1.5 g SDS



d）2.0 g SDS　　e）2.5 g SDS　　f）1 A/g 下对比

图 6　不同 SDS 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的 GCD 曲线

Fig. 6　GCD curves of Co_3O_4 electrode materials at different dosages of SDS

电时间最长，比电容最大。

通过式（1）计算出不同 SDS 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料在不同电流密度下所对应的比电容，结果如表 2 所示。由表 2 可知，SDS 用量为 1.5 g 时制得的 Co_3O_4 电极材料，在不同电流密度下均表现出最大比电容，故本研究选择 SDS 用量 1.5 g 为最优用量。

表 2　不同 SDS 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的比电容

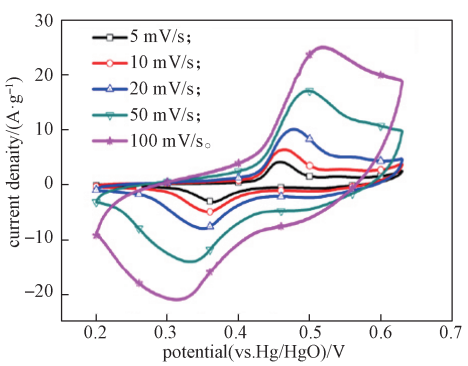
Table 2　Specific capacitance of Co_3O_4 electrode materials at different dosages of SDS

电流密度 /（A·g^{-1}）	比电容 /（F·g^{-1}）			
	0.5 g	1.0 g	1.5 g	2.0 g
1	122.250	254.250	371.428	115.750
2	121.059	242.000	345.540	109.000
5	110.625	210.352	299.620	91.250
10	98.549	184.797	257.473	76.365
20	75.596	142.247	199.765	62.136

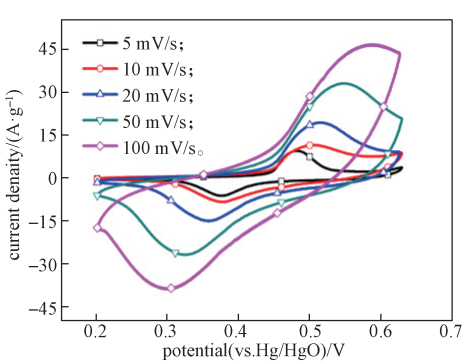
3.4　$CoCl_2·6H_2O$ 用量对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响

本研究在最佳反应温度（140 ℃）和 SDS 用量（1.5 g）下，通过改变 $CoCl_2·6H_2O$ 的用量（4, 8, 12 mmol）制备 Co_3O_4 电极材料，并研究 $CoCl_2·6H_2O$ 用量对 Co_3O_4 电极材料电化学性能的影响。不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量制得的 Co_3O_4 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线及对比图如图 7 所示。

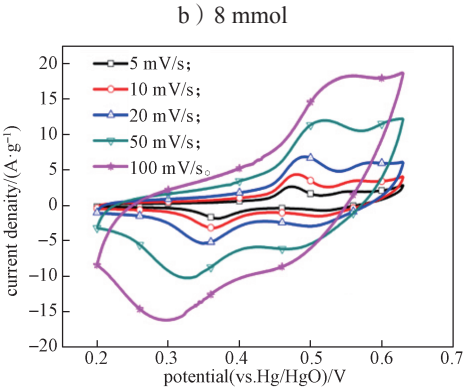
由图 7a~c 可以看出，不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的 CV 曲线都有良好的氧化还原峰，说明制得的 3 种 Co_3O_4 电极材料都具有赝电容行为。由图 7d 中 CV 曲线对比图可以明显看出，不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量所得 Co_3O_4 电极材料的电化学性能具有较大差异，其中 $CoCl_2·6H_2O$ 用量为 8 mmol 时制得的 Co_3O_4 电极材料的 CV 面积更大，说明其电化学性能更优。



