

镍铁氧化物-碳微纳异质结构的水热法制备及其性能研究进展

何 强 闫共芹*

(广西科技大学机械工程学院,柳州 545006)

摘 要 镍铁氧化物作为一种典型的尖晶石型铁氧化物,具有高理论容量和良好的静磁性能。而其与碳材料复合后可在保持良好的静磁性能的同时提高电化学性能与光催化性能,这使得碳-镍铁氧化物的微纳异质结构在锂电池、超级电容和光催化等领域拥有广阔的应用前景。综述了目前碳-镍铁氧化物异质微纳材料的水热法制备情况,以及碳-镍铁氧化物微纳异质结构的静磁性能、电化学性能、光催化性能的研究进展。

关键词 碳-镍铁氧化物微纳异质结构,水热法,静磁性能,电化学性能,光催化性能

Hydrothermal synthesis and property progress of nickel ferrite-carbon micro/nano hybrid

He Qiang Yan Gongqin

(School of Mechanical Engineering,Guangxi University of Science and Technology,
Liuzhou 545006)

Abstract As one of the typical spinel ferrites,nickel ferrite has high theoretical capacity and excellent static magnetic property.Also,it is able to enhance its electrochemical and photocatalytic properties without losing its static magnetic property.Therefore,the nickel ferrite-carbon micro/nano hybrids have wide application prospect in lithium battery,super capacitance and photocatalytic degradation fields.The hydrothermal synthetic strategies and the static magnetic,electrochemical and photocatalytic properties of nickel ferrite-carbon micro/nano hybrids were reviewed.

Key words nickel ferrite-carbon micro/nano hybrid, hydrothermal synthesis, static magnetic property, electrochemical property, photocatalytic property

作为一种功能磁性材料,尖晶石型铁氧化物微纳材料在许多领域有着广泛的应用,如高密度磁储存器^[1]、光催化^[2]、锂电池^[3]、微波吸收^[4]、燃料电池^[5]、气体传感器^[6]和超级电容^[7]等。到目前为止,人们已经开发了多种尖晶石型铁氧化物微纳材料的制备方法,如溶胶-凝胶法^[8]、热分解法^[9]、共沉淀法^[10]、微波水浴法^[11]、水热/热溶剂法^[12]和静电纺丝法^[13]等。其中,水热/热溶剂法是以水或其他单一或混合的有机溶剂作为反应介质,在高温高压条件下使反应前驱物发生反应并结晶的方法。这种方法相对温和、操作简单、容易控制、对环境友好。使用这种方法制得的产物纯度较高,粒子分散性好,粒

径分布窄,因而越来越多地被用于尖晶石型铁氧化物微纳材料的制备中。

镍铁氧化物作为一种典型的尖晶石型铁氧化物,拥有优异的静磁性能、高达 915mAh/g(理论容量)的电化学性能和较好的光催化性能。为了进一步提高镍铁氧化物的性能,人们对水热法制备的镍铁氧化物微纳材料进行了不同的复合,例如与石墨烯^[14]、多壁碳纳米管(MWCNT)^[5]和碳纤维布^[7]等进行复合。因此,基于镍铁氧化物出色的电化学性能,如何通过复合手段提升或保持镍铁氧化物的性能并使其在实际中得到更好的应用将成为未来的研究方向。

笔者重点综述了目前镍铁氧化物-碳异质微纳结

基金项目:广西自然科学基金(2014GXNSFBA118247);广西科技大学博士基金(11Z07);广西科技大学研究生教育创新计划项目(GKYC201602)

作者简介:何强(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为铁氧化物功能纳米材料。

联系人:闫共芹(1982-),男,博士,副教授,主要研究方向为功能纳米材料与器件。

构的制备,及其静磁性能、电化学性能和光催化性能的研究进展,最后展望了未来的研究方向和应用前景。

1 镍铁氧化物-碳微纳异质结构的水热法可控制备

碳可以增强镍铁氧化物的电子传导性能,从而改善镍铁氧化物的电化学性能与光催化性能,是一种非常合适与镍铁氧化物复合的材料。

1.1 镍铁氧化物-石墨烯微纳异质结构的水热法制备

当用作锂电池电极材料时,碳纳米结构不仅能够缓冲体积膨胀所带来的压力,还可以提供一个三维的导电网络以增强导电性和作为电极时的倍率性能^[15-16]。石墨烯作为碳纳米结构的一种,由于具有大的比表面积,出色的导电性、机械强度、化学稳定性和高理论容量^[17-19],已经被证实是一种非常适合金属氧化物附着的基底。Elham 等^[20]使用分散着氧化石墨烯的乙醇为反应溶液,在没有任何表面活性剂的条件下,使用氨水调节混合溶液 pH $\approx$ 10 后,在 180℃ 下水热反应 10h。氧化石墨烯被还原为石墨烯,同时在石墨烯表面生长镍铁氧化物纳米粒子。

