

DOI: 10.13208/j.electrochem.160124

Artical ID:1006-3471(2016)06-0631-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 631-635

Http://electrochem.xmu.edu.cn

超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜制备及其 电化学传感器性能

王慧娟^{1,2*}

(1. 电气工程学院 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004;

2. 河北省应用化学重点实验室 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 本文以电沉积的金属钴薄膜作为原材料,通过简单的氧化技术获得了薄膜前驱体材料,并进一步在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理条件下获得了超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜材料.通过扫描电镜、X-射线衍射、透射电镜、等手段对材料的物理结构进行了深入分析,并通过循环伏安法(CV)表征了该薄膜材料的电化学活性.作为电化学传感器的活性材料,该薄膜材料对 H_2O_2 的检测表现出较宽的线性浓度检测范围($0\sim 4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和较高的电流响应($\sim 1.15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),在该领域具有较高的应用价值.

关键词: Co_3O_4 ; 薄膜材料; 超薄纳米片; 电化学传感器; H_2O_2 检测

中图分类号: O646

文献标识码: A

过渡金属氧化物纳米材料在现代社会中有着越来越重要的应用,如在电能存储、催化、传感器、电子器件等方面,这主要归因于其独特的物理化学特性,因而近些年成为研究的热点之一^[1-5].最近数十年,过渡金属氧化物纳米材料用于电化学方面的研究受到了国内外学者的高度关注^[6-8].其中, Co_3O_4 纳米材料由于具有高电化学活性,因而在锂离子电池材料、电化学赝电容材料、电化学传感器材料、以及电化学催化方面备受青睐^[9-13].在当下的研究中,开发制备工艺简单,电化学活性高,使用便捷的 Co_3O_4 纳米材料是一项很有前景的科学研究工作^[14-19].

目前国内外研究者报道的 Co_3O_4 纳米产品主要集中在粉体材料上.例如 Fan 等人制备了超薄纳米片组装的三维 Co_3O_4 粉末材料用于超级电容器研究^[1],又如 Chen 等人制备出 Co_3O_4 纳米管粉末材料用于锂离子电池^[6].然而,粉末材料作为电极活性物质应用于电化学领域存在如下缺点^[1,5-9]:首先,在电极制备过程中,为了增强材料与基体的结合力电子导电性,粉体材料需要添加额外的粘结剂和导电剂,因而其制备工艺比较复杂.其次,粉体纳米材料随着颗粒尺寸的减小变得极易团

聚,从而会导致材料不能有效发挥电化学活性.相较于这些不足,直接在基体上制备纳米薄膜材料的优势十分明显^[2,15-17,20-22]:1)由于纳米材料直接生长在导电基体上,与基体有较强的结合力,同时材料与基体的电子导电性也极大地提高.2)纳米薄膜材料由于固定在基体上,因此不会造成颗粒团聚,从而能够最大限度保证材料发挥电化学活性.基于以上比较,开发 Co_3O_4 纳米薄膜材料并研究其电化学性能是一项具有广泛应用价值的工作.

本论文通过简单的氧化技术和热处理条件获得了超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜材料.通过扫描电镜(SEM),X-射线衍射(XRD),透射电镜(TEM)等手段对材料的物理结构进行了分析,并通过循环伏安法(CV)表征了材料的电化学活性.针对该纳米薄膜材料的特性以及 Co_3O_4 材料在 H_2O_2 检测领域的重要应用价值^[21,23-24],本文表征了该薄膜材料用于检测 H_2O_2 浓度的电化学活性.

