

一步法制备 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料 及其电化学性能研究

张慧莉

(湖北三峡职业技术学院, 宜昌 443000)

摘 要 采用水热法一步制备了氧化铁(Fe_2O_3)/碳纳米管复合材料,并对制得的 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料的形貌、结构进行了表征。对 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料的循环伏安特性和电化学性能进行了研究。七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)用量为 200mg 制得的 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料,在放电电流密度为 0.5A/g 条件下, Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料的比电容高达 618F/g,在 500 次循环之后电容保持率可达 56.8%。

关键词 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料,水热法,电化学性能

Synthesis and electrochemical property of Fe_2O_3 supported carbon nanotubes by one step hydrothermal method

Zhang Huili

(Hubei Three Gorges Polytechnic, Yichang 443000)

Abstract A type of Fe_2O_3 supported carbon nanotubes was prepared by hydrothermal method, and the morphology, structure and thermal stability of obtained materials were characterized. Moreover, the cyclic voltammetry curves and electrochemical impedance spectroscopy were measured. In the case of Fe_2O_3 /carbon nano-tubes materials with 200mg of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in-feeding, when the discharge current density was 0.5A/g, the specific capacitance of material was 618F/g, and maintaining as 56.8% after 500 cycles.

Key words Fe_2O_3 supported carbon nanotube, hydrothermal method, electrochemical property

超级电容器兼具双电层电容器和准电容器的优点,是一种理想的储能器件^[1]。由于其较高的能量和较长的循环寿命,使得超级电容器受到了广泛的关注^[2-3]。碳纳米管是一种具有较高比表面积和较高导电率的材料,常用于镍、锰、铜、钨等金属氧化物的载体,并且这种复合材料兼具双层电容器(碳纳米管)和准电容器(金属氧化物)的电化学特性^[4-8]。近年来,科研人员采用多种方法将金属氧化物的纳米颗粒负载于碳材料上,其中水热法由于操作简便、成本低廉,成为应用较为广泛的一种方法。另外,制备过程中形成的碳纳米材料水凝胶可以为金属氧化物的纳米颗粒提供负载的三维网络,这在很大程度上提高了金属氧化物的电导率以及电极的比表面积。

氧化铁(Fe_2O_3)具有较高的理论比电容,生产成本低,环境毒害小^[9-12],因此选用 Fe_2O_3 作为金属氧化物,与碳纳米管利用水热法一步制备复合材料。

通过控制纳米颗粒生长速率和 Fe_2O_3 的加入量来使得 Fe_2O_3 沉积并均匀分散在碳纳米管表面。本研究制得的 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料具有较高的比电容,且具有较好的稳定性。

1 实验部分

1.1 材料

碳纳米管(HQNANO-CNTs-002 型),苏州恒球石墨烯有限公司; Fe_2O_3 (分析纯),南京化学试剂股份有限公司;七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料的制备

称取 125mg 的碳纳米管加入到 50mL 水中,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分散 10min。随后将所得到的悬浊液采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公

司)高速离心 10min 后,加入 120mg 或 200mg 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)强力搅拌 10min。然后往该混合体系中匀速、缓慢滴加 6mL 氨水,此过程需持续 30min 以上,得到棕色悬浊液。将所得的棕色悬浊液采用水热反应釜(PTHW-50mL 型,郑州华瑞仪器有限公司)180℃反应 12h,即制得 Fe_2O_3 /碳纳米管水凝胶。在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投料量分别为 200mg、120mg 条件下,制得的样品分别记为 Fe_2O_3 /碳纳米管-1、 Fe_2O_3 /碳纳米管-2。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Bruker 50n1 型,德国布鲁克公司)对样品的形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250 XI 型,德国 Thermo Scientific 公司)对样品进行测试。采用电化学工作站(CHI660 型:上海辰华仪器有限公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,纤维状物质为碳纳米管,附着在其表面的物质为 Fe_2O_3 纳米粒子,纳米 Fe_2O_3 粒子均匀地分布在碳纳米管表面。

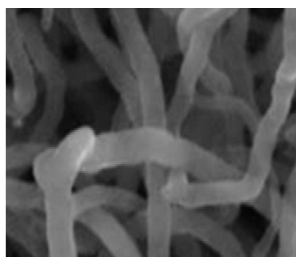


图1 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 SEM 图

2.2 XRD 分析

碳纳米管、 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,碳纳米管仅于 $2\theta=24.4^\circ$ 处出现较为明显的宽峰,而负载了 Fe_2O_3 纳米粒子的 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 分别于 24.3° 、 33.4° 、 35.7° 、 40.9° 、 49.5° 、 54.1° 、 57.4° 、 62.3° 、 63.8° 、 71.5° 和 75.2° 处出现尖峰,分别对应 Fe_2O_3 的 012、104、110、113、024、116、018、214、300、119 和 220 晶面的衍射峰,这说明负载于碳纳米管表面的纳米粒子为 Fe_2O_3 。

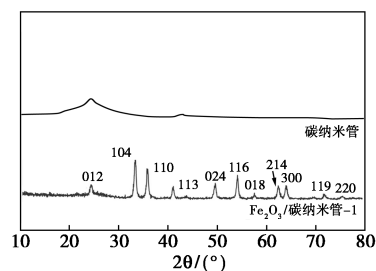


图2 碳纳米管和 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 XRD 谱图

2.3 XPS 分析

Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出,在 710.9eV 和 724.5eV 处分别出现 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 的信号峰,另外在 718.5eV 处还出现了 Fe^{3+} 的信号峰,这进一步说明了负载在碳纳米管上的粒子为 Fe_2O_3 纳米粒子。

