一种铁基复合材料的制备及其电容性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.04.008

江宏亮	李福枝	摘 要:采用微乳液法制备了铁基复合材料,研究了反应温度、十六烷基三
张丹	尹大川	甲基溴化铵(CTAB)用量对其电容性能的影响。结果表明,在温度为140℃,
石璞		CTAB 用量为 1.5 g 时,所制得的电极材料电容性能最佳:当电流密度为 1
湖南工业	大学	A/g 时,比电容为 202.5 F/g; 电流密度为 2 A/g 时,比电容为 123.0 F/g; 电
包装与材料	料工程学院 州 412007	流密度为 5 A/g 时,比电容为 78.0 F/g。
湖南 株:		关键词:铁基复合材料;比电容;十六烷基三甲基溴化铵;微乳液法
		中图分类号: TQ152 文献标志码: A
		文章编号: 1674-7100(2021)04-0049-07
		引文格式: 江宏亮, 李福枝, 张 丹, 等. 一种铁基复合材料的制备及其电容
		性能 [J]. 包装学报, 2021, 13(4): 49-55.

1 研究背景

超级电容器因具有循环寿命长、功率密度高、倍率性能好的优点而备受关注^[1]。目前,应用于电容器的材料主要有导电聚合物、碳材料、金属氧化物^[2]。

导电聚合物有聚苯醚、聚苯胺、聚乙炔、聚乙烯 二氧噻吩、聚吡咯、聚噻吩等^[3-4]。聚合物材料在质 子嵌入或脱出的过程中,体积产生膨胀或收缩,致使 质料脱落,电化学性能随之下降^[5-6]。

碳材料如碳纳米管、石墨烯,其比表面积大、导 电性能好而被广泛用作碳基体^[7-8],但其复杂的生产 过程阻碍了扩大化生产,尤其是石墨烯。相比之下, 科琴黑(ketjen black, KB)导电碳材料比表面积大、 导电性能优良、稳定性好,备受企业和研究者的青睐。

RuO₂因具有较宽的电压窗口、优良的循环性能和热稳定性能而被深入研究^[9]。但是其价格昂贵,广

泛商业化应用受阻碍。Co₃O₄^[10]、NiO/Ni(OH)₂^[11-12] 备 受关注,但还存在一些缺陷,如材料溶解、电子电导 率和离子电导率较低、比表面积较小、难以均匀分散 在碳基体上等。

铁化合物来源丰富、价格便宜,常见的价态有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 。尤其是 Fe_3O_4 ,其电子可以在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间快速转移,导电性优于其他铁氧化合物,理论上 具有较好的化学电容性能^[13-14]。

本研究采用六水氯化铁、十水硫酸亚铁为混合 铁源,尿素水溶液为水相,环己烷为油相,十六烷 基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)为表面活性剂,以科琴黑为碳载体,通过微 乳液法制备铁基复合材料,重点探究温度、CTAB用 量对所制材料电容性能的影响,以期得到电容性能优 良的电极材料。

收稿日期: 2021-01-23

基金项目:湖南省教育厅科学研究基金资助项目(19K028, 19C0583)

作者简介: 江宏亮(1997-), 男, 安徽安庆人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为新型高分子材料和新能源材料, E-mail: 1832007865@qq.com

通信作者:石 璞(1976-),男,湖南株洲人,湖南工业大学副教授,硕士生导师,主要从事新型高分子材料和新能源材料研究,E-mail: shipu1976@163.com

2 实验

2.1 主要材料与仪器

七水硫酸亚铁,长沙有信化工有限公司;六水氯 化铁,天津市福晨化学试剂厂;尿素,台山市粤侨试 剂公司;十六烷基三甲基溴化铵,天津博迪化工股份 公司;环己烷,湖南汇虹试剂有限公司;无水亚硫酸 钠,天津博迪化工股份公司;质量分数为60%的聚 四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)乳液,广 州松柏化学有限公司。以上试剂均为分析纯。