1 实验

1.1 超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜制备

本实验所用试剂均为分析纯.首先,将金属镍箔(纯度 99.95%,0.1 mm 厚)抛光,除油除锈,以获

得洁净的表面. 其次, 以金属钴片作为阳极, 以金属镍箔作为阴极, 通过电沉积的方法在镍基体上均匀沉积一层光亮钴镀层. 所用电镀液配方为: 七水硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 三乙醇胺 $70 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 用硫酸值调至 3~4, 电沉积电流 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电沉积钴的厚度控制在 $100 \sim 200 \text{ nm}$. 其次, 配制 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液, 并向电解液中加入体积分数 10% 的双氧水 (H_2O_2 , 30% by mass), 将镀有钴层的镍电极浸入电解液中, 室温下静置 12 h. 此时, 钴镀层逐渐由金属银亮色逐渐转变为褐色. 制备完毕后, 将电极取出, 并用去离子水, 乙醇清洗, 自然晾干. 最后, 将干燥的电极放入马弗炉中, 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 350°C , 并在 350°C 保持 2 h, 自然降温后即可得到超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜电极. 通过电子天平 (日本岛津 AUW120D, 精度 0.01 mg) 称量法可以计算出, 薄膜材料的负载质量约为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.2 物理性质表征

在产品形貌分析方面, 分别采用扫描电镜 (型号: Hitachi S-4800, 操作电压 5 kV) 和透射电镜 (Philips Tecnai Model JEM2010, 操作电压 300 kV) 进行观察. 产品的晶体学结构是通过 XRD 衍射技术 (仪器型号: Rigaku Smart Lab X-射线衍射仪, 操作电压 40 kV, 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 分析获得的.

1.3 电化学性能表征

电化学表征是通过三电极体系完成的, 其中以所制备的超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜电极作为研究电极, 以铂片电极作为对电极, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极. 循环伏安测试是在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中完成的, 电位窗口 $-0.3 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs. SCE), 扫描速率 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 作为电化学传感器电极, 对 H_2O_2 浓度的检测是在三羟甲基甲铵 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 氯化钠 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电解液中完成的, H_2O_2 的浓度通过移液枪进样器来进行控制^[20]. 所有电化学测试是在 CHI660E 电化学工作站上完成, 测试条件为室温.

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

根据所描述的制备方法得到的薄膜产品图片如图 1A 所示, 可以看到, 经过将电极片在电解液中氧化并进行热处理后, 所获得的为黑褐色的薄膜产品. 而未沉积金属钴的镍基体 (边缘部分) 则颜色不发生变化, 说明该制备方法只能将镍基体

上沉积的金属钴氧化. 为了进一步分析, 图 1B 给出了通过电沉积法在镍集体上获得的钴镀层的微观形貌图, 可以看到沉积的金属钴颗粒均匀地分布在镍表面. 图 1C 为将沉积钴的电极片在电解液中氧化后所得到前驱体薄膜电极的扫描电镜照片, 可以看到, 经过电解液氧化步骤, 沉积的金属钴颗粒转变为大量的交联式纳米片结构. 进一步地, 在高倍电镜照片 (图 1D) 下可以看出, 所生长的纳米片具有无规则的片状结构, 纳米片厚度非常薄. 此外, 通过对薄膜材料截面的测量可以得出, 该薄膜材料的厚度在 $300 \sim 500 \text{ nm}$.

前驱体薄膜经过热处理后, 所得产品的 XRD 衍射图谱如图 2 所示. 对比标准卡片可以判定, 经过热处理后, 前驱体薄膜材料转变为 Co_3O_4 材料. 图中, 在 2θ 角为 $31.3^\circ, 36.8^\circ, 59.6^\circ, 65.5^\circ$ 的衍射峰, 分别对应 Co_3O_4 晶体的 (220), (311), (511) 和 (440) 晶面. 这与文献报道的结果是相一致的^[21]. 另外, 还可以看出所得 XRD 图谱的衍射峰出现宽化的现象, 这可以归因于所制备产品的超薄的结构^[1].