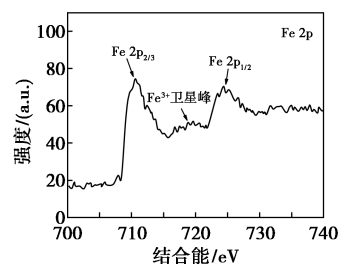


图3 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的 XPS 谱图

2.4 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的电化学特性

碳纳米管、 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的循环伏安曲线见图 4。从图可以看出, Fe_2O_3 /碳纳米管-1 和 Fe_2O_3 /碳纳米管-2 的循环伏安曲线中,分别在 -0.69V 和 -0.72V 出现氧化电位峰, -1.08V 和 -1.05V 处出现还原电位峰,该氧化还原信号为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的转换信号峰;随着样品制备过程中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投料量的增加,相应样品的氧化电位值和还原电位值的差值变大,但样品的表观电位值 $E_{1/2}$ 并未出现变化,均为 -0.89V 。

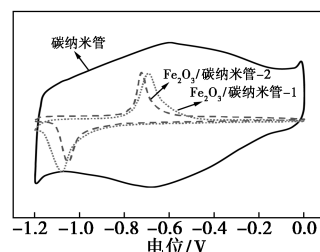


图4 碳纳米管、 Fe_2O_3 /碳纳米管的循环伏安曲线图

在放电电流密度为 0.5A/g 条件下, Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的比电容高达 618F/g 。在 500 次循环之后, Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的电容保持率可达 56.8% (见图 5),具有较好的循环使用性能。但在循环 500

次之后, Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的溶液阻抗由 4.10Ω 降低至 3.99Ω , 这可能是由于 500 次循环之后, 碳纳米管表面负载的 Fe_2O_3 的量逐渐降低, 从而使材料的导电率升高。

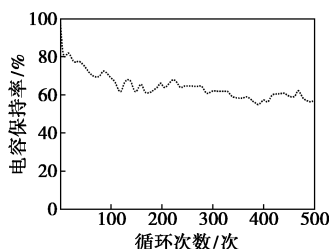


图 5 Fe_2O_3 /碳纳米管-1 的循环充-放电曲线图

3 结论

成功制得 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料, 通过扫描电子显微镜对其形貌观测发现, Fe_2O_3 纳米颗粒均匀分散在碳纳米管表面。循环伏安实验结果表明, Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料具有较好的可逆性, 表现电位值约 -0.89V 。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 200mg 制得的 Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料, 在放电电流密度为 0.5A/g 条件下, Fe_2O_3 /碳纳米管复合材料的比电容高达 618F/g , 在 500 次循环之后电容保持率可达 56.8% 。

参考文献

- [1] Wang Y, Xia Y. Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5336-5342.
- [2] Largeot C, Portet C, Chmiola J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(9): 2730-2731.
- [3] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for

electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 797-828.

- [4] Lightcap I V, Kosel T H, Kamat P V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide [J]. *Nano Letter*, 2010, 10(2): 577-583.
- [5] Wu S, Chen W, Yan L. Fabrication of 3D MnO_2 /graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, 2: 2765-2772.
- [6] Li Z, Wang J, Liu S, et al. Synthesis of hydrothermally reduced graphene/ MnO_2 composites and their electrochemical properties as supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(19): 8160-8165.
- [7] Wang H, Casalongue H S, Liang Y, et al. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(21): 7472-7477.
- [8] Bastakoti B P, Oveisi H, Hu C C, et al. Mesoporous carbon incorporated with In_2O_3 nanoparticles as high-performance supercapacitors [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(7): 1109-1112.
- [9] Yang P, Ding Y, Lin Z, et al. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO_2 nanowires and Fe_2O_3 nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 731-736.
- [10] Hu X, Yu J, Gong J, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties [J]. *Advanced Materials*, 2010, 19(17): 2324-2329.
- [11] Xue Y, Chen H, Yu D, et al. Oxidizing metal ions with graphene oxide: the in situ formation of magnetic nanoparticles on self-reduced graphene sheets for multifunctional applications [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(42): 11689-11691.
- [12] Ma Z, Huang X, Dou S, et al. One-pot synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles on nitrogen-doped graphene as advanced supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(31): 17231-17239.

收稿日期: 2017-03-29

修稿日期: 2018-05-02

(上接第 147 页)

- [14] Taicheng An, Jibin An, Yanpeng Gao, et al. Photocatalytic degradation and mineralization mechanism and toxicity assessment of antiviral drug acyclovir: Experimental and theoretical studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 279-287.
- [15] 乔琳, 王建龙. 吡啶降解菌的生物降解特性 [J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2010, 50(6): 869-872.
- [16] Yoon M, Seo M, Jeong C, et al. Synthesis of liposome-templated titania nanodisks: optical properties and photocatalytic activities [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(17): 6069-6075.

- [17] 苏巧智, 韩清珍, 高锦花, 等. 过渡金属掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的改性 [J]. *物理学报*, 2017, 66(6): 671011-671017.
- [18] Yuan Yali, Ding Jianqiang, Xu Jinsheng, et al. TiO_2 nanoparticles Co-doped with silver and nitrogen for antibacterial application [J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10: 4868-4874.
- [19] He Chao, Yu Yun, Hu Xingfang, et al. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 200(1): 239-247.
- [20] 曹永强, 龙绘锦, 陈咏梅, 等. 金红石/锐钛矿混晶结构的 TiO_2 薄膜光催化活性 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25(6): 1088-1092.

收稿日期: 2018-03-23