电热鼓风干燥箱,DHG-9625A,上海一恒科技 有限公司;马弗炉,SX-4-10,上海洪纪仪器设备有 限公司;电化学工作站,CHI760E,上海辰华仪器有 限公司;台式压片机,DY-30,天津科器高新科技有 限公司;高温高压反应釜,FYX0.3,济南恒化科技 有限公司。

2.2 铁基复合材料的制备

采用微乳液法制备铁基复合材料。准确称取 1.10 g 六水氯化铁、0.56 g 七水硫酸亚铁、2.40 g 尿素, 置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 去离子水,搅拌使 其充分溶解,记为 A 液。称取一定量的十六烷基三 甲基溴化铵(分别为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g)置于 250 mL 烧杯中,量取 50 mL 环己烷倒入其中,磁力搅拌 0.5 h,待其充分混合后,将 A 液缓慢倒入其中,再磁力 搅拌 1 h 得 B 液。将一定量的 KB 碳粉(2 mg)加到 B 液中,磁力搅拌 30 min,超声处理 30 min。将所 得混合物转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬、不锈钢外 壳的高压反应釜中,放置于恒温鼓风干燥箱中在一定 温度(分别为 120,140,160 ℃)下反应 10 h。自然冷 却至室温,过滤、干燥至恒重,得到不同条件下制备 的铁基复合材料样品。

2.3 电极片的制备

用泡沫镍作集流体,将泡沫镍网裁剪成1 cm×1 cm 的正方形片,并在其中一边留大约0.3 cm×3 cm的 泡沫镍条,以方便后续测试用。依次用蒸馏水和无水 乙醇分别超声处理约10 min,将其放入鼓风干燥箱 中充分干燥,之后称重并记录质量,待用。将2.2 节 所制备的铁基复合材料样品、KB、质量分数为60% 的聚四氟乙烯乳液,按质量比7:2:1 混合均匀;将其 均匀涂抹在上述处理好的泡沫镍片上,用玻璃棒轻轻 擀压成厚度均匀的薄层,置于80℃下鼓风干燥箱中 充分干燥;再在10 MPa 压力下压片处理,制得面积 为1 cm²的电极片。

2.4 电化学性能测试

1) 三电极体系

采用氯化银电极作参比电极,1 cm×1 cm 的铂电 极作辅助电极,2.3 节中制备的铁基复合材料电极片 作工作电极,1 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液作电解液,组成 三电极体系,之后所有电化学测试都在此体系下进行。

2)循环伏安测试

采用CHI760E电化学工作站进行循环伏安测试, 电压为-1.4~0V, 扫速为 5~20 mV/s。

3) 恒电流充放电测试

采用 CHI760E 电化学工作站,进行恒电流充放 电测试,充放电电压为-1.2~-0.2 V,充放电电流密 度为 1~5 A/g。

3 结果与分析

3.1 循环伏安测试

在 1 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液中,电压范围为-1.4~0 V(vs. Ag/AgCl),扫速为 20 mV/s 时,测得不同条 件下制备的铁基复合材料样品的循环伏安曲线,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在实验电压窗口内,铁基复 合材料表现出较弱的氧化还原峰,氧化峰出现在-0.3 V 左右,还原峰出现在-1.1 V 左右,这说明该电极 材料产生了一定的法拉第赝电容^[6]。其中,在140 ℃ 下制得的材料赝电容特征最为明显(图 1b)。

从图 1a~c 可看以出,在 120,140,160 ℃各温度 下制得的材料中,CTAB 用量为 1.5 g 时,其响应电 流均达最大值。从图 1d 可以看出,当CTAB 用量为 1.5 g 时,响应电流最大的是反应温度为 140 ℃时制得的 样品。这说明在 140 ℃反应温度下,CTAB 用量为 1.5 g 时,所制备的电极材料电容性能最好。







图 1 不同制备条件下的样品循环伏安曲线

Fig. 1 Curves of cyclic voltammogram of samples under different preparation conditions

