

球形纳米 Fe_3O_4 的制备及超级电容性能研究

陈 洁 黄可龙* 刘素琴

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用双氧水氧化水热法制备 Fe_3O_4 , 通过 IR、XRD 和 SEM 对样品的结构和性能进行表征。结果表明, 产物为形貌规整的球形, 平均粒径为 25 nm。通过恒流充放电、循环伏安和交流阻抗等方法研究 Fe_3O_4 电极的电容性能。电化学测试表明, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中, $-1.2 \sim 0.2 \text{ V (vs SCE)}$ 电位范围内, Fe_3O_4 具有良好的电容性能及循环稳定性。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 单电极比容量为 $113.01 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 000 次循环后样品放电比容量保持 72.9%。

关键词: Fe_3O_4 ; 水热法; 超级电容器; 电容性能

中图分类号: O614.81+1; O613.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0621-06

Preparation and Capacitance Performance of Nanosized Spherical Fe_3O_4

CHEN Jie HUANG Ke-Long* LIU Su-Qin

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Nano-sized Fe_3O_4 powder was prepared through an oxygenation-hydrothermal method. The structure and morphology of the product were characterized by IR, XRD and SEM. Results show that the as-prepared powder has regularly spherical morphology, and the average size of product is about 25 nm. Electrochemical properties of Fe_3O_4 electrode were performed by galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammeter (CV) and electrochemical impedance spectrometry (EIS). The results indicate that the Fe_3O_4 electrode shows good capacitive behaviour and cycling stability in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ electrolyte with the potential range of $-1.2 \sim 0.2 \text{ V (vs SCE)}$. The specific capacitance of the material as a single electrode is $113.01 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and 72.9% discharge specific capacitance is maintained after 1 000 cycles.

Key words: Fe_3O_4 ; hydrothermal method; supercapacitor; capacitance performance

0 引 言

超级电容器 (Electrochemical supercapacitor ESC) 具有优良的脉冲充放电性能以及大容量储能性能, 加上充电快、循环寿命长、对环境无污染等优势, 是一种介于传统静电电容器和化学电源之间的新型储能元件^[1,2], 在移动通讯、信息技术、工业领域、消费电子、电动汽车、航空航天和国防科技等方

面具有极其重要和广阔的应用前景^[3,4]。

根据储能机理不同, 超级电容器可分为电极/电解质界面储电荷的双电层电容器和电极表面或体相中的电活性物质发生快速且可逆的法拉第反应来实现储能的赝电容器^[5,6]。赝电容器电极材料主要是过渡金属氧化物, 其中研究的最为成功的赝电容器是以氧化钌^[7,8]为电极材料的。其利用不同价态 Ru 的多电子转移过程和溶液中质子转移过程来实现

收稿日期: 2007-11-19。收修改稿日期: 2008-01-21。

国家自然科学基金资助项目 (No.50542004)。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn; Tel: 0731-8879850

第一作者: 陈 洁, 女, 21 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

储能,比容量高达 $760 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但昂贵的价格限制了其产业化应用。研究者们努力寻求廉价的过渡金属氧化物来替代氧化钨,主要集中在氧化镍、氧化钴、氧化锰等体系,而与锰、钨、钴处于同一副族的铁的氧化物作为超级电容器电极材料鲜有报道,同时 Fe_3O_4 拥有多种氧化价态、资源丰富、价格低廉、环境友好^[10,11],是一类潜在的超级电容器电极材料。本工作以硫酸亚铁为铁源,氨水作为沉淀剂,通过双氧水氧化水热法制备纳米 Fe_3O_4 颗粒,并将其作为电化学活性物质,通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等测试方法研究其在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中的电容性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用日本理学的 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 靶压为 40 kV , 靶流为 250 mA , 步宽为 0.02° , 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$) 对样品进行 XRD 测试;采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌及颗粒大小进行表征;样品表面基团的测定采用美国 Nicolet 公司制造的 AVATAR 360 红外光谱仪。电化学测试系统采用上海晨华仪器公司生产的 CHI660 电化学工作站。