热处理后得到的 Co_3O_4 材料的扫描电镜图如图 3A,B 所示, 对比图 1C,D 可以看出, 热处理后的 Co_3O_4 薄膜材料在微观上基本保持了前驱体的形貌特征, 仍然是由大量交联式超薄纳米片组成. 通过对产品截面的观察和测量, 可以估算出纳米片的厚度约为 $5 \sim 20 \text{ nm}$. 此外, 将产品刮下后通过透射电镜照片 (图 3C) 可以看出, 得到的纳米片对电子束呈半透明的状态, 这也证明了所得到的纳米片材料的厚度非常薄. 此外, 电子衍射图谱 (图 3D) 显示了所制备的 Co_3O_4 产品为多晶结构, 衍射环与 XRD 结果相一致.

2.2 电化学分析

为了进一步考察所制备超薄纳米片 Co_3O_4 薄膜材料的电化学性能, 作者将所制备薄膜电极作为工作电极, 以饱和甘汞电极、铂片电极作为参比电极和对电极, 组装了三电极体系. 图 4 为所制备 Co_3O_4 薄膜电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 电解液中的循环伏安曲线图, 从图中可以看出, 该薄膜电极具有良好的电化学氧化-还原活性, 氧化-还原峰与文献报道的 Co_3O_4 材料相一致^[1,3,5,7]. 此外, 从循环伏安曲线图中还可以看出, 该电极氧化还原反应的电流响应值非常低, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下, 这也从电化学角度证明所制备的 Co_3O_4 薄膜电极活性物质的负载量非常少, 与称量法得到的结果 (负载量 0.25

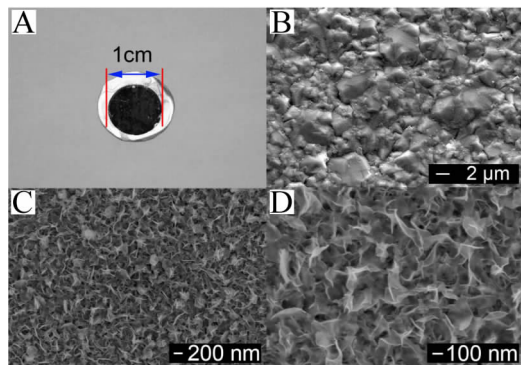


图 1 (A)产品照片实物图;(B)电沉积金属钴的微观形貌图;(C),(D) 前驱体纳米片薄膜材料在不同倍数下的 SEM 照片

Fig. 1 The graphical image of as-synthesized product (A); The SEM images of electrochemical-deposited cobalt layer (B) and as-prepared film of nanoflake precursor (B-C)

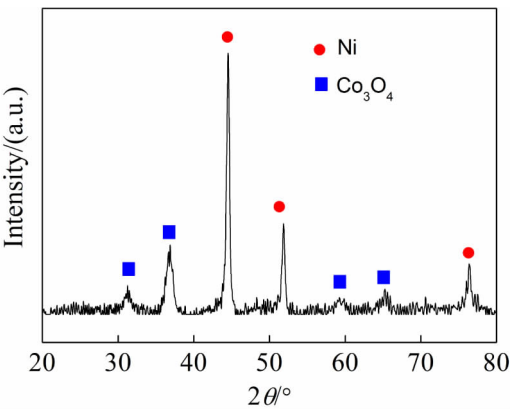


图 2 热处理后 Co₃O₄ 薄膜产品的 XRD 图谱 (对比标准卡片:65-3103)

Fig. 2 The XRD pattern of as-obtained Co₃O₄ (JCPDS card: 65-3103) after heat treatment

mg·cm⁻²)相一致. 对于电化学传感电极来讲,降低负载量能够使得材料在应用中得到节约.