1.2 镍铁氧化物-多壁碳纳米管微纳异质结构的水热法制备

多壁碳纳米管的管壁拥有许多拓扑缺陷,这些拓扑缺陷使得其管壁上的活性位点较其他石墨材料的表面更多^[5]。Li 等^[5]在镍铁氧化物制备实验的反应溶剂中加入了多壁碳纳米管,成功制备了镍铁氧化物与交错联结多壁碳纳米管的复合材料,研究发现,镍铁氧化物纳米粒子紧密附着在多壁碳纳米管的管壁上,呈现交错联结结构,这种交错联结的结构提升了材料的导电性,相比单一的镍铁氧化物在电化学性能上有了较大的提升。

1.3 镍铁氧化物-碳布微纳异质结构的水热法制备

镍铁氧化物在作为超级电容电极材料时显示出稳定且高的电势窗口^[20],然而由于其严重聚集以及活性位点表面积小等缺点而使效果不尽人意^[21-22]。为了改善这个情况,Yu 等^[7]将镍铁氧化物与三维导电基板复合,以厚度为 0.2mm、比表面积为 150g/m² 的碳布作为基板,通过水热法制得 NiFe₂O₄/碳布纳米异质结构,研究发现镍铁氧化物纳米粒子没有出现明显的聚集现象,均匀分布在碳布上形成异质结构,这种纳米结构在电流密度为 2mA/cm² 时,能达到 1135.5F/g 的电容量(H₂SO₄ 电解液)与 922.6F/g

的电容量(KOH 电解液)。

2 镍铁氧化物-碳微纳异质结构的性能

2.1 静磁性能

Zhu 等^[23]成功将镍铁氧化物与多壁碳纳米管进行了复合,得到了 NiFe₂O₄/多壁碳纳米管纳米异质结构,并研究了纳米异质结构与单一的镍铁氧化物静磁性能上的差别。研究发现,室温下单一镍铁氧化物与镍铁氧化物/多壁碳纳米管纳米异质结构的饱和磁化强度分别为 36.16 与 30.78emu/g,均小于大块材料的饱和磁化强度(50.6emu/g),并具有超顺磁性。他们认为,由于镍铁氧化物/多壁碳纳米管纳米异质结构中碳纳米管的无磁性,因而使得其饱和磁化强度低于单一的镍铁氧化物。尽管如此,异质结构还具有较高的饱和磁化强度,出色的静磁性能,而其超顺磁性则使其在应用过程中可以通过外加磁场进行回收。

2.2 电化学性能

锂电池在便携式电池的应用上取得了很大的成功,但是若将其用于下一代电动汽车能源,仍然有许多化学电性能需要被进一步提升。阳极是锂电池中一个至关重要的部分。一直以来锂电池阳极的主要材料是石墨,然而石墨仅有 372mAh/g 的理论容量,石墨阳极较低的理论容量限制了锂电池的广泛应用。因此,亟需寻找一种具有更高能量密度的阳极材料。拥有尖晶石型结构的过渡金属铁氧化物(MFe₂O₄)因其中的两种金属元素可以参与氧化还原反应,使其具有很高的理论容量,而被认为是一种有望替代石墨成为锂电池阳极的新材料。而 NiFe₂O₄ 作为拥有尖晶石结构的一类铁氧化物,拥有高达 915mAh/g 的理论容量。Elham 等^[20]通过水热法成功制备了石墨烯-NiFe₂O₄-C 夹层纳米异质结构,并将其作为锂电池阳极材料测试其电化学性能。研究发现,在电流密度 100mA/g 下 50 次充放电循环后,石墨烯-NiFe₂O₄-C 电极的可逆容量为 1105mAh/g。其优异的性能主要归因于 NiFe₂O₄ 较高的理论容量、石墨烯良好的电性能^[17-19]以及碳包覆层对 NiFe₂O₄ 粒子脱落的有效防止。

可充电的金属-空气电池由于低损耗、环境友好、高能量密度而受到越来越多的关注。通常情况下最可靠的电催化剂是基于 Pt 的材料。然而材料的稀缺制约了其生产、应用的发展。尖晶石型氧化物对氧还原反应(ORR)与氧析出反应(OER)显示出了优秀的电催化活性。Li 等^[5]通过水热法成功