实验所用的硫酸亚铁、聚乙二醇、氨水、双氧水、 Na_2SO_3 均为分析纯试剂,溶剂为去离子水。

1.2 纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备

称取 0.009 mol 的硫酸亚铁,置于 10 mL 浓度为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚乙二醇 20000 溶液和 60 mL 去离子水混合溶液的烧杯中,于 30°C 恒温水浴,不断搅拌同时滴加稀氨水溶液,至溶液 pH 值为 11,此时溶液呈现墨绿色。充分搅拌后再滴加 0.27 mL 双氧水,此时溶液呈现黑色,继续搅拌 20 min ,将其移入高压反应釜中,于 160°C 下恒温 5 h 。将所得产物先后用去离子水、乙醇离心洗涤,再置于真空干燥箱中干燥。

1.3 电化学测试

将 Fe_3O_4 粉末与乙炔黑、PTFE 按 75:20:5 的质量比混合,在 15 MPa 压力下将混合物压在不锈钢网上,制成 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 的电极。以饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的铂电极作辅助电极, Fe_3O_4 电极作工作电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液作电解液组成三电极体系,在 CHI660 电化学工作站

上进行循环伏安测试、恒流充放电测试及交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品的红外光谱图。从图中可见, 553.92 cm^{-1} 处存在 1 个比较明显的吸收峰,对应着 Fe_3O_4 颗粒中 Fe-O 的特征吸收峰。 1610.4 cm^{-1} 处存在 1 个较小的吸收峰,其对应着 OH 吸收峰,这与样品吸附水有关。

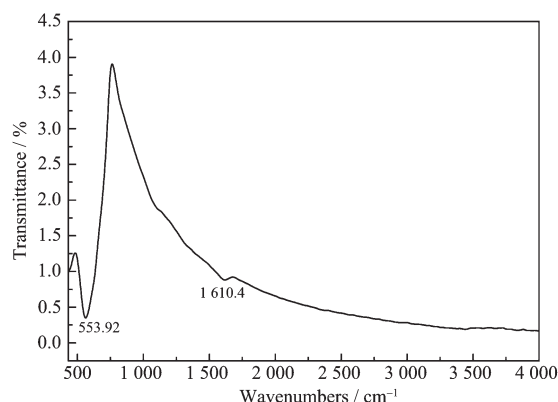


图 1 Fe_3O_4 纳米颗粒的 IR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of Fe_3O_4 nanoparticles

图 2 为所得样品的 XRD 图。将图 2 和标准衍射粉末 PDF 卡片 (卡号: 74-0748) 比较,没有发现其他杂质晶体峰的出现,表明样品为单一相的反尖晶石型 Fe_3O_4 。与 Fe_3O_4 的标准峰相比,试样的衍射峰有所宽化,这是试样的晶粒变小导致的结果。用 Scherrer 公式,选取 5 个最强衍射峰进行计算,取平均值,得出 Fe_3O_4 晶粒的平均粒径为 20 nm 。

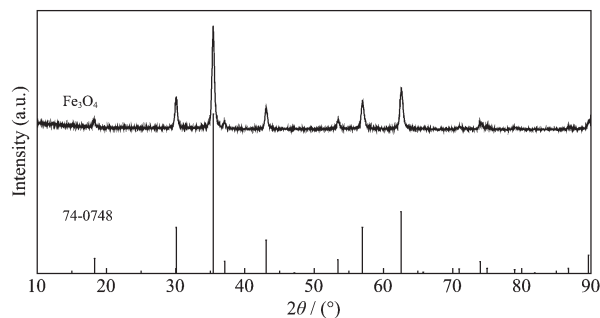
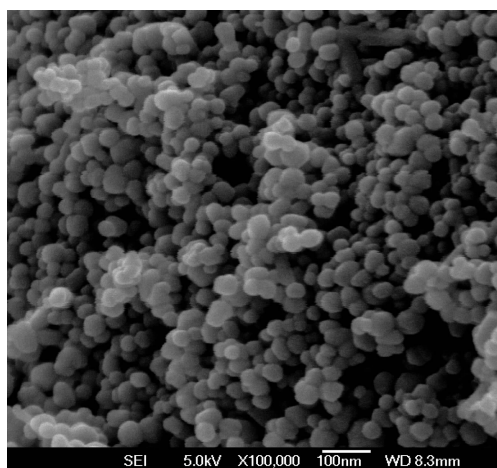