结合物理表征及电化学循环伏安表征可以看出,所制备的 Co₃O₄ 薄膜产品是由大量超薄纳米片通过相互交联构成. 该材料应用于电化学传感器具有如下优势:1) 由于纳米片是直接长在导电基底上的,因此 Co₃O₄ 材料与基底的结合力和电子导电性相较于传统的粉末材料会有很大提高,制备工艺也大为简化,并且可以直接使用;2)制备的纳米片为超薄材料,这使得材料的表面积会极大地提高,从而可以提高材料的电化学活性;3)由于超

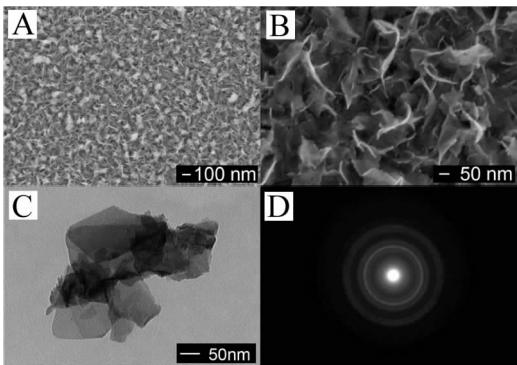


图 3 (A),(B)超薄纳米片 Co₃O₄ 薄膜材料在不同倍数下的 SEM 照片;(C)超薄 Co₃O₄ 纳米片的 TEM 照片;(D)超薄 Co₃O₄ 纳米片的电子衍射图谱.

Fig. 3 (A-B) The SEM images of ultrathin Co₃O₄ nanoflakes film; (C) Typical TEM image of ultrathin Co₃O₄ nanoflakes; (D) The electron diffraction image of ultrathin Co₃O₄ nanoflakes

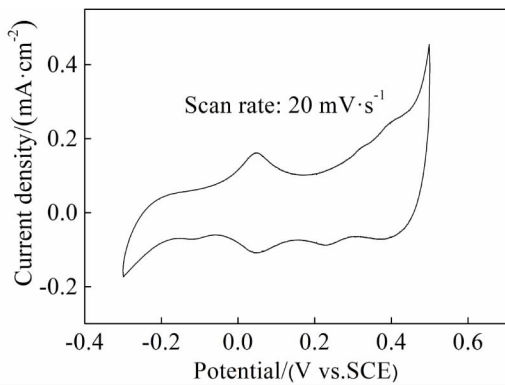
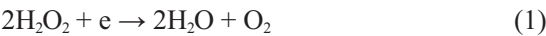


图 4 Co₃O₄ 纳米片薄膜材料作为电极材料在 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 中的循环伏安图(扫速 20 mV·s⁻¹).

Fig. 4 CV curve of as-synthesized Co₃O₄ film electrode in 1mol L⁻¹ KOH electrolyte at scan rate of 20 mV·s⁻¹

薄材料具有较高的活性面积,因此等活性面积材料的负载量可以极大地降低,从而可以节约产品使用量.

Co₃O₄ 作为电化学传感器活性材料对 H₂O₂ 的检测表现出优良的电化学活性,因此近几年受到了广泛的报道. 在电化学体系中,Co₃O₄ 对 H₂O₂ 的检测主要是基于如下电极反应实现的^[20-21, 25-27]:



为了更进一步地说明本研究中所制备超薄纳米片 Co₃O₄ 薄膜材料在电化学传感器中的优异性能,图 5 给出了使用所制备 Co₃O₄ 薄膜电极在三电极体系中检测 H₂O₂ 的电流响应-浓度曲线. 从该图

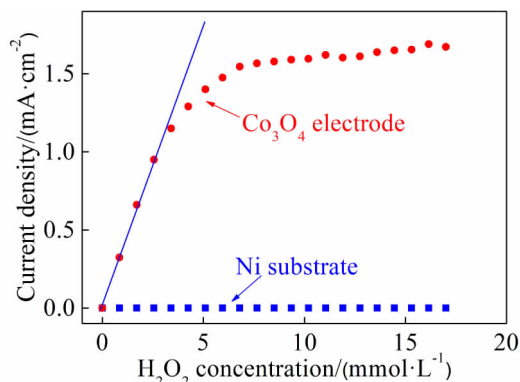


图 5 Co_3O_4 纳米片薄膜材料作为电化学传感器活性材料对 H_2O_2 的电流-浓度响应曲线。

Fig. 5 Current density- H_2O_2 concentration plots obtained by using as-synthesized Co_3O_4 film electrode for sensing