制备了 NiFe_2O_4 纳米粒子与多层纳米碳管外层交联的网状纳米异质结构。这种异质结构表现出比 NiFe_2O_4 和多层纳米碳管更优秀的电催化活性、比 NiFe_2O_4 纳米粒子更优秀的耐久性。在 1600r/min 旋转速度下,从 N_2 -饱和的 0.1mol/L KOH 水溶液中获得的各种电催化剂的 OER 阳离子 LSV 曲线中可知, NiFe_2O_4 /多壁纳米碳管纳米异质结构(0.42V vs.Ag/AgCl)拥有比单一 NiFe_2O_4 (0.56V)、多壁纳米碳管(0.49V)和 Pt/C(0.54V)更低的起始电位,而且在 1.0V 时达到了 $39.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,远远高于单一 NiFe_2O_4 ($11.7\text{mA}/\text{cm}^2$)、多壁纳米碳管($23.7\text{mA}/\text{cm}^2$)和 Pt/C($27.8\text{mA}/\text{cm}^2$)能达到的电流密度。而塔菲尔图中各种电催化剂的塔菲尔斜率分别为 MWCNT(112)、单一 NiFe_2O_4 (148)、 NiFe_2O_4 /多壁纳米碳管(93)和 Pt/C(105),表明 NiFe_2O_4 /多壁纳米碳管具有更快的催化速率。 NiFe_2O_4 /多层纳米碳管优越的电催化活性与稳定性归功于 NiFe_2O_4 纳米粒子与多壁纳米碳管协同作用于网状结构。

2.3 光催化性能

工业发展给环境带来了严重的水污染,其中苯酚与硝基酚是多种工业污水的两种主要成分。因此,发展一种有效且经济的技术去除这两种污染物显得愈发重要^[24]。镍铁氧体虽然具有 2.19eV 的带隙^[25],但是因为单一镍铁氧体的光催化性能不理想,所以对于镍铁氧体的光催化性能研究并没有引起过多的关注。Xiong 等^[26]将镍铁氧体与多层纳米碳管进行复合并测试了其光催化性能。复合后的纳米异质结构提高了电子传导率,使原本光催化性能不理想的镍铁氧体有了很强的光催化性能,且镍铁氧体的超顺磁特性更是大大方便了光催化剂的回收。Xiong 等^[26]在 500W 水银灯照射、25℃ 的条件下考察了苯酚、*o*-硝基酚(ONP)、*p*-硝基酚(PNP)、三硝基酚(PA)等光催化降解实验对象的催化分解结果。研究发现,镍铁氧体与多壁碳纳米管复合之后,其光催化性能大幅提升,并在多壁碳纳米管占总质量 30% 时达到最大值。

3 结语与展望

镍铁氧体作为一种典型的尖晶石型铁氧体,拥有优异的静磁性能、高理论容量的电化学性能和较好的光催化性能。然而不经复合的镍铁氧体因其电子传导性能的局限性,而难以在单独作为电池、电容、光催化剂等材料时发挥出优异的性能。诸如石

墨烯等碳材料因具有大比表面积、出色的导电性、机械强度、化学稳定性和高理论容量的特点,与镍铁氧体复合后能够大大提升镍铁氧体在电化学性能与光催化性能方面的表现。此外,镍铁氧体纳米粒子能够用外加磁场轻松回收,所以如何使镍铁氧体更好地与碳材料复合,产生更优秀的协同作用,在制造锂电池、超级电容与可回收光催化剂等领域发挥出更优秀的性能可能将是今后科研人员努力的方向。

参考文献

- [1] Umeshbabu E, Rajeshkhanna G, Rao G R. Urchin and sheaf-like NiCo_2O_4 nanostructures: synthesis and electrochemical energy storage application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(28): 15627-15638.
- [2] Li J, Liu Z, Zhu Z. Magnetically separable ZnFe_2O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hollow nanospheres with enhanced visible photocatalytic properties[J]. RSC Advances, 2014, 4(93): 51302-51308.
- [3] Jang B, Park M, Chae O B, et al. Direct synthesis of self-assembled ferrite/carbon hybrid nanosheets for high performance lithium-ion battery anodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(36): 15010-15015.
- [4] Liu Q, Zi Z, Zhang M, et al. Solvothermal synthesis of hollow glass microspheres/ Fe_3O_4 composites as a lightweight microwave absorber[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(17): 6048-6055.
- [5] Li P X, Ma R G, Zhou Y, et al. Spinel nickel ferrite nanoparticles strongly cross-linked with multiwalled carbon nanotubes as a bi-efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution[J]. RSC Advances, 2015, 5(90): 73834-73841.
- [6] Hajihashemi R, Rashidi A M, Alaie M, et al. The study of structural properties of carbon nanotubes decorated with NiFe_2O_4 nanoparticles and application of nano-composite thin film as H_2S gas sensor[J]. Materials Science & Engineering C, 2014, 44: 417-421.
- [7] Yu Z Y, Chen L F, Yu S H. Growth of NiFe_2O_4 nanoparticles on carbon cloth for high performance flexible supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(28): 10889-10894.
- [8] Sui R, Charpentier P. Synthesis of metal oxide nanostructures by direct sol-gel chemistry in supercritical fluids[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(6): 3057-3082.
- [9] Moya C, Salas G, del Puerto Morales M, et al. Inducing glassy magnetism in co-ferrite nanoparticles through crystalline nanostructure[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(17): 4522-4529.
- [10] Liu S, Bian W, Yang Z, et al. A facile synthesis of CoFe_2O_4 /biocarbon nanocomposites as efficient bifunctional electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reaction