图 2 Fe_3O_4 纳米颗粒的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of Fe_3O_4 nanoparticles

图 3 为所得 Fe_3O_4 纳米颗粒的扫描电镜图 (SEM)。由图可见,该法所得 Fe_3O_4 颗粒为形貌规整的球体,大小均匀,颗粒的平均粒径为 25 nm ,分散性较好。

图3 所得 Fe_3O_4 纳米颗粒的 SEM 图Fig.3 SEM image of as-prepared Fe_3O_4 nanoparticles

2.2 电化学性能表征

2.2.1 循环伏安测试

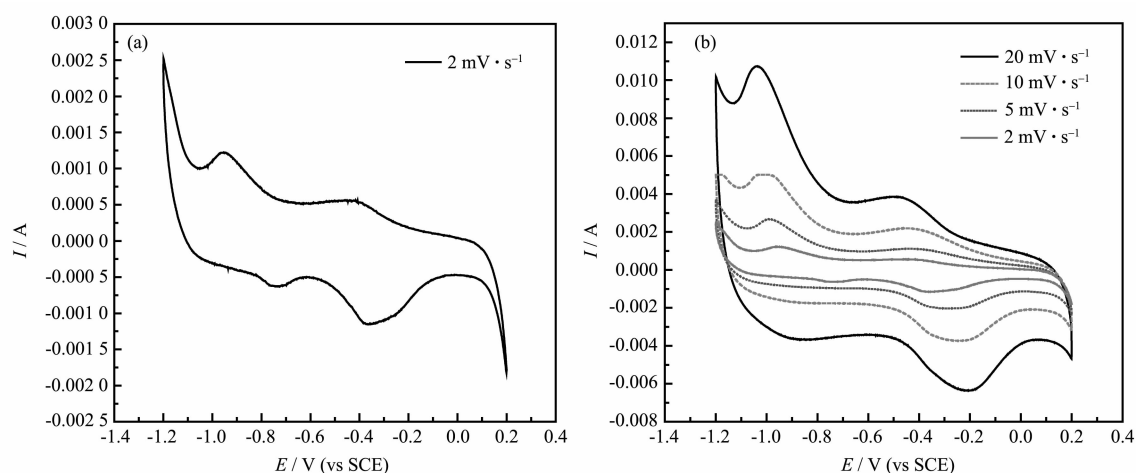
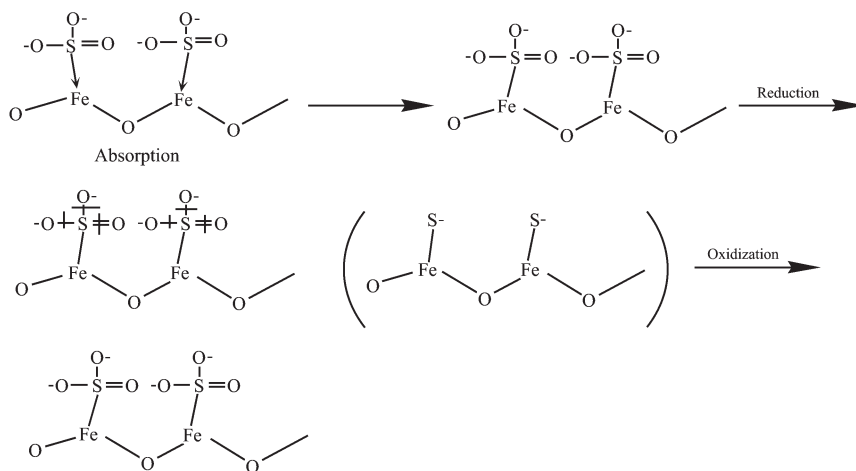
图4 (a) Fe_3O_4 电极在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的循环伏安曲线;(b) Fe_3O_4 电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线Fig.4 (a) CV curves of Fe_3O_4 electrode at $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) CV curves of Fe_3O_4 electrode at different scan ratesScheme 1 Schematics of $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$ redox couple in solution