可以看出,所制备的薄膜电极在 H_2O_2 浓度为 $0 \sim 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内呈线性响应,表现出了较宽的浓度检测范围;其次,从电流响应数值来看,线性区最大的电流数值可以达到 $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,表现出较敏感的电流响应特性。此外,当 H_2O_2 的浓度达到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,相应的电流响应呈现非线性增长,并逐渐达到一个响应平台。响应平台的出现是由于 Co_3O_4 表面的 H_2O_2 还原反应逐渐趋于动力学饱和状态。对比文献报道 Co_3O_4 检测 H_2O_2 的结果^[20-21, 25-27]可以看出,本研究所制备的超薄纳米片 Co_3O_4 薄膜电极的优势在于:能够在较低活性物质负载量的条件下具备对 H_2O_2 检测的较宽的线性范围以及较高的电流响应,在电化学传感器应用方面表现出优异的电化学活性。另外,考虑到本文所提出的制备方法简单,产品比表面积高,负载量低等优点,该材料在电化学传感检测领域具有较高的应用价值。

3 结论

本文通过简单的氧化技术制备了超薄 Co_3O_4 纳米片薄膜材料,并进一步通过 SEM, XRD, TEM 等手段对材料的物理结构及晶体学结构进行了分析。基于该纳米片材料的超薄特性和薄膜材料的优势,所制备产品作为电化学传感器件的电极材料对 H_2O_2 的检测表现出优异的电化学活性,显示出该材料的重要应用价值。

参考文献 (References):

[1] Fan Y Q, Shao G J, Ma Z P, et al. Ultrathin nanoflakes assembled 3D hierarchical mesoporous Co_3O_4 nanoparticles

for high-rate pseudocapacitors[J]. Particle Particle Systems Characterization, 2014, 31(10): 1079-1083.

[2] Li L, Liu M M, He S J, et al. Freestanding 3D mesoporous Co_3O_4 @carbon foam nanostructures for ethanol gas sensing[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(15): 7996-8002.

[3] Zhou X M, Shen X T, Xia Z M, et al. Hollow fluffy Co_3O_4 cages as efficient electroactive materials for supercapacitors and oxygen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(36): 20322-20331.

[4] Huang G Y, Xu S M, Lu S S, et al. Micro-/nanostructured Co_3O_4 anode with enhanced rate capability for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2014, 6(10), 7236-7243.

[5] Qiu K W, Lu Y, Cheng J B, et al. Ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheets on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 157: 62-68.

[6] Chen M H, Xia X H, Yin J H, et al. Construction of Co_3O_4 nanotubes as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 15-21.

[7] Pan X X, Chen X M, Li Y, et al. Facile synthesis of Co_3O_4 nanosheets electrode with ultrahigh specific capacitance for electrochemical supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 182: 1101-1106.

[8] Zhang D E, Ren L Z, Hao X Y, et al. Synthesis and photocatalytic property of multilayered Co_3O_4 [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 547-552.

[9] Wang Y, Wang B F, Xiao F, et al. Facile synthesis of nanocage Co_3O_4 for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298: 203-208.

[10] Pan G X, Xia X H, Cao F, et al. Construction of $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ ternary core-branch arrays as enhanced anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293(4): 585-591.

[11] Khun K, Ibupoto Z H, Liu X, et al. The ethylene glycol template assisted hydrothermal synthesis of Co_3O_4 nanowires; structural characterization and their application as-glucose non-enzymatic sensor[J]. Materials Science and Engineering B, 2015, 194(1): 94-100.

[12] Meng T, Xu Q Q, Wang Z H, et al. Co_3O_4 nanorods with self-assembled nanoparticles in queue for supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 104-111.