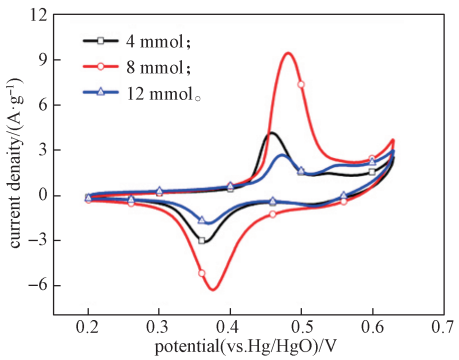
a）4 mmol



b）8 mmol



c）12 mmol



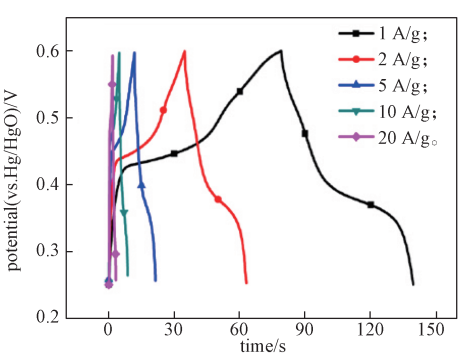
d）5 mV/s 下对比

图 7　不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的 CV 曲线

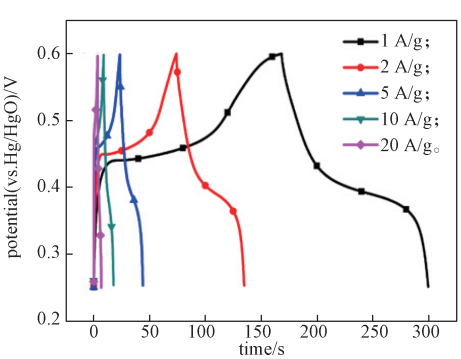
Fig. 7　CV curves of Co_3O_4 electrode materials at different dosages of $CoCl_2·6H_2O$

不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量制得的 Co_3O_4 电极材料在不同扫描速率下的 GCD 曲线及对比图如图 8 所示。通过对比图 8d 中放电时间可知，$CoCl_2·6H_2O$ 用量为 8 mmol 时制得的 Co_3O_4 电极材料的比电容最大。

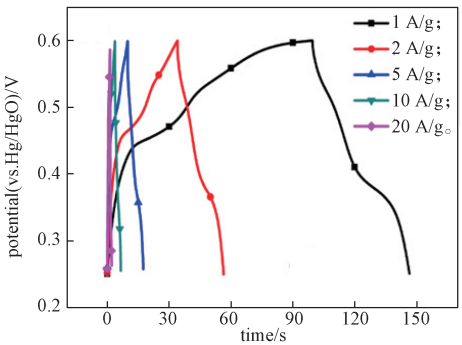
同样，通过式（1）计算出不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料在不同电流密度下所对应的比电容，结果如表 3 所示。由表可知，$CoCl_2·6H_2O$ 用量 8 mmol 为最优用量。



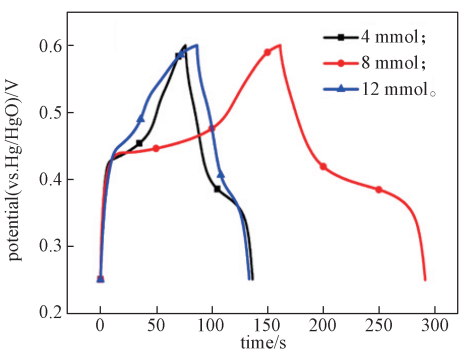
a）4 mmol



b）8 mmol



c）12 mmol



d）1 A/g 下对比

图 8　不同 $CoCl_2·6H_2O$ 用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的 GCD 曲线

Fig. 8　GCD curves of Co_3O_4 electrode materials at different dosages of $CoCl_2·6H_2O$

表 3　$CoCl_2·6H_2O$ 不同用量下制得的 Co_3O_4 电极材料的比电容

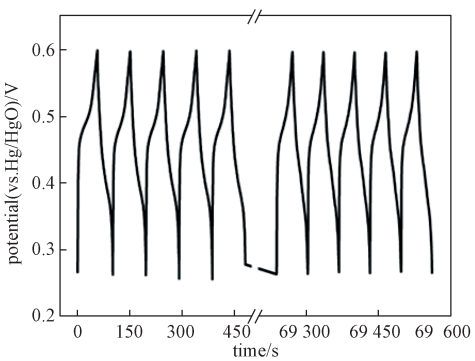
Table 3　Specific capacitance of Co_3O_4 at different dosages of $CoCl_2·6H_2O$