图4(a)为 Fe_3O_4 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中, $-1.2 \sim 0.2 \text{ V}$ (vs SCE) 电位范围内以 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率扫描时的循环伏安曲线。由图可见, Fe_3O_4 电极的循环伏安曲线未呈现规则的矩形特征, 表明该电极材料中赝电容和双电层电容同时存在。 Fe_3O_4 电极在工作范围内显示出良好的电容特征, 有 2 对较强的氧化还原峰, 阳极峰出现在 -0.95 、 -0.4 V 左右, 对应的阴极还原峰出现在 -0.77 、 -0.38 V 左右。其中, $-1.2 \sim -0.6 \text{ V}$ 电位范围内的氧化还原峰可能对应于电极材料中 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 氧化还原反应, 而 $-0.6 \sim 0.2 \text{ V}$ 内的峰与 Wang 等报道一致^[12], 其对应于电极材料表面特异性吸附 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$ 电对的氧化还原反应, 其反应如 Scheme 1 所示。

图4(b)为 Fe_3O_4 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中, 电位窗口为 $-1.2 \sim 0.2 \text{ V}$ (vs SCE) 时, 不同扫描速

度下(2,5,10,20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)的 CV 曲线。由图可见,当扫描速度发生改变时,有快速的电流响应,电流发生快速反向,表明电极内阻较小,电极充放电过程具有很好的动力学可逆性^[13,14]。随着扫描速度的增加,氧化还原峰电流强度增加,表明电极上发生快速的可逆氧化还原反应,这可能是由于 Fe_3O_4 电极的小粒径,形貌为规整的球形,分散性较好,使得活性物质间的电荷传递电阻较小,有利于电子或离子的扩散。同时,随着扫描速度的变化,峰电位基本没有太大的偏移,电极材料极化较小。

用线性扫描的电化学谱,即峰电流 I_p 与扫描速度 v (及 $v^{1/2}$) 的关系可以判断电极反应的反应物来源。将图 4 中 $-0.6\sim 0.2$ V 电位范围内的氧化还原峰在不同扫描速度下所得的阳极峰电流 I_p 对扫描速度 v 和扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 作图,结果分别如图 5 (a)、5(b)所示。由图可见,峰电流 I_p 与扫描速度(v)成线性关系,而与扫描速度的平方根($v^{1/2}$)成曲线关系。因此,在该范围内,参与电化学反应的反应物是通过吸附作用于电极表面的活性物质^[15],与 Wang 等