[13] Chen H Y, Wang Y Z, Xu C J. Facile and green synthesis of mesoporous Co_3O_4 nanowires[J]. Materials Letters, 2016, 163: 72-75.

[14] Jeon H S, Jee M S, Kim H, et al. Simple chemical solution deposition of Co_3O_4 thin film electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(44): 24550-24555.

- [15] Liu J Y, Kelly S J, Epstein E S, et al. Three-dimensionally scaffolded Co_3O_4 nanosheet anodes with high rate performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 40-48
- [16] Dam D T, Lee J M. Three-dimensional cobalt oxide microstructures with brush-like morphology via surfactant-dependent assembly[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(23): 20729-20737.
- [17] Deng S J, Xiao X C, Xing X X, et al. Structure and catalytic activity of 3D macro/mesoporous Co_3O_4 for CO oxidation prepared by a facile self-sustained decomposition of metal-organic complexes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 79-85.
- [18] Zou Y Q, Kinloch I A, Dryfe R A W. 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.
- [19] Zhao X B, Pang Z W, Wu M Z, et al. Magnetic field-assisted synthesis of wire-like Co_3O_4 nanostructures: electrochemical and photocatalytic studies[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(48): 92-95.
- [20] Fan Y Q, Shao H B, Wang J M, et al. Synthesis of foam-like freestanding Co_3O_4 nanosheets with enhanced electrochemical activities[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(12): 3469-3471.
- [21] Fan Y Q, Zhang N, Zhang L Y, et al. Synthesis of small-sized freestanding Co_3O_4 nanosheets with improved activity for H_2O_2 sensing and oxygen evolution[J]. *Journal Electrochemical Society*, 2013, 160(2): F218-F223.
- [22] Fan Y Q, Zhang N, Zhang L Y, et al. Co_3O_4 -coated TiO_2 nanotube composites synthesized through photo-deposition strategy with enhanced performance for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 94: 285-293.
- [23] Barkaoui S, Haddaoui M, Dhaouadi H, et al. Hydrothermal synthesis of urchin-like Co_3O_4 nanostructures and their electrochemical sensing performance of H_2O_2 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 228: 226-231.
- [24] Wang M, Jiang X D, Liu J J, et al. Highly sensitive H_2O_2 sensor based on Co_3O_4 hollow sphere prepared via a template-free method[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 613-620.
- [25] Wang N, Han Y, Xu Y, et al. Detection of H_2O_2 at the nanomolar level by electrode modified with ultrathin Au-Cu nanowires[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 87(1): 457-463.
- [26] Wang G L, Cao D X, Yin C L, et al. Nickel foam supported- Co_3O_4 nanowire arrays for H_2O_2 electroreduction[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21): 5112-5118.
- [27] Sun X L, Go S J, Liu Y, et al. Dumbbell-like PtPd- Fe_3O_4 nanoparticles for enhanced electrochemical detection of H_2O_2 [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4859-4863.

Synthesis of Ultrathin Co_3O_4 Nanoflakes Film Material for Electrochemical Sensing

WANG Hui-juan^{1,2*}

(1. College of Electrical Engineering, Yanshan University, Hebei Qinhuangdao 066004, Hebei, China;

2. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, Yanshan University,
Hebei Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: Ultrathin cobalt oxide (Co_3O_4) nanoflakes film material was synthesized by using an electro-deposited cobalt layer as a raw material through a simple oxidation method and followed by a heat treatment at 350 °C. The physical characterizations of the Co_3O_4 nanoflakes film were performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) technologies, and the electrochemical activity was measured by cyclic voltammetry (CV). As a promising material for electrochemical sensing, the as-synthesized ultrathin Co_3O_4 nanoflakes film material exhibited excellent electrochemical activity for H_2O_2 with a wide linear detection range (0 ~ 4 mmol·L⁻¹) and high sensitive current response (~1.15 mA·cm⁻²).

Key words: Co_3O_4 ; film material; ultrathin nanoflakes; electrochemical sensing; H_2O_2 detecting