电流密度 /（$A·g^{-1}$）	比电容 /（$F·g^{-1}$）		
	4 mmol	8 mmol	12 mmol
1	155.500	371.428	123.250
2	148.502	345.540	120.263
5	132.567	299.620	102.819
10	111.698	257.473	84.943
20	79.241	199.765	53.540

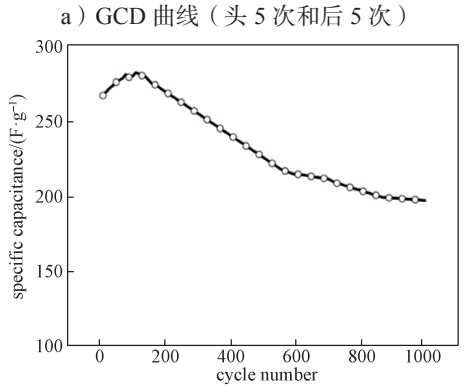
3.5　Co_3O_4 的循环稳定性分析

循环性能是超级电容器性能能否长久保持的一个重要参数。将制得的具有最佳比电容的 Co_3O_4 电极材料在 2 A/g 电流密度下进行 1000 次循环 GCD 测试，结果如图 9 所示，其中图 9a 是测试开始的头 5 次和最后 5 次 GCD 曲线图，图 9b 是循环稳定性图。

由图 9a 可以看出，与头 5 次的 GCD 曲线相比，Co_3O_4 电极材料在进行 1000 次恒流充放电测试后依然拥有良好的充放电曲线，且电压区间与最开始的 0.2~0.6 V 没有太大变化，这说明制得的 Co_3O_4 电极材料充放电过程较稳定，有良好的循环性能。由图 9b 可知，前 100 多次循环时，Co_3O_4 电极材料的比电容上升，这是由 Co_3O_4 电极材料在多次恒流充放电下充分活化所致的。随着循环次数的不断增加，Co_3O_4 电极材料的比电容逐渐下降，这是由于在氧化还原期间 OH^- 嵌入和脱出过程引起活性材料的变化 [24]。与测试初期的比电容相比，进行 1000 次 GCD 测试后比电容保留率为 73.76%，由此说明了 Co_3O_4 电极材料具有优秀的循环稳定性。



a）GCD 曲线（头 5 次和后 5 次）



b）循环稳定性图

图 9　循环测试的 GCD 曲线及循环稳定性图

Fig. 9　GCD curves of the cyclic test and cycle stability diagram

4　结论

本研究通过微乳液法合成了纳米级的 Co_3O_4，并以其作为超级电容器的电极材料，通过改变微乳液法的反应温度、SDS 的用量以及 $CoCl_2·6H_2O$ 用量制备不同性能的产物，通过电化学测试分析制得的 Co_3O_4 电极材料的电化学性能，所得结论如下。

1）当反应温度为 140 ℃、SDS 用量为 1.5 g、$CoCl_2·6H_2O$ 用量为 8 mmol 时，制得的 Co_3O_4 电极材料具有最优异的电化学性能。

2）在 1 A/g 的电流密度下，Co_3O_4 电极材料的比电容达到 371.428 F/g。在 2 A/g 的电流密度下，Co_3O_4 电极材料进行 1000 次循环 GCD 测试后，比电容保留率为 73.76%，拥有良好的循环稳定性。

参考文献：

[1] LIU R，ZHOU A，ZHANG X R，et al. Fundamentals, Advances and Challenges of Transition Metal Compounds-Based Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal，2021，412：128611.

[2] 肖富强，林　广，常　乐，等 . 超级电容器用电极材料研究进展 [J]. 当代化工研究，2024(7)：29−32.
XIAO Fuqiang，LIN Guang，CHANG Le，et al. Progress in the Research of Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Modern Chemical Research，2024(7)：29−32.

[3] 刘纪雷，朱裔荣，易文洁，等 . Ni_2CoS_4/ 还原氧化石墨烯 / 多孔还原氧化石墨烯的制备及其在超级电容器中的应用 [J]. 包装学报，2019，11(5)：1−9.
LIU Jilei，ZHU Yirong，YI Wenjie，et al. Preparation of Ni_2CoS_4/Reduced Graphene Oxide/Holey Reduced Graphene Oxide and Its Application in Supercapacitors[J]. Packaging Journal，2019，11(5)：1−9.