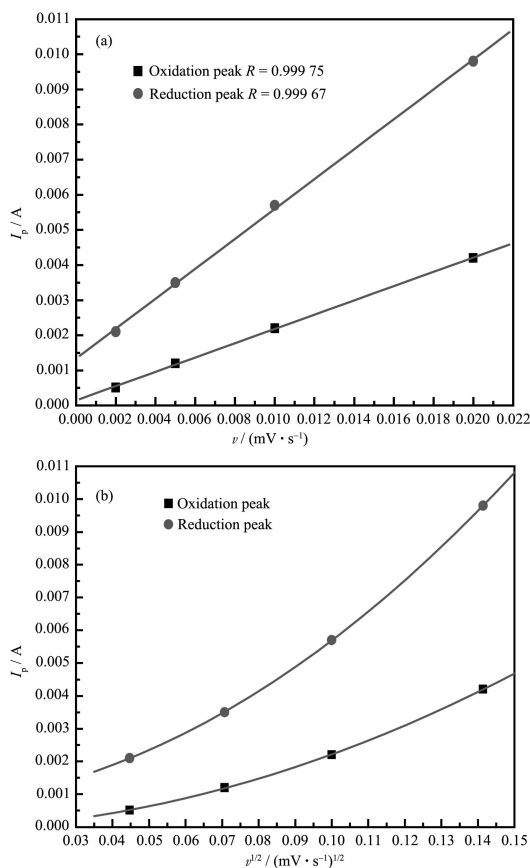


图 5 I_p 随着 v (a)和 $v^{1/2}$ (b)的变化

Fig.5 Variation of anodic peak current I_p (a) v vs I_p ; (b) $v^{1/2}$ vs I_p

报道的 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$ 氧化还原电对是通过特性吸附于电极材料表面^[12]相一致。

2.2.2 恒流充放电测试

恒流充放电是测试电容行为的重要手段,通过放电曲线可以计算电极比容量的大小。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 溶液中,电压范围为 $-1\sim 0$ V 内,将 Fe_3O_4 电极分别以不同电流密度进行恒电流充放电测试,结果如图 6 所示。由图可见,充放电曲线呈现出较规整的三角对称分布,电极电位和时间基本上呈线性关系,并且在充放电的开始阶段均没有明显的极化电压(IR 降),这说明所得 Fe_3O_4 在不同电流密度下的电容性能较好,表现出理想电化学电容器的性能。可以通过公式:

$$C_p = \frac{Q}{\Delta U \times \Delta m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta U \times \Delta m} \quad (1)$$

来计算 Fe_3O_4 电极的比容量(C_p)。式中 Q 为电量, C ; ΔU 为放电电压范围, V; Δt 为放电时间, s; I 为充放电电流, A; Δm 为电极材料用量, g。根据公式(1)计算出不同电流密度下 Fe_3O_4 电极的比容量见表 1。

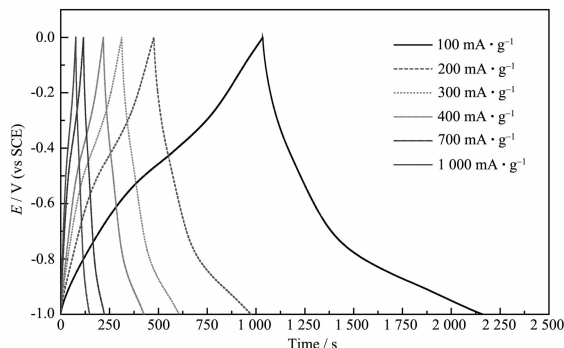


图 6 Fe_3O_4 电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 溶液中不同电流密度下的充放电曲线

Fig.6 Constant current charge/discharge curves of Fe_3O_4 electrode in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 at different current densities

由表 1 可知,电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, Fe_3O_4 电极的比容量为 $113.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管随着电流密度的增加,电极的比容量缓慢减少,当电流密度增加到 $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,电极的比容量为 $71.8\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,大电流下电极充放电性能良好。在大电流密度下,电极的比容量降低是由于在较短时间内,离子或质子来不及进入体相只与表面电极材料产生作用,使得活性物质的利用率降低,比容量下降。而氧化水热法所得 Fe_3O_4 粒径较小,形貌规则且单分散性比较好,使活性物质间的电荷传递电阻变小,有利于电子和离子的扩散,提高材料的大电流充放电性能。