3.2 恒电流充放电测试

3.2.1 充放电电流密度为1A/g的情形

在测试电压范围为 −1.2 ~ −0.2 V (vs. Ag/AgCl) 时,得到不同条件下制备的铁基复合材料样品恒电流 充放电曲线,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,不同温度、不同 CTAB 用量下 制备的铁基复合材料电极,表现出相似的电容行为, 即充放电曲线既不是理想的等腰三角形,也没有明显 的充放电电压平台。这说明这些电极材料主要表现出 双电层电容行为,而法拉第准电容行为较少^[15-17]。根 据图 1 中的循环伏安曲线可知,这些电极材料应该有 一定的法拉第准电容存在^[18-20]。可见,两者相互矛盾, 这可能是因为电极材料中,所含的铁基活性物质较 少,其氧化还原反应产生的法拉第准电容相对于双电 层电容来说很小,不足以在充放电曲线上表现出来。





Fig. 2 The galvanostatic charge-discharge curves of samples at the current density of 1 A/g

包装学报 PACKAGING JOURNAL 2021 年第13 卷第4期 Vol. 13 No. 4 July 2021

从图 2a~c 可看出,在3种不同温度下,CTAB 用量为 1.5 g时,电极材料的放电时间均最长。从图 2 d可以看出,在 CTAB 用量为 1.5 g时,140 ℃下所 制电极材料充放电时间最长,约 210 s,电容最大。

根据恒电流充放电曲线图和电极活性物质质量 来计算电极的比电容,公式为

 $C_{\rm s} = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V), \qquad (1)$

式中: I 为充放电电流, A;

 Δt 为充放电时间, s;

*m*为电极材料中活性物质(即所制备的复合材料) 的实际质量,g;

 ΔV 为充放电的电压范围, V。

根据图 2 所得的测试结果,利用公式(1)计算 出各电极材料在电流密度为 1 A/g 下的比电容,结果 如表 1 所示。从表 1 可得出,在反应温度为 120 ℃下 制备的电极材料,CTAB 用量为 2.0 g时比电容最低, 仅为 33.2 F/g;CTAB 用量为 1.0 g时,比电容为 63.5 F/g;CTAB 用量为 1.5 g时比电容最大,为 106.5 F/g。 在反应温度为 140 ℃下制备的电极材料,CTAB 用量 为 1.0,2.0,2.5 g时电容性能比较接近,比电容大小 相差不大;CTAB 用量为 1.5 g时,比电容有了明显 提高,达到了 202.5 F/g。在反应温度为 160 ℃下制 备的电极材料,CTAB 用量为 1.5 g时比电容最大, 为 187.5 F/g。

综合可知,当电流密度为1A/g时,在CTAB用 量为1.5g、反应温度为140℃下,所制得的电极材 料比电容最大,这与循环伏安测试结果相吻合。

表 1 电流密度为 1 A/g 时各电极材料的比电容 Table 1 Specific capacitances of different electrodes at the current density of 1 A/g

CTAD 田昌 / -	不同温度下制备电极的比电容 / (F·g ⁻¹)		
CIAD 用重/g	120 °C	140 °C	160 °C
1.0	63.5	110.2	175.0
1.5	106.5	202.5	187.5
2.0	33.2	100.3	130.0
2.5	33.5	118.5	133.0

3.2.2 充放电电流密度为2A/g的情形

在测试电压范围为 -1.2 ~-0.2 V(vs. Ag/AgCl) 时,得到不同条件下制备的铁基复合材料样品恒电流 充放电曲线,如图 3 所示。

由图 3 可知, 各电极所表现出的电化学行为与图 2 中的基本相同, 即电极材料主要表现出双电层电容

行为,而法拉第准电容行为较少。这主要归因于电极 材料中所含的铁基活性物质较少,不足以在充放电曲 线上表现出来。

从图 3 还可看出,在电流密度为 2 A/g 时,3 种 不同温度下所制的电极材料,当 CTAB 用量为 1.5 g 时,充放电时间均最长;而在 140 ℃下 CTAB 用量 为 1.5 g 时所制电极材料充放电时间最长,约 61 s, 电容最大。