[4] 袁丹丹，王　林，尚随军 . 赝电容型超级电容器电极材料的研究进展 [J]. 电池工业，2023，27(4)：199−204.
YUAN Dandan，WANG Lin，SHANG Suijun. Research Progress of Electrode Materials for Supercapacitors Based on Pseudocapacitors[J]. Chinese Battery Industry，2023，27(4)：199−204.

[5] 石文明，刘意华，吕湘连，等 . 超级电容器材料及应用研究进展 [J]. 微纳电子技术，2022，59(11)：1105−1118.
SHI Wenming，LIU Yihua，LÜ Xianglian，et al. Research Progress of Supercapacitor Materials and Applications[J]. Micronanoelectronic Technology，2022，59(11)：1105−1118.

[6] HU X R，WANG Y，WU Q S，et al. Review of Cobalt-Based Nanocomposites as Electrode for Supercapacitor Application[J]. Ionics，2022，28(3)：989−1015.

[7] 王玉琪，康　乐 . MnO_2/ACNT 复合材料的制备及其电化学性能研究 [J]. 化工新型材料，2023，51(增刊 2)：307−311.

WANG Yuqi，KANG Le. Preparation and Electrochemical Properties of MnO_2/ACNT Composites[J]. New Chemical Materials，2023，51(S2)：307−311.

[8] 郑琳娟，张 毓，麻伍军，等 . 过渡金属氧化物 / 石墨烯复合材料的制备及其性能研究 [J]. 印染助剂，2022，39(11)：12−17.
ZHENG Linjuan，ZHANG Yu，MA Wujun，et al. Preparation and Properties of Transition Metal Oxide/Graphene Composites[J]. Textile Auxiliaries，2022，39(11)：12−17.

[9] 苏小辉，郭艳欣，梁梓聪，等 . 形貌可控二氧化锰薄膜电极的制备及其性能研究的实验设计 [J]. 山东化工，2024，53(7)：219−223.
SU Xiaohui，GUO Yanxin，LIANG Zicong，et al. Experimental Design of Preparing Morphologically Controllable MnO_2 Thin Film Electrodes and Research of Their Properties[J]. Shandong Chemical Industry，2024，53(7)：219−223.

[10] LU Y，LIU Y B，MO J M，et al. Construction of Hierarchical Structure of Co_3O_4 Electrode Based on Electrospinning Technique for Supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds，2021，853：157271.

[11] CHEN J L，XU Z F，ZHU H L，et al. An Ultrafast Supercapacitor Built by Co_3O_4 with Tertiary Hierarchical Architecture[J]. Vacuum，2020，174：109219.

[12] LI G M，CHEN M Z，OUYANG Y，et al. Manganese Doped Co_3O_4 Mesoporous Nanoneedle Array for Long Cycle-Stable Supercapacitors[J]. Applied Surface Science，2019，469：941−950.

[13] 丁俊丞，任重远，朱振兴，等 . 金属有机框架晶体尺度形貌调控及其应用研究进展 [J]. 化工新型材料，2024，52(4)：58−64.
DING Juncheng，REN Zhongyuan，ZHU Zhenxing，et al. Advance in Crystal Size and Morphology Regulation and Applications of Metal-Organic Framework Materials[J]. New Chemical Materials，2024，52(4)：58−64.

[14] 焦淑红，徐东升，许荔芬，等 . 金属氧化物纳米材料的电化学合成与形貌调控研究进展 [J]. 物理化学学报，2012，28(10)：2436−2446.
JIAO Shuhong，XU Dongsheng，XU Lifen，et al. Recent Progress in Electrochemical Synthesis and Morphological Control of Metal Oxide Nanostructures[J]. Acta Physico-Chimica Sinica，2012，28(10)：2436−2446.

[15] ZHOU Y，FU Y S，ZHANG T T，et al. Synthesis of Size-Controllable，Yolk-Shell Metal Sulfide Spheres for Hybrid Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal，2023，476：146377.

[16] ZHU Y R，LU P C，LI F Z，et al. Metal-Rich Porous Copper Cobalt Phosphide Nanoplates as a High-Rate and Stable Battery-Type Cathode Material for Battery-Supercapacitor Hybrid Devices[J]. ACS Applied Energy Materials，2021，4(4)：3962−3974.