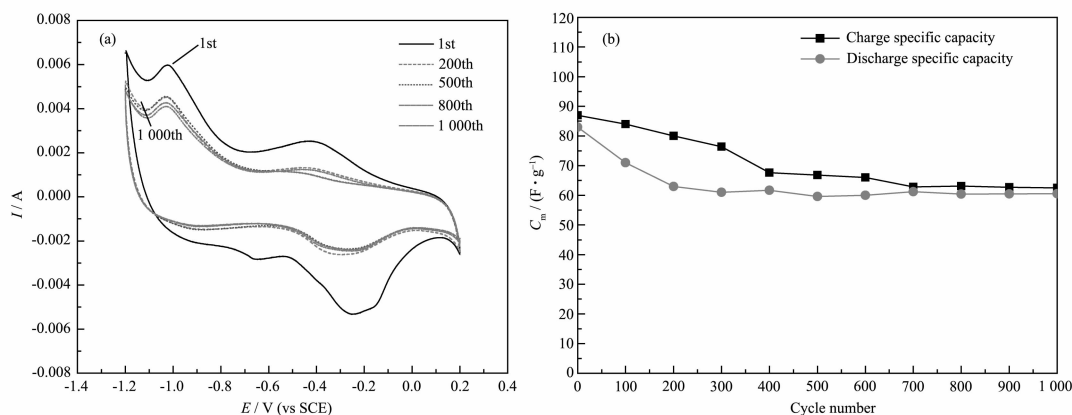
表 1 电流密度对 Fe_3O_4 电极比容量的影响Table 1 Effect of current density on Fe_3O_4 electrode specific capacitance

Current density / ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	100	200	300	400	700	1 000
Specific capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	113.1	99.2	91	83.2	77	71.8

2.2.3 循环寿命的测试

图 7(a)为 Fe_3O_4 电极的循环伏安曲线随循环次数的变化图。由图可见,在前 200 次循环过程中,循环伏安曲线的面积下降较明显,说明 Fe_3O_4 电极比容量衰减较快,之后曲线面积趋于恒定,这与图 7(b) Fe_3O_4 电极在 $400 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量随循环次数的变化趋势相一致。其主要由于快速的氧化还原反应不仅发生在电极表面,而且发生在体相

内,随着循环次数的增加,离子或质子可以快速进入 Fe_3O_4 电极,增大了电极材料的利用率,循环达到稳定。同时,随着循环次数的增加,氧化还原峰的位置基本没有变化,说明电极反应可逆性较好。从图 7(b)可以看出,在 $400 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, Fe_3O_4 电极经过 1 000 次循环后放电比容量保持有 72.9%,充电比容量保持有 71.82%,表现出良好的循环稳定性。

图 7 Fe_3O_4 电极的循环伏安曲线(a), 比容量与循环次数关系(b)Fig.7 Relationship of CV curves (a), specific capacitance (b) with cycles number for Fe_3O_4 electrode

2.2.4 交流阻抗(EIS)测试

交流阻抗谱通常用来研究电极材料的电荷转移电阻和离子扩散机理,其谱线(Nyquist 曲线)主要由两部分组成,高频区的半圆表示界面电荷转移的电荷传递电阻,低频区的斜线表示与电化学电容有关的充电机理。如果低频 Nyquist 曲线与阻抗的实轴成 45° 角,则表明离子扩散机理为 Warburg 机理;成 90° 则表明理想的电容型离子扩散,但由于“弥散

效应”,实际电容器的低频曲线的斜率会略低于 90° [16,17]。

图 8(a)为纳米 Fe_3O_4 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中开路电压下的交流阻抗图。由图可见,由高频区中较小的半圆以及低频区中交流阻抗曲线与实轴基本垂直,表明材料具有较低的电荷传递电阻(约为 0.25Ω 左右)和优良的电化学电容行为,这与图 4(a)电极材料的循环伏安曲线所得的结果相一致。