根据图 3 所得的测试结果,利用公式(1)可计 算出在电流密度为 2 A/g 下各个电极材料的比电容, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,在电流密度为 2 A/g 下,温度为 140 ℃、CTAB 用量为 1.5 g 时所制 得的电极材料的比电容最大,可达 123.0 F/g。





d) CTAB 用量为 1.5 g 时 图 3 电流密度为 2 A/g 时各样品的恒电流充放电曲线 Fig. 3 The galvanostatic charge-discharge curves of samples at the current density of 2 A/g

从表 2 可知, 在反应温度为 120 ℃时, CTAB 用 量为 2.5 g 时比电容最低, 仅为 45.2 F/g; CTAB 用量 为 1.0 g 时比电容为 58.4 F/g; CTAB 用量为 1.5 g 时 比电容最大,为 71.0 F/g。在反应温度为 140℃时, CTAB 用量为 1.0 g、2.0 g、2.5 g 时电容性能比较接 近,比电容大小相差不多; CTAB 用量为 1.5 g 时, 其比电容有明显提高,达到了 123.0 F/g。在反应温 度为 160 ℃时,仍然是 CTAB 用量为 1.5 g 时比电容 最大(112.2 F/g)。综合可知,在电流密度为 2 A/g 时, 当 CTAB 用量为 1.5 g、反应温度为 140 ℃时所制得 的电极材料比电容最大,这与 CV 测试结果相吻合。

表 2	电流密度为 2 A/g 时各电极材料的比电容
Table 2	Specific capacitances of different electrodes at
	the current density of 2 A/σ

CTAP 田景 / a	不同温度下制备电极的比电容 / (F·g ⁻¹)		
CIAD <u>而重</u> /g	120 °C	140 °C	160 °C
1.0	58.4	72.6	111.0
1.5	71.0	123.0	112.2
2.0	69.0	77.0	90.4
2.5	45.2	89.0	93.0

3.2.3 充放电电流密度为5A/g的情形

在测试电压范围为 -1.2 ~-0.2 V (vs. Ag/AgCl) 时,得到不同条件下制备的铁基复合材料样品恒电流 充放电曲线,如图 4 所示。由图 4 可知,各电极所表 现出来的电化学行为与图 2、图 3 中的基本相同,即 电极材料主要表现出双电层电容行为,而法拉第准电 容行为较少。从图 4 还可看出,在电流密度为 5 A/g 时,3 种不同温度下所制电极材料,当 CTAB 用量均 为 1.5 g 时,电极材料的放电时间均最长;而在 140 ℃下 CTAB 用量为 1.5 g 时,所制电极材料充放电时 间最长,约16s,电容最大,但比电流密度为1,2A/g时小很多,表明倍率性能不佳。





Fig. 4 The galvanostatic charge-discharge curves of samples at the current density of 5 A/g

● 装 学 报 PACKAGING JOURNAL 2021 年第13 卷第4期 Vol. 13 No. 4 July 2021

根据图 4 所得的测试结果,利用公式(1)可计 算出电流密度为 5 A/g 时各个电极材料的比电容,如 表 3 所示。由图 4 和表 3 综合可知,在电流密度为 5 A/g 时,当 CTAB 用量为 1.5 g、反应温度为 140 ℃ 所制得的电极材料比电容最大,这与循环伏安测试结 果相吻合。

表 3 电流密度为 5 A/g 时各电极材料的的比电容 Table 3 Specific capacitances of different electrodes at the current density of 5 A/g

CTAD 田島 / -	不同温度下制备电极的比电容 / (F·g ⁻¹)		
CIAB 用重/g	120 °C	140 °C	160 °C
1.0	21.0	37.5	75.0
1.5	15.8	78.0	76.0
2.0	11.5	43.8	62.5
2.5	29.8	62.5	65.1