[17] 王晓亮，于振秋，常雷明，等 . 电沉积法制备氢氧化物 / 氧化物超级电容器电极的研究进展 [J]. 化工进展，2023，42(10)：5272−5285.
WANG Xiaoliang，YU Zhenqiu，CHANG Leiming，et al. Research Progress in the Preparation of Hydroxide/Oxide Supercapacitor Electrodes by Electrodeposition[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2023，42(10)：5272−5285.

[18] WANG M X，ZHANG J，FAN H L，et al. ZIF-67 Derived Co_3O_4/Carbon Aerogel Composite for Supercapacitor Electrodes[J]. New Journal of Chemistry，2019，43(15)：5666−5669.

[19] 蒋 超，张晓华，卢帅丞，等 . 氧空位增强金属氧化物的超级电容器储能性能 [J]. 硅酸盐学报，2023，51(7)：1835−1846.
JIANG Chao，ZHANG Xiaohua，LU Shuaicheng，et al. Electrochemical Performance of Oxygen Vacancies Enhanced Transition Metal Oxides in Supercapacitor[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2023，51(7)：1835−1846.

[20] GUO S H，CHEN W Q，LI M，et al. Effect of Reaction Temperature on the Amorphous-Crystalline Transition of Copper Cobalt Sulfide for Supercapacitors[J]. Electrochimica Acta，2018，271：498−506.

[21] 王文昊，薛裕华 . 非对称超级电容器的金属氧化物电极研究进展 [J]. 广州化学，2022，47(6)：1−10.
WANG Wenhao，XUE Yuhua. Progress of Metal Oxide Electrodes for Asymmetric Capacitors[J]. Guangzhou Chemistry，2022，47(6)：1−10.

[22] 宋晓玉，丁晓波，朱俊生 . 超级电容器金属化合物电极材料研究进展 [J]. 蓄电池，2021，58(6)：293−298.
SONG Xiaoyu，DING Xiaobo，ZHU Junsheng. Research Progress of Metal Compounds for Supercapacitors[J]. Chinese LABAT Man，2021，58(6)：293−298.

[23] LIU Q Q，XU H L，HE Z K，et al. Sodium Dodecyl Sulfate-Adjusted Phase Composition of Hydrated Tungsten Oxides as Stable Self-Supporting Electrodes for Supercapacitors with High Volumetric Specific Capacitance[J]. Inorganic Chemistry，2024，63(3)：1550−1561.

[24] LIU X R，ZHU Y R，LU Z H，et al. Heterostructured Flower-Like NiO/Co_3O_4 Microspheres Modified by

Bifunctional Carbon Quantum Dots as a Battery-Type Cathode for High Energy and Power Density Hybrid Supercapacitors[J]. Carbon Neutralization，2023，2(6)：721−737.

（责任编辑：李玉华）

Preparation and Electrochemical Characterization of Nanospherical Co_3O_4

LUO Min，QIAN Yin，LI Fuzhi

（College of Packaging and Materials Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China）

Abstract：Transition metal oxides are one of the most widely used electrode materials owing to their high specific capacitance and good electrochemical stability. Nano-spherical Co_3O_4 was synthesized using cobalt chloride hexahydrate ($CoCl_2·6H_2O$), urea, sodium dodecyl sulfate (SDS), and cyclohexane as the raw materials through the microemulsion method, and Co_3O_4 electrode materials were subsequently prepared. The effects of the microemulsion reaction temperature, SDS and the amount of $CoCl_2·6H_2O$ on the electrochemical properties of the Co_3O_4 electrode materials during the preparation process were investigated in particular. The electrochemical performances of Co_3O_4 were analyzed by cyclic voltammetry test, constant-current charge/discharge (GCD), and long-cycle test. The results show that the Co_3O_4 prepared at the reaction temperature of 140 ℃, with 1.5 g of SDS and 8 mmol of $CoCl_2·6H_2O$ exhibited the best electrochemical performance, with a specific capacitance as high as 371.428 F/g at a current density of 1 A/g, and capacitance retention rate was 73.76% after 1000 GCD tests at a current density of 2 A/g.

Keywords：microemulsion method；nanosphere；Co_3O_4；electrochemical property