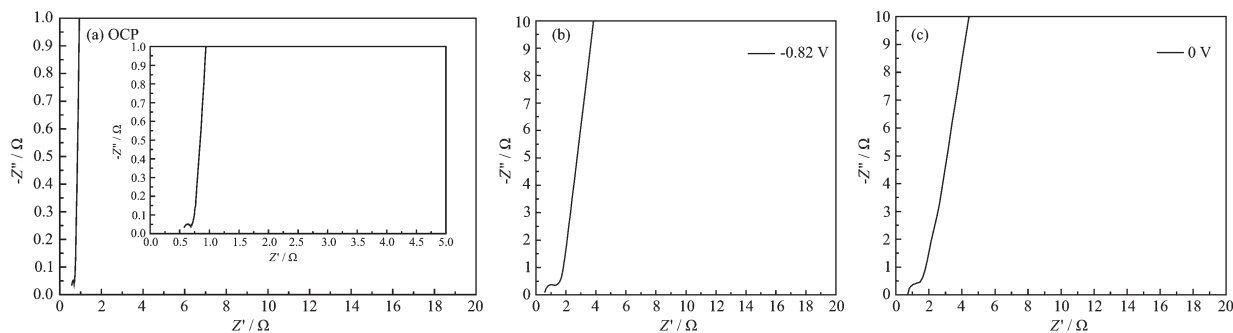
图 8 Fe_3O_4 电极在不同电位下的交流阻抗图(a) 开路电压; (b) -0.82 V ; (c) 0 V Fig.8 Impedance plot of Fe_3O_4 electrode at different potentials (a) OCP; (b) -0.82 V ; (c) 0 V

图 8(b)、(c)分别为 Fe_3O_4 电极在 $-0.82, 0 \text{ V (vs SCE)}$ 电位下的交流阻抗图,电极分别处于深度放电和深度充电状态。由图可以看出, Fe_3O_4 电极在深度放电、充电时,材料的电荷传递电阻比开路状态有所增加,但仍然较小(约为 1Ω 左右),因此在恒电流快速充放电时没有明显的极化电压(如图 6 所示);而低频区充电机理仍接近理想的电容型离子扩散,说明在不同的电位下材料均表现出优良的电容性能。

3 结 论

采用氧化水热法制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒为反尖晶石结构,形貌为规则的球形,大小均匀,平均粒径为 25 nm 左右,分散较好。以 Fe_3O_4 作为电化学活性物质, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液为电解液,通过循环伏安、恒流充放电和交流阻抗对其电容性能进行研究。结果表明, Fe_3O_4 电极在工作电位范围内($-1.2 \sim 0.2 \text{ V}$)具有良好的电容特性。电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,单电极比容量达到 $113.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的恒电流充放电电流密度下, Fe_3O_4 电极经过 1 000 次充放电循环后仍保持有 72.9% 的放电比容量,71.82% 的充电比容量,具有较好的循环稳定性。此外,通过交流阻抗图谱分析,表明 Fe_3O_4 电极具有较低的电荷传递电阻和优良的电化学电容行为。

参考文献:

- [1] Kötzt R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**(15):2483~2498
- [2] Toupin M, Delahaye T, Brousse T, et al. *J. Applied Physics* A, **2006**,**82**(4):599~606
- [3] Jeong Y U, Manthiran A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(11): A1419~A1422
- [4] Ravinder N R, Ramana G R. *J. Power Sources*, **2003**,**124**: 330~337
- [5] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), DENG Mei-Gen(邓梅根), et al. *Journal of Inorganic Materials(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3):529~536
- [6] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:L6~L8
- [7] Sugimoto W, Kizaki T, Yokoshima K, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**:313~320
- [8] Abe T, Inoue S, Watanabe K, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**,**358**:177~181
- [9] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:L6~L8
- [10] Wu N L, Wang S Y, Han C. Y. et al. *J. Power Sources*, **2003**,**113**:173~178
- [11] Wang S Y, Wu N L. *J. Appl. Electrochem.*, **2003**,**33**:345~348
- [12] Wang Shin-Yu, Ho Kuo-Chuan, Kuo Shin-Liang, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **2006**,**153**:A75~A80
- [13] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), HU Yong-Da(胡永达), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(3):389~393
- [14] Hu C C, Tsou T W. *J. Power Sources*, **2003**,**115**:179~186
- [15] JIA Zheng(贾 铮). *Electrochemical Measurement Methodology(电化学测量方法)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.141~147
- [16] Roland H, Jorge G C, Germa G B. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**,**577**(1):99~
- [17] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy(电化学阻抗谱导论)*. Beijing: Science Press, **2004**.26