4 结论

本研究采用微乳液法合成了铁基复合材料,探 究了不同温度、不同 CTAB 用量对所制电极材料电 容性能的影响。结果发现,反应温度、CTAB 用量对 所制备的铁基复合材料的电容性能都有一定的影响。 当温度一定时,复合材料的电容性能随 CTAB 用量 的增加而先提高后降低,在用量为 1.5 g 时电容性能 最佳;当 CTAB 用量一定时,复合材料的电容性能 随反应温度的升高而先提高后降低,在温度 140 ℃ 时电容性能最佳。在所有样品中,在温度为 140 ℃、 CTAB 用量为 1.5 g 时,所制材料电容性能最佳,当 电流密度为 1 A/g 时,比电容达 202.5 F/g。但该材料 的比电容随着电流密度的增加迅速下降,在电流密度 为 2 A/g 时,比电容降为 123.0 F/g,在电流密度为 5 A/g 时,比电容仅为 78.0 F/g,倍率性能还有待提高。

参考文献:

- KANDULA S, SHRESTHA K R, KIM N H, et al. Fabrication of a 3D Hierarchical Sandwich Co₉S₈/α-MnS@N-C@MoS₂ Nanowire Architectures as Advanced Electrode Material for High Performance Hybrid Supercapacitors[J]. Small, 2018, 14(23): 1800291.
- [2] 李姗姗,周 祎.超级电容器电极材料研究进展[J].
 兰州文理学院学报(自然科学版),2020,34(4): 39-43.

LI Shanshan, ZHOU Yi. Research Progress of Electrode Materials of Supercapacitors[J]. Journal of Lanzhou University of Arts and Science (Natural Science Edition), 2020, 34(4): 39–43.

- [3] GAO Z Y, CHEN C, CHANG J L, et al. Porous Co₃S₄@Ni₃S₄ Heterostructure Arrays Electrode with Vertical Electrons and Ions Channels for Efficient Hybrid Supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 572–582.
- [4] ZHU Y R, YUN X R, WU S L, et al. Mesoporous Fe₃S₄ Microparticles as a Novel Anode Material for Rechargeable Alkaline Aqueous Batteries[J]. Ionics, 2020, 26(1): 105–113.
- [5] 王军庆,李 龙,钱祥宇.基于导电聚合物柔性超级 电容器电极材料的研究进展[J].合成纤维,2020, 49(8):51-56.
 WANG Junging, LI Long, QIAN Xiangyu. Research Progress of Electrode Materials for Flexible Supercapacitors Based on Conductive Polymers[J]. Synthetic Fiber in China, 2020, 49(8): 51-56.
- [6] 张 瑞,唐四叶.超级电容器电极材料的研究现状 [J]. 化工时刊,2020,34(7):23-26.
 ZHANG Rui, TANG Siye. Research Status of Electrode Materials for Supercapacitors[J]. Chemical Industry Times, 2020, 34(7):23-26.
- [7] 席 蓓,马 婧,鲜 亮.碳纳米管催化剂载体的研究进展[J].西北民族大学学报(自然科学版),2021,42(1):66-71.
 XI Bei, MA Jing, XIAN Liang. Research Progress of Carbon Nanotube Catalyst Carrier[J]. Journal of Northwest Minzu University (Natural Science), 2021,42(1):66-71.
- [8] 朱蓝方,刘 冰.石墨烯面间距和碳纳米管直径对双 电层电容器电容的影响 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(6): 1720-1728.

ZHU Lanfang, LIU Bing. Influence of Graphene Surface Distance and Carbon Nanotube Diameter on Capacitance of a Double Layer Capacitor[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1720–1728.

[9] 邵 强,林正峰,刘庆琪,等.二氧化钌/石墨烯复 合材料超级电容器的性能 [J]. 微纳电子技术, 2013, 50(6): 347-352, 359.
SHAO Qiang, LIN Zhengfeng, LIU Qingqi, et al. Performances of RuO₂/Graphene Composites as the Supercapacitor[J]. Micronanoelectronic Technology, 2013, 50(6): 347-352, 359.