- [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42): 18012-18017.
- [11] Mohapatra S, Rout S R, Maiti S, et al. Monodisperse mesoporous cobalt ferrite nanoparticles: synthesis and application in targeted delivery of antitumor drugs[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(25): 9185-9193.
- [12] Wang W, Yao J. Hydrothermal synthesis of $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites and their magnetic property[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(8): 3070-3075.
- [13] Cheng Y, Zou B, Yang J, et al. Fabrication of CoFe_2O_4 hollow fibers by direct annealing of the electrospun composite fibers and their magnetic properties[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(7): 2268-2272.
- [14] Li P X, Ma R G, Zhou Y, et al. Solvothermally synthesized graphene nanosheets supporting spinel NiFe_2O_4 nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. RSC Advances, 2015, 5(55): 44476-44482.
- [15] Yu Y, Zhu Y, Gong H, et al. Fe_3O_4 nanoparticles embedded in carbon-framework as anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 83(12): 53-58.
- [16] Liu X M, Huang Z D, Oh S W, et al. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: a review[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 121-144.
- [17] Zhang B, Zheng Q B, Huang Z D, et al. SnO_2 -graphene-carbon nanotube mixture for anode material with improved rate capacities[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4524-4534.
- [18] Wu Z S, Zhou G, Yin L H, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage[J]. Nano Energy, 2012, 1(1): 107-131.
- [19] Zhang B, Yu Y, Liu Y S, et al. Percolation threshold of graphene nanosheets as conductive additives in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 2100-2106.
- [20] Elham K H, Zhang B, Mahmoud H S, et al. Sandwich-structured graphene- NiFe_2O_4 -carbon nanocomposite anodes with exceptional electrochemical performance for Li ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(22): 8314-8322.
- [21] Sen P, De A. Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- NiFe_2O_4 nanocomposite as electrode for supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(16): 4677-4684.
- [22] Wang Z, Zhang X, Li Y, et al. Synthesis of graphene- NiFe_2O_4 nanocomposites and their electrochemical capacitive behavior[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(21): 6393-6399.
- [23] Zhu H Y, Jiang R, Huang S H, et al. Novel magnetic NiFe_2O_4 /multi-walled carbon nanotubes hybrids: facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 11625-11631.
- [24] Hayata K, Gondal M A, Khaleda M M, et al. Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 336(1-2): 64-71.
- [25] Balaji S, Selvan R K, Berchmans L J, et al. Combustion synthesis and characterization of Sn^{4+} substituted nanocrystalline NiFe_2O_4 [J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119(2): 119-124.
- [26] Xiong P, Fu Y S, Wang L J, et al. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: a magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195: 149-157.

收稿日期: 2017-02-27

修稿日期: 2017-04-18

(上接第 52 页)

- [52] Yuan J, Zhang X, Li H, et al. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ double-shelled hollow spheres-highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B[J]. Catalysis Communications, 2015, 605(5): 129-133.
- [53] Zhao Q, Ju D, Deng X, et al. Morphology-modulation of SnO_2 hierarchical architectures by Zn doping for glycol gas sensing and photocatalytic applications[J]. Scientific Reports, 2015, 5(4): 7874.
- [54] Fakhri A, Behrouz S, Pourmand M. Synthesis, photocatalytic and antimicrobial properties of SnO_2 , SnS_2 and $\text{SnO}_2/\text{SnS}_2$ nanostructure[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015, 149(5): 45-50.
- [55] Madhan D, Rajkumar P, Rajeshwaran P, et al. One-step synthesis, characterization, and visible light photocatalytic activity of pure and Zn-doped SnO_2 nanoparticles[J]. Applied Physics A, 2015, 120(2): 463-469.
- [56] Li J, Ng D H L, Song P, et al. Synthesis of SnO_2 -activated carbon fiber hybrid catalyst for the removal of methyl violet from water[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 194(8): 1-8.
- [57] Lei M, Wu W, Sun L, et al. Controlled preparation of hollow $\text{SnO}_2@\text{M}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) heterostructures through template-assist method for enhanced photocatalysis[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 482(4): 276-282.
- [58] Zhong B, Shao Y, Hong Y, et al. Sulfur doped tin oxide nanoparticles: solid state synthesis and performance for visible-light driven photocatalytic degradation of paraquat[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(4): 649-658.
- [59] Chen Z, Pan D, Li Z, et al. Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires, and nanorods[J]. Chemical reviews, 2014, 114(15): 7442-7486.

收稿日期: 2017-02-17