[10] 杨依训,肖雪春,王毓德.四氧化三钴/氧化石墨烯 复合材料的制备及电化学性能[J].材料科学与工程学 ☐4 <u>江宏亮,等</u> ─种铁基复合材料的制备及其电容性能

报, 2019, 37(5): 794-800.

YANG Yixun, XIAO Xuechun, WANG Yude. Preparation and Electrochemical Performances of Co₃O₄/ Graphene Oxide Composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(5): 794–800.

- [11] 周 嵬,张云龙,崔朝军,等.石墨烯-氧化镍复合 材料的制备及其电化学性能研究[J]. 兵器装备工程学 报,2020,41(10):174-177.
 ZHOU Wei, ZHANG Yunlong, CUI Chaojun, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Graphene-NiO Composites[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2020,41(10):174-177.
- [12] 李 喆,杨少华,赵 平.氢氧化镍超级电容器的性能研究 [J]. 沈阳理工大学学报,2019,38(4):70-74.
 LI Zhe, YANG Shaohua, ZHAO Ping. Study on Properties of Nickel Hydroxide Supercapacitors[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(4):70-74.
- [13] 李露露. 基于 Co₃O₄、Fe₂O₃ 有序多孔材料的制备及其 在非酶葡萄糖传感和超级电容器中的应用研究 [D]. 扬 州:扬州大学, 2018.
 LI Lulu. Preparation of Ordered Porous Materials Based on Co₃O₄ and Fe₂O₃ and Their Applications in Non-Enzymatic Glucose Sensing and Supercapacitors[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.
- [14] 刘 娇. 纳米四氧化三铁的合成及其电容性能研究
 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
 LIU Jiao. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticle and Its Electrochemical Performance in Supercapacitor[D].
 Changsha: Central South University, 2013.
- [15] LIAN X J, GUO W, WU Y L, et al. The Structure-

Stabilized $Co_3O_4@Co_9S_8$ Core-Shell Nanorods Synthesized by In-Situ Sulfuration of Co_3O_4 for High-Performance Supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 865: 158296.

- [16] LUO M, DOU Y Y, KANG H, et al. A Novel Interlocked Prussian Blue/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as High-Performance Supercapacitor Electrodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015, 19(6): 1621–1631.
- [17] BARIK R, MOGHIMI N, LEUNG K T, et al. Effect of Synthesis Parameters on Tuning of Phase and Shape of Hierarchical Iron Oxides and Selective Application as Supercapacitor[J]. Ionics, 2019, 25(4): 1793–1803.
- [18] AGHAZADEH M, KARIMZADEH I, GANJALI M R. Electrochemical Evaluation of the Performance of Cathodically Grown Ultra-Fine Magnetite Nanoparticles as Electrode Material for Supercapacitor Applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(18): 13532–13539.
- [19] MOUSA M A, KHAIRY M, SHEHAB M. Nanostructured Ferrite/Graphene/Polyaniline Using for Supercapacitor to Enhance the Capacitive Behavior[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21(4): 995–1005.
- [20] TANG L, DUAN F, CHEN M Q. Fabrication of Ferric Chloride Doped Polyaniline/Multilayer Super-Short Carbon Nanotube Nanocomposites for Supercapacitor Applications[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(10): 2805–2816.

(责任编辑:邓光辉)

Preparation and Capacitive Properties of an Iron-Based Composite Material

JIANG Hongliang, LI Fuzhi, ZHANG Dan, YIN Dachuan, SHI Pu

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

Abstract: An Iron-based composite material was prepared by microemulsion method. The effects of reaction temperature and usage amount of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) on the electrochemical properties of the product were studied. The results showed that the electrode material gave the best capacitance performance with the reaction temperature at 140 $^{\circ}$ C and the amount of CTAB being 1.5 g. The specific capacitances were 202.5 F/g, 123.0 F/g and 78.0 F/g at the current densities of 1 A/g, 2 A/g, and 5 A/g, respectively.

Keywords: iron based composite material; specific capacitance; cetyltrimethylammonium bromide; microemulsion method